

Entwicklung von Monomeren aus
Vanillin für Polyester
sowie biologisch abbaubarer
Polyesterwerkstoffe

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie

vorgelegt von:
Diplomchemikerin Franziska Krause
aus Henstedt-Ulzburg

Universität Hamburg
Dezember 2011

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2008 bis Dezember 2012 unter der Leitung von Prof. G. A. Luinstra im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. G. A. Luinstra
2. Gutachter: Prof. Dr. P Theato

*Das Glück besteht nicht darin, dass du tun kannst, was du willst,
sondern darin, dass du immer willst, was du tust.*

- Leo N. Tolstoi -

Danksagung

Einige Personen verdienen meine uneingeschränkte Dankbarkeit, denn ohne deren Mithilfe und Unterstützung wäre diese Arbeit niemals zu Stande gekommen.

An erster Stelle steht dabei natürlich Herr Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra, der mir die Gelegenheit gab Teil seiner damals ganz neuen Arbeitsgruppe zu werden und diese spannenden und umfangreichen Themen zu bearbeiten. Dabei gewährte er mir alle Freiheiten und hatte immer eine offene Tür. Vielen Dank, ich habe eine Menge bei Ihnen gelernt.

Herrn Priv. Doz. Dr. C. Wutz danke ich für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur. Frau Prof. Dr. E. Stahl-Biskup und Frau Dr. Werner für die Teilnahme an meiner Disputation.

Außerdem gibt es einige Mitarbeiter hier an der Uni Hamburg, ohne deren Mithilfe ich viele Ergebnisse und Aufnahmen nie bekommen hätte. Dazu gehören Stefan Bleck, Inge Schult, Michael Gröger, Jens Pagel und Kathleen Pruntsch. Besonders wichtig für das Verfassen einer solchen Arbeit ist ein angenehmes Arbeitsklima und deshalb möchte ich mich bei all meinen „Labor-Mitbewohnern“ bedanken, insbesondere bei Claudia und Hannes.

Philip Clasen und Marvin Adedara danke ich für die gute Zusammenarbeit und gute Laune. Und zuletzt, aber nicht weniger möchte ich mich bei meinen zahlreichen Schwerpunkt-Praktis bedanken, die mir eine riesige Unterstützung waren und allen anderen, die sich hier vernachlässigt fühlen....

Auch außerhalb des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie wurde mir oft freundschaftlich und fachgerecht geholfen. Dazu möchte ich mich bei Nils Krüger vom Institut für Kosmetikwissenschaften und Frau Walter vom Zoologischen Institut bedanken. Weiterhin bei Christian Kirsch, Lilja Perez und Constantin Schulz von der Technischen Universität Harburg, die mir alle sehr hilfreich unter die Arme gegriffen haben! Frau Cornelius danke ich für die Bereitstellung ihrer Geräte und die fachliche Unterstützung bei der Produktion meiner ersten eigenen WPCs.

Vielen Dank.

1	EINLEITUNG	1
1.1	Holz als regenerative Ressource	1
1.1.1	Nachhaltigkeit in der Industrie	1
1.1.2	Industrielle Nutzung von Holz	3
1.1.3	Eigenschaften und chemische Bestandteile des Holzes	5
1.1.4	Cellulose	6
1.2	Aufbau und Eigenschaften von Lignin	8
1.2.1	Biosynthese des Lignins	8
1.2.2	Bindungen innerhalb des Lignins	10
1.2.3	Bindungen des Lignins an die Umgebung	12
1.2.4	Aufschluss- und Abbauverfahren zur Lignin-Isolierung	13
1.3	Polyester	16
1.3.1	Die Veresterungsreaktion	16
1.3.2	Polyestersynthesen	17
2	MOTIVATION	21
3	MONOMER-ENTWICKLUNG AUF BASIS VON VANILLIN	23
3.1	Grundlagen zu Vanillin als Basischemikalie für Polyester	23
3.1.1	Gewinnung von Vanillin	23
3.1.2	Vanillin als Basis für polyestergereignete Monomere	25
3.1.3	Reaktionsmöglichkeiten von Vanillin	28
3.1.4	Syntheseplan für Monomere aus Vanillin	31
3.2	Ergebnisse und Diskussion	33
3.2.1	Dimerisierung von Vanillin über die phenolische Funktion	33
3.2.2	Entwicklung einer Eintopfsynthese für Divanillincarboxat	34
3.2.3	Optimierung geeigneter Synthesen für α,ω -Divanillinalkylether	37
3.2.4	Verknüpfung von Vanillin über Hexamethylendiisocyanat	39
3.2.5	Reaktionen am Aldehyd	40
3.3	Zusammenfassung	43
4	POLYESTER AUF BASIS NACHWACHSENDER ROHSTOFFE	47
4.1	Grundlagen zu Polyesterwerkstoffen	47
4.1.1	Historische und wirtschaftliche Bedeutung von Polyestern	47
4.1.2	Polyethylenterephthalat (PET)	49
4.1.3	Historie vanillinbasierter Monomere und Polykondensate	51
4.1.4	Biologisch abbaubare Polymere	54

4.2	Monomere auf Basis nachwachsender Rohstoffe	56
4.3	Synthesepäne für aliphatisch-aromatische Polyester aus nachwachsenden Rohstoffen	63
4.4	Ergebnisse und Diskussion	65
4.4.1	PET/PBT analoge Polyester vanillinbasierter Monomere	65
4.4.2	Vanillinbasierte Comonomere in PBA	71
4.5	Zusammenfassung	73
5	WPCS MIT BIOLOGISCH ABBAUBARER MATRIX	75
5.1	Grundlagen zu Wood Plastic Composites	75
5.1.1	Verbundwerkstoffe	75
5.1.2	Wood Plastic Composites	76
5.1.3	Matrices in Wood Plastic Composites	77
5.1.4	Haftvermittler und Additive	78
5.1.5	Herstellung und Verarbeitung von WPCs	79
5.2	Konzept zur Entwicklung eines WPCs auf Basis von PBA	81
5.3	Ergebnisse und Diskussion	83
5.3.1	Synthese und Charakterisierung der PBA-PEG Blockcopolymer	83
5.3.2	Synthese und Charakterisierung von MA-g-PBA	102
5.3.3	Compoundierung von WPCs mittels Extrusion und Heiz-Kneter	102
5.3.4	Einfluss der Menge des Füllstoffs Holz auf die Matrix PBA	105
5.3.5	Wirkung der PBA basierten Blockcopolymer als Haftvermittler	113
5.4	Zusammenfassung	126
6	FAZIT	128
7	EXPERIMENTE UND SYNTHESSEN	131
7.1	Synthesevorschriften zu Kapitel 1	131
7.1.1	Darstellung von 4-Formyl-2-methoxyphenyl-carbonylchlorid 2	131
7.1.2	Synthesen von Di-(4-formyl-2-methoxyphenyl)carbonat 3	133
7.1.3	Synthesen von α,ω -Divanillinalkylether	136
7.1.4	Synthese von Bis(4-formyl-2-methoxyphenyl)hexan-1,6-diyl-di-carbammat	140
7.1.5	Oxidation der Vanillinderivate zu Vanillinsäurederivaten	141
7.1.6	Synthese von Ferulasäure und Ferulasäurederivaten	143
7.1.7	Synthese von Hydroferulasäure	145
7.2	Experimente zu Kapitel 2	146
7.2.1	Ansetzen der Katalysatorlösung	146
7.2.2	Trocknung des Ethylenglycols	146

7.2.3	Veresterung der aromatischen Dicarbonsäuren mit MeOH	146
7.2.4	Reinigung der Monomere	147
7.2.5	Aufbau und Durchführung der Polykondensationen	147
7.2.6	Polyestersynthesen mit Vanillinsäuremethylester-hexylether	149
7.2.7	Polyester aus Vanillinsäuremethylester-propylether	152
7.2.8	Vanillinbasierte Moleküle als Comonomere in PBA	153
7.3	Experimenteller Teil zu Kapitel 3	158
7.3.1	Trocknung von PEG 600	158
7.3.2	Trocknung von Holzmehl und -fasern	158
7.3.3	Ansetzen der Katalysatorlösung	158
7.3.4	Reinigung der Chemikalien	158
7.3.5	Polykondensationen zum Polybutylenadipat	159
7.3.6	Synthesen der PBA-PEG-Blockcopolymere	159
7.3.7	Synthese des MA-gepfropften PBAs durch reaktive Extrusion	162
7.3.8	Herstellung des PBA-Blends	163
7.3.9	Compoundierung von Wood Plastic Composites	164
8	ANALYTIK	169
8.1	Methoden	169
8.1.1	Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)	169
8.1.2	Massenspektrometrie	169
8.1.3	Gelpermeations-Chromatographie	169
8.1.4	Differentielle Differenzkalorimetrie	170
8.1.5	Probenkörperpräparation mittels Spritzguss	170
8.1.6	Dynamisch Mechanische Analyse	171
8.1.7	Zugdehnung	171
8.1.8	Charpy-Schlagzähigkeit	172
8.1.9	3-Punkt-Biegetest	173
8.1.10	Rasterelektronen-Mikroskopie	173
8.1.11	Rasterkraft-Mikroskopie	173
8.1.12	Kontaktwinkelmessung	173
8.2	Charakterisierung der Moleküle	175
8.2.1	Vanillin 1	175
8.2.2	(4-Formyl-2-methoxyphenyl)-carbonylchlorid 2	175
8.2.3	Bis(4-formyl-2-methoxyphenyl)-carbonat 3	176
8.2.4	4,4'-Carboxyl-bis(oxy)-bis-(3-methoxybezoessäure) 3B	177
8.2.5	4,4'-Methoxycarboxy-bis(oxy)-bis-(3-methoxybezoessäure) 3C	177
8.2.6	Bis(4-(hydroxymethyl)-2-methoxyphenyl)-carbonat 3D	178
8.2.7	Bis(4-formyl-2-methoxyphenyl)hexan-1,6-diyl-di-carbamate 4	179
8.2.8	1,2-Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)-ethan 5	179
8.2.9	1,2-Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)-propan 6	180
8.2.10	1,2-Bis(4-carboxyl-2-methoxyphenoxy)-propan 6B	180

8.2.11	1,2-Bis(4-methoxycarboxy-2-methoxyphenoxy)-propan 6C	181
8.2.12	1,2-Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)-butan 7	181
8.2.13	1,2-Bis(4-carboxyl-2-methoxyphenoxy)-butan 7B	182
8.2.14	Dimethyl-4,4'-[butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(3-methoxybenzoat) 1,2-Bis(4-methoxycarboxy-2-methoxyphenoxy)-butan 7C	183
8.2.15	1,2-Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)-hexan 8	183
8.2.16	1,2-Bis(4-carboxyl-2-methoxyphenoxy)-hexan 8B	184
8.2.17	1,2-Bis(4-methoxycarboxy-2-methoxyphenoxy)-hexan 8C	185
8.2.18	Vanillylacetone 9	185
8.2.19	Ferulasäure 10	186
8.2.20	Hydroferulasäure 11	186
8.2.21	Polyetherester aus 6C und Ethylenglycol	187
8.2.22	Polyetherester aus 6C und 1,4-Butandiol	188
8.2.23	Polyetherester aus 7C und Ethylenglycol	189
8.2.24	Polyetherester aus 7C und 1,4-Butandiol	190
8.2.25	Polyetherester aus 8C und Ethylenglycol	191
8.2.26	Polyetherester aus 8C und 1,4-Butandiol	192
8.2.27	Polybutylenadipat	193
8.2.28	Polybutylenadipat-Polyethylenglycol 600 Blockcopolymer	194
9	ANHANG	195
9.1	Abkürzungsverzeichnis	195
9.2	Verwendete Chemikalien und Hölzer	198
9.3	Literatur	209

Zusammenfassung

In dieser Dissertation wurden verschiedene Möglichkeiten zu Materialentwicklungen auf Basis nachwachsender Rohstoffe untersucht. Dabei stand die Nutzung von Holz im Mittelpunkt. Die Arbeit gliedert sich thematisch in drei Abschnitte. Im ersten wird das Potential ligninbasierter Moleküle für Monomersynthesen untersucht. Im zweiten Abschnitt wurden die entwickelten Monomere in Polykondensationen für aliphatisch-aromatische Polyester eingesetzt. Im letzten Teil wird über die Entwicklung eines vollständig biologisch abbaubaren Wood Plastic Composites (WPCs) auf Basis von Polybutylenadipat gearbeitet.

Der erste Teil dieser Arbeit basiert auf der Idee, dass aromatische Basismoleküle aus der regenerativen Rohstoffquelle Lignin für die Kunststoff Produktion geeignet sind. Ausgehend von Vanillin, einem aus Lignin isolierbaren Molekül, wurden Monomere entwickelt, die für Polyestersynthesen geeignet sind. Dazu wurden zwei Vanillinmoleküle über die phenolische Gruppe verknüpft. Als Brücke wurden Dialkylether- und Carbonatgruppen eingesetzt. Für den Einsatz in Polykondensationen wurde die Aldehydfunktion oxidiert und in den Methylsäureester überführt. Alternativ konnte Vanillin über die Aldehydfunktion zu Ferulasäure, bzw. deren Derivate reagieren.

Im zweiten Abschnitt wurden die entwickelten Moleküle als Monomere in Polykondensationen eingesetzt. Erfolgreich wurden PET, bzw. PBT analoge aliphatisch-aromatische Polyester durch Umesterung mit Ethylenglycol, bzw. 1,4-Butandiol in der Schmelze synthetisiert. Weiterhin wurden die Monomere dem biologisch abbaubaren aliphatischen Polybutylenadipat als Comonomer zugesetzt. Analog dem Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT) sollten durch Zusatz der aromatischen Moleküle die Materialeigenschaften verbessert werden. Die erhaltenen Polyester können alle vollständig auf Basis nachwachsender Rohstoffe synthetisiert werden und genügen damit den Ansprüchen einer nachhaltigen Produktion.

Im dritten Abschnitt wurden die Materialeigenschaften des PBAs durch Zusatz von Holzmehl modifiziert. Ziel war die Entwicklung eines biologisch abbaubaren WPCs, welches aus regenerativen Ressourcen aufgebaut werden kann. Zur Verbesserung der Haftung zwischen Holz und Polyester wurden auf Basis des Matrixpolymers Blockcopolymer entwickelt, die als Additiv den WPCs zugesetzt wurden. Die Blockcopolymer wurden umfassend charakterisiert und auf Ihre Wirkung als Haftvermittler hin untersucht. Zum Vergleich wurde Maleinsäureanhydrid gepfropft PBA ebenfalls als Additiv eingesetzt. Die Wirkung als Haftvermittler wurde durch Materialtests der WPCs untersucht. Vorwiegend durch Maleinsäure gepfropft PBA konnte eine Materialverbesserung der WPCs erzielt werden.

Abstract

In this thesis various possibilities for development of materials based on renewable feedstocks have been investigated. The main focus was put on the use of wood.

The thesis is divided into three thematic parts. In part one, the potential of the lignin derived molecule vanillin was studied and developed for the use in polycondensation reactions. In the next part, the developed monomers were used for synthesis of aliphatic aromatic polyesters. Finally fully biodegradable wood plastic composites (WPCs) based on polybutylene adipate are presented.

The first part of this work is based on the idea that aromatic bulk chemicals isolable from the renewable basis lignin are useful resources for plastic feedstock. Starting from vanillin, monomers have been developed that are suitable for polyester synthesis. Two vanillin molecules were thus linked at the phenolic groups. As links, dialkyl ethers or carbonate were introduced. For use in polyester condensation reactions, the aldehyde groups were subsequently oxidized and converted into methyl ester moieties. In addition it was shown that vanillin would react at the aldehyde group to ferulic acid or their derivatives. Monomer syntheses were optimized at 50 g level.

The second part concerns the melt condensation reactions of the monomers prepared. Thus aliphatic aromatic polyesters were obtained by transesterification of the ester with ethylene glycol or 1,4-butanediol. The aim was thus achieved of synthesizing polyesters analogous to PET and PBT which can be obtained entirely from renewable raw materials. Analogous to polybutylene adipate terephthalate (PBAT), these aromatic monomers were further utilized as comonomer in polybutylene adipate. This would improve the material properties of the aliphatic polyester. Advantageous over terephthalic acid in PBAT is that these aromatic monomers are renewable raw materials.

In the last part material properties of polybutylene adipate are reported, which were modified by addition of wood flour. The aim was to develop a fully biodegradable WPC from renewable resources. To improve the adhesion between wood and polyester, additives based on the matrix polymer were developed. By transesterification of PBA with a PEG 600 block, copolymers were synthesized and extensively characterized. Furthermore, PBA was grafted with maleic acid anhydride. Both kinds of copolymers were used in WPCs and screened for their ability to act as coupling agent in the compounded WPC. Particularly the use of maleic grafted PBA could improve the material properties of the PBA based WPCs.

1 Einleitung

1.1 Holz als regenerative Ressource

1.1.1 Nachhaltigkeit in der Industrie

Das Konzept der Nachhaltigkeit stammt aus der Forstwirtschaft. Dort etabliert, entwickelte sich eine heute allgemeinere Definition. Diese bezeichnet die Nutzung eines Systems, das sich selbst erhalten und regenerieren kann als nachhaltig, wenn dabei seine wesentlichen Merkmale nicht geändert werden und sich der Bestand auf natürliche Weise erholen kann.⁰⁰¹ Anwendung findet dies im durch eine Enquete-Kommission des deutschen Bundestages etablierten Drei-Säulen-Modells. Es beschreibt die Verknüpfung von Ökonomie, Ökologie und Gesellschaft sowie die Notwendigkeit diese drei Säulen der Nachhaltigkeit langfristig ausgewogen zu koordinieren.^{001, 002} Wirtschaftlichkeit und Ökologie schließen sich nicht aus, sie sind eng verbunden und wirken sich gleichermaßen auf die sozialen Strukturen einer Gesellschaft aus, genauso wie sie von dieser geformt werden (Abbildung 1). Um den oben genannten Aspekten gerecht zu werden, ist ein Umdenken erforderlich, da das Prinzip der Nachhaltigkeit meist nicht umfassend angewandt wird.

Basis vieler Produkte sind Erdöl und -gas. Diese fossilen Rohstoffe bildeten sich über Millionen von Jahren in anaeroben Zersetzungsprozessen unter Druck in der Erdkruste. Diverse petrochemische Prozesse erzeugen Plattformchemikalien, die als Basis für weitere Produkte zur Verfügung stehen. Mit etwa 95% wird der größte Anteil des Erdöls oder -gases als Heizöl oder Treibstoff thermisch verwertet. Diese Art der Nutzung führt zu einer Verringerung der Vorräte. Das wirkt sich auf die Preise der Rohstoffe und deren Folgeprodukte aus. Neben diesen ökonomischen Konsequenzen hat die thermische Verwertung auch ökologische, da in der Erde fixierte Kohlenwasserstoffbausteine als gasförmige C1-Bausteine in die Atmosphäre freigesetzt werden und dort als Treibhausgase wirken. Seit der Industrialisierung hat die Konzentration an CO₂ um ca. 35% zugenommen. Die Verwendung der Ressource Erdöl und -gas be-

rührt alle Aspekte des 3-Säulen Modells und kann sich in der Hinsicht nicht (in einem akzeptablen Zeitraum) selbst regenerieren. Es liegt auch in der Verantwortung der chemischen Industrie Alternativen zu erarbeiten. Dazu gehört die Suche nach alternativen Rohstoff-Ressourcen. Ein wesentlicher Schritt in diese Richtung ist die Verwendung nachwachsender Rohstoffe. Bei einer nachhaltigen Nutzung stehen diese jederzeit und langfristig zur Verfügung, bieten stabilere Rohstoffpreise und haben bestenfalls keine oder geringfügige ökologisch negative Konsequenzen. So werden bspw. bei der thermischen Verwertung nachwachsender Rohstoffe nur so viele C1-Bausteine emittiert, wie zuvor aus der Atmosphäre gebunden wurden.

Wichtige regenerative chemisch verwertbare Rohstoffe sind Holz, Gräser (Getreide, Bambus) und Raps. Von den genannten hat Holz wegen der Verwendung in der Zellstoffindustrie die größte Bedeutung. Daneben wird Holz als ältester und wichtigster Verbundstoff direkt genutzt. Die zunehmende thermische Verwertung führt teilweise sogar zur Verknappung des Rohstoffes Holz. Um die Verwertung des Rohstoffes nachhaltig zu gestalten, empfiehlt der HDH eine Kaskadennutzung (Waldholz → Sägeprodukt → Holzwerkstoff → Möbel → energetische Nutzung), bei der die stoffliche Nutzung des Rohstoffes einer thermischen vorausgeht.⁰⁰³

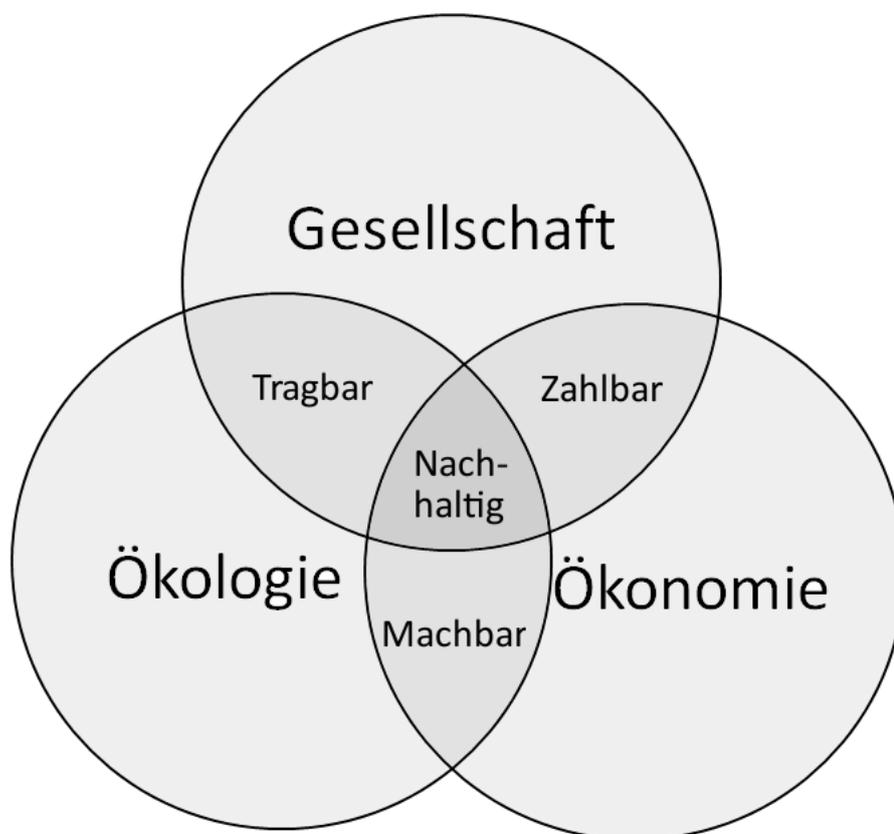


Abbildung 1: Nachhaltigkeit wird durch die Berücksichtigung aller Aspekte der 3 Säulen Ökonomie, Ökologie und Gesellschaft erreicht.

1.1.2 Industrielle Nutzung von Holz

Der bedeutendste nachwachsende Rohstoff ist Holz. Es wird seit jeher als Ressource für Baumaterial oder Brennholz genutzt. Weltweit sind 4 Milliarden Hektar bewaldet, das sind 5 Millionen Hektar weniger als vor 10 Jahren. Nachhaltige Forstwirtschaft durch neue Forstgesetze in Afrika sowie Aufforstung in Europa (hauptsächlich in Spanien, Schweden und Italien) lassen die weltweiten Abholzungsraten jedoch deutlich sinken. In Europa ist etwa 45% der Fläche bewaldet, das sind ca. 25% des globalen Waldbestandes. Industriell genutzt werden davon ca. 52%, Tendenz steigend.⁰⁰⁴ Holz besteht hauptsächlich aus Cellulose (~45%), Lignin (~30%) und Hemicellulosen (~20%). Die Kombination dieser natürlichen Makromoleküle macht Holz zu einem leistungsfähigen Konstruktionswerkstoff. Während Holz früher hauptsächlich als eigenständiger Werkstoff für Möbel, Haus- und Schiffbau verwendet wurde, hatte die chemische Nutzung (Holzkohle, Teer und Pech) eine eher untergeordnete Bedeutung.⁰⁰⁵ Dies hat sich mit der Industrialisierung geändert. Heute werden große Mengen Holz in der Zellstoffindustrie verarbeitet und in chemischen und physikalischen Aufschlussverfahren Cellulose isoliert. Vorrangiges Ziel war und ist eine maximale Ausbeute an Cellulose. Für diese haben sich als verfügbarer und leicht zugänglicher Rohstoff unzählige Produkte, wie Papier, Watte und Faserstoffe (Viskose, Lyocell Celluloseacetat, etc.) etabliert. Etwa 90% des produzierten Zellstoffs werden aus Holz gewonnen. Die restlichen Bestandteile des Holzes spielen stofflich eine untergeordnete Rolle und werden als Nebenprodukte der Celluloseproduktion vorwiegend thermisch verwertet.

Trotz der hohen Verfügbarkeit von Lignin hat sich bei weitem nicht diese Vielfalt an Nutzungsmöglichkeiten gefunden. Dies liegt zum einen in der mangelnden Löslichkeit dieses natürlichen Makromoleküls begründet. Lignin ist unlöslich in nahezu allen klassischen Lösungsmitteln und auch durch Zellstoffaufschlüsse derivatisierte und degradierte Lignine sind chemisch oft nur schwer zugänglich. Zum anderen birgt die Inhomogenität des Makromoleküls einige Schwierigkeiten. Daher schien die thermische Verwertung zur Energiegewinnung eine sinnvolle Alternative zu sein. Ein kleinerer Anteil findet Einsatz als Füll- und Klebstoff in Baumaterialien und Asphalt.

Für eine nachhaltigere Nutzung von Holz sollte eine stoffliche Nutzung vor der energetischen Verwertung stehen. In aktuellen Forschungsprojekten wird untersucht, wie Hemicellulosen durch Fermentation in entsprechende Basischemikalien umgewandelt werden können. Sägenebenprodukte werden vermehrt als Füllstoff für Konstruktions- und Werkstoffe genutzt und auch für Lignin aus den Zellstoffaufschlüssen werden stoffliche Verwertungen erarbeitet. So wurde 1998 von Nägele & Pfitzer die Firma Tecnaro gegründet, die auf der Basis von Lignin thermoplastische Faserverbundwerkstoffe (Arboform[®]) entwickelten.

Neue technische Verfahren und Entwicklungen in der Chemie könnten die Schwierigkeiten bei der chemischen Aufarbeitung von Lignin überwinden. Der Einsatz überkritischer Fluide oder ionischer Flüssigkeiten als neuartige Lösungsmittel eröffnen neue Perspektiven.^{022-024, 142-144} Durch verbesserte katalytische Oxidationsreaktionen und Pyrolyse könnte Lignin zu Oligomeren und Monomeren abgebaut werden, die als neue Plattformchemikalien genutzt werden könnten. Damit hat Lignin das Potential als Rohstoff an Bedeutung zu gewinnen, denn die aus Lignin gewinnbaren Basis- und Feinchemikalien wären nach Entwicklung geeigneter Verfahren hauptsächlich phenolischer und aromatischer Natur und hätten mehrere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise das aus Lignin isolierbare Vanillin. Durch den hohen Sauerstoffgehalt des Lignins bilden sich hauptsächlich sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen aus, wie Hydroxy-, Aldehyd- und Carboxylgruppen. Um solche Moleküle aus Erdöl oder -gas basierten Plattformchemikalien zu erhalten sind energetisch aufwendige Schritte nötig, die nicht nachhaltig sind. Demzufolge könnte ein Abbau von Lignin lohnend sein. Auch Holz selbst weist einzigartige Eigenschaften auf. Daher lohnt es sich neben chemischen Aufschlüssen Holz stofflich als Verbundstoff zu nutzen. Während es für Vollholz ein breites Spektrum an Produkten gibt, kann Holz als Füllstoff in diversen Werkstoffen fungieren. Es wird in Spanplatten oder Wood Plastic Composites (WPCs) eingesetzt. Dabei kann das Holz in unterschiedlichen Formen verwendet werden. Während Holzmehl oder -späne meist aus Sägenebenprodukten gewonnen wird, müssen lange Holzfasern oder Refinerfasern direkt aus dem Waldholz isoliert werden. Holzfasern variieren in der Größe und werden durch den Schlankheitsgrad charakterisiert (L/D Verhältnis). Je nach Holzart können Fasern 0,5 - 30 mm lang sein, bei einem Durchmesser von ca. 0,02 - 0,04 mm. Nadelholzfaser haben oft ein L/D Verhältnis von 100/1.⁰⁰⁶ In WPCs werden Fasern eher selten eingesetzt, da diese aufgrund ihrer Dimension prozesstechnisch aufwendig zu verarbeiten und deutlich teurer als Holzmehl sind. Die Fasern dienen nicht nur als Füllmaterial, sondern bieten auch Verstärkung. Dies ist insbesondere für Konstruktionswerkstoffe gewünscht. Holzmehl besteht aus Partikeln, die mit einem L/D Verhältnis von ca. 1/1 etwa gleich lang wie breit sind. Nadelholzmehle bestehen meist aus ca. 300 – 400 µm großen Partikeln.⁰⁰⁶ Aufgrund des L/D Verhältnis werden Holzmehle nur als Füllmaterial eingesetzt. Hackschnitzel und Späne weisen meist inhomogene Größenverteilungen auf. Teilchen von bis zu mehreren Zentimetern Länge, Breite oder Dicke sind durchsetzt von faserartigen Partikeln und Mehl. Solche Materialien müssen aufgearbeitet werden, um ein homogeneres Füllmaterial zu bekommen.⁰⁰⁶ Für eine industrielle stoffliche Nutzung des Rohstoffs Holz sind Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung und des Aufbaus sowie über die Eigenschaften notwendig.

Tabelle 1: Häufigkeiten der Holzbestandteile in Laub- und Nadelhölzern.

	Hartholz	Weichholz
Cellulose	39-45	37-43
Lignin	20-25	25-33
Galactoglucomannan	-	15-20
Glucuronoxylan	15-30	-
Arabinoglucoronoxylan	-	5-10
Glucomannan	2-5	
Extrakte	2-4	2-5

Insbesondere der chemische Aufbau des Lignins wird im folgenden Abschnitt vertieft, da diese Ressource künftig an Bedeutung gewinnen wird und wegen ihrer komplexen Struktur schwer zugänglich ist.

1.1.3 Eigenschaften und chemische Bestandteile des Holzes

Die mengenmäßig bedeutendste organische Verbindung auf der Erde ist Cellulose. Jährlich werden etwa 2×10^{11} t neu gebildet. Mit einer Jahresproduktion von etwa 2×10^{10} t steht Lignin an zweiter Stelle.⁰⁰⁷ Beide zusammen bilden die wesentlichen Bestandteile von Holz. Daneben finden sich in Holz noch größere Mengen an Hemicellulosen und kleinere Mengen an Harzen und Proteinen.

Holz ist ein natürliches Composite, dessen Aufbau und Eigenschaften von der botanischen Herkunft (Holzart) abhängt. Generell gibt es Unterschiede zwischen Hölzern von Laub- und Nadelbäumen. Sie unterscheiden sich in der Zusammensetzung der Hemicellulosen und des Lignins und besitzen somit unterschiedliche Materialeigenschaften. Laubbäume sind aufgrund des höheren Cellulosegehaltes steifer und weisen eine höhere Härte auf, weshalb diese den Harthölzern zugeordnet sind. Nadelhölzer haben einen höheren Ligninanteil, der diese Hölzer weicher und elastischer macht. Tabelle 1 zeigt einen Überblick über die häufigsten Verbindungen in Hart- und Weichhölzern. Neben der Härte gibt es auch Unterschiede in der Dichte. Das leichteste Holz ist Balsaholz mit einer Darrdichte von etwa $0,05 - 0,13 \text{ g/cm}^3$. Dagegen liegt Eiche bei Werten von $0,5-0,8 \text{ g/cm}^3$ und Ebenholz sogar bei $1,1-1,2 \text{ g/cm}^3$. Wird Holz komprimiert, hat jedes Holz eine Dichte von etwa $1,5 \text{ g/cm}^3$, was der Zellwanddichte entspricht. Dies muss bei der Verarbeitung von Holz als Füllstoff in Werkstoffen beachtet werden. Hierbei spielen auch die thermische Stabilität (Zersetzung ab ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie die geringe thermische Leitfähigkeit von Holz eine Rolle.

Das Holz als Konstruktionswerkstoff gut geeignet ist, liegt an der geringen thermischen Leitfähigkeit und an den außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften. Diese sind anisotrop. Holz ist ein zugfestes Material in Richtung der Fasern, d.h. in Wuchsrichtung. Wird die Zugrichtung nur um wenige Grad von der Faserrichtung abgelenkt, ist die Zugfestigkeit nur noch halb so hoch. Die Druckfestigkeit von Holz ist nur halb so groß wie die Zugfestigkeit und die Scherfestigkeit weist nur noch ca. 10% der Zugfestigkeit auf.

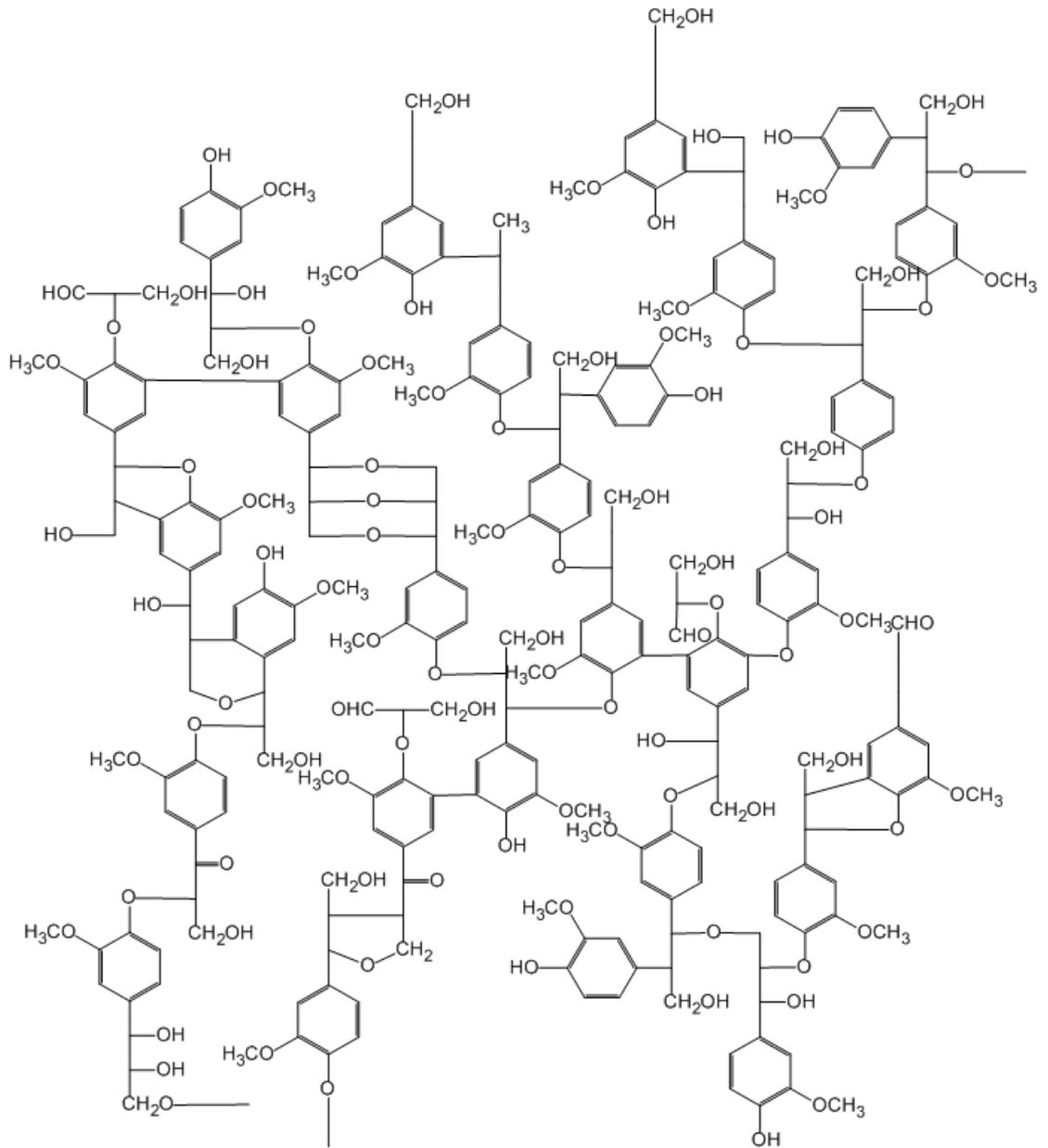
Holz unterliegt als organisches Material Schwankungen in der Zusammensetzung. Klimatische Einflüsse wirken sich ebenso wie die Bodenqualität auf die Holzstruktur und Zusammensetzung aus. Damit ist Holz ein inhomogener Rohstoff, was die Isolation homogener Produkte erschwert. Dies beinhaltet eine Herausforderung für die industrielle Nutzung des Rohstoffes Holz.

1.1.4 Cellulose

Cellulose ist als Hauptbestandteil die wichtigste Gerüststruktur von Holz. Sie bildet die zugfeste Komponente, was durch ihre molekulare Struktur bedingt ist. Cellulose ist ein lineares Polysaccharid aus 1,4 verknüpfter β -Glucose. Die Molmassen variieren, in nativer Baumwolle liegt sie etwa bei 10.000 g/mol. Einzelne Celluloseketten bilden durch Wasserstoffbrückenbindungen übergeordnete Faserbündel, sog. Fibrillen, die teilweise verdrillt sind und die Cellulose zugfest machen.

Nach außen weisen zahlreiche Hydroxygruppen. Das macht Cellulose (und damit Holz) hygroskopisch, wenn auch nicht wasserlöslich. Cellulose ist thermisch relativ stabil, ein merklicher Abbau beginnt ab 180°C.

Aufgrund der Kristallstrukturen, bzw. des Kristallinitätsgrades wird zwischen 10 Cellulosearten unterschieden. Cellulose II entsteht in industriellen Aufschlüssen aus Cellulose I und liegt in monokliner Struktur vor, bei der zwei Ketten antiparallel in der Elementarzelle liegen. Es ist die thermodynamisch stabilste Struktur der Cellulose. Native Cellulose I ist dieser jedoch in den Materialeigenschaften überlegen. Sie kristallisiert in einer Mischung aus triklinen und monoklinen Strukturen. Bei der triklinen Struktur liegt nur eine Kette in der Elementarzelle vor, bei der monoklinen zwei parallele Ketten. In neuartigen Werkstoffen wird das genutzt, indem Cellulose nativ aus Holz als sog. Refinerfaser isoliert wird. Diese Fasern haben ein hohes L/D Verhältnis und sind steigern als Füllstoff die Zugfestigkeit der Compounds besonders wirksam. Werden sie in geeignete Matrices eingearbeitet, wie bspw. in biologisch abbaubare Polyester, könnten leistungsfähige Werkstoffe (z.B. WPCs) entstehen, von denen erwartet wird, dass sie vollständig biologisch abbaubar sind.¹¹



Strukturformel 1: Von Freudenberg et al. postulierter Ausschnitt eines Ligninmoleküls.⁰⁰⁸

1.2 Aufbau und Eigenschaften von Lignin

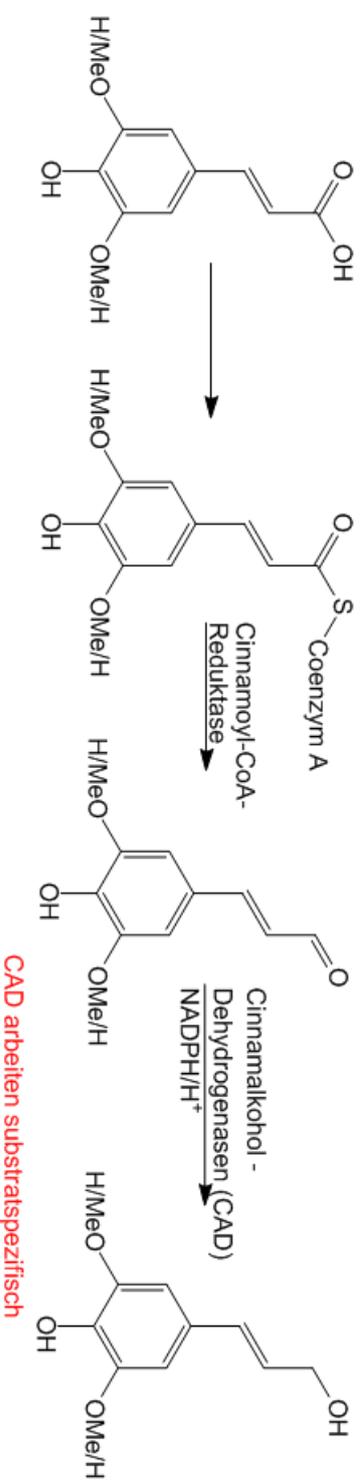
1.2.1 Biosynthese des Lignins

Klassische Vorstellungen zum strukturellen Aufbau von Lignin basieren auf den Veröffentlichungen von Freudenberg *et al.*⁰⁰⁸ Diese belegen ein dreidimensionales aromatisches Polymer, welches über Dehydrogenierung von *p*-Hydroxymethylalkohol-derivaten durch radikalische Mechanismen entsteht. Ein Ausschnitt einer Struktur, die diesen Vorstellungen entspricht ist in Strukturformel 1 zu sehen. Im Laufe der Jahre etablierte sich das Modell, dass Lignin eine statistische Zusammensetzung aufweist und anders als andere natürliche Makromoleküle wie Cellulose oder die DNS keinen regelmäßigen Aufbau aus sich wiederholenden Einheiten hat.

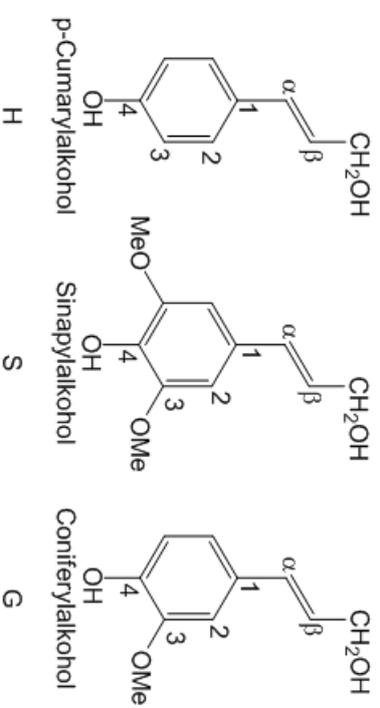
Als gesichert gilt heute, dass die Polymerisation der Monolignole (siehe Strukturformel 2 und Reaktionsschema 1) durch die enzymatische Bildung von resonanzstabilisierten Phenoxyradikalen gestartet wird.⁰⁰⁹ Dabei werden sowohl radikalische, als auch ionische Zwischenstufen durchlaufen, die die große Vielfalt an Verknüpfungsvarianten der Monolignole erklärt. *In-vitro* Versuche von de Angelis *et al.* legen nahe, dass zumindest zu Beginn der Lignin-Polymerisation kein rein statistischer Verlauf vorliegt, sondern koordiniert abwechselnd radikalische und ionische Reaktionsschritte ablaufen die zu regelmäßigen Oligolignolen führen.⁰¹⁰

Die unterschiedliche Zusammensetzung der Lignine in verschiedenen Pflanzen und die variierende Häufigkeiten der eingebauten Monolignole erklären sich durch deren Entstehung in der Pflanzenzelle. Dort werden Ferulasäure, Sinapinsäure und *p*-Cumarsäure in die entsprechenden Coenzym-A-Thioester überführt, wie in Reaktionsschema 1 gezeigt wird. Durch Cinnamoyl-CoA-Reduktase wird zu den Aldehyden reduziert. Anschließend erfolgt eine weitere Reduktion zu den Alkoholen durch NADPH/H⁺ mit Hilfe von Cinnamylalkohol-Dehydrogenasen (CAD). Diese Enzyme arbeiten substratspezifisch. CAD aus *Gymnospermae* können Sinapylaldehyd nur schlecht reduzieren.⁰¹¹ Daher sind Lignine aus Koniferen aus Coniferylalkohol aufgebaut, während der Sinapyl- und *p*-Cumarylalkoholgehalt sehr gering ist. CAD aus *Bedecktsamern* können alle drei Aldehyde reduzieren. Lignine aus dieser Pflanzengruppe enthalten daher alle Monolignole. Dabei ist der Gehalt an Sinapyl- und Coniferylalkohol etwa gleich hoch, *p*-Cumarylalkohol kommt nur in Spuren vor. In Ligninen aus Monokotylen, zu denen die Gräser gehören, treten auch größere Mengen an *p*-Cumarylalkohol auf.

Neuere Untersuchungen zeigen, dass Lignin nicht ausschließlich aus diesen drei Alkoholen aufgebaut wird, sondern dass auch γ -Ester dieser Alkohole als Monolignole reagieren.



Reaktionsschema 1: Reduktion der Ferulasäurederivate zu den Monolignolen.



Strukturformel 2: Die Monolignole unterscheiden sich in der Substitution des aromatischen Ringes an Position 3 und 5.

Dabei handelt es sich vorwiegend um Acetate, *p*-Cumerate und *p*-Hydroxybenzoate, die vor allem bei Bedecktsamern zu finden sind.^{012, 013} In Koniferenlignin konnten solche Monolignole bislang nicht nachgewiesen werden.^{012, 014} Bis zu 10% der Monolignole können in veresterter Form auftreten, wie z.B. im Espenlignin. Neben den Estern kommen auch andere Derivate vor, bei denen bspw. die Propankette fehlt oder durch eine Chinoidgruppe ersetzt ist.

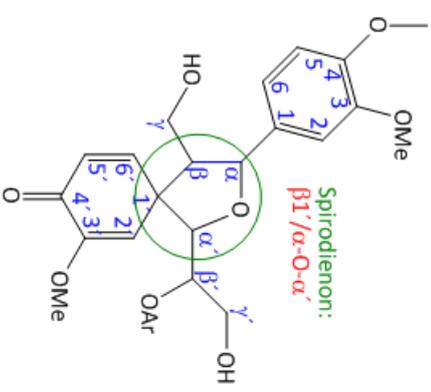
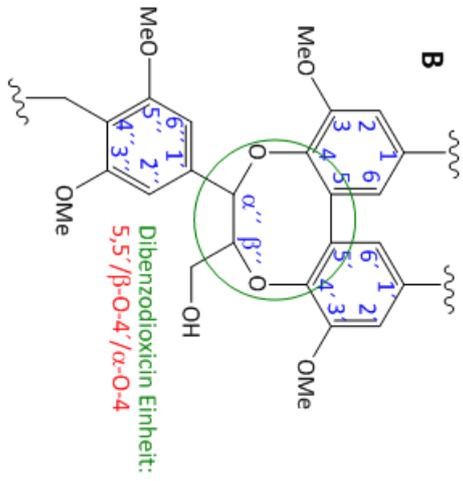
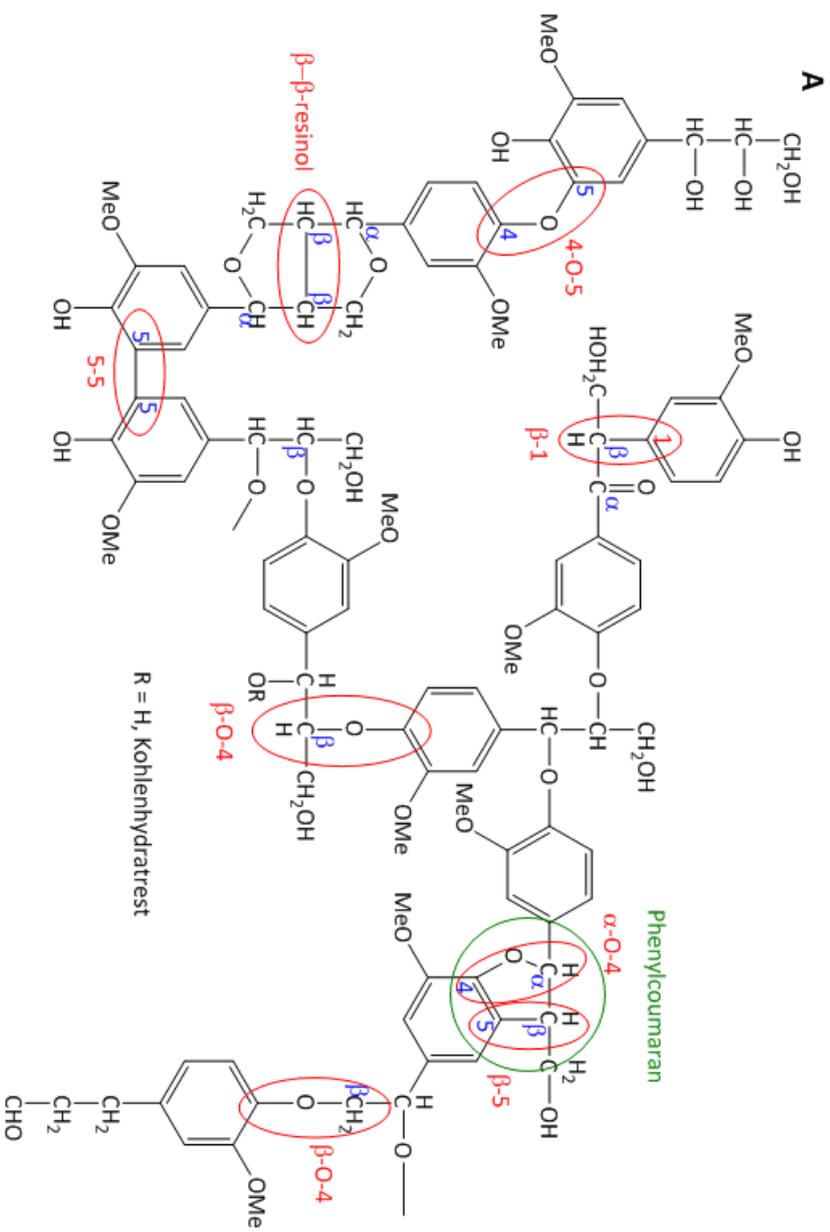
1.2.2 Bindungen innerhalb des Lignins

Die Isolierung von Lignin aus Biomasse ist nicht trivial, da Lignin nativ kaum löslich und zudem fest an die umgebenden Hemicellulosen und Cellulosen gebunden ist. Für die effiziente Isolierung der einzelnen Komponenten müssen die zwischen dem Lignin und den Kohlenhydraten vorliegenden Bindungen gespalten und das Lignin selbst durch chemische Reaktionen in kleinere, lösliche Moleküle fragmentiert werden. Dazu ist es notwendig die verschiedenen Bindungsarten im Lignin zu kennen. Aufgrund der oben genannten Reaktionsmechanismen bei der Biosynthese gibt es relativ viele Bindungsarten, wobei zunächst zwischen Ether- und Esterbindungen und C-C-Verknüpfungen unterschieden werden kann.

Der mit Abstand häufigste Bindungstyp ist die Etherbindung, vor allem die der Alkyl-Aryl-Etherbindung zugeordnete β -O-4-Bindung (siehe Strukturformel 3A) kann je nach Holzart 40–70% der Bindungen im Lignin ausmachen. Bei dieser Bindung ist das Monolignol über die Hydroxygruppe am Aromaten mit dem β -C-Atom eines anderen Monolignols verethert. Aufgrund der Häufigkeit dieser Bindung im Lignin wird vermutet, dass sie einen großen Einfluss auf die Struktureigenschaften des Lignins hat. Theoretische Berechnungen ergeben für ein Molekül, dass kontinuierlich aus β -O-4'-Bindungen aufgebaut ist eine spiralförmige Konformation, die das Molekül flexibel gegenüber Zugspannung macht.⁰¹⁵

Die β -O-4'-Bindung tritt vermehrt in Ligninen von Laubbäumen auf, da diese Lignine einen höheren Anteil an Syringyleinheiten haben, die aufgrund der höheren Substitution am Aromaten deutlich weniger C-C-Verknüpfung eingehen können. Lignine dieser Pflanzengruppe sind weniger verzweigt. Es gibt eine direkte Korrelation zwischen dem Anteil an Syringyleinheiten und der Steifigkeit eines Lignins.⁰¹⁵

Mit der Zunahme an Guajakyleinheiten, und im Fall der Graslignine auch an *p*-Cumeryleinheiten, steigt die Anzahl an C-C-Verknüpfungen und damit auch die Verzweigungen und die Steifigkeit des Lignins.⁰¹⁶ Als Konsequenz sind solche Lignine schwieriger aufzuschließen, da die meisten Aufschlussverfahren auf einer Spaltung der Ester-, bzw. Etherbindungen im Lignin beruhen.



Strukturformel 3: Die häufigsten Bindungstypen im Lignin sind markiert. Die unter B und C dargestellten Strukturen sind erst kürzlich identifiziert worden.

Neben den Alkyl-Aryl-Etherbindungen gibt es auch Aryl-Aryl-Etherbindungen und Alkyl-Alkyl-Etherbindungen und diverse C-C-Verknüpfungen, die sich zwischen den einzelnen Aromaten, aber auch zwischen den Propylketten ausbilden können. In Strukturformel 3 sind die häufigsten Bindungsarten schematisch dargestellt. Für eine bessere Übersicht und genauere Einteilung der Strukturelemente in Ligninen wird an dieser Stelle auf das Kapitel 4 im Buch „Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulp and Papermaking“ von Sjöström und Alén verwiesen.⁰¹⁷

In den vergangenen Jahren konnte aufgrund neuer Analyseverfahren und verbesserter Methoden das Wissen über den Ligninaufbau ausgebaut werden. So wurde bspw. die Dibenzodioxocin Einheit entdeckt und festgestellt, dass die meisten 5-5'-Bindungen im Lignin Teil einer Dibenzodioxocin-Einheit, wie sie in Strukturformel 3B zu sehen ist, sind.⁰¹⁸

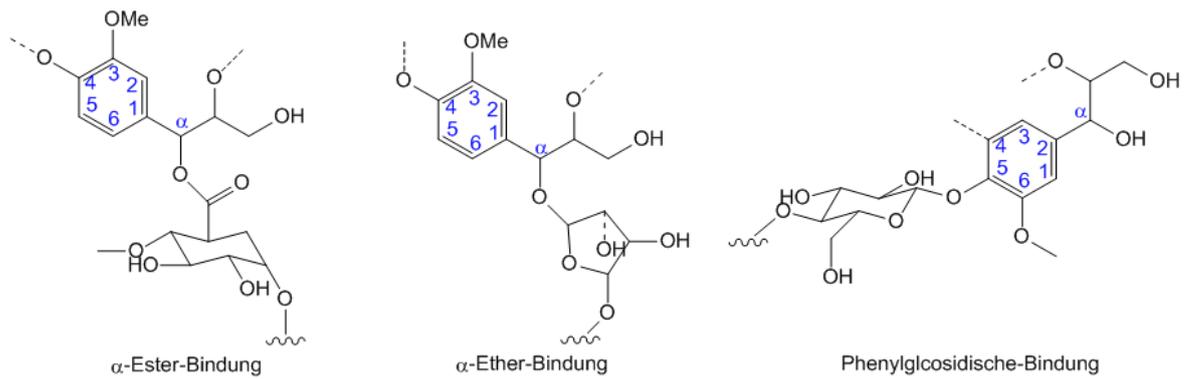
Ebenso konnte die β -1'-Bindung neu bewertet werden, die meist Teil einer ebenfalls neu entdeckten Spirodienon-Einheit (siehe Strukturformel 3C) ist oder als Teil einer Phenylisochromanstruktur auftritt.^{018, 019}

Wie beschrieben wurde, hat das Verhältnis der verschiedenen Monolignole bereits einen beträchtlichen Einfluss auf die Häufigkeit bestimmter Bindungsarten und damit auch auf die Eigenschaften des Lignins. Betrachtet man das Vorkommen der γ -veresterten Monolignole, wird ersichtlich, dass aufgrund der blockierten OH-Gruppe an diesen C-Atomen keine β - β' -Resinoleinheit mehr ausgebildet werden kann. Stattdessen wurden Tetrahydrofuran-Strukturen gefunden.⁰¹³

1.2.3 Bindungen des Lignins an die Umgebung

Neben diversen intramolekularen Bindungen bildet Lignin auch kovalente Bindungen zu Kohlenhydraten aus der Umgebung aus. Diese komplexen Verbindungen werden *lignin carbohydrate complexes (LCC)* genannt.^{020, 021} Heute ist bekannt, dass Lignin nicht nur an die Hemicellulosen gebunden ist, sondern auch direkt an Cellulose binden kann. Die Art und die Anzahl der Bindungen von Lignin an die Kohlenhydrate zu beschreiben ist schwierig, da viele Bindungen bei der Isolierung oder dem Aufschluss verloren gehen und beim Pulping-Prozess neu ausgebildet werden können.

Die häufigsten Bindungen zwischen Lignin und Kohlenhydraten sind Benzylester-, Benzylether- und Phenylglycosidische- Bindungen, wie sie in Strukturformel 3 dargestellt sind.⁰²⁰ Sie entstehen beim Ligninpolymerisationsprozess über Chinonmethid-Zwischenstufen. Erstere sind basenlabil und werden beim Kraftaufschluss oder dem Sulfitaufschluss zerstört. Die übrigen sind basenstabil, weshalb in Ligninen noch Kohlenhydrate über diese Bindung an das Lignin geknüpft sein können.



Strukturformel 4: Häufige Bindungen des Lignins an Cellulose und Hemicellulosen.

Die im Holz vorliegenden Kohlenhydrate werden in Cellulose und Hemicellulosen unterschieden. Die Hemicellulosen sind Polysaccharide, die aus verschiedenen Zuckern aufgebaut sind. Die häufigsten sind Mannose, Galactose, Glucose, Arabinose und Xylose. Hemicellulosen sind in der Regel deutlich kleiner als Cellulose. Die Zusammensetzung der Hemicellulosen hängt von der botanischen Herkunft der Pflanze ab. Generell wird Lignin hauptsächlich an Xylose gebunden. In Weichhölzern kommen ebenfalls Bindungen an das Glucomannan vor. In Harthölzern ist diese Hemicellulose seltener, sodass Lignin dort vorwiegend an Xylose bindet.⁰⁰⁵ In Tabelle 1 (Abschnitt 1.1.2) ist eine Übersicht der häufigsten Hemicellulosen zu finden.

Die Kohlenhydrate werden je nach Art unterschiedlich an das Lignin gebunden. Hexosen, wie die Mannose, Galactose und Glucose werden meist über die primäre Hydroxygruppe am C6-Atom gebunden. Pentosen wie Xylose und Arabinose werden in der Regel über die Hydroxygruppen am C2 oder C3 gebunden, wobei ein kleiner Teil der Arabinose über C5 gebunden werden kann.⁰²¹

1.2.4 Aufschluss- und Abbauverfahren zur Lignin-Isolierung

1.2.4.1 *Biologischer Abbau von Lignin*

In der Natur wird Lignin von Weißfäulepilzen zersetzt. Einige dieser Pilze bauen Lignin und Kohlenhydrate gleichzeitig ab, dann liegt sog. simultane Weißfäule vor. Bei der selektiven Weißfäule wird zunächst das Lignin zersetzt. Zurück bleibt brüchiges, weißes und cellulosehaltiges Gewebe, das namensgebend für den Pilz war. Ursache für den Ligninabbau sind von den Pilzen gebildete Enzyme, die extrazellulär den Ab-

bau des Lignins bewirken. (Ruel & Joseleau 1994) Es gelang bereits ein Teil dieser Enzyme als bis dahin unbekannte Ligninperoxidasen und Manganperoxidasen zu charakterisieren und für einen industriellen Einsatz zu züchten. Allerdings konnte mit diesen Enzymen kein Ligninabbau bewirkt werden, da die isolierten Enzyme auch die Repolymerisation der Bausteine des Lignins katalysierten. Bei einem industriellen biologischen Abbau kann der Pilz nur *in-vivo* eingesetzt werden, was wirtschaftlich kaum lohnt. Die Abbaugeschwindigkeit des Lignins ist gering, in der Natur dauert ein derartiger Verrottungsprozess mehrere Jahre bis Jahrzehnte. Selbst unter optimierten industriellen Bedingungen, bei denen Weißfäulepilze als biologisches Aufschlussmittel für lignocellulosehaltige Biomasse eingesetzt werden, vergehen mehrere Tage bis Wochen bevor ein signifikanter Abbau zu bemerken ist.⁰¹⁶

1.2.4.2 Milled wood Lignin

Für diese Art der Isolierung wird Holz in nichtquellenden Lösungsmitteln in einer Kugelmühle vermahlen. Dabei wird Lignin depolymerisiert und auch chemisch verändert. Es konnte gezeigt werden, dass mit längeren Vermahlungszeiten mehr phenolische Gruppen gefunden werden. Bindungen werden homolytisch gespalten, weshalb die Vermahlungszeit so kurz wie möglich gehalten werden sollte. Nach Björkmann (1956) wird nach der Vermahlung mit einem Dioxan/Wasser-Gemisch extrahiert. Die Ausbeuten können durch eine enzymatische Behandlung mit hydrolytischen Enzymen vor dem Extraktionsschritt gesteigert werden. Dabei werden Kohlenhydrate abgebaut. Das extrahierte Lignin kann durch Fällung in Wasser aus einer essigsäuren Lösung gereinigt werden.⁰¹⁷

Bei der Reinigungsmethode nach Lundquist (1992) wird das Lignin nach der Vermahlung in Pyridin, Essigsäure und Wasser gelöst und in einer flüssig-flüssig-Extraktion mit Chloroform gereinigt. Weichholzlignine enthalten nur Spuren von Kohlenhydraten, Hartholzlignine bis zu einigen Prozent.⁰¹⁷

1.2.4.3 Industrielle Aufschlüsse

Industriell genutztes Lignin wird aus Ablaugen der Zellstoffindustrie isoliert, es stellt hier ein Nebenprodukt dar. Es gibt zwei Verfahren zur Gewinnung von Cellulose. Am häufigsten findet der Kraftprozess Verwendung. Zur Trennung der Cellulose von den restlichen Pflanzenbestandteilen (siehe Tabelle 1), werden bei diesem, auch Sulfatverfahren genannten Prozess, Holzschnitzel oder holzige Pflanzenreste in einer Lauge aus Natriumhydroxid, Natriumsulfid und Natriumsulfat bei etwa 10 bar für einige Stunden auf etwa 170 °C erhitzt. Bei einem pH-Wert von ca. 13 werden in dem sogenannten „white liquor“ vor allem die basenlabilen Ether- und Esterbindungen des

Lignins zu den Cellulosen und Hemicellulosen gespalten. Bindungen innerhalb des Lignins sowie der Hemicellulosen und Cellulosen werden teilweise abgebaut, wodurch sich die Fasern und Celluloseketten verkürzen können. Zurück bleiben Cellulosefasern, die durch Filtration von der zurückbleibenden Schwarzlauge getrennt werden. In der Schwarzlauge befinden sich in Wasser und Lauge lösliche Hemicellulosen, Sulfatlignin (auch Kraftlignin genannt), sowie Öle und Harze. Bis zu 45% Sulfatlignin können aus der Schwarzlauge isoliert werden. Etwa 85% des in Deutschland produzierten Zellstoffs wird mittels des Kraftverfahrens produziert. Dieses ist wirtschaftlich dem konkurrierenden Sulfitverfahren überlegen, da es zu einer höheren Ausbeute an Zellstoff ermöglicht und zum anderen auf eine größere Bandbreite an Rohstoffen anwendbar ist.

Das Sulfitverfahren kann nicht auf alle Rohstoffe angewendet werden. Hier wird im sauren Milieu die Cellulose von Hemicellulosen und Lignin getrennt. Problematisch sind die für die Cellulosefasern deutlich aggressiveren Bedingungen. Durch die Säuren werden diese angegriffen und mehr intracellulose Bindungen zerstört. Das führt zu weniger langen Cellulosefasern. Beim Sulfatverfahren sind die Fasern reiner und können für besonders weiche Produkte eingesetzt werden.

Beim Sulfitprozess werden Alkali- und Erdalkalisalze der schwefligen Säure eingesetzt. Mehrere Stunden werden die Hackschnitzel aus Holz bei einer Temperatur von 130-160 °C und einem pH-Wert von 1,5-5 gekocht. Lignin, das aus Sulfitlauge gewonnen wird, ist weniger degradiert als Kraftlignin und besitzt größere Molmassen. Daher ist es ein wertvolles Nebenprodukt. Früher wurde aus solchen Ablauge industriell Vanillin gewonnen (siehe Abschnitt 3.1.1.).⁰¹⁷

1.2.4.4 Analyse Aufschlüsse und Extraktion

Neben den eben genannten Aufschlüssen können Lignine gezielt durch Extraktion von Rohmaterialien wie Holzmehl, Grasschnitzel oder andere stark ligninhaltige Reste mit diversen Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol, Dioxan etc. isoliert werden. Dabei gehen jedoch nur Anteile des nativen Lignins in Lösung, sodass je nach Polarität und Temperatur Lignine sehr unterschiedlicher Qualität und Konstitution erhalten werden. Die Molmassen des so erhaltenen Lignins sind mit 1.000-2.000 g/mol eher gering und die Ausbeuten mäßig. Auch neuere hydrothermale Verfahren in Kombination mit enzymatischen Abbaureaktionen ermöglichen die Isolierung größerer Mengen Lignin. Keines dieser Verfahren ermöglicht es natives Lignin ohne Degenerierungsprozesse vollständig zu isolieren.

Zur Bestimmung des Ligningehaltes von holz- und ligninhaltigen Produkten wird das Lignin nach Klason isoliert. Dabei handelt es sich um eine Isolierungsmethode von Lignin zu analytischen Zwecken in Mikromaßstab. Der Ligningehalt wird nach einer

Standardprozedur der Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI – Standard) von 1983 bestimmt. Dazu wird die Probe mit 72%iger Schwefelsäure behandelt und anschließend mit verdünnter Säure erhitzt, um die Kohlenhydrate in lösliche Fragmente zu hydrolisieren. Der feste Rückstand wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Problematisch ist bei dieser Methode, dass für Harthölzer etwas zu niedrige Werte bestimmt werden, da deren Lignine teilweise säurelöslich sind. Außerdem können krautartige Pflanzen so nicht analysiert werden, da unter den sauren Bedingungen Proteine an das Lignin kondensieren und so zu hohe Werte bestimmt werden. Auch Tannine können als Rückstand zurückbleiben und das Ergebnis verfälschen.

Mit ionischen Flüssigkeiten können ebenfalls cellulose- und ligninhaltige Substanzen aufgeschlossen werden. Bei diesen Lösungsmitteln handelt es sich um Salze deren Schmelztemperatur so gering ist, dass sie auch unter 100 °C noch flüssig vorliegen. Diese neuartige Substanzklasse zeichnet sich durch eine Reihe von positiven Eigenschaften aus. Sie lösen polare und unpolare organische, anorganische und polymere Substanzen. Sie sind nicht flüchtig, thermisch stabil und lassen sich theoretisch durch Kombination der Kat- und Anionen für jede Anwendung maßschneidern.⁰²² Aufgrund ihrer hohen Polarität können ionische Flüssigkeiten Cellulose teilweise besser aufschließen als konventionelle Methoden. Daher können auch viele Folgeprozesse, wie enzymatische Hydrolyse o.ä. besser durchgeführt werden.^{022-024, 142-144}

1.3 Polyester

1.3.1 Die Veresterungsreaktion

Die Veresterung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Ein Alkohol greift nukleophil mit dem Hydroxy-Sauerstoffatom das elektrophile Carbonyl-Kohlenstoffatom einer Säure an (Reaktionsschema 2). Es entsteht eine instabile „ortho-Struktur“ die entweder unter Wasserabspaltung in den Ester (Veresterung) oder in die Ausgangsstoffe (Verseifung) zerfällt. Die Lage des Gleichgewichts wird durch die Liganden an Säure und Alkohol bestimmt, sowie durch Reaktionstemperatur und Konzentrationen der Komponenten. Um quantitativ Ester zu erhalten, muss das Gleichgewicht zugunsten des Esters verschoben werden. Dies wird meist durch Entfernung des Kondensats erreicht. Die Reaktion verläuft katalytisch, entweder autokatalytisch durch die im System vorhandenen Säuregruppen oder durch Zusatz eines Katalysators.

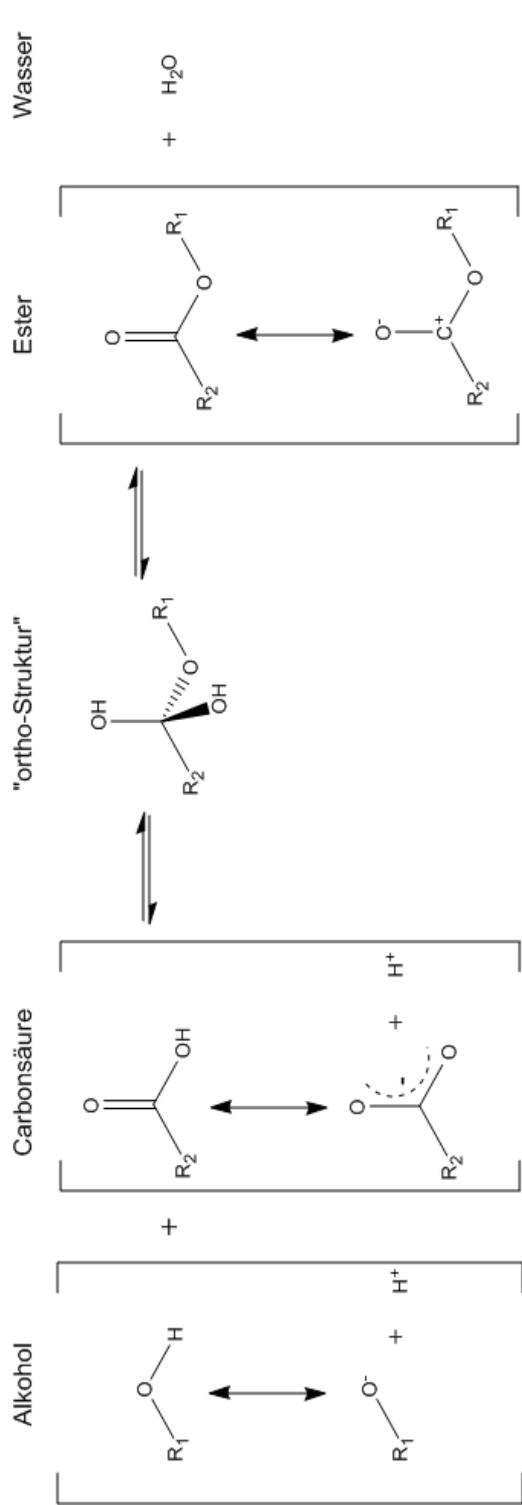
Bei der Rückreaktion der Ester mit Wasser reagiert der polarisierte Ester über die „*ortho*-Struktur“ zurück zu den Edukten. Neben der Reaktion mit Wasser kann der polarisierbare Ester auch mit anderen primären Protonen, wie bspw. Alkoholen über die „*ortho*-Struktur“ reagieren. Zerfällt diese dann, bildet sich entweder der ursprüngliche Ester oder ein neuer Ester. Diese Reaktion wird daher Umesterung genannt (siehe Reaktionsschema 3)⁰²⁵ Wird die Rückreaktion basenkatalysiert, spricht man von Verseifung.

Werden bifunktionale Moleküle, wie bspw. Dicarbonsäuren (AA, A₂) mit geeigneten Dialkoholen (BB, B₂) oder Hydroxycarbonsäuren (AB) in Kondensationsreaktionen umgesetzt, erhält man über Stufenwachstum lineare Polyester. Der Einsatz von Monomeren mit mehr als zwei funktionellen Gruppen, wie bspw. Glycerin, führt zu verzweigten und vernetzten Polyestern.⁰²⁶

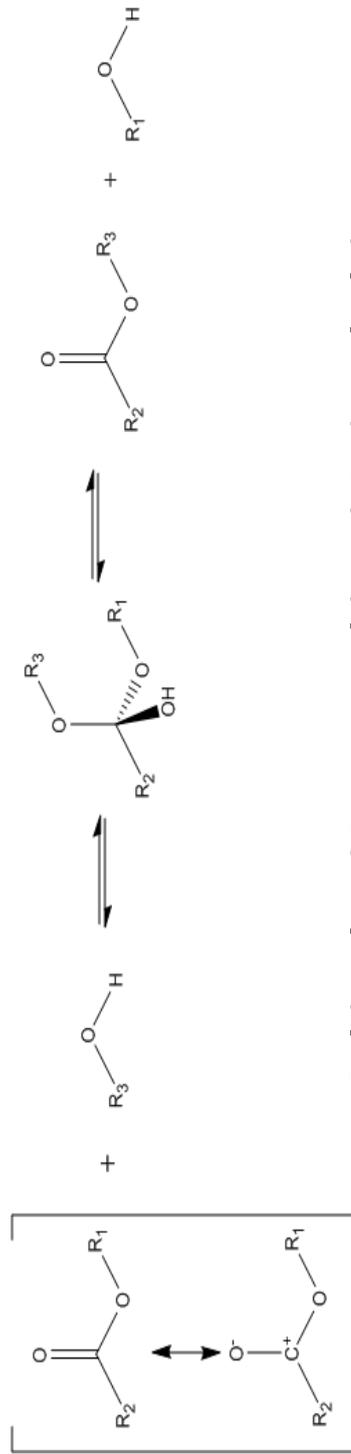
1.3.2 Polyestersynthesen

Die Kinetik von Polykondensationen ist durchaus komplex. Im einfachsten Fall wird die Veresterung durch die im System vorhandenen Säuregruppen autokatalysiert. Eine Basis zur Beschreibung der Kinetik von Stufenwachstumsreaktionen schuf Flory.^{027, 028, 029, 030} Er belegte, dass sowohl die Mono- als auch die Polyesterbildung nahezu gleich verlaufen.⁰²⁸ Unter der Annahme, dass durch Entfernung des Kondensats das Gleichgewicht vollständig zugunsten des Esters verschoben wird und die Reaktion damit irreversibel verläuft, beschrieb er die autokatalysierte Veresterung als eine Reaktion dritter Ordnung. Für hohe Umsätze von über 80% kann dieser Verlauf auch bestätigt werden. Für niedrigere Umsätze sind Abweichungen beobachtet worden, die vermutlich aus den vereinfachenden Annahmen bezüglich der Massenänderung und der Dielektrizitätskonstante resultieren.^{031, 032, 033, 034}

Da die Säurekonzentration im Laufe der Stufenwachstumsreaktion stetig sinkt, nimmt auch die Konzentration des Katalysators ab, die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit steigendem Polymerisationsgrad. Günstiger verläuft die Veresterung durch Zusatz externer Katalysatoren. Bei Einsatz starker Brönstedtsäuren kann der autokatalytische Effekt der Monomere (zumindest bei niedrigeren Temperaturen) vernachlässigt werden und die Reaktion verläuft laut Flory nach zweiter Ordnung. Real scheinen katalysierte Polykondensationsreaktionen zwischen zweiter und dritter Ordnung zu verlaufen. Häufiger als Brönstedtsäuren werden Lewissäuren, wie bspw. Zinnoctanoat verwendet, da diese aktiver sind. In dieser Arbeit wurde Titan(IV)-tetrabutyrat eingesetzt. Es ist ungiftig und weist ähnliche Aktivitäten wie entsprechende Zinnalkoxide auf.¹³⁸



Reaktionsschema 2: Veresterungsreaktion von Alkohol und Carbonsäure. Die Veresterung ist eine Gleichgewichtsreaktion, deren Rückreaktion als Verseifung bezeichnet wird.



Reaktionsschema 3: Umesterungsreaktion, meist Lewisauer katalysiert.

Polykondensationen sind Stufenwachstumsreaktionen. Charakteristisch für solche Reaktionen ist, dass alle funktionellen Gruppen zu jedem Zeitpunkt gleich befähigt sind, an der Wachstumsreaktion teilzunehmen. Die Reaktion ist dann beendet, wenn keine funktionalen Endgruppen mehr vorliegen oder diese nicht miteinander reagieren können. Die Moleküle wachsen stufenweise an beiden Enden, sodass bei hohen Umsätzen schließlich langkettige Polyester entstehen.

Polykondensate weisen theoretisch Molekulargewichtsverteilungen nach Schulz-Flory auf, da jede Spezies, ob Monomer oder Oligomer, jederzeit gleich reaktiv ist und an beiden Kettenenden wachsen kann. Meist werden Polydispersitäten von >2 erreicht.

Die Anzahl der im Mittel pro Kette vorliegenden Repetiereinheiten wird als Polymerisationsgrad P_n bezeichnet. Berechnet wird er über die Anzahl der im System vorliegenden Repetiereinheiten, dividiert durch die Anzahl der Moleküle N_t zum Zeitpunkt t (*Gleichung 03*). Bei derartigen Polykondensationen hängt der mittlere Polymerisationsgrad vom Endgruppen-Umsatz ab. Dieser Zusammenhang wird durch die Carothers Gleichung (*Gleichung 05*) beschrieben.

Bei einem Umsatz von 50% beträgt $P_n = 2$, statistisch hat jedes Molekül einmal reagiert. In Tabelle 2 sind die Polymerisationsgrade bei steigendem Umsatz gezeigt. Es wird deutlich, dass erst bei hohen Umsätzen auch hohe Polymerisationsgrade erreicht werden. Für einen Polymerisationsgrad von 200, der das Minimum für die meisten technisch einsetzbaren Polykondensate (PET, PBT) darstellt, müssen bereits 99,95% der Endgruppen reagiert haben.

Voraussetzung für hohe Umsätze ist im Allgemeinen auch das Vorliegen äquimolarer Mengen der verschiedenen Endgruppen. Bei AB-Systemen ist dies naturgemäß der Fall, diese werden jedoch selten eingesetzt, da solche Monomere nur vorliegen, wenn sie nicht mit sich selbst reagieren, d.h. reaktionsträge sind. Bei AA/BB Systemen können exakte äquimolare Verhältnisse durch Fehler beim Wägen, Destillationsverluste und Nebenreaktionen nicht garantiert werden. Der maximal erreichbare P_n wird dann durch die im Überschuss vorliegende Komponente begrenzt.

Häufig werden deshalb Polykondensationen in zwei Schritten durchgeführt. In einem Vorkondensationsschritt wird die alkoholische Komponente im Überschuss eingesetzt und die Dicarbonsäure beidseitig verestert: Es entsteht ein Pseudo AB-System. Die Weiterreaktion erfolgt durch katalytische Umesterung der Oligomere und permanente Entfernung des dabei rückgebildeten Alkohols durch (azeotrope) Destillation, Verdampfung mittels Treibgasströme oder durch hohes Vakuum.

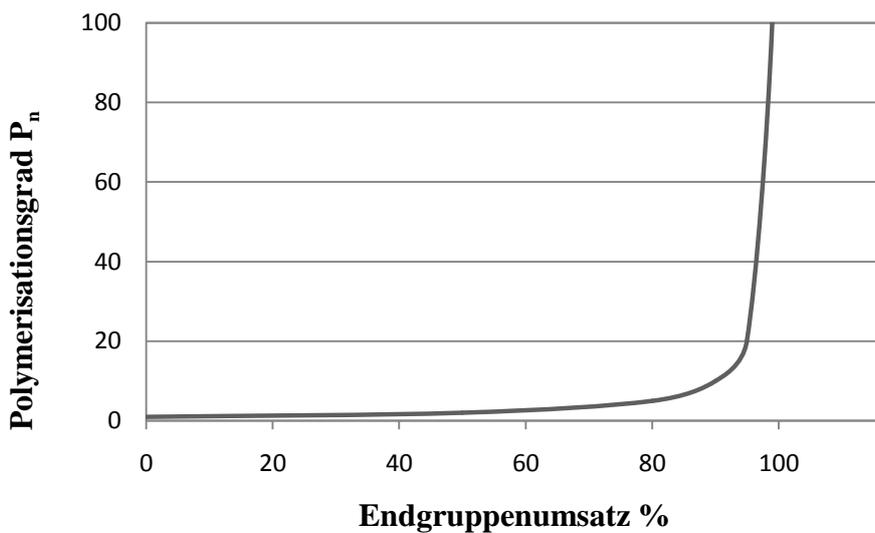


Tabelle 2: Abhängigkeit von P_n vom EG-Umsatz nach Carothers.

P_n	EGU
1	0
2	0,5
5	0,8
10	0,9
20	0,95
100	0,99
200	0,995
1000	0,999

Diagramm 1: Abhängigkeit des Polymerisationsgrads vom Endgruppen-Umsatz.

Geschwindigkeitsgesetz Veresterung:

$$\frac{k'}{k''} = k_c = \frac{c_{COOR} \cdot c_{H_2O}}{c_{OH} \cdot c_{COOH}}$$

Gleichung 01

$$v_{Hin} = k' \cdot c_{OH} \cdot c_{COOH} \quad (\text{Veresterung})$$

$$v_{Rück} = k'' \cdot c_{COOR} \cdot c_{H_2O} \quad (\text{Verseifung})$$

Anzahl der Monomere/Endgruppen:

$$N_0 = N(OH) + N(COOH) = N(COOH) \cdot \left(1 + \frac{1}{q}\right)$$

Gleichung 02

$$N_t = N(X) \cdot \left(1 + \frac{1}{q}\right) - 2p$$

Gleichung 03

$$q = \frac{N(COOH)}{N(OH)} \leq 1 \quad (\text{Äq. Verhältnis der Monomere})$$

Endgruppen-Umsatz:

$$EGU = \frac{(N_0(COOH) - N_t(COOH))}{N_0(COOH)}$$

Gleichung 04

Carothers Gleichung:

$$P_n = \frac{N_{\text{Repetiereinheiten}}}{N_t} = \frac{1}{1-p}$$

Gleichung 05

Polyester können neben Polykondensation auch auf anderen Reaktionswegen erhalten werden. Cyclische Ester, wie Lactone, reagieren in katalytischen Ringöffnungs-Polymerisationen ohne Kondensat zu Polyestern.

Eine Polyaddition zur Herstellung von Polyestern wäre die Tishchenko-Reaktion, bei der Ester aus Aldehyden generiert werden. Industriell wird diese Reaktion für die Synthese von Ethylacetat aus Acetaldehyd verwendet. Durch Hydrolyse kann aus Ethylacetat Ethanol produziert werden. Etwa ein Drittel der weltweiten Ethanol-Produktion wird über diese Route hergestellt.⁰³⁵ 1983 beschäftigte sich erstmals Sweeny et. al mit der Möglichkeit Polyester mittels Tishchenko-Reaktion zu synthetisieren. Sie setzten Terephthaldialdehyd in Cyclohexan mit einem Aluminiumalkoxid als Katalysator um und erhielten ein farbloses Polymer.⁰³⁶

Mitte der 90er Jahre wurden von Yamamoto und Osakada sowie Tanaka weitere Poly-tishchenko-Reaktionen durchgeführt.^{037, 038} Bei geeigneten Katalysatoren und Monomeren sollte eine Stufenwachstumseaktion möglich sein. Der Vorteil Polyester über diese Route zu synthetisieren liegt auf der Hand: es gäbe kein zu entfernendes Kondensat, was zu höheren Molmassen führen sollte. Die Möglichkeiten vanillinbasierte Polymere mittels Tishchenko-Reaktion zu verknüpfen, wird im Rahmen einer Dissertation von C. Schwolow behandelt.⁰⁴⁷

2 Motivation

Die Verwendung von Holz als Rohstoff ist sinnvoll, da diese regenerative Ressource nachhaltig genutzt werden kann. Dabei ist es möglich ausgehend von Holz unzählige Materialien und Chemikalien zu generieren. Holz kann als chemischer Rohstoff für Cellulose und Lignin dienen. Während es für Cellulose bereits vielfältige Verwendungen gibt, hat sich für Lignin noch kein Markt etabliert. Dies könnte sich ändern.

Bislang gibt es keine regenerative Ressource, aus der aromatische Verbindungen einfach zugänglich wären. Ein Abbau von Lignin würde zu einer Palette von multifunktionalen phenolischen Substanzen führen. Derartige Moleküle eignen sich prinzipiell als Baustein für Polymersynthesen, da sie in großen Mengen produziert werden und durch ihre Multifunktionalität auch Ketten und Netzwerke bilden könnten. Insbeson-

dere Monomere für aromatisch-aliphatische Polyester, analog zu PET, könnten aus ligninbasierten Bausteinen synthetisiert werden.

Die Möglichkeiten zur Entwicklung solcher Monomere werden im ersten Teil dieser Arbeit untersucht. Im Vordergrund steht dabei die Entwicklung von zur Polykondensation befähigten Monomeren, ausgehend von der Modellschubstanz Vanillin. Dazu gehört die Ausarbeitung und Optimierung geeigneter Synthesen sowie das *ScaleUp* dieser Synthesen.

Der Nutzen solcher Monomere ist vielfältig. Neben der Erschließung neuer Märkte für die weitgehend ungenutzte Ressource Lignin könnten darauf basierende Polyester bspw. als Ersatzstoff für das aus petrochemischen Quellen aufgebaute PET dienen. Solche Polyester könnten vollständig aus regenerativen Ressourcen aufgebaut werden. In diesem Zusammenhang wird in Kapitel 2 einerseits untersucht, welche Eigenschaften aliphatisch-aromatische Polyester aus vanillinbasierten Monomeren aufweisen.

Weiterhin wird untersucht, inwieweit diese Moleküle als Comonomer die Materialeigenschaften des biologisch abbaubaren aliphatischen Polyesters Polybutylenadipat (PBA) beeinflusst. PBA ist ein aliphatischer Polyester, der vollständig aus regenerativen Ressourcen produziert werden kann. Zur Verbesserung der Materialeigenschaften des Polyesters wird oft Terephthalsäure als Comonomer zugesetzt. Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT) eignet sich als biologisch abbaubarer Werkstoff. Könnten statt der verstärkend wirkenden Terephthalsäure vanillinbasierte Moleküle als Comonomer eingesetzt werden, wäre es möglich PBAT analoge Kunststoffe vollständig auf Basis nachwachsender Rohstoffe zu produzieren.

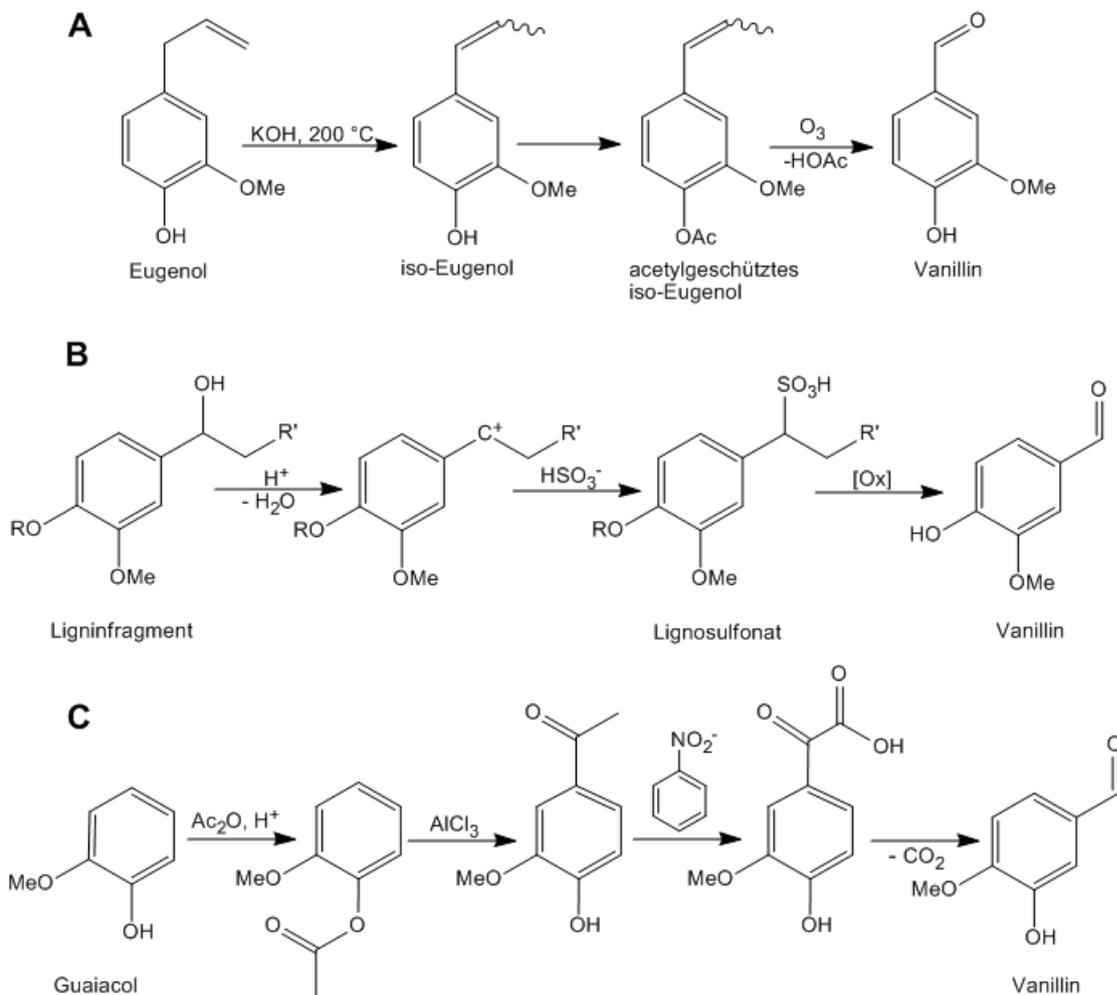
Durch Verwendung von Holzmehl- oder Fasern lassen sich neue Werkstoffe wie bspw. WPCs erzeugen. Im letzten Teil dieser Arbeit wird untersucht, ob WPCs auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt und verarbeitet. Dazu wurde Holzmehl in PBA als biologisch abbaubare Polyestermatrix eingearbeitet. Für ideale Materialeigenschaften müssen passende Haftvermittler eingesetzt werden. Im Fokus der hierzu durchgeführten Untersuchungen stand die Suche nach geeigneten Haftvermittlern auf Basis des eingesetzten PBAs.

3 Monomer-Entwicklung auf Basis von Vanillin

3.1 Grundlagen zu Vanillin als Basischemikalie für Polyester

3.1.1 Gewinnung von Vanillin

Vanillin ist ein natürlicher Aromastoff, der in vielen Pflanzen zu finden ist. Die höchste Konzentration findet man in der Kletterorchidee „*Vanilla planifolia*“, deren fermentierte Frucht die Vanilleschote ist. Bis zu 6% Vanillin kann aus den Schoten gewonnen werden. Der typische Vanilleduft und -geschmack setzt sich aus über 130 verschiedenen chemischen Verbindungen zusammen.⁰³⁹ Vanillin findet sich in Tabak, Styrax und vielen Blüten aber auch in einigen Insekten als Lockstoff. Der angenehme Geruch alter Bücher ist ebenfalls auf Vanillin zurück zu führen. Vanillin ist Aromastoff in der Lebensmittel- und Kosmetikindustrie, der Bedarf ist groß. Wegen der geringen Konzentrationen aller natürlichen Vanillinquellen und den daraus resultierenden hohen Preisen, wurde schon früh nach einem synthetischen Zugang für Vanillin gesucht. Um 1875 wurden verschiedene Varianten entwickelt. Zum einen wurde Eugenol durch Isomerisierung und anschließender Ozonolyse mit Kaliumpermanganat in Vanillin umgewandelt (Reaktionsschema 4A). Zum anderen konnte Vanillin direkt aus Coniferin, das aus Harzen und Säften der Nadelbäume isoliert wurde, gewonnen werden, was jedoch deutlich kostenintensiver war. Zeitgleich wurde entdeckt, dass die Ablaugen der Zellstoffindustrie aus dem Sulfitverfahren einen leichten vanilleartigen Geruch haben. Alexander Mitscherlich entwickelte ein Verfahren um Vanillin aus Sulfitablaugen zu generieren. Die wässrigen Ablaugen des Holmberg-Aufschlusses (mit Hydrogensulfit statt Calciumsulfit) enthalten diverse Benzylsulfonsäuren des Lignins. Diese können mit Cu-Katalysatoren (oder Co, Ce) im Alkalischen mittels Luftsauerstoff oder Persulfat zu Vanillin oxidiert werden, wie in Reaktionsschema 4B dargestellt ist. Die Ausbeuten sind mit ca. 4-6% eher gering. Problematisch ist die aufwendige Reinigung. Vanillin wird als Natriumphenolat extrahiert und in das wasserlösliche Sulfitadukt überführt. Dies kann dann durch Filtration gereinigt werden.



Reaktionsschema 4: Synthese von Vanillin aus Eugenol (A), Lignosulfonaten des Holmbergaufschluss (B), sowie Guaiacol (C).

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Vanillin.

Eigenschaft	Vanillin
Molmasse	152,15 g/mol
Schmelzpunkt	82 °C
Siedepunkt	285 °C bei 1,01 bar 110 °C bei 0,0006 bar
Flammpunkt	117,6 ± 15,3 °C
Verdampfungsenthalpie	54,25 ± 3,0 kJ/mol

Anschließende Neutralisation, Destillation und Umkristallisation ergeben ein hochreines Produkt.⁰³⁹ Heute wird Vanillin hauptsächlich über den in Reaktionsschema 4C dargestellten Weg aus Guaiacol als Zwischenprodukt auf petrochemischer Basis hergestellt. Lediglich Borregaard in Sarpsborg (Norwegen) produziert Vanillin noch aus Ablaugen mit einem verbesserten Filtrationsverfahren. Die Firma ist eine weltweit führende Bioraffinerie, die Holz als Rohstoff für Cellulose, Bioethanol, Ligninchemie und spezielle Ingredienzien verarbeitet.

3.1.2 Vanillin als Basis für polyestergeeignete Monomere

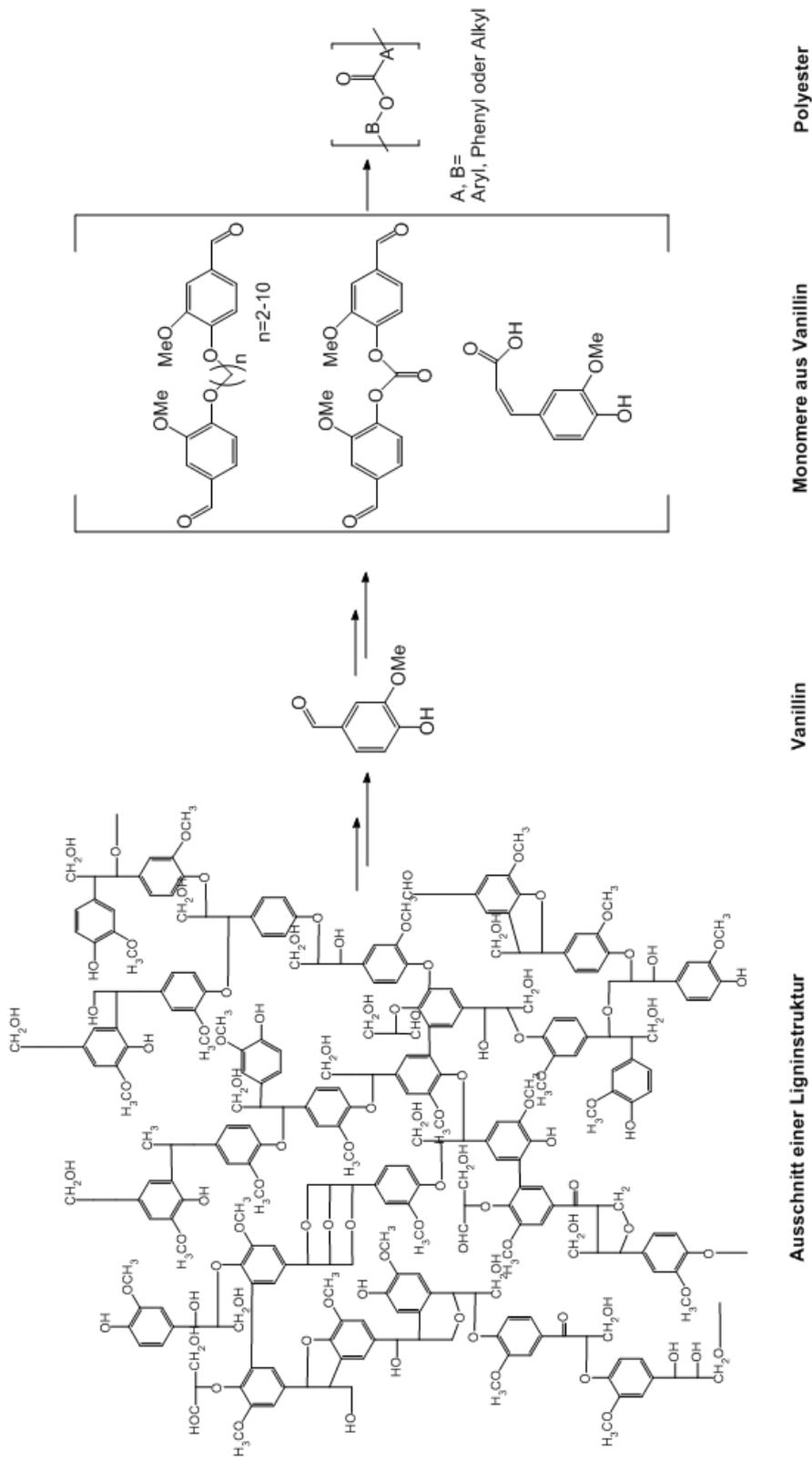
Reaktionsschema 5 skizziert einen möglichen Synthesepfad ausgehend von Lignin über Vanillin zum Polyester. Dies zeigt, dass Vanillin sich theoretisch als Basis für die Monomer-Entwicklung nutzen lässt. Auch praktisch erfüllt Vanillin Kriterien, die an Monomere in der technischen Kunststoffherstellung gestellt werden. Dies wird in den folgenden Punkten dargelegt.

1. Ein Molekül, das als Monomer genutzt werden soll, muss kostengünstig in großen Mengen verfügbar gemacht werden können.

Ligninhaltige Reststoffe sind in großen Mengen verfügbar, was zu einer hohen Verfügbarkeit der daraus isolierbaren Substanzen führt. Unabhängig von der Art der Aufarbeitung entsteht eine Vielzahl phenolischer Verbindungen, von denen Vanillin kommerziell genutzt wird. Es macht mit ca. 5-8% den größten Anteil in der phenolischen Fraktion bei der oxidativen Aufarbeitung ligninhaltiger Laugen aus. Die Ursache liegt in der Zusammensetzung des Lignins, welches unabhängig von der Art der Ligninquelle hauptsächlich aus Coniferylderivaten aufgebaut ist. Eine Hochrechnung aus dem Jahre 1981 ergab, dass aus den anfallenden Ablaugen der Zellstoffindustrie etwa 110.000 t Vanillin jährlich allein aus den Nadelholzsulfitablaugen isoliert werden könnten, was den derzeitigen Bedarf bei weitem übersteigen würde. Vanillin ist damit ein gut verfügbarer Rohstoff, der in großen Mengen auch kostengünstig produziert werden könnte.⁰⁴⁰

2. Ausreichend viele funktionelle Gruppen müssen eine hohe Reaktivität bei den Polyreaktionsbedingungen aufweisen.

Vanillin ist ein ausreichend reaktives Molekül und hat mehrere funktionelle Gruppen um als Monomer agieren zu können (siehe Strukturformel 5). In den 1950er Jahren gab es Bemühungen an einer stofflichen Nutzung von Lignin.



Reaktionsschema 5: Aus Lignin kann durch saure oder basische Aufschlüsse und Oxidationsreaktionen Vanillin gewonnen werden. Vanillin wird hier als potentielle Basischemikalie für Monomersynthesen betrachtet. Diese könnten in Polyester-synthesen eingesetzt werden.

Damals entworfene Strategien für die Nutzung von Vanillin als Basis für Monomere können aufgegriffen und entwickelt werden.^{041, 042, 043} Eine Übersicht dazu findet sich in Strukturformel 5. Studien, die neben Vanillin Syringaaldehyd als Monomer einsetzen, zeigten, dass solche Polyester enttäuschende Materialeigenschaften aufweisen, was hauptsächlich auf das Substitutionsmuster des Aromaten zurückzuführen ist.⁰⁴⁴ Grundsätzlich scheinen damit phenolische Substanzen auf Basis von Coniferylderivaten für die Polymerisation zu Werkstoffen besser geeignet zu sein.

3. Monomere sollten löslich, schmelzbar und in reinster Form herstellbar sein.

Vanillin wird seit 100 Jahren aus Lignin isoliert. Es sind diverse Verfahren etabliert, um Vanillin als hochreines Molekül zu erhalten und in einer Qualität herstellen, die für Monomere nötig ist. Es ist gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, Laugen und mäßig in Wasser und kann mit einem relativ niedrigen Schmelzpunkt von 82 °C gut verarbeitet werden. Weitere Eigenschaften finden sich in Tabelle 3.

4. Idealerweise sind Monomere und Spaltprodukte gesundheitlich unbedenklich.

Vanillin ist anders als viele Phenole physiologisch unbedenklich. Es wird in der Lebensmittel und Kosmetikindustrie seit Jahrzehnten eingesetzt.

Die genannten Punkte zeigen, dass Vanillin geeignet als Basis für nachhaltige Monomer-Entwicklungen ist. Während frühere Bemühungen zur Nutzung von Vanillin, bzw. Lignin trotz Ölkrise vom akademischen Interesse blieben, schien die Nutzung von Holz, im speziellen von Lignin als stofflichen Rohstoff nicht ökonomisch zu sein.⁰⁴⁰ Neue Erkenntnisse im Umweltschutz und Klimawandel fordern die Neubewertung der Fakten. Dabei machen die knapper werdenden Erdölressourcen und folglich teuer werdende petrochemische Erzeugnisse es sinnvoll neue Ressourcen zu erschließen. Die Nutzung regenerativer Ressourcen, wie Getreide und Holz bietet den zusätzlichen Vorteil einer nachhaltigen Produktion, wenn derartige regenerative Ressourcen umfassend und gezielt genutzt werden.

Der Flächenbedarf industrieller Nutzpflanzen ist groß und geht zu Lasten der Anbaufläche von Nahrungsmitteln. Dies wird kontrovers diskutiert, da oft nur Teile der industriellen Nutzpflanzen verwendet werden. Es ist zu bedenken, dass bspw. vom Holz bislang Cellulose für Zellstoffe verwendet, Lignin jedoch nur als Abfallprodukt thermisch verwertet wird. Die stoffliche Verwertung von Lignin schließt diese Lücke und ermöglicht die Entstehung einer nachhaltigen Nutzung.

3.1.3 Reaktionsmöglichkeiten von Vanillin

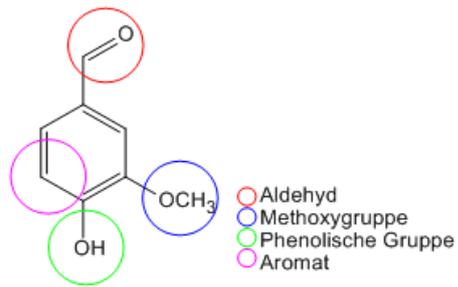
Polymere sind grundsätzlich durch Polyreaktionen von Monomeren zugänglich, die in Abhängigkeit der reagierenden funktionellen Gruppen unterschiedlich verknüpft werden. Dafür ist Vanillin aufgrund mannigfaltiger Reaktionsmöglichkeiten geeignet (Strukturformel 5). Die Methoxygruppe des Vanillins ist am wenigsten reaktiv und sie kann als reaktive Gruppe vernachlässigt werden. Sie spielt jedoch eine Rolle als strukturgebendes Element für das Polymer^{045, 044} und wirkt deaktivierend für bestimmte Reaktionen am Aldehyd oder dem Phenol.⁰³⁵ Ein Vergleich der reaktiven Gruppen des Vanillins lässt eine Verknüpfung über die orthogonale Aldehydfunktion und die *p*-Hydroxygruppe als besonders aussichtsreich erscheinen.

Die phenolische Hydroxygruppe kann in verschiedenen Reaktionen genutzt werden. Die Reaktion mit Ethylenoxid würde zu 4-(2-hydroxyethoxy)-3-methoxybenzaldehyd führen, das nach Oxidation zur Hydroxycarbonsäure in Polykondensationsreaktionen umgesetzt werden kann.⁷⁹ Weiterhin kann Vanillin über die phenolische Gruppe zu einem Dialdehyd verknüpft werden. Die Williamson'sche Ethersynthese würde so zu etherverbrücktem Vanillin führen. Auch eine Veresterung mit entsprechenden Dicarbonsäuren oder Säurechloriden wäre denkbar. Darüber hinaus ist die Dimerisierung durch Veresterung über eine Carbonatgruppe. Es könnten auch Diaminosäuren, Diisocyanate oder ähnliche bifunktionale Moleküle eingesetzt werden.

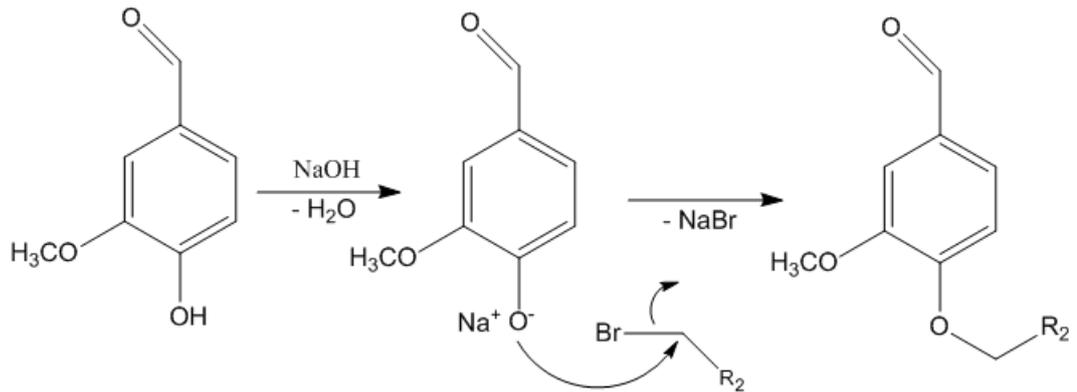
An der Aldehydfunktion kann Vanillin ebenfalls derivatisiert werden. In Redoxreaktionen kann der Aldehyd in Säure oder Alkohol überführt werden. Denkbar ist die Verknüpfung zweier Aldehyde mittels Tishchenko-Reaktion. Die daraus resultierenden Vanillinester wären als Biphenol für Grenzflächenkondensationen geeignet. Weiterhin könnte die Aldehydfunktion in diversen Varianten der Aldolreaktion, wie Knoevenagel-Reaktion oder Perkin-Synthese reagieren. Prinzipiell ist es möglich durch Polykondensation Phenolharze aus Vanillinalkohol zu synthetisieren. Die für diese Arbeit wichtigsten Reaktionen werden im Folgenden kurz vorgestellt.

3.1.3.1 *Williamson- Ethersynthese*

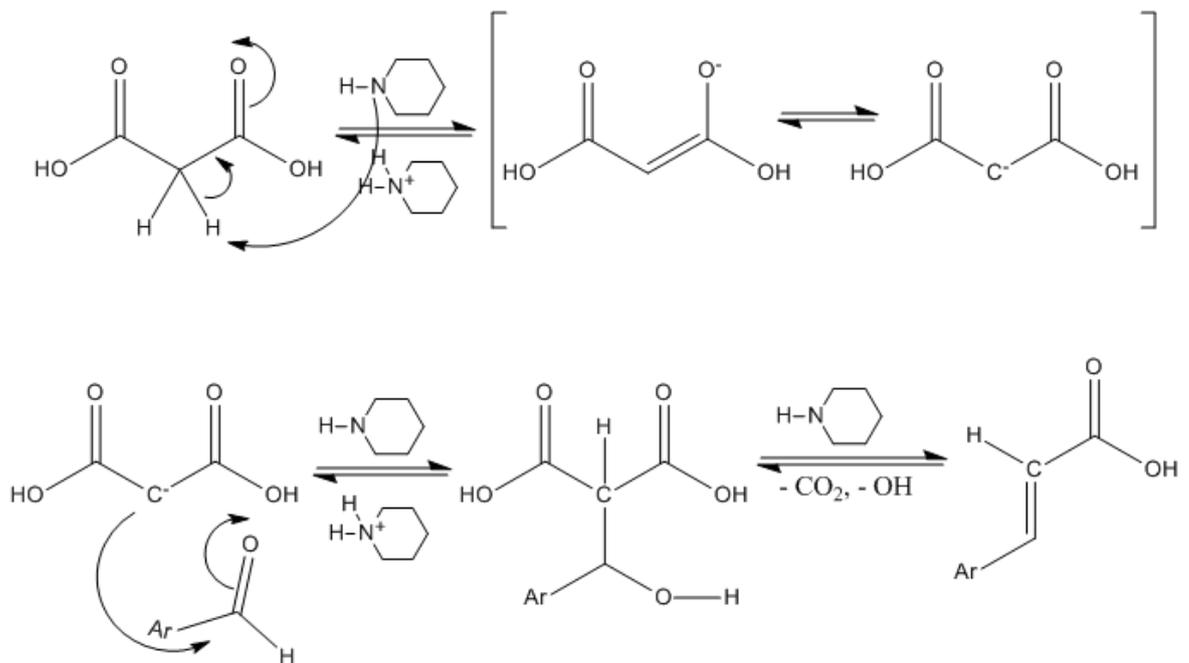
In der Williamson-Ethersynthese reagiert ein Alkohol (meist primärer oder sekundärer Alkohole oder ein Phenol) als Alkoholat in einer nukleophilen Substitution mit einem Elektrophil, meist einem Halogenalkan. Dazu wird der Alkohol mit einer Base, wie bspw. Natrium, Kalium oder deren Hydroxide und Hydride ins Alkoholat überführt. Dies kann dann das Elektrophil in einer S_N1 oder S_N2 – Reaktion angreifen. Unter Freisetzung des Natrium- oder Kaliumsalzes wird der Ether gebildet.



Strukturformel 5: Vanillin und seine funktionellen Gruppen



Reaktionsschema 6: Williamson-Ethersynthese an Vanillin.



Reaktionsschema 7: Knoevenagel-Reaktion von Benzaldehyd mit Malonsäure in der Doebner Variante in Pyridin.

3.1.3.2 Aldol-Reaktion

Bei der Aldol-Reaktion werden zwei Aldehyde oder Ketone katalytisch (basisch oder sauer) in entsprechende Aldol-Additionsprodukte überführt. Diese können dann in einem zweiten Schritt basenkatalysiert oder thermisch unter Wasserabspaltung α,β -ungesättigte Aldehyde bilden. In diesem Fall spricht man von der Aldolkondensation.

3.1.3.3 Knoevenagel-Reaktion

Die Knoevenagel-Reaktion ist ein besonderer Fall der Aldol-Reaktion. Es werden stark C,H-azide Verbindungen (wie beispielsweise Malonsäure- oder Essigsäureester) basenkatalysiert zum α,β -ungesättigten Produkt umgesetzt. Eine Variante ist die Doebner-Reaktion, bei der die freien Säuren in Pyridin mit tertiären Aminen als Katalysator eingesetzt werden. Die entstehende freie, ungesättigte Carbonsäure decarboxyliert. Bei der Reaktion von Vanillin mit Malonsäure entsteht Ferulasäure.

3.1.3.4 Tishchenko-Reaktion

Aus zwei äquivalenten Aldehyden kann mittels Tishchenko-Reaktion ohne Kondensat ein Äquivalent Ester synthetisiert werden. Tishchenko veröffentlichte 1906 erstmals, dass Aluminiumalkoxide Aldehyde katalytisch in entsprechende Ester überführen können.⁰⁴⁶

Anders als die kurz zuvor von Claisen veröffentlichte Umsetzung von Benzaldehyd mit Natriumethanolat zum Benzylbenzoat sind die von Tishchenko genannten Bedingungen aufgrund der geringeren Basizität und der höheren Lewis-Acidität auf eine größere Bandbreite von Aldehyden anwendbar. Die Reaktion wird hier katalytisch mit Hilfe von Lewis-Säuren durchgeführt. Diese können die freien Elektronenpaare des Carbonylsauerstoffs aufnehmen. Die so aktivierte Carbonylgruppe kann dann von einem zweiten Aldehyd mit der Carbonylgruppe nukleophil angegriffen werden. Durch einen Hydridshift eines weiteren Substrats wird der Ester gebildet und der Katalysator wieder frei gegeben. Eine Nebenreaktion kann die intramolekulare Umlagerung einer Alkoxygruppe am Katalysator sein. Hierbei entstehen gemischte Ester.

3.1.3.5 Perkin-Synthese

Die Perkin-Synthese ist eine der Aldol-Reaktion verwandte Umesterung. Durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit Säureanhydriden werden α,β -ungesättigte Carbonsäuren gebildet. Der einfachste Fall wäre die Synthese von Zimtsäure aus Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid. Andere aromatische Aldehyde wie beispiels-

weise Vanillin ergeben Zimtsäurederivate. Die eingesetzte Base abstrahiert zunächst ein C-H-azides Proton des Säureanhydrids. Dieses kann an dem Carbonylkohlenstoff des Aldehyds nukleophil angreifen. Durch eine wässrige Aufarbeitung bildet sich unter Abspaltung der Säure aus dem Säureanhydrid das Zimtsäurederivat.

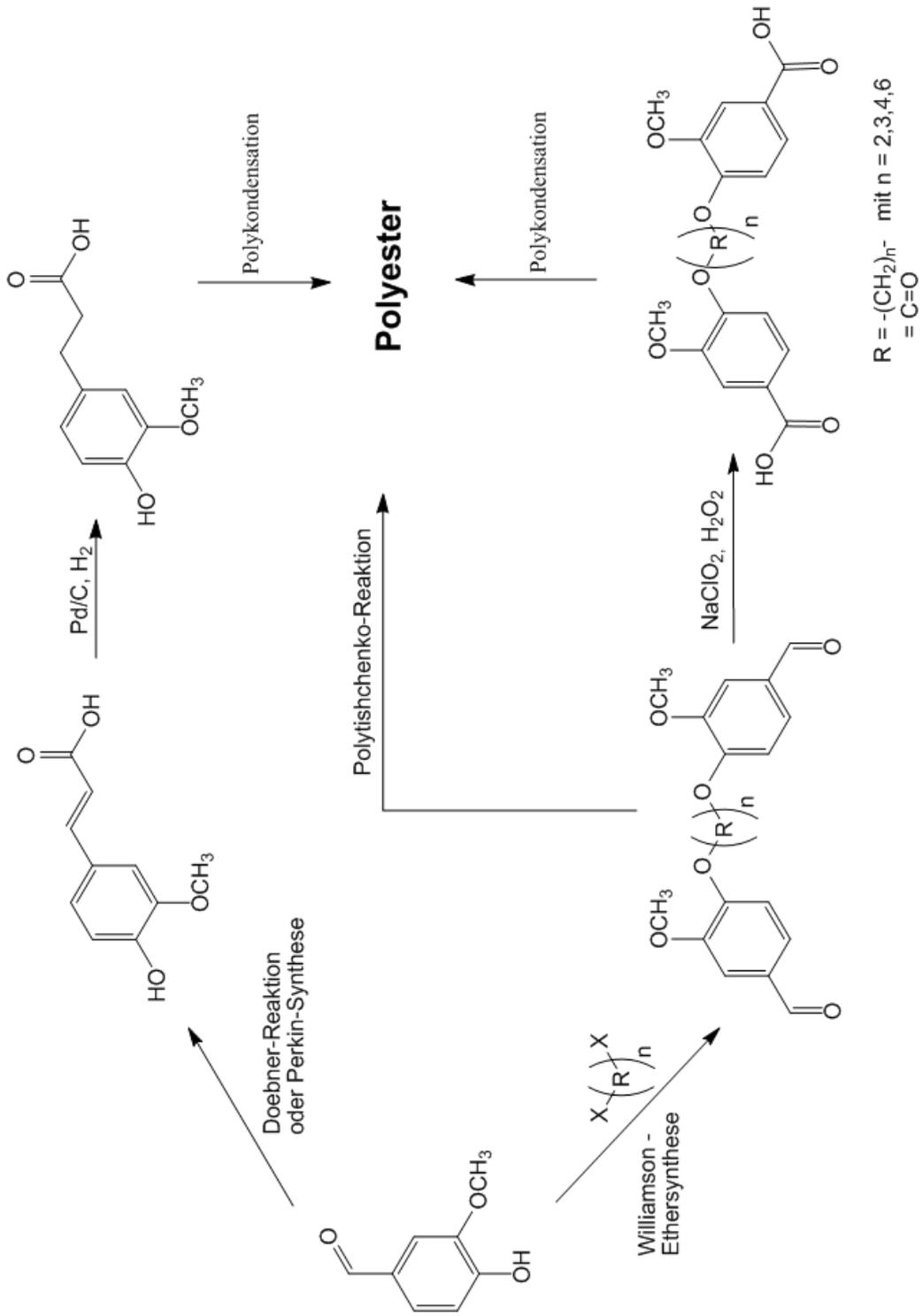
3.1.4 Syntheseplan für Monomere aus Vanillin

Für die Synthese von bifunktionalen Molekülen die zur Polykondensation geeignet sind, erscheint die Verknüpfung von Vanillin über die phenolische Gruppe besonders sinnvoll, da derartige Reaktionen sich in mehrfacher Hinsicht vorteilhaft auswirken können (siehe Reaktionsschema 8). Zum einen wird das Phenol als reaktive Funktion, die andere Reaktionen stören könnte, blockiert. Zum anderen kann über diesen Substituent Einfluss auf das aromatische System von Vanillin genommen werden, was die Reaktivität der Aldehydfunktion verändert. Insbesondere die Tishchenko-Reaktion könnte davon profitieren. M. Hill 2009 ermittelte, dass die Tishchenko-Reaktion an Vanillin aus den genannten Gründen nicht möglich ist.⁰³⁵ Die Vanillindimere könnten evtl. als Dialdehyde in Polytishchenko-Reaktionen zu Polyestern verknüpft werden. Diese Möglichkeit wird von C. Schwolow im Rahmen ihrer Dissertation näher untersucht.⁰⁴⁷

Es erscheint sinnvoll, über ein bifunktionales Molekül zwei Vanillinmoleküle zu verknüpfen. Diese Brücke kann sich neben dem aromatischen System auch auf die Materialeigenschaften eines darauf aufgebauten Polymers auswirken. Geeignete Brücken für eine Verknüpfung von Vanillin sind bspw. α,ω -Alkyldiether, Carbonat, Alkyldiisocyanat oder aliphatischen Dicarbonsäurechloride. In Hinsicht auf die Produkteigenschaften eines möglichen Polymers wird der Schwerpunkt auf die Verknüpfung von Vanillin über α,ω -Alkyldiether und Carbonat gesetzt.

Die so gebildeten Dialdehyde lassen sich durch Oxidation in entsprechende Dicarbonsäuren überführen. Diese können (z.T. als Methylsäureester) mit aliphatischen Dialkoholen in Polykondensationen, bzw. Umesterungskondensation zu Polyestern verarbeitet werden. Daher wird nach einer praktikablen Möglichkeit zur Oxidation der aromatischen Dialdehyde gesucht um die entstehenden Dicarbonsäuren anschließend in die Methylsäureester zu überführen.

Eine weitere Möglichkeit zu vanillinasierten Monomeren zu gelangen, besteht in der Überführung von Vanillin in Hydroxycarbonsäuren. Dies lässt sich auf verschiedenen



Reaktionsschema 8: Synthesepfad zur Erstellung von Polyester geeigneten Monomeren aus Vanillin.

Syntheserouten, teilweise in nur einem Reaktionsschritt bewerkstelligen. Am vielversprechendsten erscheint die Synthesen von Ferulasäure über die Knoevenagel Reaktion in der Doebner-Variante, bzw. die Perkin-Synthese. So wird Ferulasäure erhalten, eine phenolische Carbonsäure, die mit sich selbst kondensiert werden kann. Ferulasäure sollte hydriert werden, da in einer folgenden Schmelzkondensation die Doppelbindung zu Nebenreaktion führen könnte.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Dimerisierung von Vanillin über die phenolische Funktion

Vanillin wurde über verschiedene Brücken zu Dialdehyden dimerisiert. Durch eine Dimerisierung des Vanillins können mehrere Vorteile erzielt werden. Einerseits wird eine reaktive Gruppe, die bei Reaktionen des Aldehyds möglicherweise stören würde, blockiert. Andererseits kann durch die eingeführte Brücke das elektronische Verhältnis am Aromaten beeinflusst werden. Insbesondere die Tishchenko-Reaktion ist empfindlich bezüglich freier Protonen und wird beeinflusst vom elektronischen System des Aromaten.

Durch die Dimerisierung können sich auch andere Eigenschaften, wie bspw. die Löslichkeit ändern. Vanillin selbst ist gut löslich in diversen Lösungsmitteln. Die phenolische Gruppe ermöglicht es Vanillin als Salz auch in Basen zu lösen. Nach einer Dimerisierung nimmt die Löslichkeit oft ab. Das erschwert Reinigungsprozesse und Isolation der Dimere. Weitere Reaktionen, in denen das Dimer modifiziert werden soll, finden oft in Lösung statt und können so erschwert werden. Auch Schmelzpunkte, die thermische Stabilität und das Sublimationsverhalten werden durch die Art der Brücke beeinflusst. Durch geschickte Wahl der verbrückenden Gruppe können die Eigenschaften der Monomere gesteuert werden und für die jeweilige Anwendung zugeschnitten werden.

Es gelang Vanillin über verschiedene Brücken zu dimerisieren. So konnte Vanillin erfolgreich über eine Carbonatgruppe dimerisiert werden. Ebenso wurde Vanillin mittels Hexamethylendiisocyanat und diversen aliphatischen Dibromalkane verbrückt. Geeignete Synthesevorschriften wurden erarbeitet und optimiert. Die Ergebnisse der Synthesen und Resultate finden sich in den folgenden Abschnitten.

3.2.2 Entwicklung einer Eintopfsynthese für Divanillincarboxonat

Es wurde eine Synthese für das Divanillincarboxonat (Di-(4-formyl-2-methoxyphenyl)-carboxonat) **3** erarbeitet und optimiert. Der Synthesepfad für **3** und entsprechende Derivate ist in dem Reaktionsschema 9 dargestellt, ebenso wie eine mögliche Verwendung als Monomer in Polykondensationen.

Für Polyreaktionen muss **3** mit einem hohen Reinheitsgrad einfach und quantitativ zugänglich gemacht werden. Im Idealfall entstehen keine Nebenprodukte oder Intermediate, die eine anschließende Polyreaktion stören könnten. Dazu gehören insbesondere monofunktionale Verbindungen, die das maximal erreichbare Molekulargewicht reduzieren.

Zunächst wurde ein geeigneter Ansatz für die Darstellung gesucht. Möglich wäre die Umesterung von Dimethylcarboxonat mit Vanillin. Dimethylcarboxonat reagiert jedoch träger als bspw. Phosgen und erfordert höhere Reaktionstemperaturen. Die Reaktion ist thermodynamisch limitiert, auch die Entfernung frei werdenden Methanols aus dem Reaktionsgemisch lässt die Reaktion nicht vollständig ablaufen. Das entstehende Gemisch aus einfach und zweifach umgeesterten Dimethylcarboxonat müsste sorgfältig getrennt werden.^{048, 049}

Alternativ könnte Vanillin katalytisch mit Kohlenstoffdioxid in das Carboxonat überführt werden. Dazu gibt es ältere Literatur^{047, 048} und auch neuere Forschungsergebnisse.^{048, 050} In diesen wird ein Phenol oder Phenolat in Tetrachlorkohlenstoff und Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre in Gegenwart von Lewis-Säuren, häufig Zinksalzen umgesetzt. Die Ausbeuten liegen laut Literatur und in Abhängigkeit des Phenols und der Reaktionsbedingungen im Bereich von 5-50%. Derartige Versuche konnten jedoch nicht reproduziert werden. Dies kann z.T. auf die elektronischen Verhältnisse im Vanillin zurückgeführt werden. Vor allem sind die Katalysatorsysteme für diese Reaktion ausbaufähig. Die Durchführung in einer reinen Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre, bzw. unter Druck könnte sich ebenfalls positiv auswirken.

Besonders aussichtsreich schien es, Vanillin mit Phosgen zu verestern. Mit Salzsäure als Spaltprodukt lässt sich das Gleichgewicht der Reaktion besser zugunsten des Produktes verschieben. In der Literatur sind Reaktionen beschrieben, in denen über entsprechende Arylchloroformate als Zwischenprodukte die Carboxonate synthetisiert wurden. Die Chloroformate werden mit bis zu 80% Ausbeute durch Reaktion der Alkohole mit Phosgen hergestellt, isoliert und gereinigt.^{051, 052} Die Ausbeuten für Phenole sind geringer, da diese reaktionsträger sind. In einem zweiten Syntheseschritt können diese in das Carboxonat überführt werden. Für Vanillin wird in der Literatur eine Ausbeute von 85% angegeben, sodass über beide Schritte Ausbeuten von ca. 68% zu erwarten wären.

Aus Sicherheitsgründen wurde statt Phosgen Triphosgen eingesetzt, ein kristalliner Ersatzstoff, der durch Zusatz von nukleophilen Substanzen wie Pyridin, Triethylamin oder Natronlauge aktiviert werden kann. Dabei wird ein Mol des Triphosgens in drei Mol Phosgen gespalten.⁰⁵³

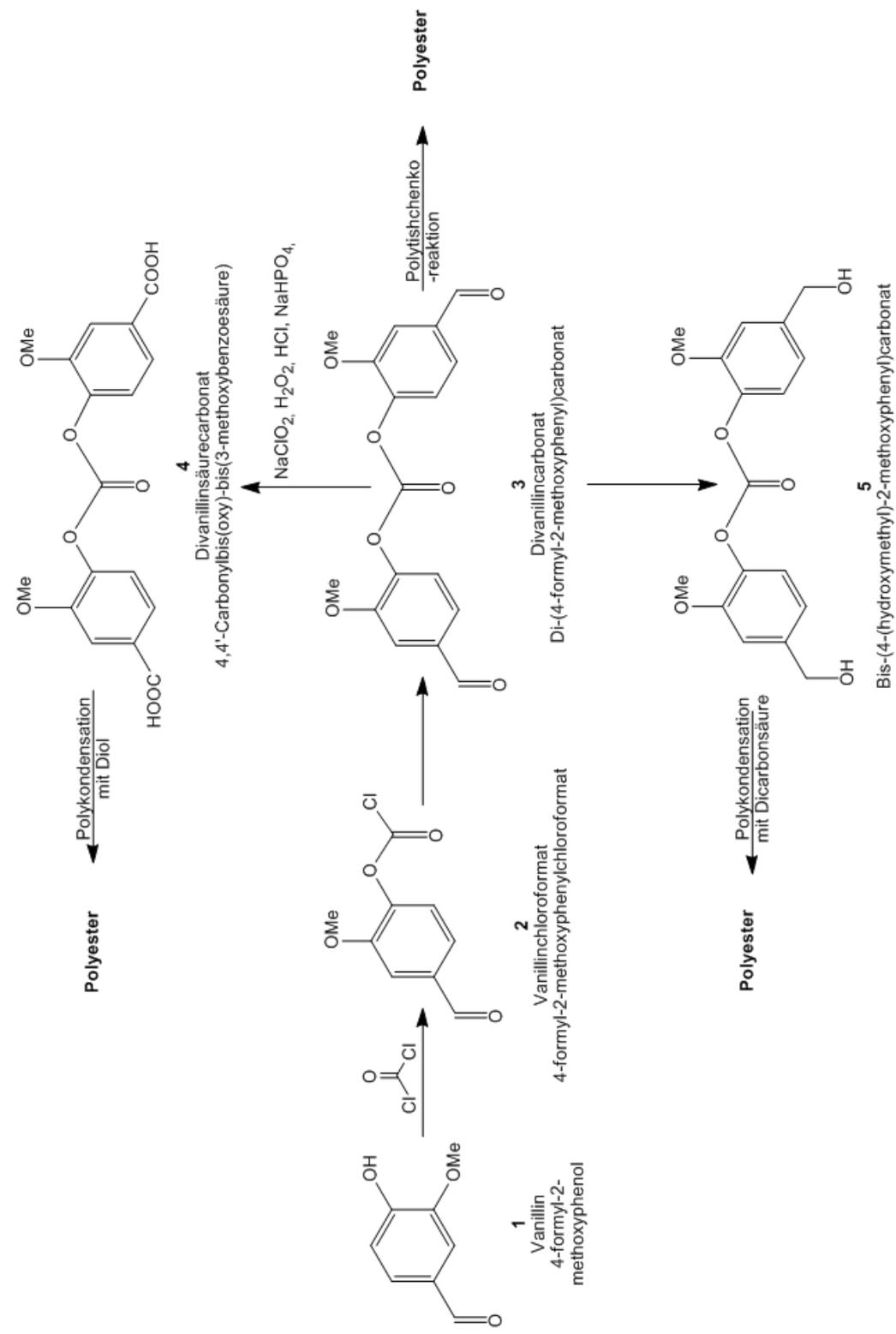
Zunächst wurde nach Literaturangaben^{052, 053, 042} Vanillinchloroformat **2** synthetisiert. Dabei ist das stöchiometrische Verhältnis von Vanillin **1** und Triphosgen von entscheidender Bedeutung.

Die Reaktionen wurden in einem zweiphasigen System durchgeführt. Triphosgen wurde in Dichlormethan gelöst, **1** in frisch angesetzter Natronlauge. Die Natronlauge diente einerseits als Aktivator für das Triphosgen, das erst im Basischen zersetzt wird und andererseits als Säurefänger für die entstehende Salzsäure.

Phenole sind im Vergleich zu aliphatischen Alkoholen reaktionsträger und reagieren unterhalb von 75 °C nicht mit Phosgen ohne einen Säurebinder. Daher wurde die Natronlauge im Überschuss eingesetzt.⁰⁵¹ Trotz exakter Stöchiometrie wurden Produktgemische aus **2** und **3** erhalten. Die chromatographische Trennung der beiden Moleküle erwies sich als aufwendig und ist zudem wenig sinnvoll, da **2** im nächsten Schritt zu **3** umgesetzt werden sollte.

Daher wurde eine Eintopfsynthese entwickelt, um von **1** direkt zu **3** zu gelangen. Das stöchiometrische Verhältnis von Triphosgen zu **1** wurde auf eins zu sechs verändert. Trotz einer Verlängerung der Reaktionszeit betrug die Ausbeute nur 40%. Als Ursache für die geringe Ausbeute wurden zwei Faktoren ermittelt. Zum einen hydrolysiert das intermediär entstehende **2** in der Natronlauge langsam zu **1** und Kohlenstoffdioxid.⁰⁵¹ So wurde nach langen Reaktionszeiten wieder vermehrt **1** dünnschichtchromatographisch nachgewiesen. Zum anderen wurde beobachtet, dass bei der Aktivierung des Triphosgens ein Teil reagierte und ausgaste. Darüber hinaus verblieb ein Teil des Produktes in der wässrigen Phase und konnte durch Extraktion nicht isoliert werden.

Als geeignete Alternative zur Aktivierung des Triphosgens und dem Binden der Salzsäure zeigte sich Pyridin. Generell bildet Phosgen mit tertiären Aminen sehr reaktive Komplexsalze.⁰⁵¹ Mit Pyridin bildet Phosgen ein Doppelsalz, das im Reaktionsgemisch fixiert ist und deshalb nicht ausgast. In folgenden Reaktionen wurde das Triphosgen in absol. Toluol als inertem Lösungsmittel gelöst und anschließend durch langsames Zutropfen eines großen Überschusses von Pyridin als gelbes Doppelsalz ausgefällt. Zu diesem wurde das in Tetrahydrofuran gelöste Vanillin getropft. Auf diese Weise wurde **3** in Ausbeuten von bis zu 85% synthetisiert.



Reaktionsschema 9: Syntheschema für Carbonatverknüpfte Vanillinderivate. Diese sollen in Polyestersynthesen eingesetzt werden können.

3.2.3 Optimierung geeigneter Synthesen für α,ω -Divanillinalkylether

Neben der Dimerisierung über die Carbonatbrücke wurde Vanillin erfolgreich und in hohen Ausbeuten auch über Etherbindungen verknüpft. Dazu eignete sich die literaturbekannte Williamson-Ethersynthese. Im Rahmen früherer Studien zur Eignung von Vanillin als Monomer von Louis H. Bock wurden derartige Synthesen bereits durchgeführt und veröffentlicht.^{041, 042, 054} Die ersten Synthesen wurden in Anlehnung dieser Veröffentlichungen durchgeführt.

Dazu wurde Vanillin in verdünnter Natronlauge gelöst und mit 1,2-Dibromethan versetzt. Mehrtägiges Refluxieren sollte zu Ausbeuten von etwa 80% führen. Diese Ergebnisse konnten nicht reproduziert werden. Sofern ein Umsatz stattfand, lag dieser unter 30% und es wurden stets Produktgemische aus einfach und zweifach veretherter 1,2-Dibromethan erhalten, was auf das Verharzen des Phenols in Gegenwart der Natronlauge zurückgeführt wurde. Häufig verfärbten sich die Reaktionsgemische und es bildeten sich schwerlösliche Niederschläge. Die Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels wie Ethanol oder Tetrahydrofuran brachte mit maximal 30% Ausbeute nur wenig Verbesserung.^{055, 056} Es wurde nach Reaktionsbedingungen gesucht, die Vanillin nicht verharzen lassen und insgesamt bessere Ausbeuten erzielen. Um das Verharzen zu Verhindern, wurde statt der starken Base Natriumhydroxid das mildere Kaliumcarbonat eingesetzt und hohe Ausbeuten erzielt. Alternative Basen wie Natriumhydrid ergaben ebenfalls hohe Ausbeuten.

Im Weiteren lag der Schwerpunkt auf der Ermittlung eines geeigneten Lösungsmittels für die Reaktion von **1** und 1,2-Dibromethan. Prinzipiell ist Dimethylformamid ein geeignetes Lösungsmittel für diese Reaktion. Vanillin kann durch Kaliumcarbonat aktiviert werden und in der Hitze bei Zugabe des 1,2-Dibromethans zum gewünschten 1,2-Divanillinethylether reagieren.⁵⁷⁻⁶⁰ Durch die Zersetzung des 1,2-Dibromethans bei anhaltender thermischer Belastung ergaben die Synthesen keine befriedigenden Ausbeuten. Die Durchführung wurde dahingehend verändert, dass 1,2-Dibromethan portionsweise zum Reaktionsgemisch dosiert wurde, um zu gewährleisten, dass genügend 1,2-Dibromethan vorhanden ist. Die Ausbeuten konnten so auf bis zu 84% gesteigert werden.

Da DMF kostenintensiv und wegen seines hohen Siedepunktes von 153 °C und seiner hohen Polarität nach Ende der Reaktion nur schlecht zu entfernen ist, wurden alternative Lösungsmittel untersucht. Obwohl in der Literatur Ausbeuten von bis zu 85% für die Reaktion in Aceton mit Kaliumcarbonat angegeben wurden, konnte diese Reaktion mit **1** nicht durchgeführt werden.^{061, 062} Verschiedene Varianten dieser Synthese ergaben keinen Umsatz, was auf den mit 56 °C niedrigen Siedepunkt von Aceton

Tabelle 4: Ausbeuten bei der Reaktion von Vanillin und 1,4-Dibrombutan in Lösungsmitteln.

	Aceton	DCM	EE	ACN	DMF
Siedepunkt [°C]	56	39,7	77	82	153
Polarität E_T^N	0,355	0,309	0,228	0,386	0,46
Ausbeute [%]	0	0	0	98	88

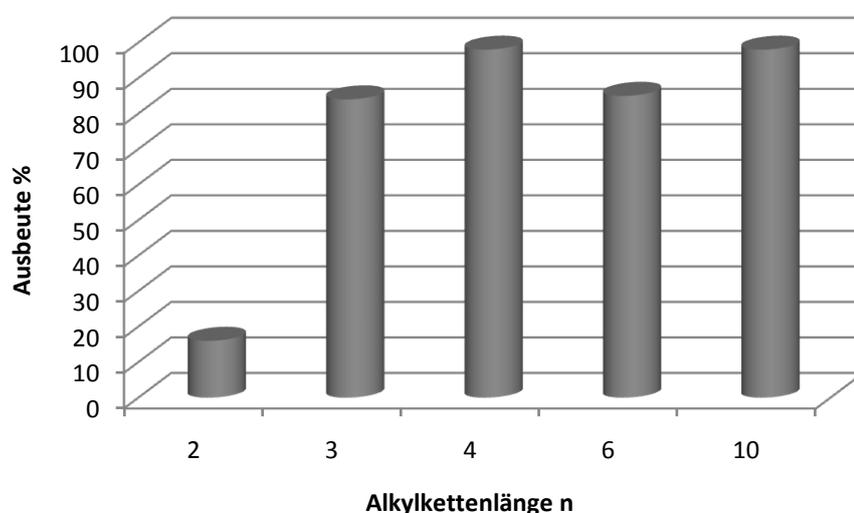


Diagramm 2: Darstellung der Ausbeuten in Abhängigkeit der Kettenlänge des eingesetzten α,ω -Dibromalkans. Die Reaktionen wurden in Acetonitril bei 80 °C mit K_2CO_3 durchgeführt.

und der damit niedrigen Reaktionstemperatur zurückgeführt wurde. Weitere Reaktionen in Lösungsmitteln verschiedenster Siedepunkte wie Dichlormethan, Ethylacetat und Acetonitril wurden durchgeführt. Mit Ausbeuten von 98% wurde Acetonitril als ideales Lösungsmittel ermittelt. Trotz der nahezu identischen Siedepunkte von Acetonitril und Ethylacetat gab es signifikante Unterschiede in der Ausbeute. Dies bedeutet, dass neben der Reaktionstemperatur als weiterer Faktor, die Polarität des Lösungsmittels, eine wesentliche Rolle spielt. Ähnlich wie DMF ist auch ACN sehr polar, eine vergleichende Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 4 zu finden.⁰⁶³ Kaliumcarbonat wurde im Überschuss eingesetzt.

In Anlehnung an Bock wurde die Reaktion nochmals in Wasser mit Ethanol durchgeführt. Dabei wurde statt Natriumhydroxyd als Base Kaliumcarbonat und statt des 1,2-Dibromethans das geeignetere 1,4-Dibrombutan eingesetzt. Die Ergebnisse kommen mit Ausbeuten von 60% nicht an die in Acetonitril durchgeführten Synthesen heran.

Dennoch ist dies eine interessante Variante im Rahmen einer „grünen“ Syntheseroute für die vanillinbasierten Monomere.

Nach der Ermittlung eines geeigneten Lösungsmittels, wurde der Einfluss der Kettenlängen der α,ω -Dibromalkane untersucht (Diagramm 2). Es wurden 1,2-Dibromethan, 1,3-Dibrompropan, 1,4-Dibrombutan und 1,6-Dibromhexan eingesetzt. Die Reaktion kann mit allen Dibromalkanen durchgeführt werden, besonders günstig verlief die Reaktion mit > 3 C-Atomen. Schwankungen von ca. 10% bei den Ausbeuten wurden auf die Reinheit der eingesetzten α,ω -Dibromalkane zurückgeführt. Diese wurden vor der Synthese nicht weiter gereinigt und wie vom Hersteller geliefert eingesetzt. Der Syntheserfolg war nahezu unabhängig von der Kettenlänge. Eine Ausnahme bildet das 1,2-Dibromethan, mit diesem Edukt wurden geringere Ausbeuten erhalten. Ursache hierfür könnte bei der zweiten Veretherungs-Reaktion eine sterische Behinderung durch die aromatische Gruppe in unmittelbarer Nachbarschaft sein. Zudem kann als Nebenreaktion Dehydrobromierung auftreten. Die Kettenlänge selbst beeinflusste die Löslichkeit der resultierenden Produkte. Die Kristallisationsenergie der verknüpften Vanillinderivate nimmt vermutlich mit der Kettenlänge ab, was zu einer Verminderung der Löslichkeit führt. Das wirkte sich vor allem nachteilig auf folgende Reaktionen, wie bspw. die Oxidation aus, da diese in sehr polaren Lösungsmitteln durchgeführt wurde. Eine Verbesserung in Bezug auf die Löslichkeit kann durch die Einführung einer weiteren Ethergruppe innerhalb der verbrückenden Alkylkette erzielt werden. Wird Vanillin über eine Diethylenglycolbrücke dimerisiert, lässt sich das Molekül deutlich besser in diversen Lösungsmitteln lösen.

3.2.4 Verknüpfung von Vanillin über Hexamethyldiisocyanat

Vanillin konnte in hohen Ausbeuten von 95% mit Hexamethyldiisocyanat in der Schmelze umgesetzt werden.¹²² Die Reaktion wurde auch in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Hier wurden jedoch nur Ausbeuten von 60% erhalten, Vanillin wurde nicht vollständig umgesetzt. Ursache hierfür war vermutlich Restwasser im Lösungsmittel, da Hexamethyldiisocyanat Hydrolyse-empfindlich ist. Das Produkt ist ein kompakter weißer Feststoff, der sich nur schwer lösen und aufarbeiten ließ. Dies verhindert Folgereaktionen. Es wäre jedoch möglich bei kurzkettigen vanillinbasierte Polymeren, ähnlich wie bei Polyurethanen, Diisocyanate als Kettenverlängerer oder vernetzer zu nutzen.

3.2.5 Reaktionen am Aldehyd

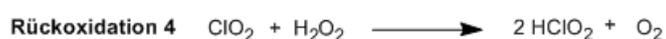
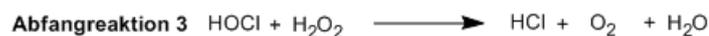
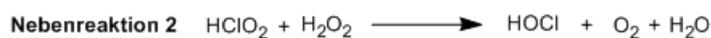
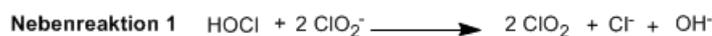
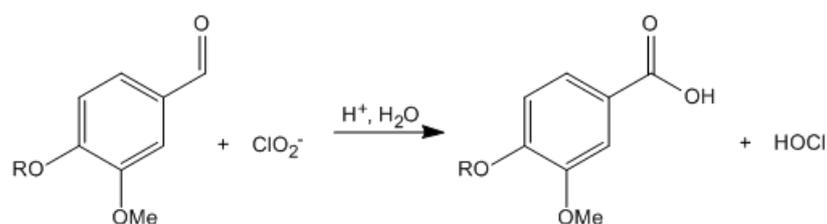
3.2.5.1 *Oxidation der verbrückten Vanillin-Dimere*

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die vanillinbasierten Monomere in klassischen A_2B_2 -Polykondensationen, bzw. Umesterungspolykondensationen, eingesetzt. Dazu wurde eine Oxidation der Vanillinderivate an den Aldehydfunktionen durchgeführt. Die Reduktion der Aldehydfunktion des Vanillins zum Alkohol ist ebenfalls durchführbar, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter vertieft.

Die Oxidation der Vanillinderivate wurde erfolgreich mit Natriumchlorit im sauren Milieu durchgeführt. Die literaturbekannte Synthese von Dalcanale⁰⁶⁴ ermöglicht sehr milde Oxidationen, bei denen das in der Reaktion entstehende Hypochlorit mit konzentriertem Wasserstoffperoxid (35%) abgefangen wird. Das Redoxpaar Hypochlorit/Chlorid ist deutlich stärker oxidierend als das Redoxpaar Chlorit/Hypochlorit und könnte zu Nebenreaktionen führen. Außerdem oxidiert das Hypochlorit Chlorit zu dem flüchtigen Chlordioxid. Chlorit müsste im Überschuss eingesetzt werden, wie in Reaktionsschema 10 dargestellt. Unter sauren Bedingungen jedoch wird Chlordioxid zur hyperchlorigen Säure oxidiert und die Oxidation der Aldehyde läuft bevorzugt ab. Es wird entsprechend bei einem pH-Wert von etwa 4,3 gearbeitet. Für besonders empfindliche Aldehyde wird ein pH-Wert von 2 mit einem Überschuss an Wasserstoffperoxid empfohlen. Wie sich zeigte, wurden die verwendeten Vanillindimere generell erst ab einem pH-Wert von 2 und 7 Äquivalenten Wasserstoffperoxid oxidiert. Dabei wurden Ausbeuten von 83% erreicht.

Problematisch blieb die Löslichkeit der oxidierten Vanillindimere. Ein Teil der Vanillinderivate, insbesondere die über längere Alkylether verknüpften, fielen bereits während der Synthese als monooxidiertes Intermediat aus. Es musste mehr als 100 mL Acetonitril pro Gramm (und größere Mengen an Wasser) verwendet werden. Es erwies sich als schwierig große Mengen, wie sie für Monomersynthesen benötigt werden, zu erhalten. Für entsprechende Polykondensationen könnte Vanillin zunächst zur Vanillinsäure oxidiert und erst im Anschluss dimerisiert werden.

Prinzipiell ist auch der direkte Einsatz von Vanillinsäure nicht abwegig, da in Abhängigkeit der Aufarbeitung der ligninhaltigen Pulpen auch Vanillinsäure isoliert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch Vanillin selbst und nicht Vanillinsäure verwendet, da die dimerisierten Aldehyde ebenfalls in Polyesterreaktionen eingesetzt werden könnten. Weiterführende Arbeiten untersuchen die Möglichkeit über die phenolische Gruppe dimerisiertes Vanillin in Polytishchenko-Reaktionen zu Polymeren umzusetzen.^{035, 047}



Reaktionsschema 10: Oxidation von Vanillinderivaten mit Natriumchlorit und Wasserstoffperoxid nach Dalcanale.

3.2.5.2 Reaktion der Aldehydfunktion mit Ketonen und Aldehyden

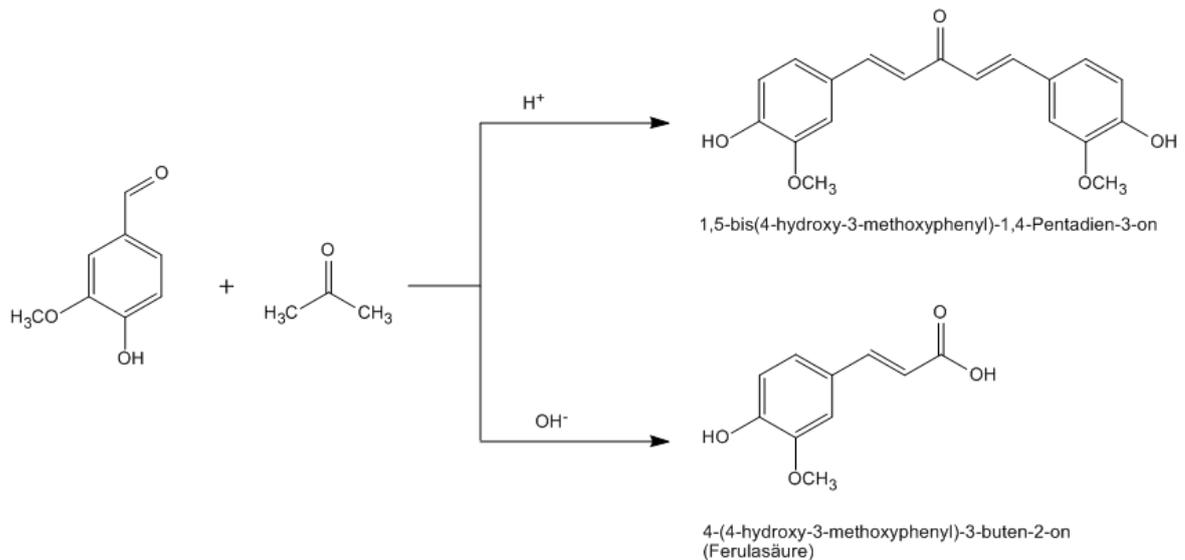
Zu Polykondensation befähigte Moleküle aus Vanillin erhält man ebenfalls durch andere Reaktionen der Aldehydfunktion. Diese kann bspw. mit anderen Ketonen oder Aldehyden umgesetzt werden. Dabei werden Monocarbonyl-Analoga des Curcumins als aromatische Biphenole oder Ferulasäurederivate, die als Hydroxycarbonsäuren zur Polykondensation geeignet sind, erhalten. Wird Vanillin mit Aceton umgesetzt, entsteht in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen 1,5-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,4-Pentadien-3-on oder 4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-buten-2-on. Erstere Verbindung wird im stark sauren Milieu durch Claisen-Kondensation von Vanillin mit Aceton erhalten. Dies symmetrische Biphenol ähnelt dem Monocarbonyl-Analogon des Curcumins.⁰⁶⁵ Verwendung von Ultraschall kann laut Literatur die Reaktionszeiten drastisch reduzieren.⁰⁶⁶ Biphenole könnten in entsprechenden Reaktionen zu Polyestern, bzw. zu Polycarbonaten umgesetzt werden. Für Schmelzkondensationen, die bei hohen Temperaturen stattfinden, sollten diese Monomere an den Doppelbindungen hydriert werden, da es zu Nebenreaktionen kommen könnte. Die Verknüpfung der ungesättigten Monomere bei niedrigeren Kondensationstemperaturen, bspw. in Grenzflächenkondensationen, unter Erhalt der Doppelbindungen, könnte zu Polymeren mit interessanten Eigenschaften führen. Solche Polymere hätten ein konjugiertes π -Elektronensystem. Sie wären isotrop leitend, was für Anwendungen in der Elektronik nützlich sein könnte. Auch als Geruchs- oder UV-Barriere in Verpackungen könnten diese Polymere von Interesse sein. Neben der Nutzung als Werkstoff, machen physiologische Aktivitäten solche Polymere für kosmetische und medizinische Anwendungen interessant. Die als Monomer eingesetzten Monocarbonyl-

Curcumin-Analoga werden bereits für verschiedene medizinische Anwendungen getestet. Sie sollen entzündungshemmend sein, Angiogenese bewirken, antimetastatisch wirken, und als Antioxidans vor Krebs schützen.⁰⁶⁷ Polymere aus Curcumin, bzw. Curcuminderivate werden bereits erfolgreich als Krebsmittel und Trägermaterial für Medikamente getestet.⁰⁶⁸ Es gibt Patente, in denen Vanillinderivate in Polymeren für Selbstbräuner eingesetzt werden.⁰⁶⁹

Die zweite Verbindung, Ferulasäure, wurde bei der basischen Aldolkondensation von **1** mit Aceton in Natronlauge mit Ethanol oder einem Überschuss an Aceton erhalten. Diese Reaktion konnte mit Rohausbeuten von 93% durchgeführt werden. Problematisch war die Reinigung des Rohprodukts. Nach Umkristallisation in *iso*-Propanol wurden nur 63% **10** isoliert, andere Lösungsmittel (wie MeOH, EtOH, Petrolether) zur Umkristallisation brachten keine Verbesserung. In einem zweiten Schritt konnte mit mäßigen Ausbeuten über die Haloformreaktion (Einhorn-Reaktion) **10** erhalten werden. Alternative Syntheserouten für **10** waren die einstufige Knoevenagel-Reaktion in der Doebner-Variante von **1** mit Malonsäure oder die Perkin-Synthese von **1** mit Essigsäureanhydrid. In beiden Reaktionen wäre **10** direkt zugänglich.

10 ist theoretisch über die Perkin-Synthese von **1** mit Essigsäureanhydrid zugänglich. In Gegenwart von Kaliumcarbonat mit PEG 400 als Phasentransferkatalysators sollen Ausbeuten von 81% möglich sein.⁰⁷⁰ Entsprechende Versuche führten zu acetyliertem Vanillin, die Reaktion am Aldehyd fand nicht statt. Auch der Einsatz von Kaliumacetat als Katalysator brachte keinen Erfolg.⁰⁷¹ Mit Pyridin als alternativer Base konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Wieder wurde acetyliertes Vanillin isoliert mit einem minimalen Anteil an acetylierter Ferulasäure.⁰⁷²

Daher wurde versucht, Ferulasäure über die Knoevenagel-Reaktion zu erhalten. Diese ist in der Schmelze ohne Lösungsmittelzusatz mit Piperidin als Katalysator durchführbar. Aufgrund der Ausbeuten unter 40% bei dieser Vorgehensweise wurde die Reaktion auch in Pyridin als Lösungsmittel mit Piperidin als Katalysator durchgeführt. Die Ausbeuten waren nun mit 50-65% höher. Reinigung und Waschen der produkthaltigen Lösungen führten zu Verlusten, da **10** in vielen Lösungsmitteln anteilig löslich ist. Zusätzlich störten Nebenreaktionen, bei denen **1** verharzt und ein intensiv riechendes, braunes und unlösliches Produkt bildeten. Diese lassen sich jedoch relativ einfach durch Filtration trennen, sodass im Folgenden die Knoevenagel-Reaktion zur Darstellung von **10** verwendet wurde. **10** lässt sich auf diesem Weg einfach und sauber herstellen, da *trans*-Ferulasäure sauber aus der Kristallisationslösung ausfällt.



Reaktionsschema 11: Reaktion von Vanillin mit Aceton im Sauren oder Basischen Milieu.

3.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt der Arbeit konnte gezeigt werden, dass Vanillin als Basis für die Herstellung potentieller Monomere geeignet ist. Die Dimerisierung von Vanillin über die phenolische Gruppe führt zu verschiedenen Dialdehyden. Durch Oxidation zu Dicarbonsäuren, bzw. Dicarbonsäuremethylestern können mit Dialkoholen in Polykondensationen PET, bzw. PBT analoge Polyester erhalten werden. Variationen der Aldolkondensation führen mit anderen Aldehyden, bzw. Ketonen zu Hydroxycarbonsäuren, die mit sich selbst verestert werden können oder entsprechenden Biphenolen, die ebenfalls für Polyreaktionen geeignet wären.

Für die Dimerisierung von Vanillin wurde zunächst erfolgreich eine Eintopfsynthese für Divanillincarboxylat entwickelt. Diese Synthese ist primär für den Einsatz im Labor geeignet und lässt sich ohne weiteres in 50 g Ansätzen durchführen. Anders als in der Literatur beschrieben, kann in einer einstufigen Reaktion direkt aus Vanillin das carboxylatverknüpfte Vanillindimer in guten Ausbeuten von 85% und mehr erreicht werden. Das Produkt wird sehr sauber erhalten und eignet sich prinzipiell als Monomer in Polymersynthesen. Diese Synthese wäre auch für einen industriellen Maßstab geeignet, denn es ist möglich das zur Fixierung eingesetzte Pyridin zurück zu gewinnen. Dort könnte aus ökonomischen Gründen direkt Phosgen eingesetzt werden.

Die Verknüpfung von Vanillin mit Diisocyanaten über die phenolische Gruppe gelingt sowohl in Lösung, als auch in der Schmelze. Die entstehenden Produkte sind jedoch äußerst schwer löslich und können deshalb als Monomer in Lösung nur begrenzt eingesetzt werden. Sinnvoller scheint es im Sinne der Polyurethansynthesen oligomere vanillinbasierte Kondensate mit Diisocyanaten zu verknüpfen.

Eintropfsynthese für Divanillincarboxat

Die Synthese wird unter Schlenk-Bedingungen in einem 2 L-Dreihalskolben durchgeführt. Während der Reaktion entstehende Gase werden über zwei Gaswaschflaschen mit verdünnter Natronlauge geleitet, um evtl. entstehendes Phosgen oder Salzsäure zu neutralisieren. Für die Synthese wird 1 Äquivalent Triphosgen in dem 2 L-Dreihalskolben in absolutiertem Toluol (1 g/15 mL) gelöst. Der Reaktor wird in einem Eisbad gekühlt. Anschließend werden mittels Tropftrichter 12 Äquivalente absolutiertes Pyridin gelöst in Toluol (1 mL/5,5 mL) langsam in die gekühlte und kräftig gerührte Triphosgenlösung getropft. Dabei bildet sich sofort ein hellgelbes Salz, welches ausfällt. Nach Ende der Zugabe wird über einen weiteren Tropftrichter eine Lösung aus 6 Äquivalenten Vanillin gelöst in Tetrahydrofuran (1 g/5 mL) langsam mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 Tropfen pro Sekunde zugetropft. Nach Ende der Zugabe kann das Eisbad entfernt werden und es wird weitere 12 Stunden gerührt. Das Ende der Reaktion zeigt sich durch eine Entfärbung des Reaktionsgemisches und kann dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden (R_f -Wert in Methanol/Dichlormethan 1/99 ist 0,73). Das Lösungsmittel wird im Vakuum unter leichtem Erwärmen auf etwa 40 °C entfernt und der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist, anschließend eingeeengt und der Rückstand aus iso-Propanol umkristallisiert. Das Produkt kann in Ausbeuten von ca. 85% erhalten werden.

Weiterhin wurde eine Synthesevorschrift optimiert, die es erlaubt α,ω -Divanillinalkylether in hohen Ausbeuten und Reinheit zu synthetisieren. Dabei wird das kostengünstige, polare Lösungsmittel Acetonitril verwendet. Aus diesem fällt das Produkt teilweise während der Reaktion sauber aus und kann von Bromalkylresten durch einfache Umkristallisation gereinigt werden. Die Synthese der Alkylether gelingt mit Kettenlängen über 3 C-Atomen nahezu quantitativ. Daher, und aus ökonomischen Aspekten, ist es sinnvoll für potentielle Monomere das 1,4-Dibrombutan und das 1,6-Dibromhexan einzusetzen, wenn die Materialeigenschaften der daraus resultierenden Polymere dem nicht widersprechen. Generell ist diese Synthese auch im

wässrigen Medium möglich, was unter ökologischen Gesichtspunkten interessant ist. Es gelang mit Kaliumcarbonat als Base Ausbeuten von ca. 60 % zu erzielen und den Anteil an verharztem Vanillin zu minimieren.

Derartige Monomere können als Dialdehyde in Polytishchenko-Reaktionen zu Polymeren verknüpfen werden.⁰⁴⁷

Für den Einsatz in Polykondensationen wurden die verbrückten Dialdehyde quantitativ oxidiert. Durch längere Alkylketten auftretende Probleme bei der Löslichkeit können durch die Verwendung großer Mengen Lösungsmittel kontrolliert werden. Industriell wäre ein kontinuierliches Verfahren, bei dem das Produkt entfernt werden würde sinnvoll. Ethergruppen innerhalb der Alkylkette können die Löslichkeit solcher Moleküle erhöhen.

Die Synthese von Ferulasäure mittels Knoevenagel-Reaktion ist in der Doebner Variante aus Vanillin gut möglich. Die Produkte wurden in akzeptablen Ausbeuten erhalten. Der einfache synthetische Aufwand überwiegt hier den Verlust durch Harzbildung und Reinigung.

Allgemeine Synthesevorschrift für α,ω -Divanillinalkylethern

Ein Äquivalent Vanillin wird in Acetonitril (1 g/30 mL) gelöst. In die Lösung wird 1,1-2 Äquivalent Kaliumcarbonat portionsweise unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Refluxieren erhitzt. Dabei verfärbt sich die weiße Suspension hellgelb. Ist die Reaktionstemperatur erreicht werden 0,5 Äquivalente eines α,ω -Dibromalkans zu der Lösung gegeben. Je nach Ansatzgröße dauert die Reaktion 2-20 Stunden. Dabei entfärbt sich das Reaktionsgemisch und es bildet sich ein feinflockiger Niederschlag. Das Ende der Reaktion kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Zur Aufarbeitung wird überschüssiges Kaliumcarbonat mit 1 M Salzsäure neutralisiert und das restliche Produkt durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser kann der erhaltene Feststoff zur Reinigung in *n*-Hexan umkristallisiert werden. Die Ausbeuten liegen je nach eingesetztem α,ω -Dibromalkan zwischen 80 und 98%, ausgenommen das 1,2-Dibromethan.

4 Polyester auf Basis nachwachsender Rohstoffe

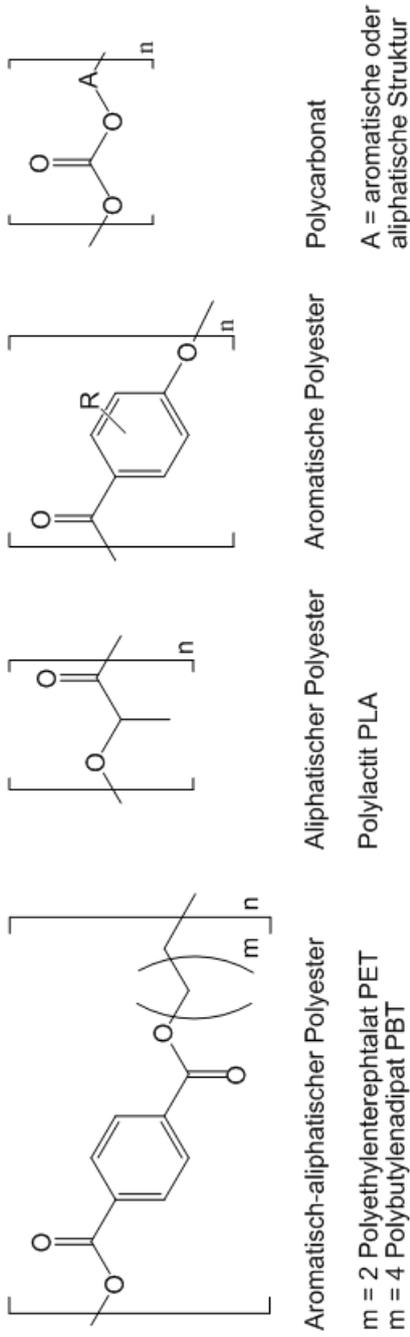
4.1 Grundlagen zu Polyesterwerkstoffen

4.1.1 Historische und wirtschaftliche Bedeutung von Polyestern

Die Verwendung synthetischer Polymere ist heute unverzichtbar. Mitte des 19. Jh. begann die Herstellung solcher Materialien (Vulkanfiber, Celluloid) durch die chemische Behandlung natürlicher Polymere. Anfang des 20. Jh. wurden erste künstliche Polymere aus kleinen Bausteinen, den Monomeren, aufgebaut. So entstand 1907 aus Phenol-Formaldehyd Kondensaten Bakelite, ein paar Jahre später die ersten Polyacryl- und Vinylverbindungen.^{073, 074} Mit Beginn der 1920er Jahre wurden erstmals aliphatische Polyester erforscht, die als Imprägniermittel eingesetzt wurden. In den 1950er Jahren wurden industriell Polyesterfasern aus Polyethylterephthalat (PET) hergestellt, zeitgleich kamen aromatische Polycarbonate auf den Markt.⁰⁷⁵ Heute werden weltweit etwa 260 Mt/a Kunststoff produziert. Allein in Europa lag die Nachfrage an Kunststoff 2009 bei etwa 45 Mt (siehe Abbildung 2). Mit einem Anteil von 8% ist PET heute der bedeutendste Polyester.⁰⁷⁴

Strukturell lassen sich Polyester in verschiedene Gruppen einteilen: In aliphatische, aliphatisch-aromatische und aromatische Polyester. Dazu kommen noch die Polycarbonate, die als Ester der Kohlensäure ebenfalls zu den Polyestern gezählt werden können. Die in Strukturformel 6 dargestellten Polyestertypen unterscheiden sich aufgrund ihrer Struktur in ihren Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten.

Aliphatische Polyester wie Polyalkyladipate oder Poly- ϵ -caprolacton sind langkettige und flexible Polymere. Sie werden als nichtflüchtige Weichmacher in PVC, Schmelzklebern, als Zusatz in Lacken und als Basis für Polyurethane und Polyesterelastomeren eingesetzt. Die meisten bioabbaubaren Polymere sind lineare aliphatische Polyester, wie das Polyglycolid und Polylactid, die als bioresorbierbare Wundnahtmittel verwendet werden. Die industriell wichtigsten Polyester sind aliphatisch-aromatischer Natur.



Strukturformel 6: Polyesterstrukturen von aliphatischen, aromatisch-aliphatischen und aromatischen Polyestern, sowie von Polycarbonaten.

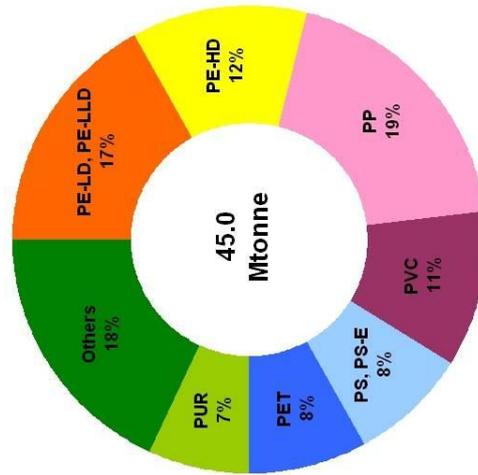


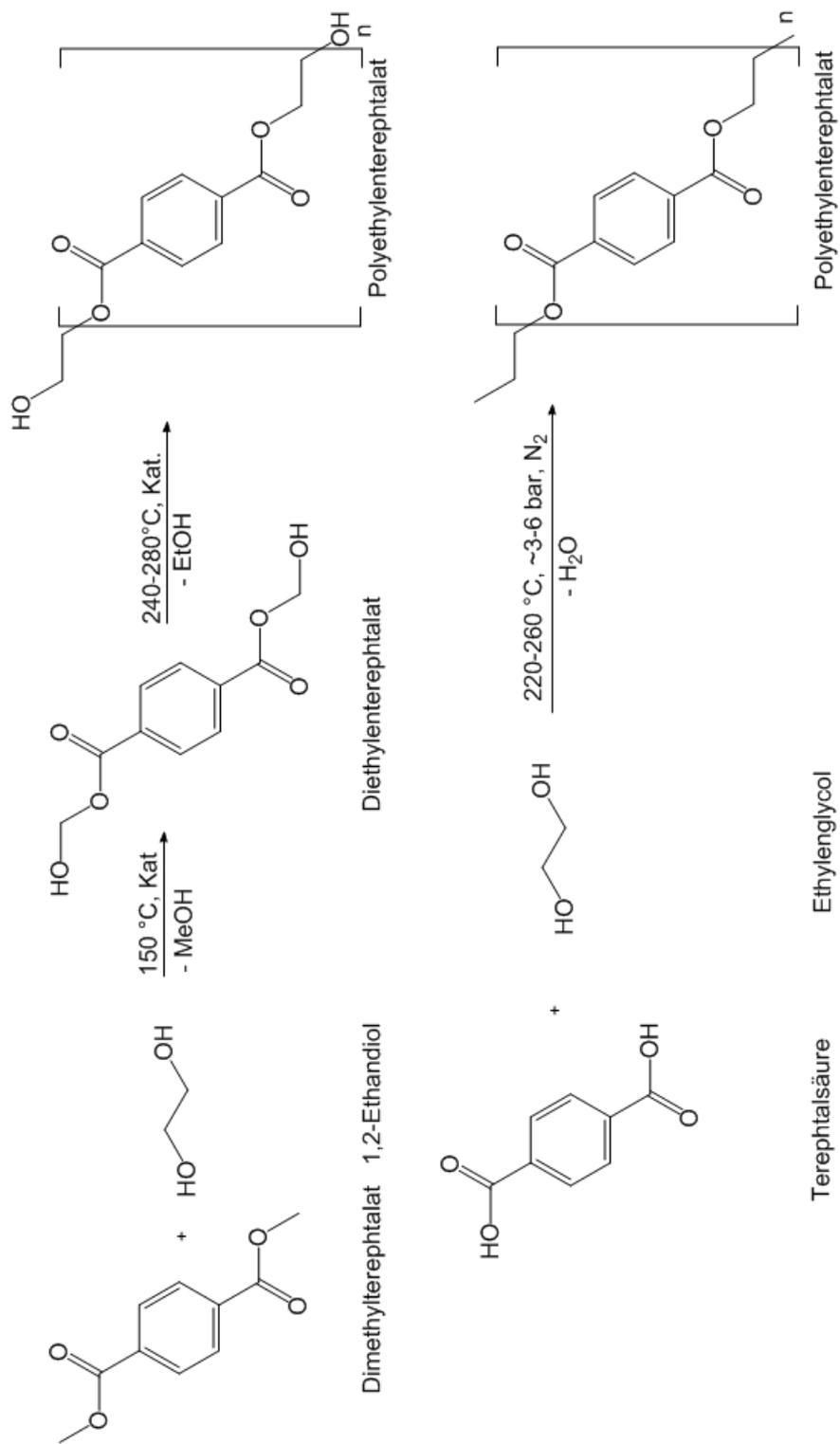
Abbildung 2: Prozentuale Nachfrage an Kunststoffen in Europa 2009. Insgesamt lag der Bedarf bei 45 Mtonnen. 3,6 Mtonnen entfallen auf den Kunststoff PET. Weltweit werden jährlich etwa 13 Mtonnen PET produziert.

Die Kombination der steifen aromatischen Anteile mit den flexiblen aliphatischen Anteilen machen die Polyalkylterephthalate zu Werkstoffen, die in vielen Bereichen Anwendung finden können. PET ist der wirtschaftlich bedeutendste Polyester mit dem größten Einsatzgebiet. Polybutylterephthalat (PBT) wird aufgrund seiner leichteren Verarbeitung im Spritzgießverfahren als technischer Kunststoff genutzt und häufig in der Automobil- und Elektroindustrie eingesetzt. Rein aromatische Polyester werden selten verwendet. Sie sind aufgrund der fehlenden flexiblen Einheit sehr starr und schlecht löslich. Meist werden solche Kunststoffe über Grenzflächenverfahren in Lösung produziert. Sie lassen sich nur schwer herstellen und verarbeiten. Die Produktion ist kostenintensiv. Erhalten werden dabei sehr robuste und thermisch stabile Kunststoffe, die als hochwertige Spezialkunststoffe Anwendung finden.

4.1.2 Polyethylterephthalat (PET)

Der heute wirtschaftlich und technisch bedeutsamste Polyester ist PET. Dieser thermoplastische, semikristalline Kunststoff findet Anwendung in Textilfasern (zwei Drittel der Gesamtproduktion⁰⁷⁶), Getränkeflaschen und Folien. Die Weltjahresproduktion von PET lag 2007 bei etwa 13 Mt.⁰⁷³ Neben dem Einsatz als Verpackungsmaterial ermöglichen die Materialeigenschaften langlebige und leistungsfähige Teile zu fertigen, die in vielen technischen Gebieten eingesetzt werden können; als Konstruktionswerkstoff im Auto über medizinische Apparate bis hin zum Möbelbau. PET weist hohe thermische Stabilität und mechanische Festigkeiten auf, wie sehr gute Kriech- und Zugfestigkeit sowie Schlagfestigkeit. Es hat eine relativ hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien wie verdünnten Säuren, Alkoholen und Fetten und ist aufgrund seiner sehr niedrigen Wasseraufnahmefähigkeit und der hohen Dimensionsstabilität auch für Bauteile mit engen Toleranzen geeignet. Der Werkstoff lässt sich mechanisch gut verarbeiten. Halbzeuge aus PET lassen sich sägen, bohren, fräsen und hobeln.⁰⁷⁷ Neben seiner hohen Lebensdauer lässt sich PET als hochwertiger Thermoplast vollständig recyceln. Gebrauchte Getränkeflaschen werden erneut granuliert und zu Faserstoffen verarbeitet oder prozentual in frisches PET eingemischt. Dies ist aus ökonomischer wie auch ökologischer Sicht sinnvoll. 2009 wurden Europaweit 1,4 Millionen Tonnen PET Flaschen recycelt.⁰⁷⁸ Der Einsatz recycelten PETs spart etwa 67% Energie gegenüber der Neuproduktion.

Industriell wurde PET meist durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethandiol erhalten. Die Synthese läuft in zwei Schritten ab, wie in Reaktionsschema 12 zu sehen ist.

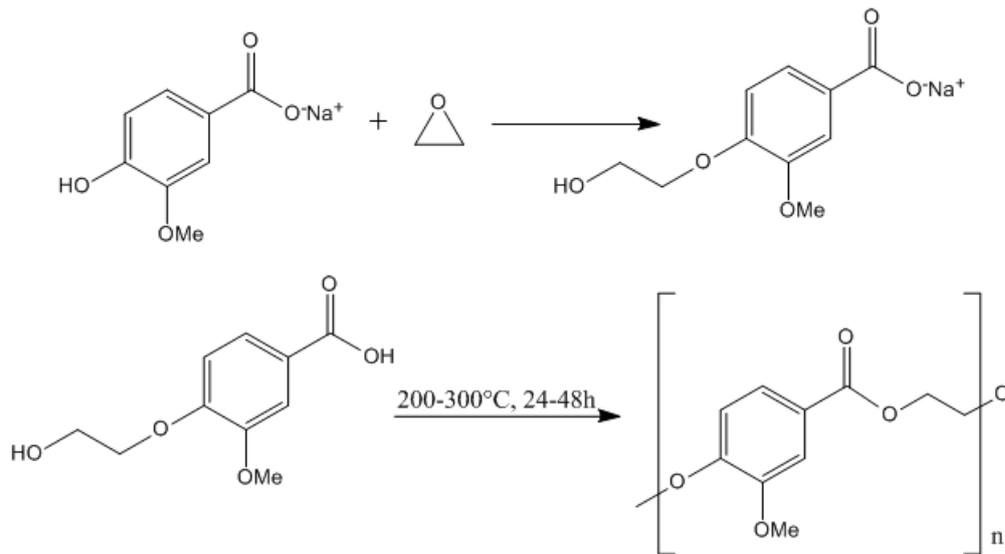


Reaktionsschema 12: Industrielle Synthese von Polyethylenerephthalat. Oben ist die klassische Synthese durch Umesterung von Dimethylterephthalat gezeigt, unten die neuere Synthese bei der Terephthalsäure direkt mit 1,2-Ethandiol in einer Schmelzkondensation umgesetzt wird.

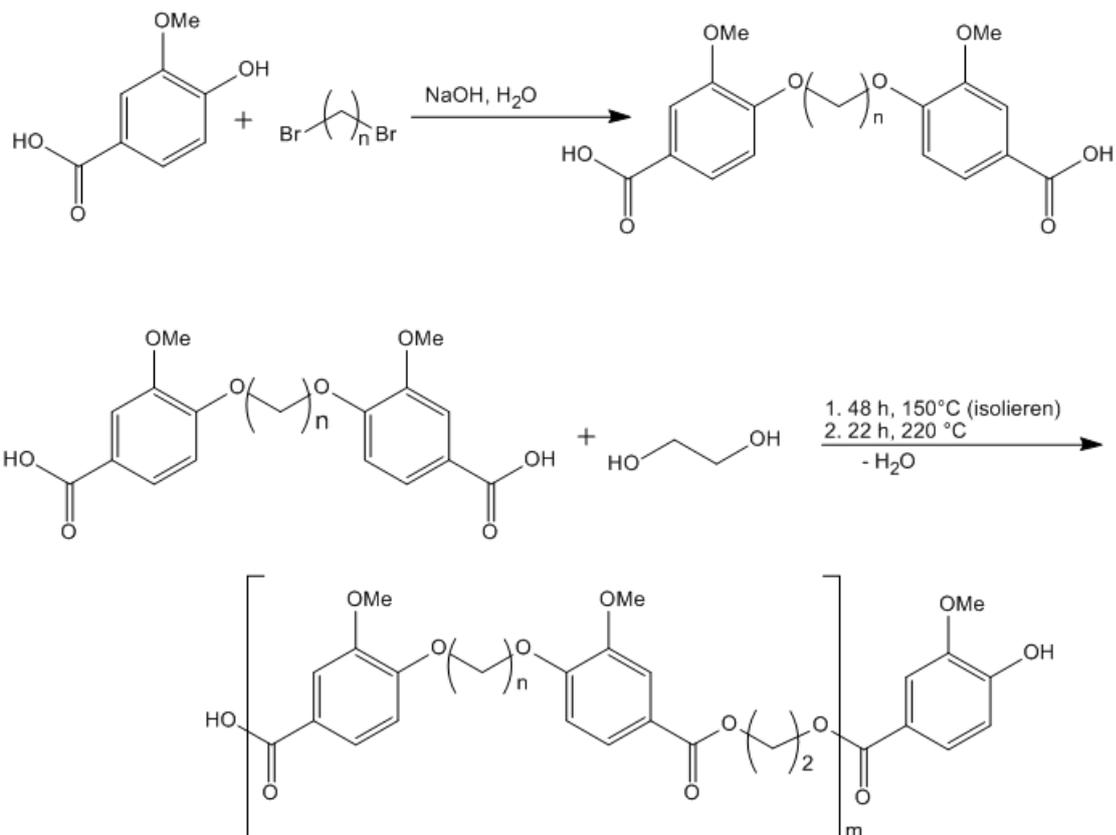
Zunächst wird bei ca. 150 °C in Gegenwart eines Erdalkali- oder Zinkacetats Dimethylterephthalat mit einem 1,7-fachen Überschuss an Ethylenglycol zu Diethylterephthalat umgeestert. Dabei entstehendes Methanol wird aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Im zweiten Schritt wird durch eine Temperatursteigerung auf bis zu 280 °C und einer Druckreduktion auf < 1 mbar die eigentliche Polykondensation gestartet. Das entstehende Ethylenglycol wird ebenfalls aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Verbesserte Reinigungsverfahren der Monomere ermöglichen es heute auch Terephthalsäure und Ethandiol in einer Schmelzkondensation direkt umzusetzen. Dabei wird zunächst die Terephthalsäure mit Ethylenglycol verestert, entstehendes Wasser wird aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das entstehende Produkt wird dann in der Schmelze in mehreren Umesterungsschritten zu einem Polymer verarbeitet. Es wird bei ca. 260 °C und einem Druck von etwa 3-6 bar gearbeitet. Dieses neuere Verfahren lohnt sich vor allem aufgrund der Zeitersparnis. Für den Einsatz als Faserwerkstoff wird das PET aufgearbeitet. Für Flaschen oder einen technischen Einsatz schließt sich eine „solid-state“ Umesterung an. Dabei wird das PET knapp unterhalb seiner Schmelztemperatur im Vakuum oder Inertgas-Atmosphäre umgeestert.⁰⁷⁶ Für die Herstellung von 1 kg PET werden ca. 1,6 kg fossile Rohstoffe benötigt.⁰⁷³ Es gibt bereits Verfahren nach denen Ethylenglycol aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann. Die direkte Gewinnung aromatischer Moleküle aus nachwachsenden Rohstoffen wird im großen Maßstab noch nicht verfolgt, obwohl der Bedarf an aromatischen Basismolekülen groß ist. Eine solche Strategie könnte jedoch mit dem Rohstoff Lignin angegangen werden, das im weitesten Sinn ein vernetztes Polyphenylpropan darstellt und in riesigen Mengen bei der Zellstoffherstellung anfällt. Durch entsprechende Aufschlussverfahren könnten verschiedenste Phenole und aromatische Moleküle durch Abbau von Lignin gewonnen werden.

4.1.3 Historie vanillinbasierter Monomere und Polykondensate

Bereits in den 1950er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde sich mit der stofflichen Nutzung von Lignin und daraus isolierbaren Bausteinen für Monomer-Synthesen beschäftigt. Auch damals stand Vanillin und Vanillinsäure im Mittelpunkt des Interesses, daneben auch Protocatechusäure. Bock *et al.* hat sich diesem Thema in diversen Veröffentlichungen gewidmet.⁰⁷⁹⁻⁰⁸³



Reaktionsschema 13: Polykondensation einer Hydroxycarbonsäure aus Vanillin und Ethylenoxid.



Reaktionsschema 14: Williamsonsche Ethersynthese von Vanillinsäure zur Dicarbonsäure. Anschließende Polykondensation mit Ethylenglycol führt zum Polyetherester.

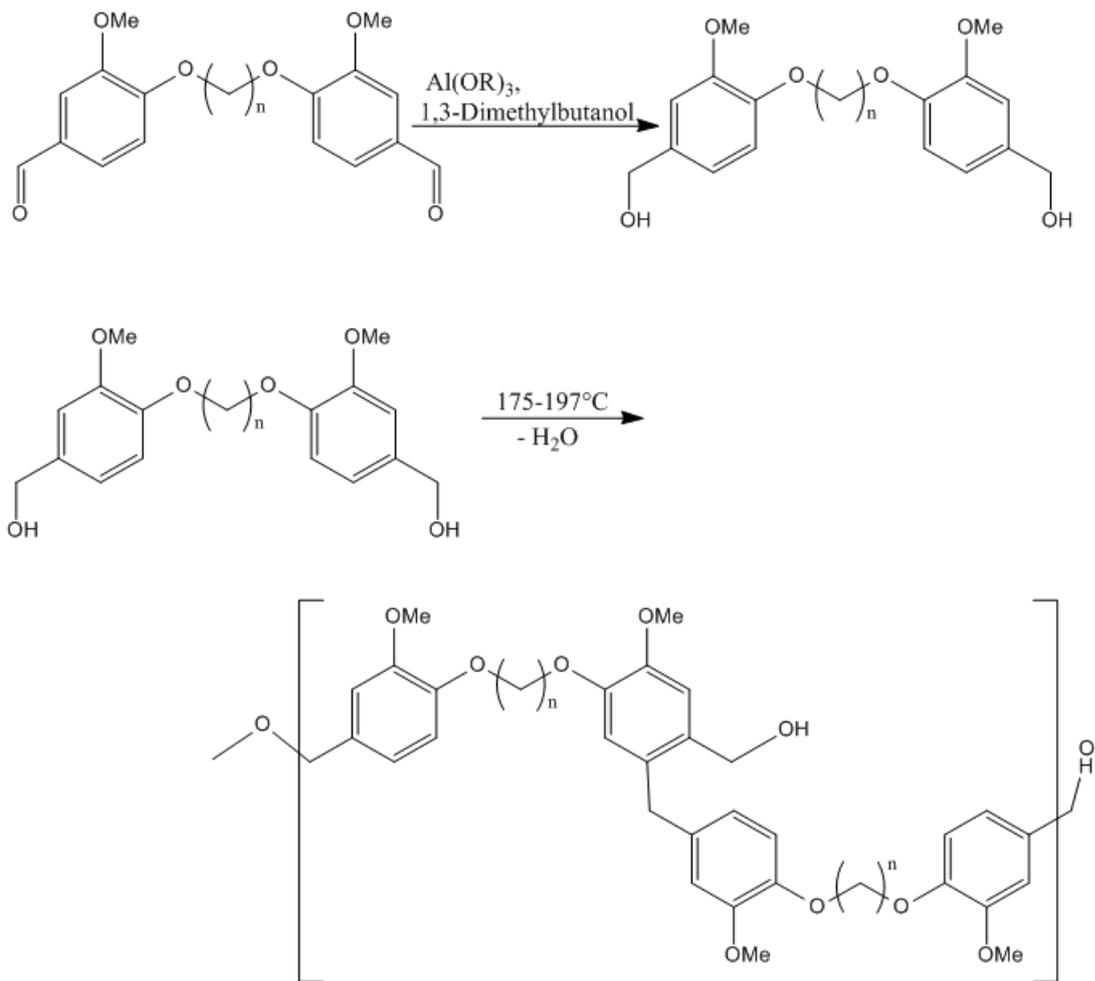
Entwickelt wurden neuartige Polyester, die teilweise bis zur Produktionsreife ausgearbeitet wurden. So wurde in Japan 1956 eine entsprechende Pilotanlage zur Synthese von vanillinbasierter Polyesterfasern in Betrieb genommen, allerdings aus Mangel an Konkurrenzfähigkeit zu PET-Fasern 1957 wieder eingestellt.

Zur Herstellung linearer Polyester aus Vanillin verfolgte Bock verschiedene Strategien. Zum einen derivatisierte er das Natriumsalz der Vanillinsäure und setzte diese mit Ethylenoxid zur Hydroxycarbonsäure um. Die aus dem Salz freigesetzte Säure wurde anschließend verestert (Reaktionsschema 13). Dabei wurden Reaktionstemperaturen von 200-300 °C im Vakuum benötigt. Alternativ wurde der Methylester dieser Säure mit Alkalialkoholaten als Umesterungskatalysator umgesetzt. Dabei wurde ein Polymerisationsgrad von >10 erreicht.⁰⁷⁹

Darüber hinaus wurde Vanillin mit anschließender Oxidation, bzw. Vanillinsäure über die phenolische Hydroxygruppe mittels α,ω -Dibromalkanen oder β,β -Dichlorodiethylethern verknüpft. Die so erhaltenden Dicarbonsäuren wurden mit Dialkoholen, wie Ethylenglycol zu aliphatisch-aromatischen Polyetherestern umgesetzt (Reaktionsschema 14).^{080, 081}

Neben linearen Polyestern hat Bock auch vernetzte Kondensationsharze aus vanillinbasierten Monomeren synthetisiert. Nach einem 1954 veröffentlichten Patent wird dazu das Vanillin ebenfalls über Dibromalkane verknüpft und der entstandene Divanillinalkyldiether an den Aldehydfunktionen reduziert.^{082, 083} Das Produkt der Reduktion reagiert bei 200 °C unter Kondensatbildung in nukleophilen aromatischen Substitutionen. Zunächst bildet sich dabei ein lineares Polymer, dass durch weiteres Erhitzen über die restlichen Hydroxygruppen vernetzen kann. In Abhängigkeit der Kettenlänge des verknüpfenden Alkans bildet sich als Produkt ein farbloses, klares in den meisten Lösungsmitteln (Ausnahme DMF) unlöslicher harzartiger Feststoff.⁰⁸³

Die mangelnde Konkurrenzfähigkeit solcher Polyester (zu PET) ließ derartige Forschungen in den Hintergrund treten, bis die Ölkrise 1974 die Suche nach Alternativen zum Erdöl forcierte. In Finnland wurden 1974 von Erä und Hannula vanillinbasierte Polyester synthetisiert und deren Eigenschaften verglichen.⁰⁸⁴ Sie orientierten sich dabei an den Studien von Bock. 1981 wurden von Lange und Kordsachia diese Synthesen mit Syringasäure als Comonomer wiederholt. Lignin von Laubbäumen enthält größere Anteile dieser Verbindung und man versprach sich eine umfassendere Nutzung der Lignine. Die dabei entstehenden Produkte liegen jedoch qualitativ weit unter dem Niveau der Vanillinsäure-Polyester. Sie sind dunkler, weicher und völlig amorph. Gemische aus Vanillinsäure und Syringasäure konnten beim Verstrecken teilkristalline Bereiche bilden, schmelzen jedoch immer noch weit unter 200 °C.⁰⁴⁴ In der vorliegenden Arbeit wird u. A. die Verknüpfung von Vanillin mit α,ω -Dibromalkanen aufgegriffen. Diese sollen mit aliphatischen Dialkoholen umgesetzt werden.



Reaktionsschema 15: Kondensationsharz aus α,ω -alkylverknüpften, reduziertem Vanillin.

4.1.4 Biologisch abbaubare Polymere

Generell muss zwischen biologisch abbaubaren Polymeren und solchen aus nachwachsenden „biologischen“ Rohstoffen unterschieden werden. Als besonders fortschrittlich gelten heute Materialien, die beiden Ansprüchen genügen. Zu ihnen gehören bspw. natürliche Polymere und deren Derivate wie Cellulose und Naturkautschuk. Die biologische Abbaubarkeit ergibt sich in erster Linie aus der Struktur des Materials und nicht aus deren Ursprung (fossil oder biobasiert). Kristalline Strukturen werden langsamer abgebaut als amorphe.

Der biologische Abbau von Polymeren erfolgt üblicherweise in Stufen. Zunächst wird durch chemische oder extrazelluläre enzymatische Hydrolyse das Polymer zu Oligo- und Monomeren abgebaut. Diese kleineren Moleküle können dann von Mikroorganismen durch Stoffwechselprozesse weiter abgebaut werden.

Als Leitlinie zur Bewertung der Bioabbaubarkeit gibt es seit 1998 die DINorm 54900 zur „Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen“. Diese schließt eine Quantifizierung des Schwermetallgehalts, sowie die Durchführung von Abbaueversuchen unter Laborbedingungen ein. Um als biologisch abbaubar zu gelten müssen 60% des organischen Kohlenstoffs im Laborversuch innerhalb von 6 Monaten abgebaut werden, in einer Kompostieranlage müssen innerhalb von drei Monaten mehr als 90% zu Bruchstücken kleiner als 2 mm abgebaut werden.⁰⁸⁵ Es existieren mehrere Testverfahren zur Untersuchung der Bioabbaubarkeit von Polymeren unter aeroben Bedingungen (z. B. DIN EN ISO 14851, 14852, 14855-1), um Kompostierbarkeit zu gewährleisten. In Europa werden biologisch abbaubare Kunststoffe hauptsächlich im Verpackungs- und Cateringbereich genutzt. Vor allem Müll- und Tragetüten, Einweggeschirr, wie Becher, Besteck, Teller und Flaschen, Verpackungsfolien sowie Obst- und Gemüseschalen (sog. Trays) sind etablierte Produkte. Daneben gibt es expandierbare Schäume, Mulchfolien und Blumentöpfe für Anwendungen in Landwirtschaft und Gartenbau. In Asien werden biologisch abbaubare Kunststoffe bereits vermehrt im technischen Bereich als Gehäuse für PCs und Handys verbreitet.⁰⁸⁶ Die medizinische Nutzung in Wundauflagen und chirurgisches Nahtmaterial ist ebenfalls verbreitet. Mit einem Marktanteil von etwa 80% ist thermoplastische Stärke in Verbundstoffen und Composites derzeit der wirtschaftlich bedeutendste biologisch abbaubare Kunststoff (Novamont, Biotec GmbH, BIOP). Polylactid wird zunehmend als Ersatz für technische Kunststoffe verwendet (Natureworks, Synbra technology, FKUR Kunststoff GmbH). Um biologisch abbaubare Ersatzmaterialien für bereits etablierte Produkte zu erhalten, werden häufig Polymerblends und Composites verschiedener Kunststoffe verwendet.

Zur Verbesserung der Materialeigenschaften aliphatischer Polyester können aromatische Comonomere, wie bspw. Terephthalsäure, eingesetzt werden. Diese aliphatisch-aromatischen Polyester sind biologisch abbaubar und technisch nutzbar. Solche Copolyester werden von verschiedenen Firmen wie Eastman Chemical (Kingsport, USA), der BASF AG (Ludwigshafen) und der Hüls AG (Marl) mit einer Kapazität von mehreren tausend Tonnen pro Jahr produziert und vertrieben.

4.1.4.1 Aliphatische Polyester

Viele der biologisch abbaubaren Polymere gehören zu den aliphatischen Polyestern. Die direkte Nutzung aliphatischer Polyester als Werkstoff ist eher begrenzt. Aufgrund ihrer Materialeigenschaften unterliegen sie in fast allen Bereichen entsprechenden Konkurrenzprodukten. Sie finden derzeit meist als Ausgangsmaterial für weitere Materialien Anwendung. Hauptsächlich werden sie bei der Herstellung von Polyurethanen genutzt. Diese Substanzklasse kennt man seit 1937. Sie wurden als maßgeschnei-

derte Polymere bekannt, da durch den Einsatz entsprechender Präpolymere Produkte mit gut vorhersehbaren Molmassen und Eigenschaften hergestellt werden konnten.⁰⁸⁵

Großchemisch produzierte aliphatische Polyester werden aus Adipinsäure mit Ethylenglycol, 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol aufgebaut. Adipinsäure ist die am häufigsten eingesetzte Dicarbonsäure für aliphatische Polyester, da Polyester aus kürzeren Dicarbonsäuren wie Oxalsäure (C2), Bernsteinsäure (C4) oder Glutarsäure (C5) zu wenig hydrolysestabil sind. Der Einsatz längerer Dicarbonsäuren führt zu hydrolysestabileren Produkten, allerdings sind die Rohstoffkosten höher.^{085, 087}

Als Dialkohole werden Ethylenglycol, Diethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol eingesetzt. Für verzweigte Polyester können Glycerin oder andere multifunktionale Alkohole verwendet werden.

Je nach Molmasse (M_n : 1000 - 10.000 g/mol, bspw. für Polyurethane) handelt es sich um wachsartige kristalline oder teilkristalline Substanzen, die zwischen 40 und 50 °C erweichen. Aufgrund ihrer breiten Molmassenverteilung haben solche Polyester vergleichsweise hohe Schmelzviskositäten, was insbesondere bei höheren Molmassen zu technischen Problemen bei der Synthese und Förderung führen kann.

4.2 Monomere auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Der Einsatz nachwachsender Rohstoffe nimmt stetig an Bedeutung zu. In Deutschland wurden 2008 ca. 300.000 ha für deren Anbau genutzt (ohne Holz); möglich wären laut Carus et al. 2-3 Mha. Der größte Anteil der nachwachsenden Rohstoffe wird derzeit energetisch genutzt. Nur etwa 15% werden einer stofflichen Verwertung zugeführt. Hauptnutzer ist die chemische Industrie.

Die chemische Industrie in Deutschland nutzte 2008 stofflich ~18,5 Mt fossile und ~2,7 Mt nachwachsende Rohstoffe. Aus den nachwachsenden Rohstoffen wurden vorwiegend Produkte im Bereich der Biowerkstoffe (Biopolymere, naturfaserverstärkte Kunststoffe), der Oleochemie (Tenside, Schmiermittel) und Basischemikalien produziert.⁰⁸⁸ Ausgehend von Raps, Zuckerrübe und Getreide, wie Weizen und Miscanthus können Rohstoffe, vor allem Öle und Zucker wie Glucose, Xylose oder Mannose isoliert und in wichtige Plattform-Chemikalien umgesetzt werden. Vor allem C4-Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure besitzen ein großes Entwicklungspotential bezüglich einer massentauglichen Produktion und könnten in Zukunft die Plattformchemikalie Maleinsäure ablösen.^{076, 089, 090} Viele Bernsteinsäurederivate sind wichtige industriell genutzte Chemikalien, einige Beispiele sind in Reaktionsschema 16 gezeigt.^{091, 076} Außerdem bietet die Fermentation von Biomasse zu Bernsteinsäure den

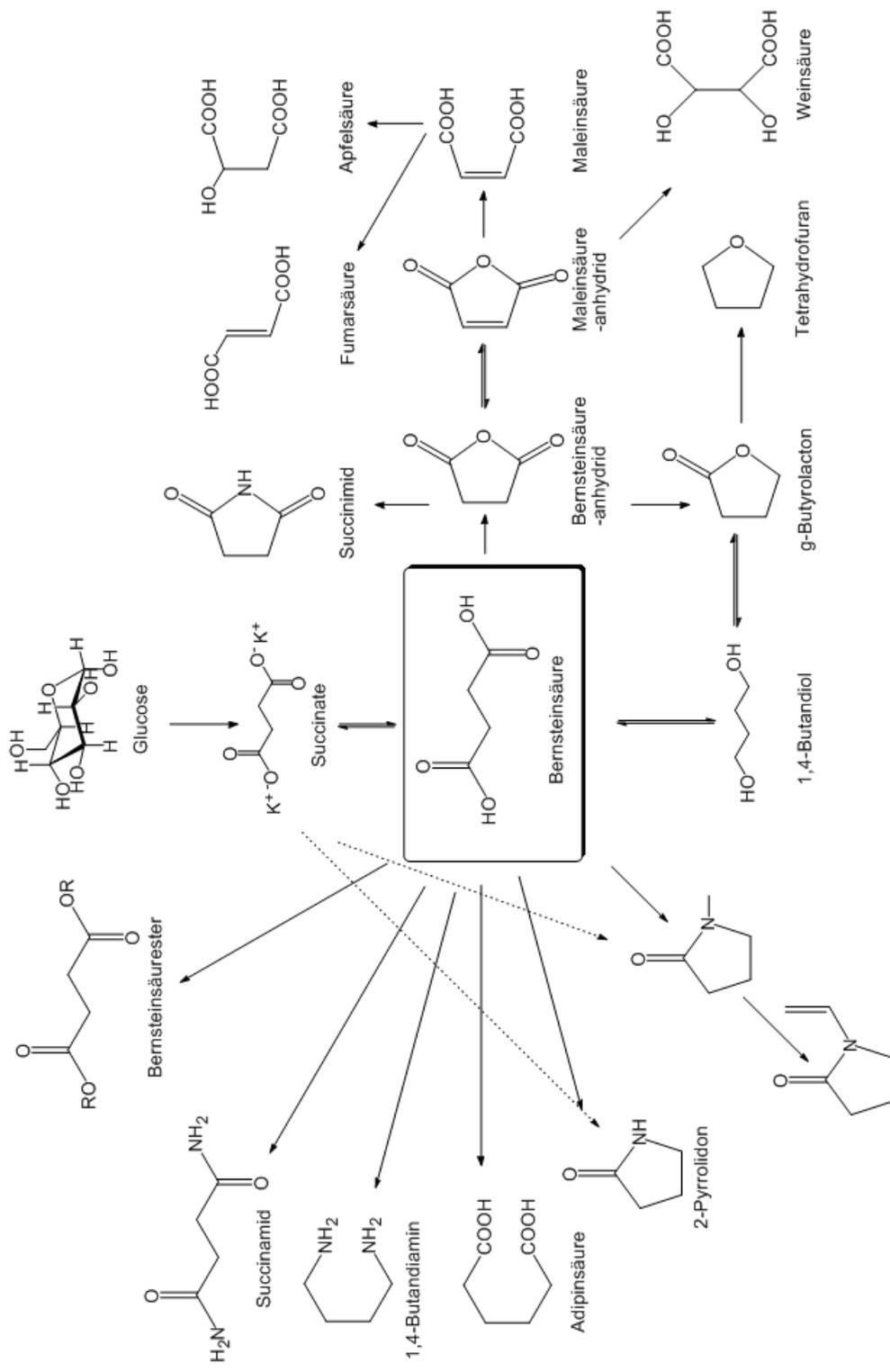
Vorteil, dass während des Prozesses Kohlenstoffdioxid gebunden wird, während bei der Fermentation zu Bioethanol 2 mol CO₂ pro mol Glucose emittiert werden.⁰⁹¹ Ebenso könnten Milchsäure und 3-Hydroxybuttersäure biotechnisch in großen Mengen erzeugt werden. Diese Produkte eignen sich im Bereich der Polymerchemie zur Erzeugung bioabbaubarer Polyester- und amiden oder können in andere dafür geeignete Moleküle umgewandelt werden. Ausgang für die Gewinnung von α,ω -Dicarbonsäuren und α,ω -Hydroxycarbonsäuren ist die Fermentation von Glucose oder anderer Zucker.

4.2.1.1 Bernsteinsäure

Auf petrochemischer Basis wird Bernsteinsäure aus Butan über Oxidation an Vanadium-Phosphoroxid-Katalysatoren zu Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und anschließender Hydrierung oder durch Oxidation von 1,4-Butandiol hergestellt (siehe Reaktionsschema 17A und B).^{091, 092} Außerdem ist es möglich Bernsteinsäure direkt durch Fermentation zu erhalten. Dabei wird zuckerhaltige Biomasse aufgearbeitet und unter Verwendung gentechnisch veränderter Bakterien, wie beispielsweise *Escherichia coli* in Stoffwechselprozessen, entweder im anaeroben oder aeroben Milieu zu Bernsteinsäure umgesetzt (Reaktionsschema 17C). Theoretisch könnten pro 1 Mol Glucose in Gegenwart von Kohlenstoffdioxid 1,71 Mol Succinat entstehen.

Wird dem Prozess reduzierender Wasserstoff zugesetzt, kann die Ausbeute auf 2 Mol gesteigert werden. Bislang wurde nur Bernsteinsäure, die im Lebensmittelsektor eingesetzt wird, fermentativ produziert. Beide Wege sind vergleichsweise kostenintensiv, weshalb die Nachfrage mit ca. 15.000 t/a relativ gering war. Kostete fermentativ hergestellte Bernsteinsäure 1992 noch 3,3-4,4 \$/kg, sank der Preis aufgrund von Verbesserungen in der Fermentationstechnik durch gentechnisch veränderte Bakterien oder leistungsfähigere Reinigungsverfahren auf 0,55-1,10 \$/kg, was neue Möglichkeiten für ein breiteres Nutzungsfeld eröffnete.⁰⁹⁰

Das wachsende Interesse an biotechnisch produzierter Bernsteinsäure führte zu weiteren Entwicklungen auf diesem Gebiet. Es wird nicht nur an verbesserten Isolations- und Reinigungstechniken gearbeitet, sondern auch an leistungsfähigen Enzymen. Diese sollen im Idealfall die nach der Fermentation im wässrigen Milieu vorliegende Bernsteinsäure direkt weiter umsetzen können, da das Hauptinteresse weniger der Bernsteinsäure selbst, sondern vielmehr an den daraus zugänglichen Derivaten gilt.⁰⁷⁶

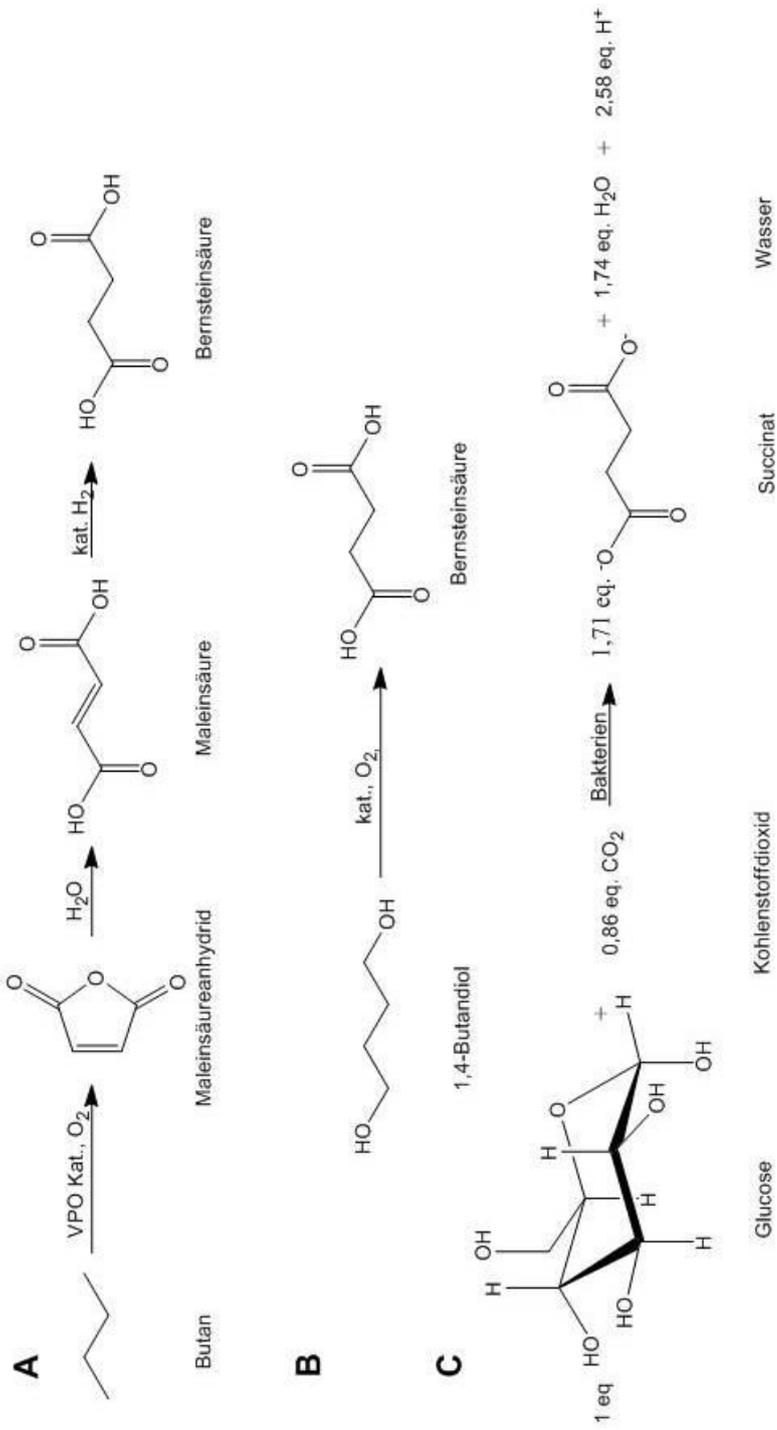


Reaktionsschema 16: Bernsteinsäurederivate und daraus produzierbare Basischemikalien.

4.2.1.2 Adipinsäure

Wie oben bereits beschrieben wurde, ist Adipinsäure die am häufigsten eingesetzte Säure für die Synthese von aliphatischen Polyestern oder auch Polyamiden. Es werden jährlich etwa $2,2 \times 10^9$ kg Adipinsäure allein für die Synthese von Nylon 6.6 verbraucht.⁰⁹³ Zunehmende Wachstumsraten im Bereich der Polyurethane lassen den Verbrauch weiterhin ansteigen. Mehr als 85% der Adipinsäure wird über die klassische in Reaktionsschema 18A gezeigte Route gewonnen. Dabei wird zunächst Benzen mit Wasserstoff und Raney-Nickel als Katalysator zu Cyclohexan hydriert. Anschließend wird Cyclohexan mit Cobaltnaphtenat als Katalysator über das instabile Cyclohexanperoxid zu „KA-oil“ oxidiert, einem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol. Nach nur 12% Umsatz wird die Reaktion beendet, um einen oxidativen Abbau zu vermeiden. Das „KA-oil“ wird dann mit verdünnter Salpetersäure zur Adipinsäure oxidiert.⁰²⁶ Dabei kann ein Ammoniummetavanat-Kupfernitrat Katalysator eingesetzt werden. Diese Route ist aus verschiedenen Gründen problematisch. Zum einen weil die mehrstufige Synthese verschiedene umweltschädliche Katalysatoren, wie Kobaltnaphthalat und die salpetersaure Oxidation von KA Oil (Gemisch aus Cyclohexanol und Cyclohexanon) beinhaltet. Zum anderen, weil dabei Stickoxide, wie Lachgas in äquimolaren Mengen zur eingesetzten Salpetersäure emittiert werden.⁰⁹⁴ Dies trägt wesentlich zur Zerstörung der Ozonschicht bei und gehört neben Kohlendioxid und Methan zu den bedeutenden Treibhausgasen.^{093, 095} In Allein in Deutschland wurden 1990 226 Tsd. t N_2O emittiert. Bis 1999 wurde ein Rückgang um 31% verzeichnet. Dieser wurde zu zwei Dritteln durch emissionsmindernde Maßnahmen im Bereich der Adipinsäureproduktion erreicht.¹⁴¹

Inzwischen gibt es alternative Routen, bei denen die Emission von Stickoxiden vermieden wird. So kann die Reaktion auch bei etwas höheren Temperaturen von 85 °C mittels Kupfer- und Manganacetat als Katalysator in Essigsäure durchgeführt werden. Auch technische Entwicklungen ermöglichen es heute großtechnisch Adipinsäure ohne derartig hohe Emissionen herzustellen (LANXESS Lachgaswäscher). Noyori *et al.* entwickelten eine Synthese, bei der ohne Lösungsmittel oder Schadstoffemissionen Adipinsäure in 90% Ausbeute ausgehend von Cyclohexen durch Oxidation von Wasserstoffperoxid und einem Natriumwolframoxid entsteht.⁰⁹⁶ Dies ist aufgrund der hohen Kosten für Cyclohexen jedoch keine industriell sinnvolle Alternative. Einen wesentlichen Beitrag leistete John W. Frost, der mit seiner neuen Syntheseroute nicht nur kritische Punkte der oben genannten Synthese meidet, sondern als Ausgangsstoff auch Glucose einsetzt, einem aus nachwachsenden Rohstoffen isolierbaren



Reaktionsschema 17: Synthesepfade für Bernsteinsäure. A und B zeigen die Routen auf petrochemischer Ausgangsbasis. C zeigt die biosynthetische Variante. Hierbei werden unterschiedlich Gentechnisch veränderte Bakterien eingesetzt.

Molekül.⁰⁹⁷ Dabei wird cis,cis-Muconsäure, die über enzymatische Verfahren aus Glucose zugänglich ist, katalytisch zu Adipinsäure hydriert.

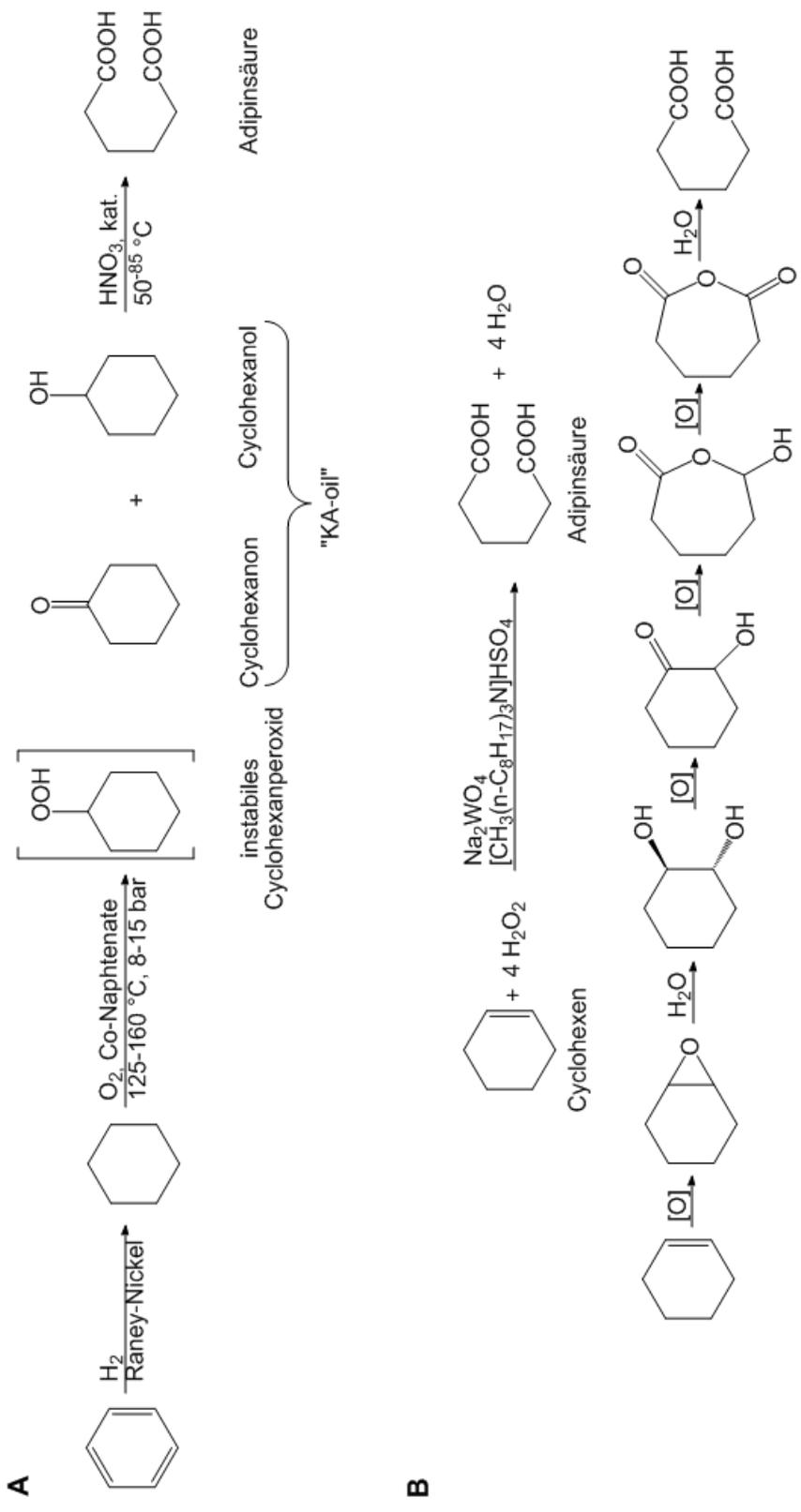
4.2.1.3 Butandiol

Die Jahresproduktion von 1,4-Butandiol betrug 1999 etwa 1,23 Millionen Tonnen. Allein in den USA stieg die Nachfrage an 1,4-Butandiol von 1999 bis 2004 von 318.000 t auf 408.000 t. Verwendet wird es vor allem für die Synthese von Tetrahydrofuran mit einem Anteil von ca. 50%, ca. 20% werden für die Synthese von γ -Butyrolacton und weitere 20% als Monomer in PBT oder biologisch abbaubaren Polyestern eingesetzt. Bisher wird Butandiol aus fossilen Rohstoffen gewonnen. Dafür eignen sich verschiedene Syntheserouten. Am bedeutendsten ist das Verfahren, das von Mitsubishi Chemical entwickelt wurde. Dabei wird Butadien und Essigsäure bei etwa 70°C und 70 bar Druck an Pd/C katalytisch zu 1,4-Diacetoxybuten umgesetzt, bei Ausbeuten von 90%. Anschließend wird zum 1,4-Diacetoxybutan hydriert. Die darauf folgende saure Hydrolyse im Ionenaustauscher ergibt ein variierendes Gemisch von 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran. Zum Anderen kann Butandiol durch katalytische Hydroformulierung von Allylalkohol oder Allylacetat gewonnen werden. Als Zwischenprodukt entsteht 4-Hydroxybutyraldehyd, der durch Hydrierung an einem Al/Ni Festbettkatalysator zu 1,4-Butandiol reagiert. Eine Alternative ist die Synthese aus Formaldehyd und Ethen, die im Reppe-Prozess zu 1,4-Butandiol umgesetzt und anschließend zu 1,4-Butandiol katalytisch hydriert werden können.

Relativ neu ist ein Verfahren ausgehend von Butan, einer sehr kostengünstigen Chemikalie. Dabei wird Butan in einem Fließbettreaktor katalytisch zu Maleinsäureanhydrid oxidiert, hydrolysiert und in Ausbeuten von etwa 94% in einem Festbettreaktor zu 1,4-Butandiol hydriert.⁰⁹²

Für die Synthese aus Biomasse gibt es verschiedene Wege. Aus Biomasse gewonnene Maleinsäure kann als Anhydrid, Mono- oder diethylester katalytisch (CuZn, CuCr oder CuZnAlCr Katalysatoren) in verschiedenen Prozessen (Davy-McKee oder Sohio-Prozess) direkt zu 1,4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran hydriert werden.⁰⁰³ Je nach Prozessbedingungen können die Verhältnisse der Produkte zueinander eingestellt werden.

Zum anderen kann 1,4-Butandiol auch aus Bernsteinsäure gewonnen werden. Dabei wird durch bei der Fermentation von C5- oder C6-Zuckern Bernsteinsäure, bzw. entsprechende Succinate gewonnen, die durch Reduktion mit Wasserstoff in 1,4-Butandiol umgewandelt werden können. Die erste Firma weltweit, die Bernsteinsäure aus regenerativen Rohstoffen produziert, ist die US Firma BioAmber (2008), früher DNP Green Technology.



Reaktionsschema 18: Klassische Reaktionswege zur Synthese von Adipinsäure auf Basis petrochemischer Ausgangsmaterialien.

Dort wird Glucose aus Weizen fermentativ in einer Kohlenstoffdioxid Atmosphäre zu Bernsteinsäure abgebaut. Spezialisiert auf Produkte, die ausschließlich auf regenerativen Rohstoffen basieren, arbeitet BioAmber derzeit an Verfahren 1,4-Butandiol, bzw. Tetrahydrofuran aus Bernsteinsäure zu produzieren. Auch die Produktion von Adipinsäure wird verfolgt.

4.3 Synthesepäne für aliphatisch-aromatische Polyester aus nachwachsenden Rohstoffen

Die in Kapitel 1 vorgestellten und aus Vanillin synthetisierten Moleküle werden als Monomere in Polykondensationen eingesetzt. Dabei werden die über die phenolische Gruppe verknüpften Vanillinsäuredimere zu aliphatisch-aromatischen Polyestern mittels Schmelzkondensation umgesetzt. Es werden zwei Strategien verfolgt.

Einerseits werden dem PET, bzw. PBT ähnliche Polyester mit Ethylenglycol, bzw. 1,4-Butandiol synthetisiert. Andererseits werden diese Monomere als Comonomer bei der Synthese von PBA eingesetzt. Die daraus resultierenden Polyester könnten ähnlich dem Polybutylenadipat-terephthalat biologisch abbaubar sein, aber vollständig auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden.

Zunächst werden die in Kapitel 3 vorgestellten Vanillinsäuredimere mit Ethylenglycol und 1,4-Butandiol zu aromatisch-aliphatischen Polyestern kondensiert. Dazu wurden die Vanillinsäurederivate mit Methanol verestert um anschließend in Umkondensationsreaktion mit dem aliphatischen Alkohol zum Polyester aufgebaut zu werden. Als Umesterungskatalysator wird Titan(IV)-tetrabutyrat eingesetzt.¹³⁸

Weiterhin sollte untersucht werden, inwieweit sich die in Kapitel 3 vorgestellten Vanillinsäuredimere als Comonomere für biologisch abbaubare Polyester eignen. Wie im vorherigen Abschnitt erläutert wurde, ist es bereits möglich aliphatische Rohstoffe für derartige Polyester aus nachwachsenden Rohstoffen zu gewinnen. Rein aliphatische Polyester sind für viele technische Anwendungen nicht geeignet. Durch Zusatz von Terephthalsäure, können die Materialeigenschaften des aliphatischen Polyesters verbessert werden. Terephthalsäure selbst kann nicht einfach aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Hier könnten die aromatischen Derivate auf Vanillin basierend als Ersatz dienen. Entsprechende Polyester werden aus 1,4-Butandiol, Adipinsäure und den jeweiligen Vanillinsäurederivaten als Comonomer synthetisiert. Dabei ersetzen die Comonomere mit ca. 5 Gew.-%, einen Anteil der Adipinsäure. Diese Reaktionen werden ebenfalls in der Schmelze mit Titan(IV)-tetrabutyrat als Kata-

lysator durchgeführt. Zunächst wird dafür PBA vorkondensiert und anschließend durch Zugabe des Vanillinsäuremethylesters der hochmolekulare Copolyester erhalten.

Tabelle 5: Geplante Polyester aus Vanillinsäurealkyldiether ähnlich dem PET und PBT.

Monomer	n -CH₂-	Dialkohol
9 B	3	Ethylenglycol
11 B	4	Ethylenglycol
13 B	6	Ethylenglycol
9 B	3	1,4-Butandiol
11 B	4	1,4-Butandiol
13 B	6	1,4-Butandiol

Tabelle 6: Geplante Polyester aus 1,4-Butandiol, Adipinsäure und Vanillinsäuremethylester-Dimeren, ähnlich dem PBAT.

VM	1,4-BD äq.	AS äq.	VM äq.
-	1	0,82	0
11 B	1	0,78	0,04
13 B	0,78	0,04	0,78
TSDME	1	0,78	0,04

4.4 Ergebnisse und Diskussion

4.4.1 PET/PBT analoge Polyester vanillinbasierter Monomere

4.4.1.1 *Verfahren zur Synthese der PET/PBT analogen Polyester*

Die in Kapitel 3 vorgestellten über α,ω -alkyletherverbrückten Vanillindimere konnten als Methylsäureester erfolgreich im Labormaßstab zu Polyestern umgesetzt werden. Ähnlich dem PET und dem PBT wurden die vanillinbasierten Monomere mit Ethylenglycol oder 1,4-Butandiol als alkoholische Komponente zu Polyestern umgeestert.

Die vorgeschaltete Veresterung der Vanillinsäure-Dimeren zu Methylsäureestern erwies sich als notwendig, da die freien Säuren bei den Polykondensationsbedingungen sublimierten. Prinzipiell ist das ein übliches Vorgehen bei der Polykondensation aromatischer Komponenten.^{076, 140} Die Methylsäureester bilden bei der Umesterung Methanol statt Wasser als Kondensat. Dies kann bei niedrigeren Temperaturen und höheren Drücken entfernt werden als Wasser, was zu einer Reduktion des Sublimationsgrades führt. Die Veresterung der freien Säuren wurde nahezu quantitativ in Thionylchlorid und Methanol mit katalytischen Mengen TEA erreicht.^{114, 115}

Für die Polykondensation der PET-, bzw. PBT analogen Polyester wurden je 6-8 g des Methylesters mit der fünffachen Menge Ethylenglycol, bzw. 1,4-Butandiol in Gegenwart von Titan(IV)tetrabutyrat als Umesterungskatalysator bei 500 mbar und 180 °C Reaktortemperatur in einem Glasrohrreaktor umgeestert. Dabei frei werdendes Methanol wurde destillativ entfernt. Zur Erhöhung des Molekulargewichts wurde nach der Entfernung des Methanols der Druck mit maximaler Pumpenleistung reduziert und die Reaktortemperatur auf 230 °C erhöht. Die Reaktionen wurden ca. 4 h nach Anlegen des maximalen Vakuums beendet. Wenn der Rührer nicht mehr in das Reaktionsgemisch eintauchte oder die Viskosität zu hoch war, wurde die Reaktion vorher beendet, um Inhomogenitäten durch einseitige thermische Belastung zu vermeiden.

Die erhaltenen Polyester sind in Abhängigkeit der eingesetzten Monomere gelb-orange (propyletherverbrückten Vanillinsäuremethylester) bis bernsteinfarbend oder braun (hexyletherverbrückten Vanillinsäuremethylester) und auch nach dem Abkühlen meist klar, was auf geringe kristalline Anteile hinwies. Die Polykondensate mit höherer Viskosität, wie bspw. Poly 6 oder Poly 20 ließen sich aus der Schmelze sehr gut verziehen und bildeten dabei robuste und feine Fasern. Die sonst harten, oft

spröden Polyester ließen sich in chlorierten Lösungsmitteln lösen und zur Reinigung in Aceton oder Methanol umfällen.

Für diese Polykondensationen wurden die propylether-, butylether- und hexyletherverbrückten Vanillindimere (**6C**, **7C** und **8C**) eingesetzt. Carbonatverbrückter Vanillinsäuredimethylester konnte in derartigen Polykondensationen nicht umgesetzt werden. Die hohen Reaktionstemperaturen führten ab 200 °C zur Zersetzung des Produkts. Das lässt sich durch katalytische Umesterung an der Carbonatgruppe erklären, die zum Ausgasen von Kohlenstoffdioxid führte. Zudem können aromatische Carbonate allgemein bei diesen Temperaturen in intramolekularen Umlagerungen zu Biphenylethern reagieren.⁰⁹⁸

4.4.1.2 Analyse der Molekulargewichte über GPC und NMR Spektroskopie

Die Molekulargewichte der Polyester wurden mittels NMR und GPC untersucht. Die Ergebnisse der GPC Messungen (Tabelle 7 und Tabelle 8) zeigen, dass die Polymerisationsgrade der Polyester in einem Bereich von 20-100 lagen.

Die Polyester aus 1,4-Butandiol und **7C** weisen Polymerisationsgrade von 31 bis 64 auf. Für Polyester mit **8C** ist die Spannbreite noch höher, hier treten Polymerisationsgrade von 22 bis 112 auf. Dennoch scheinen auf Basis von **8C** mit der verwendeten Methode höhere Polymerisationsgrade erzielt zu werden. Sowohl mit 1,4-Butandiol, als auch mit Ethylenglycol wurden mit **8C** die höchsten Polymerisationsgrade erzielt.

Insgesamt wurden bei den PBT analogen Polyestern mit 1,4-Butandiol höhere Polymerisationsgrade erzielt, als bei den PET analogen Polyestern mit Ethylenglycol. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen ist Ethylenglycol stark hygroskopisch. Trotz intensiver Trocknung des Monomers störte u.U. Restwasser die Reaktionen. Aufgrund der Hygroskopie war dieses nur schwer aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Zum anderen führte das kürzere Ethylenglycol vermutlich zu steiferen Polyesterketten, die schneller eine hohe Viskosität der Polyesterschmelze bewirken. Dies könnte sich insbesondere bei den Vanillinsäuremethylestern mit kürzerer Alkyletherkette negativ auf die Rührbarkeit auswirken. Rheologische Untersuchungen der verschiedenen Polyesterschmelzen gleichen Polymerisationsgrades könnten hierüber Aufschluss geben.

Die große Spannweite der Polymerisationsgrade wurde vorwiegend auf den Reaktionsaufbau zurückgeführt. Minimale Abweichungen in Aufbau und Durchführung wirkten sich signifikant auf die Resultate aus. Zudem kam es durch Sublimation der Monomere, bzw. der kurzkettigen Oligomere zu Masseverlusten, die die Stöchiometrie störten.

Tabelle 7: Molekulargewichte und Glasübergangstemperaturen der Polykondensate mit 1,4-Butandiol und α,ω -alkyletherverbrückten Vanillindimeren aus GPC-Messungen.

	VM	M_{Repetier} [g/mol]	M_n [g/mol]	P_n	M_w [g/mol]	PD	P_n
Poly 42	6C	431,5	2.200	5	3.400	1,6	8
Poly 8	7C	445,5	6.400	14	14.000	2,2	31
Poly 9	7C	445,5	9.100	20	20.000	2,2	45
Poly 20	7C	445,5	4.300	10	28.400	6,7	64
Poly 6	8C	473,5	32.700	69	53.200	1,6	112
Poly 10	8c	473,5	4.400	9	13.800	3,2	29
Poly 22	8C	473,5	7.300	15	10.700	1,5	22
Poly 44	8C	473,5	12.100	26	21.700	1,8	46

Tabelle 8: Molekulargewichte und Glasübergangstemperaturen der Polykondensate aus Ethylenglycol und α,ω -alkyletherverbrückten Vanillindimeren aus GPC-Messungen.

	VM	M_{Repetier} [g/mol]	M_n [g/mol]	P_n	M_w [g/mol]	PD	P_n
Poly 47	6C	403,4	5.800	14	9.500	1,8	23
Poly 48	6C	403,4	2.200	5	3.400	1,6	8
Poly 50	7C	417,4	2.000	5	2.400	1,2	6
Poly 51	8C	445,5	9.500	21	25.900	2,8	58

Tabelle 9: Zahlenmittlere Molekulargewichte M_n der PBT-ähnlichen Polyester mit 1,4-Butandiol und α,ω -alkyletherverbrückten Vanillindimeren aus NMR-Spektroskopie.

	VM	M_{Repetier} [g/mol]	M_n aus ^1H [g/mol]	P_n
Poly 42	6C	431,5	~ 31.500	73
Poly 8	7C	445,5	~ 6.800	15
Poly 9	7C	445,5	~ 8.100	18
Poly 20	7C	445,5	n. b.	n. b.
Poly 6	8C	473,5	~ 11.000	23
Poly 10	8c	473,5	~ 5.800	12
Poly 22	8C	473,5	~ 38.000	80
Poly 44	8C	473,5	~ 44.200	196

Tabelle 10: Zahlenmittlere Molekulargewichte M_n der PET-ähnlichen Polyester mit Ethylenglycol und α,ω -Alkyletherverbrückten Vanillindimeren aus NMR-Spektroskopie.

	VM	M_{Repetier} [g/mol]	M_n aus ^1H [g/mol]	P_n
Poly 47	6C	403,4	n. b.	n. b.
Poly 48	6C	403,4	~ 21.850	54
Poly 50	7C	417,4	~ 8.000	19
Poly 51	8C	445,5	~ 20.600	46

Das war problematisch, da die Sublimate durch Erschütterungen wieder in das Reaktionsgemisch zurückfielen. Insbesondere bei hohen Umsätzen und viskosen Schmelzen wurden dadurch größere Mengen des Sublimats ins Polykondensat eingerührt und die Polymerisationsgrade reduziert.

Dies zeigte sich teilweise auch in den NMR-Spektren, in denen neben den Signalen der Polyester-Repetiereinheit auch in signifikanten Intensitäten die der Monomere zu sehen sind. Aus den NMR-Spektren wurden die zahlenmittleren Molekulargewichte M_n ermittelt. Bei diesen relativ kurzkettigen Polymeren kann dies aus ^1H -NMR Spektren über das Verhältnis der Endgruppen-Signale zu denen aus der Repetiereinheit ermittelt werden. Dazu wurde das Endgruppensignal der Butandiol-Endgruppe EG-H9 als Basis genommen. Der Wert des chemisch äquivalenten Signals aus der Repetiereinheit H9 entspricht der Anzahl der Protonen, die das Signal erzeugen. Daraus lässt sich die Anzahl der Repetiereinheiten, also der Polymerisationsgrad P_n berechnen.

Die ermittelten Werte finden sich in Tabelle 9 und Tabelle 10. Es wird deutlich, dass die über NMR-Messungen bestimmten Werte höher liegen, als die aus GPC-Untersuchungen. Dies liegt vor allem an der üblichen Ungenauigkeit der Messung. Die Endgruppensignale liegen ca. bei 5% der Intensität der Signale aus der Repetiereinheit, bei Polyestern höherer Molmasse sogar darunter. Diese Diskrepanz führt zu einer größeren Varianz der Ergebnisse bei minimalen Änderungen in der Auswertung. Zusätzlich erschwert wird die präzise Auswertung durch das Überlappen einiger Signale. Die GPC gibt als relative Methode mit Polystyrol als Standard reproduzierbare Werte, die zum Vergleich der Polyester untereinander gut geeignet sind.

4.4.1.3 Thermische Analyse der vanillinbasierten PET/PBT analogen Polyester

Die Polyester wurden mittels DSC auf thermische Übergänge wie Schmelz- und Glas-temperaturen hin untersucht. Dem Verlauf des Wärmestroms in Abhängigkeit der Temperatur können verschiedene Informationen entnommen werden. Jede Enth-

pieänderung durch Phasenübergänge im Polymer zeigt sich in charakteristischen Abweichungen des Wärmestromverlaufs von der Grundlinie. Diagramm 3 zeigt einen typischen Verlauf der synthetisierten aliphatisch-aromatischen Polyester.

Für die Messung wurden jeweils ~10 mg des Polyesters mit einer Heizrate von 10 K/min von 20 °C auf 250 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 10 °C/min auf 40 °C abgekühlt und erneut auf 250 °C geheizt. Der zweite Heizzyklus soll für die Vergleichbarkeit der Proben sorgen. Durch den ersten Heizzyklus wurden die Polyester „thermisch genormt“. Dadurch sind die im zweiten Heizzyklus gemessenen Wärmestromänderungen vergleichbar.

Im ersten Heizzyklus sind für alle Polyester 3-4 thermische Übergänge zu beobachten. Der erste liegt bei ca. 60 °C. In der Literatur wurde derartigen Polymeren bei dieser Temperatur ein Glasübergang zugeschrieben.^{044, 084} Das zu beobachtende Signal ist jedoch charakteristisch für Schmelzübergänge. Dass diese Signale im zweiten Heizzyklus nicht zu finden sind, bestätigt die Annahme, dass es sich um Schmelz- oder Sublimationsvorgänge handelt.

Beim zweiten und dritten thermischen Übergang handelt es sich um Schmelzpeaks. Sie liegen z.T. sehr nah beieinander und gehen ineinander über, sodass teilweise nur ein Maximalwert ermittelt werden konnte. Sie treten in einem Temperaturbereich von etwa 130-160 °C auf. Auch diese Übergänge können nur dem ersten Heizzyklus entnommen werden, da vermutlich die Polymerkristallite beim Abkühlen nicht rekristallisieren. Ein vierter thermischer Übergang liegt je nach Polymer zwischen 197 °C und 204 °C. Er findet sich sowohl im ersten als auch im zweiten Heizzyklus. Welcher Art dieser thermische Übergang ist, kann nicht festgestellt werden. Der leichte Sprung in der Grundlinie des Wärmestromverlaufes ist charakteristisch für Glasübergänge. Diese müssen jedoch unterhalb der Schmelztemperatur des kristallinen Polymers liegen. Möglich wäre, dass der Übergang eine strukturelle Veränderung der Polymer-schmelze im mesoskopischen Bereich charakterisiert, also eine flüssigkristalline Phase ausbildet, bzw. in eine andere übergeht. Die thermischen Übergänge scheinen relativ unabhängig von der Art der vanillinbasierten Monomere zu sein.

Ein genauer Vergleich der Molmassen der hier synthetisierten Polyester mit veröffentlichten Ergebnissen von Bock, Lange Kordsachia, und Erä & Hannula ist nicht möglich.^{041, 044, 079, 084} Die Polyester wurden damals vorwiegend optisch beschrieben und viskosimetrisch in *o*-Kresol, *o*-Chlorphenol oder Xylol vermessen.

Für ethylether verbrückte Vanillinsäurederivate, die mit Ethylenglycol umgesetzt wurden erhielten Erä & Hannula Polyester mit einem viskosimetrischen mittleren Molekulargewicht von 10.700 g/mol.⁰⁸⁴ Lange & Kordsachia veröffentlichten einen Wert von 45.500 g/mol mit einem Polymerisationsgrad von 58.⁰⁴⁴

Tabelle 11: Thermische Übergänge der vanillinbasierten Polyester mit 1,4-Butandiol. Werte, die nur im ersten Heizzyklus entnommen werden konnten, wurden mit einem ^a gekennzeichnet. Alle anderen wurden dem zweiten Heizzyklus entnommen.

	VM	Th.-Ü. 1 [°C]	Th.-Ü. 2 [°C]	Th.-Ü. 3 [°C]	Th.-Ü. 4 [°C]
Poly 42	6C	50,7	137,3	149,2	197,1
Poly 8	7C	51,1	115,9 ^a	-	196,0
Poly 9	7C	52,1	116,6 ^a	-	197,8
Poly 20	7C	50,6	120,2 ^a	-	196,4
Poly 6	8C	58,9 ^a	137,9 ^a	-	195,6
Poly 10	8c	57,9 ^a	135,0 ^a	-	195,6
Poly 22	8C	60,3 ^a	134,4 ^a	-	204,1
Poly 44	8C	57,0 ^a	138,7 ^a	-	196,0

Tabelle 12: Thermische Übergänge der vanillinbasierten Polyester mit Ethylenglycol. Werte, die nur im ersten Heizzyklus entnommen werden konnten, wurden mit einem ^a gekennzeichnet. Alle anderen wurden dem zweiten Heizzyklus entnommen.

	VM	Th.-Ü. 1 [°C]	Th.-Ü. 2 [°C]	Th.-Ü. 3 [°C]	Th.-Ü. 4 [°C]
Poly 47	6C	56,1	-	158,5	196,2
Poly 48	6C	63,5	144,2 ^a	161,2 ^a	198,2
Poly 50	7C	-	111,2 ^a	127,7 ^a	198,0
Poly 51	8C	70,4	-	204,0	204,1

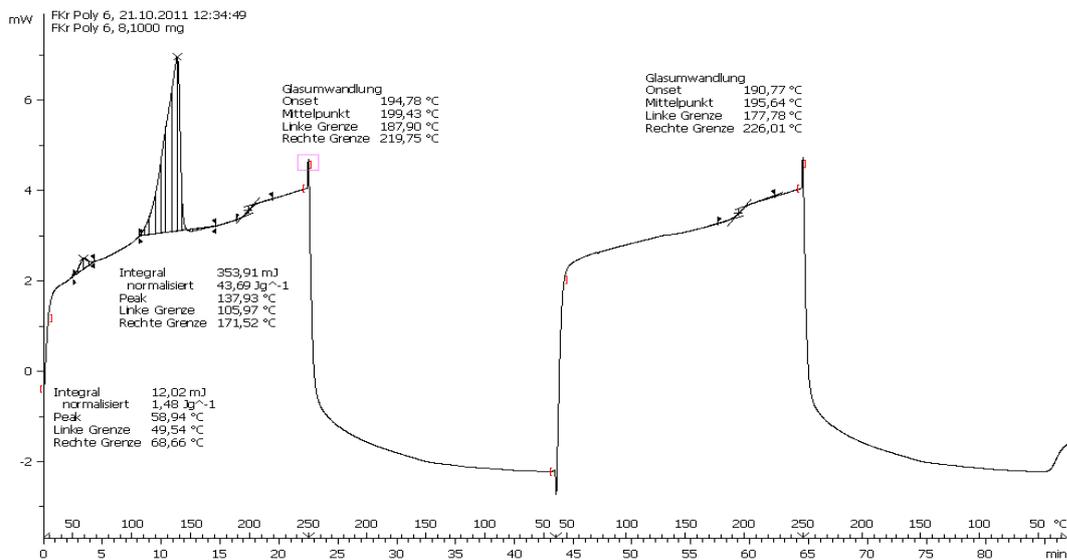


Diagramm 3: DSC-Diagramm der Probe Poly 6.

Ähnliche Polymerisationsgrade konnten hier für einige Polyester auch erreicht werden, teilweise deutlich darüber. Die Optik der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polyester stimmt mit den veröffentlichten Beschreibungen überein. Die in der Literatur angegebenen thermischen Übergänge werden i.d.R. ebenfalls gefunden. Schmelzpunkte der Polyester liegen mit ca. 130-150 °C im selben Bereich, wie die Schmelzpeaks der DSC-Messungen im 1. Heizzyklus.

4.4.2 Vanillinbasierte Comonomere in PBA

Die vanillinsäurebasierten Moleküle wurden neben dem Einsatz in PET/PBT analogen Polyestern auch als Comonomer in Polybutylenadipat eingesetzt. Dort sollten die Monomere aufgrund ihrer aromatischen Struktureinheit zur Verbesserung der Materialeigenschaften führen. Zum Vergleich wurde Terephthalsäuredimethylester ebenfalls als Comonomer eingesetzt. Dies führte zu PBAT, einem industriell erhältlichen (bspw. unter dem Handelsnamen Ecoflex) biologisch abbaubaren Polyester.

Die Polykondensationen wurden im 100 g Maßstab in einem 250 mL Glasreaktor von Juchheim durchgeführt. Das günstige Verhältnis von Adipinsäure zu 1,4-Butandiol von 0,8:1 wurde eingehalten. 5 Moläquivalente der Adipinsäure wurden durch das jeweilige Comonomer ersetzt. Zunächst wurde jedoch PBA aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol vorkondensiert, um Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Erst nach Entfernung des Wassers wurde das Comonomer als Methylsäureester zusammen mit dem Titan(IV)-butyrat zur Umesterung zugesetzt.

Die erhaltenen Polymere waren unterschiedlich in Farbe und Beschaffenheit. Die meisten Polyester waren wachsartig, weiß bis braun und wiesen ein sprödes und brüchiges Verhalten auf.

In der Festigkeit waren diese Polyester reinem PBA, welches unter denselben Bedingungen synthetisiert wurde, meist unterlegen. Die daraus gezogene Schlussfolgerung, dass es sich bei den Polymeren um eher kurzkettige Polyester handelt, wurde durch GPC-Analyse und NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigt. Die Polyester haben teilweise relativ niedrige Molekulargewichte. In Tabelle 13 sind die aus GPC-Messungen bestimmten Molekulargewichte aufgeführt.

Mittels NMR wurde das Verhältnis der Signalintensitäten des Comonomers zu dem der Repeatingeinheit von PBA bestimmt. Dazu wurden die gefällten Polymere mittels ¹H-NMR untersucht. Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in Tabelle 13.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht wurde nicht aus den Spektren bestimmt, da die dafür benötigten Endgruppensignale mit daneben liegenden Signalen überlagern,

bzw. von diesen überdeckt werden. Prinzipiell liegt das Verhältnis der vanillinbasierten Comonomere zu dem PBA-Anteil für alle Polymere bei etwa 1:45. Es entspricht den Erwartungen, dass das Verhältnis für alle Polymere ähnlich ist, da jeweils dieselben äquimolaren Mengen des Comonomers eingesetzt wurden.

Die mechanischen Eigenschaften wurden nicht weiter untersucht. Die aufgrund der niedrigen Molekulargewichte hohe Brüchigkeit zeigt ausreichend, dass keine guten mechanischen Festigkeiten vorliegen.

Aus den durchgeführten Versuchen können daher keine Schlüsse bezüglich einer Materialverbesserung durch Zugabe der vanillinbasierten Comonomere erhalten werden. Hierfür müsste die Synthese selbst optimiert und die Versuche unter optimierten Bedingungen wiederholt werden.

Tabelle 13: Molekulargewichte aus GPC-Messung in THF.

	VM	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	Verhältnis VM : PBA aus NMR
PBA	-	16.600	50.000	3,0	-
Poly 33	7C	9.300	17.200	1,9	1 : 50
Poly 34	7C	7.000	12.800	1,8	1 : 42
Poly 39	7C	16.100	27.100	1,7	1 : 47
Poly 37	TSDME	21.800	35.500	1,6	n. b.
Poly 38	TSDME	28.000	67.200	2,4	1 : 38
Poly 40	8C	4.300	8.200	1,9	n. b.

4.5 Zusammenfassung

Es konnte nachgewiesen werden, dass aus Vanillin aufgebaute Derivate als Monomere für Polykondensationsreaktionen prinzipiell geeignet sind.

Die Veresterung mit Methanol erlaubte den Einsatz in Schmelzkondensationen. Die Monomere wurden analog zu PET mit Ethylenglycol, bzw. analog zu PBT mit 1,4-Butandiol in Schmelzkondensationen umgesetzt. Die dabei stattfindende Umesterung wurde mit dem gesundheitlich unbedenklichen Titan(IV)-tetrabutyrat katalysiert. Dabei wurden teilweise Polymerisationsgrade von 60 und mehr erzielt. Solche Polyester scheinen als Fasermaterial geeignet zu sein.⁰⁴⁴ Weitere Anwendungen könnten nach umfassenderen Materialuntersuchungen gefunden werden. Dafür müssten größere Mengen der Polyester hergestellt werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Weiterhin konnten diese Moleküle als Comonomer in PBA zugesetzt werden. Dort wurden Sie durch Umesterung statistisch in die PBA-Ketten eingebaut. Es wurde erwartet, dass der aromatische Anteil des Comonomers zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften führt. Ähnliche Polyester werden industriell bereits mit Terephthalsäuredimethylester als PBAT produziert.

Die hierbei erreichten Molekulargewichte lagen niedriger, als erwartet. Mit ca. 20.000 g/mol konnten hier keine Polyester erhalten werden, deren Materialeigenschaften mit dem reinen PBA vergleichenswert gewesen wären. Einzig ein Polyester dem Terephthalsäuredimethylester zugesetzt wurde, erzielte ein akzeptables Molekulargewicht. Um hier zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen, müsste die Synthesedurchführung optimiert werden.

Die synthetisierte Hydroferulasäure wurde nicht in Polykondensationen eingesetzt. In der Literatur wurden derartige Synthesen während dieser Arbeit im Juli 2010 beschrieben.⁰⁴⁵ Mit Antimonoxid oder Zinkacetat wurde die hydrierte Ferulasäure zum aliphatischen Polyester umgesetzt. Dabei wurden unlösliche Polyester mit Molekulargewichten von 4.000-max. 17.900 g/mol (aus ¹H-NMR Messungen) erhalten, bzw. von 6.000-16.000 g/mol (aus der intrinsischen Viskosität berechnet). Die Glasübergangstemperaturen werden mit ca. 73 °C und die Schmelztemperaturen mit 234 °C angegeben.⁰⁴⁵ Es wird vermutet, dass die Reaktion mit Titan(IV)-tetrabutyrat ebenfalls durchführbar wäre und durch vorheriges Verestern der Säurefunktion mit Methanol evtl. bessere Molekulargewichte erzielt werden könnten.

5 WPCs mit biologisch abbaubarer Matrix

5.1 Grundlagen zu Wood Plastic Composites

5.1.1 Verbundwerkstoffe

Verbundstoffe oder Composites sind Werkstoffe die aus miteinander verbundenen Materialien bestehen. Es gibt verschiedenen Arten von Verbundstoffen, die sich hauptsächlich in Dimension und Form unterscheiden. Unterschieden wird zwischen Teilchenverbundstoffen, Laminaten (Schichtverbundstoffen), Durchdringungsverbundstoffen und Faserverbundstoffen. Teilchenverbundstoffe werden oft in technischen Bereichen eingesetzt, da ihre Eigenschaften gut über die Mengenverhältnisse gesteuert werden können. Die Komponenten werden als Pulver vermengt und in Form gepresst. Anschließend wird, meist durch Sintern, der Werkstoff hergestellt. Lamine werden durch Verkleben verschiedener Schichten aus einem oder mehreren Materialien erhalten, wie Fußbodenbeläge oder Sperrholzplatten. Durchdringungsverbundstoffe werden ähnlich den Teilchenverbundstoffen als Pulver oder Flüssigkeit zusammengefügt. Durch anschließende Behandlung, meist thermischer Art, wird ein Material erhalten, dessen Komponenten chemisch verbunden sind und sich dabei strukturell durchdringen. Ein Beispiel ist Siliciumcarbid. Bei Faserverbundstoffen umhüllt eine Komponente (Polymer oder Harz) als Matrix die Faser (Glasfaser, Jute, Flachs etc.). Fasern selbst sind sehr lang im Verhältnis zum Durchmesser, d.h. sie haben ein hohen Schlankheitsgrad (L/D Verhältnis). Viele Stoffe weisen in Faserform eine vielfach höhere Festigkeit auf als in kompakter Form und je dünner die Faser, desto größer ihre Festigkeit.⁰⁹⁹ Die Matrix fixiert den Füllstoff, leitet einwirkende Kräfte von der Matrix auf die Fasern und schützt die Faser vor Umwelteinflüssen. Ein Faserverbund weist insgesamt bessere Materialeigenschaften auf als die Einzelkomponenten. Dies ist vor allem auf das Wechselspiel zwischen Faser und Matrix zurückzuführen. Qualitätsbestimmend ist neben der Art der Herstellung (Orientierung der Fasern) die Haftung zwischen den einzelnen Komponenten. Damit

kommt der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix eine besondere Bedeutung zu. Oberflächenbehandlungen der Fasern oder Zusatz von Haftvermittlern können den Kontakt an der Grenzfläche verbessern und so die Materialeigenschaften des Composites beeinflussen.

Je nach Herstellungsprozess und Anwendung können der Rezeptur weitere Additive zugesetzt werden, die das fertige Produkt optimieren und die Herstellung vereinfachen. Dazu gehören Härter, Gleitmittel, Farbstoffe, UV-Schutz, feuerhemmende Additive und bei Naturfasern auch Fungizide.

5.1.2 Wood Plastic Composites

Für Verbundstoffe mit dem Füllstoff Holz hat sich auch im deutschen Sprachgebrauch der Begriff „Wood Plastic Composite“ (WPC) durchgesetzt. Dabei handelt es sich um eine relativ neue Werkstoffklasse, die sich seit den 70er Jahren vor allem in Nordamerika weiter entwickelt hat. Im Prinzip sind sie den naturfaserverstärkten Kunststoffen (NFK) zuzuordnen, wobei im internationalen Sprachgebrauch WPC auch als Synonym für alle naturfaserverstärkten Composites genutzt wird. Bei diesen können statt Holz auch andere natürliche Füllstoffe wie beispielsweise Kokos, Flachs oder Cellulose eingesetzt werden.

Für ein WPC wird Holz in Form von Mehl oder Fasern in eine thermo- oder duroplastische Polymermatrix eingearbeitet.¹⁰⁰ Holzfasern sollen dem Composite Festigkeit und Stabilität verleihen. Häufiger wird jedoch Holzmehl eingesetzt, welches keine verstärkende Wirkung hat, sondern als kostengünstiges (und nachwachsendes) Füllmaterial eingesetzt wird. Je nach Anwendung und Verarbeitung können bis zu 80% Holzanteil in den WPCs verarbeitet werden.

Wirtschaftlich bedeutsam sind derzeit WPCs auf Basis von Polyethylen (Nordamerika), Polypropylen (Europa) und Polyvinylchlorid. Etwa 1,5 Millionen Tonnen WPCs werden jährlich produziert, ein Großteil davon in den USA. In Europa sind WPCs noch ein Nischenprodukt, aber Wachstumsraten von 14% in Nord America und 18% in West Europa lassen die zukünftige Bedeutung von WPCs erahnen.¹⁰⁰ Dies hat verschiedene Gründe. Einer ist die freie Formbarkeit der WPCs verglichen mit Vollholz bei höherer Feuchteresistenz und guter Witterungsbeständigkeit.

Deshalb werden WPCs hauptsächlich im Außenbereich der „decking industry“ für Veranden, Terrassen, Zaunlatten und Fassadenplatten eingesetzt. Aber auch Gartenmöbel und Parkbänke werden aus WPC produziert. Im Innenbereich werden Fenster- und Türrahmen produziert, ebenso sind Fußleisten, Kabelkanäle und Türstürze erhältlich.^{101, 102}

Ein weiterer Vorteil von WPCs sind die geringeren Rohstoffpreise gegenüber reinem Kunststoff und (besonders bei hohen Holzgehalten) die Unabhängigkeit von Entwicklungen des Erdölmarktes. WPCs könnten aufgrund der Holzoptik und der veränderten Haptik vom Endverbraucher als hochwertig und pflegeleicht empfunden werden. WPCs sind nicht nur als Ersatzstoff interessant, sondern können aufgrund ihrer Materialeigenschaften, wie bspw. eine geringe Schwindung, in neuen Produkten eingesetzt werden.

Während in Nordamerika WPC hauptsächlich im Bausektor eingesetzt werden, entwickeln sich in Europa und Japan auch neue Anwendungsfelder. Hier werden WPCs vermehrt für Formteile in der Auto-, Mobilfunk-, Technik-, Sport- und Möbelindustrie eingesetzt.

Obwohl nahezu alle WPCs auf Basis klassischer Massenkunststoffe produziert werden, gibt es seit einigen Jahren auch WPCs auf Basis von Biokunststoffen wie Stärke, Lignin oder PLA. Generell könnten WPCs recycelt werden, d.h. nach Ende des Lebenszyklus erneut eingeschmolzen, extrudiert und verarbeitet werden. Untersuchungen über die Veränderungen der Materialeigenschaften gibt es jedoch noch nicht. Grundsätzlich ist jedoch eine effiziente thermische Verwertung der WPC möglich und sinnvoll. Es können bereits recycelte Kunststoffe als Matrix eingesetzt werden. Dies führt in Kombination mit Holzmehlen, die häufig aus Abfällen der Sägeindustrie stammen, zu einem vollständig neuen Recycling-Werkstoff.

5.1.3 Matrices in Wood Plastic Composites

Die Matrix erfüllt in einem Faserverbundstoff wesentliche Aufgaben. Zum Einen leitet die Matrix auf den Verbund einwirkende Kräfte auf die Fasern und kann die Kräfte von einer Faser auf die nächste überleiten. So verteilt sich die Krafteinwirkung und die Belastung einzelner Fasern ist insgesamt geringer. Zum Anderen wird die Faser im Verbundstoff durch die Matrix fixiert und schützt sie vor Umwelteinflüssen, was insbesondere bei Naturfasern wie bspw. Holz von Bedeutung ist.

Prinzipiell eignen sich sowohl Thermoplaste als auch Duroplaste als Matrix für WPCs. Bedingung ist eine Verarbeitungstemperatur von unter 200 °C, da einige Holzbestandteile wie bspw. Lignin sich ab dieser Temperatur zersetzen. Die ersten WPCs wurden in den 30er Jahren mit duroplastischen Matrices erzeugt. Dazu wurde Holzmehl in Bakelite, Linoleum oder andere Phenolharze eingearbeitet und in Formteilen für Radiogehäuse und Autointerieur eingesetzt. Derzeit werden vor allem die Massenkunststoffe Polyethylen und Polypropylen in WPCs als Matrix eingesetzt. Polyvinylchlorid spielt aus umweltpolitischen Gründen eine eher untergeordnete Rolle und

wird hauptsächlich bei technisch anspruchsvolleren Produkten verwendet. Es können praktisch alle Polyolefintypen eingesetzt werden. Durch Zusatz von Additiven können wichtige Material- und Verarbeitungseigenschaften wie bspw. die Polarität oder thermische Belastbarkeit modifiziert und der jeweiligen Anwendung angepasst werden.

In den letzten Jahren hat die Bedeutung biologisch abbaubarer Polymere stark zugenommen. Auch diese können in WPCs als Matrix eingesetzt werden. Dafür eignen sich vor allem stärke- und ligninbasierte Polymere. Eines der wirtschaftlich bedeutsamsten Biopolymere ist derzeit Polylactid. Obwohl bereits WPC-Produkte auf Basis von PLA vertrieben werden, gibt es hier Forschungsbedarf, da PLA mit einer Verarbeitungstemperatur von ca. 200 °C am thermischen Limit der Verarbeitbarkeit für WPCs liegt. PLA wird daher im Blend mit anderen biologisch abbaubaren Kunststoffen eingesetzt, um die Verarbeitungstemperatur zu senken. Beispiele für WPCs mit biologisch abbaubaren Matrices liefern die Firmen FKUR, die mit Fibrolon® F 8530 ein WPC auf Basis von PLA anbieten und TECNARO, die mit all Ihren Produkten Arboform®, Arbofill® und Arboblend® biologisch abbaubare Matrices in ihren naturfaserverstärkten WPCs anbieten. Derartige WPCs haben den Vorteil vollständig biologisch abbaubar und dennoch vergleichsweise robust zu sein. Dies ermöglicht Anwendungen bspw. im Sektor der Landwirtschafts- und Verpackungsindustrie. Aus robusten, frei formbaren und biologisch abbaubaren Material könnten Pflanztöpfe für maschinelles Pflanzen, Trays oder andere Verpackungsmaterialien gemacht werden.

5.1.4 Haftvermittler und Additive

Holz in eine Polymermatrix einzuarbeiten ist technisch anspruchsvoll. Wesentlich ist hier die Anpassung der unterschiedlichen Oberflächenspannungen. Das unpolare, hydrophobe Polymer haftet naturgemäß nicht gut an dem hydrophilen, polaren Holz. Um die Haftung zu verbessern, können verschiedene Strategien verfolgt werden.

Zum einen ist es möglich Holz einer Oberflächenbehandlung zu unterziehen. In den letzten Jahren wurde u. A. in der Arbeitsgruppe um Prof. Viöl an Plasmabehandlungen gearbeitet, die aufgrund der geringen Temperaturen und Atmosphärendruck auch für Holz und Holzwerkstoffe nutzbar sind. Dabei werden die Oberflächenenergie und die Polarität des Holzes soweit verändert, dass diese mit vielen Lacken, Additiven und Kunststoffen günstiger wechselwirken. Unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt des Holzes werden auf so bessere Haftung und robustere Werkstoffe erhalten.^{103, 104, 105}

Für eine Verbesserung der Grenzflächenhaftung können auch sogenannte Haftvermittler eingesetzt werden. Diese können an beiden Oberflächen intensiv haften und

so zwischen den verschiedenen Materialien vermitteln. Die Haftung kann auf unterschiedliche Art erfolgen. Zum einen können Haftvermittler über physikalische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, van der Waals Bindungen oder Dipol Wechselwirkungen an eine Oberfläche gebunden werden. Zum Anderen kann die Haftung an der Oberfläche über eine chemische Bindung erfolgen. Wird in einem Vorbehandlungsschritt eine solch grenzflächenaktive Substanz direkt auf das Holz aufgetragen, spricht man von einer chemischen Vorbehandlung des Holzes.

Alternativ können solche Substanzen auch in die Matrix eingearbeitet, bzw. direkt während der Verarbeitung als Haftvermittler zugesetzt werden. Häufig wird ein geringer Teil des Matrixpolymers durch ein chemisch modifiziertes Polymer derselben Art ersetzt. Für WPCs auf Basis von Polypropylen wird oft Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen verwendet. Das kovalent an die Polymerketten gebundene Maleinsäureanhydrid soll ebenfalls kovalent an das Holzpartikel binden. Über das Polypropylenrückgrat des gepfropften Polymers wird die Oberflächenenergie des Holzpartikels gesenkt, sodass dieses besser mit der restlichen Matrix verbunden werden kann.

Andere häufig in Holzverbundstoffen eingesetzte Haftvermittler sind Glycidylmethacrylate, Silane, Epoxide und Isocyanate.^{106, 136} Neben Haftvermittlern können andere Additive eingesetzt werden. Gleitmittel wie Fettsäuresalze, Amide, Wachse oder Stearate werden zur Verbesserung der Fließfähigkeit zugesetzt.⁰⁰⁶ Dies sorgt für eine verbesserte Verarbeitbarkeit und minimiert die mechanische Beanspruchung des Materials während des Verarbeitungsprozesses. Calciumcarbonat, Talkum und Glimmer werden für verbesserte Biegefestigkeiten, als Hitzeschutz und für vermindertes Kriechen eingesetzt. UV-Schutzmittel und Pigmente erhöhen die UV-Stabilität und damit die Lebensdauer, insbesondere bei WPCs die für den Außenbereich konzipiert wurden. Außerdem können durch Pigmente optisch veränderte Produkte erhalten werden. Je nach Anwendung und Einsatz können auch Fungizide oder Flammschutzmittel zugesetzt werden.

5.1.5 Herstellung und Verarbeitung von WPCs

Die Compoundierung der Einzelkomponenten Holz, Polymer und Additiven stellt in der Praxis eine technische Herausforderung dar. Schon der Eintrag der einzelnen Komponenten kann problematisch sein, da Holzmehle und -fasern sich schwer fördern lassen und eine viel niedrigere Dichte als die verwendeten Polymere haben. Dies kann insbesondere bei hohen Füllstoffgehalten ein Problem darstellen. Derzeit werden meist alle Komponenten gleichzeitig in den Mischer dosiert, oft jedoch aus ver-

schiedenen Dosier-Aggregaten.⁰⁰⁶ Es kann jedoch prozesstechnisch günstiger sein, wenn eine Komponente vorgelegt wird, wie bspw. Holzmehl mit hoher Restfeuchte oder Polymer, welches mit den Additiven aufgeschmolzen und vorgemischt wird, bevor bereits getrocknetes Holzmehl dazu dosiert wird.

Bei der Compoundierung selbst müssen vor allem zwei Dinge beachtet werden. Die Verarbeitungstemperatur darf 200 °C nicht übersteigen, da ansonsten die thermische Belastung für das Holz zu hoch wird und einige Holzbestandteile degradieren. Außerdem darf die Scherbelastung auf den Kunststoff (und Holzfasern) nicht zu hoch sein, da sowohl die Holzfasern, als auch das Polymer dabei zerkleinert werden. Mit einer zu starken Kettenverkürzung des Polymers verändern sich die Materialeigenschaften. Idealerweise erfolgt eine homogene Durchmischung bei kurzen Verweilzeiten, niedrigen Temperaturen und geringer Scherbelastung. Weiterhin muss es möglich sein Restfeuchte des Holzes und niedermolekulare Spaltprodukte zu entfernen. Üblicherweise werden industriell zur Compoundierung gegenläufige konische oder gleichläufige parallele Extruder verwendet, sowie Heiz-Kühlmischer.⁰⁰⁶ Diese können auch hintereinander geschaltet werden, sodass mit einem Heizkühlmischer vorcompoundiert und anschließend in einem Extruder homogenisiert wird. Das WPC kann dann als Granulat eingesetzt werden. Bei großen Durchsätzen lohnt sich die Inline-Extrusion, bei der die Rohkomponenten eingegeben werden und direkt ein Profilstück erstellt wird, dies ist zudem günstig, da auf diese Weise die thermische Belastung auf das Material nur in einem Durchgang auftritt. Insbesondere bei hohen Füllstoffgehalten können Probleme auftreten, wie bspw. zu hohe Scherkräfte und die damit einhergehende Kettenverkürzung der Polymere. Außerdem können Inhomogenitäten durch inhomogenen Einzug der Komponenten oder inhomogener thermischer Belastung auftreten.

Die Verarbeitung zum fertigen Produkt erfolgt entweder mittels Extrusion oder durch Spritzguss, je nach Anwendung und Stückzahl. Die bei der Verarbeitung nötigen hohen Drücke von >100 bar komprimieren das enthaltende Holz, welches sonst eher geringe Dichten von 0,4-0,8 g/cm³ aufweist. Es kann so stark komprimiert werden, dass WPCs Dichten von über 1,1 g/cm³ aufweisen. Dies liegt über den durchschnittlichen Dichten der Einzelkomponenten und ist bei der Verwendung als Werkstoff nachteilig. Um diesem Problem Abhilfe zu schaffen, können die meisten WPCs geschäumt werden. Je nach Matrix werden chemische Schaumbildner oder physikalische wie überkritisches Kohlenstoffdioxid verwendet. Dies reduziert die Dichte und das Produktgewicht und sorgt in vielen Fällen für bessere Eigenschaften bei der Verarbeitung des Endproduktes. So können geschäumte WPCs teilweise besser geschraubt und gesägt werden. Zudem vermindert dies die Zahl der Fehlstellen durch Einfallen und Schrumpfung.¹⁰¹

5.2 Konzept zur Entwicklung eines WPCs auf Basis von PBA

In dieser Arbeit wird Polybutylenadipat als biologisch abbaubare Matrix für die Herstellung Wood Plastic Composites eingesetzt. Die Versuche dienen einer ersten Einschätzung zur Nutzbarkeit vollständig biologisch abbaubarer WPCs auf Basis von linearen aliphatischen Polyestern in Form von PBA.

Mit Holz als Füllstoff könnte dieser biologisch abbaubare Kunststoff verbesserte mechanische Eigenschaften, wie höhere Biegefestigkeiten, aufweisen und ohne Einbußen beim biologischen Abbau die mechanische Belastbarkeit steigern.

Dafür wird zunächst der Einfluss des Holzmehls in Bezug auf die Verarbeitung und die mechanischen Eigenschaften auf die Matrix Polybutylenadipat untersucht. Es werden unterschiedliche Konzentrationen an Holzmehl via Extrusion in die Matrix eingearbeitet. Außerdem werden die Unterschiede zwischen Weichholz- und Hartholzmehlen untersucht. Dazu werden jeweils gleiche Volumina der Holzmehle in die Matrix eingearbeitet und die entstehenden WPCs auf ihre Materialeigenschaften hin untersucht.

Um die erwartete Abnahme einiger Materialkennzahlen mit zunehmendem Füllstoffgehalt zu kompensieren, werden üblicherweise Haftvermittler eingesetzt. Diese sollen die Haftung an der Grenzfläche zwischen Matrix und Füllstoff verbessern. Für WPCs auf Basis von Polyolefinen gibt es bereits ein einige Methoden und dafür geeigneten Substanzen. Für das neue WPC-System mit PBA als Matrix gibt es kein erprobtes System. Daher wird in dieser Arbeit für die auf PBA basierenden WPCs ein neues Konzept für Haftvermittlung untersucht.

Ein Ansatz sind PBA-PEG-(multi-) Blockcopolymeren mit kurzen Polyethylenglycol-Blöcken. Die kurzen und polaren, hydrophilen PEG-Blöcke sollten gut über elektrostatische Wechselwirkungen an der ebenfalls polaren, hydrophilen Holzoberfläche haften können. Die Molekulargewichte der einzelnen PBA-Blöcke sollten im Mittelwert über der kritischen Verschlaufungsmolmasse von ~ 6.000 g/mol liegen.¹³² Dadurch würden die PBA-Blöcke gut mit den Ketten der PBA-Matrix verhaken. Die Wechselwirkung des Blockcopolymeren mit den Oberflächen beider Phasen kann die Grenzflächenhaftung zwischen den Phasen und damit die Materialeigenschaften des WPCs verbessern. Daher werden Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Anteilen an PEG 600 synthetisiert und untersucht. Es wird der Frage nachgegangen, ob PEG 600 als polareres Element in den Blockcopolymeren bezüglich der Haftung Wirkung zeigt, die durch eine Veränderung der Polarität verursacht werden könnten. Für einen tieferen Einblick in die Eigenschaften der Blockcopolymeren als Haftvermittler, wurde auf Domänenbildung und eine Steigerung der Oberflächenenergie hin untersucht.

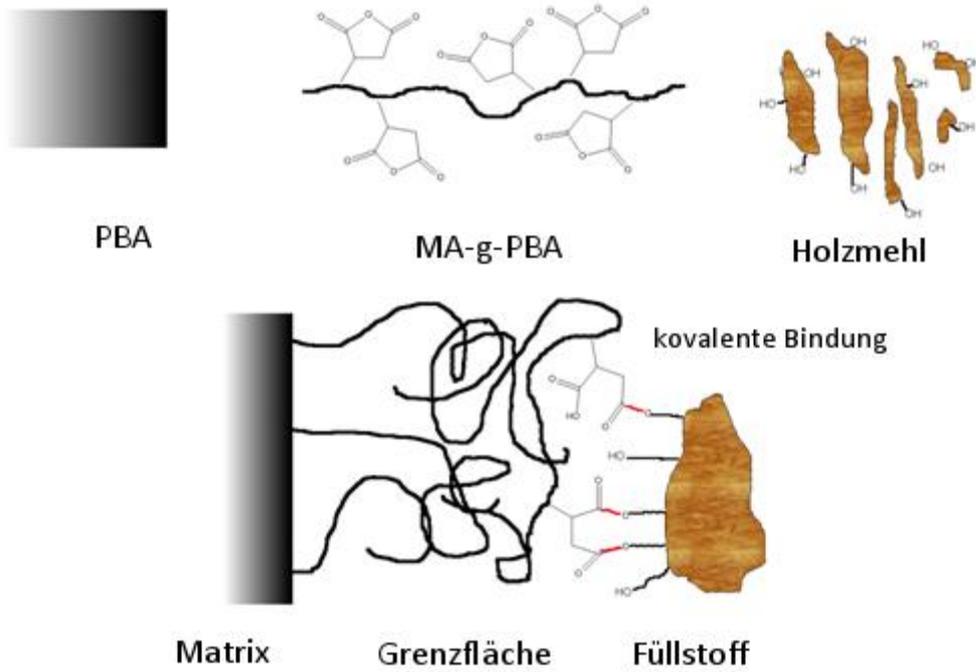


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Wirkungsweise als Haftvermittler eines Maleinsäureanhydrid gepfropften Polybutylenadipats mit Holzpartikeln.

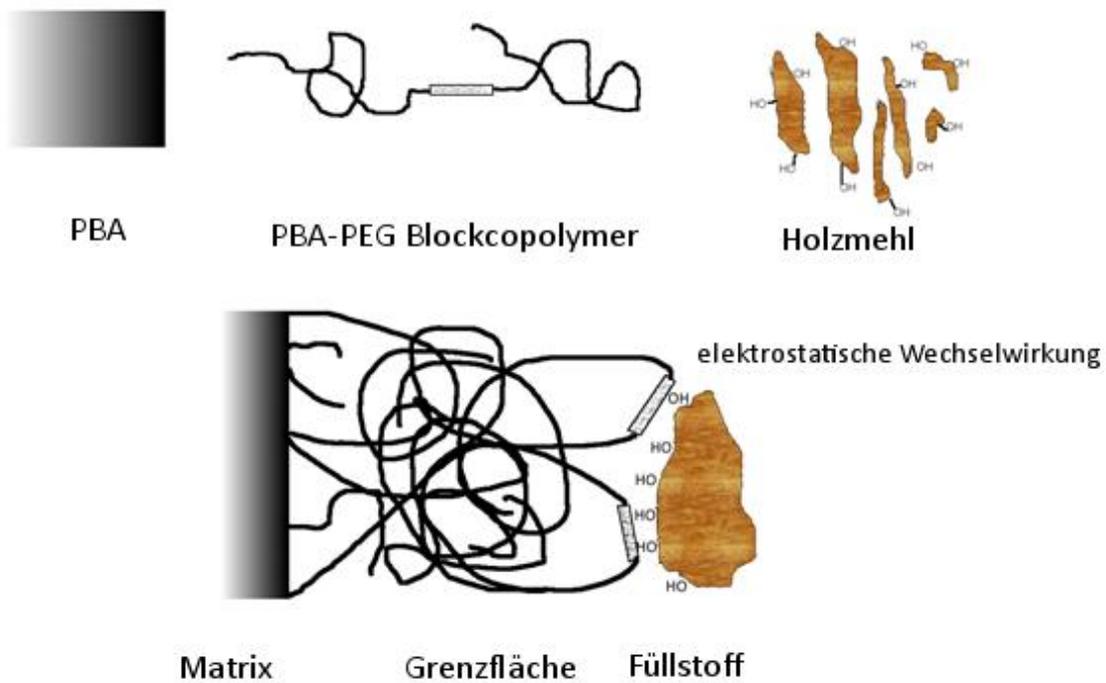


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines PBA-PEG Blockcopolymer als Haftvermittler mit Holzpartikeln.

Weiterhin werden die Blockcopolymere als Additiv den PBA basierten WPCs zugesetzt, um feststellen zu können, ob diese als Haftvermittler nutzbar sind. Dazu werden Blockcopolymere unterschiedlichen PEG-Gehalts in WPCs mit 70 Vol.-% Weichholzmehl eingearbeitet. Um eine Wirkung belegen und vergleichen zu können, wird mittels reaktiver Extrusion Maleinsäureanhydrid gefropftes PBA hergestellt, analog zu Maleinsäureanhydrid gefropften Polyolefinen in Polyolefinbasierten WPCs. Dieses erprobte Haftvermittler-System dient als Referenz.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Synthese und Charakterisierung der PBA-PEG Blockcopolymere

In dieser Arbeit wurden Wood Plastic Composites mit Polybutylenadipat als Matrix untersucht. Dafür wurden neuartige Additive auf Basis des Matrixpolymers entwickelt, die ideal mit der Matrix kompatibel und als Haftvermittler einsetzbar sein sollten. Vielversprechend erschien die Synthese von PBA-PEG-Blockcopolymeren, da diese einfach zugänglich sind und mit kurzkettigen, polaren PEG-Blöcken gut an Holz haften könnten. Die längeren PBA-Blöcke können, oberhalb der kritischen Molmasse von ca. 8.000 g/mol mit der Matrix verknäulen. Daher sollten PBA-PEG Blockcopolymere sowohl mit der Matrix als auch mit dem Füllstoff Holz günstig wechselwirken und so eine Haftung beider Phasen an der Grenzfläche bewirken.

Um zu untersuchen inwieweit PEG als Copolymer die Polarität, bzw. die Oberflächenenergie von PBA beeinflusst, wurden Blockcopolymere mit unterschiedlichen Anteilen an PEG 600 synthetisiert. PEG 600 weist als kurzkettiger Polyether relativ hohe Oberflächenenergien auf und ist als bifunktionaler Alkohol einfach in die Polyesterkette zu integrieren. Die Synthesen der Blockcopolymere wurden auf unterschiedliche Weisen realisiert. Über die Syntheseroute 1 konnte PEG 600 direkt bei der Polykondensation zu PBA als Comonomer zugesetzt werden. Über die Syntheseroute 2 wurden durch katalytische Umesterung von hochmolekularem PBA in der Schmelze mit definierten Mengen PEG 600 statistische (multi-) Blockcopolymere erhalten. Als Umesterungskatalysator wurde Titan(IV)-tetrabutylroxid eingesetzt. Dem Mechanismus nach substituiert die PEG-Kette statistisch an einer beliebigen Estergruppe einen Teil der PBA-Kette, die dann frei gegeben wird. Schematisch ist dies in Abbildung 5 zu sehen. Versuchsaufbau und -durchführung der Polykondensationen findet sich im Experimenterteil dieser Arbeit.

5.3.1.1 Untersuchung der Blockcopolymeren mittels GPC

Die über Route 1 durchgeführten Synthesen V 2 – V 4 zeigten, dass es möglich war PEG 600 als Comonomer in der Polykondensation von Adipinsäure und 1,4-Butandiol einzusetzen. Dazu wurden Adipinsäure, Butandiol und PEG 600 in einem für Polykondensationen günstigen Verhältnis der funktionellen Gruppen von 1 zu 0,8 für Dialkohol zu Dicarbonsäure kondensiert. Da die Stoffmengen zu Beginn der Synthese exakt bekannt waren, wurde erwartet, dass die mittlere Kettenlänge der PBA-Blöcke im (multi-) Blockcopolymer statistisch gut einstellbar ist. Dies bestätigte sich nicht. Tabelle 14 zeigt eingesetzte Stoffmengen sowie über GPC ermittelte Molmassen der entsprechenden (multi)-Blockcopolymeren. Die Dispersitäten liegen mit ca. 2,5 in einem für das System üblichen Bereich.

Ausgehend vom für PBA-Synthesen günstigen Verhältnis der funktionellen Gruppen 1 zu 0,8 für Dialkohol zu Dicarbonsäure, lagen durch Zusatz von PEG 600 in V 2 und V 3 mit 1,5-3% minimal mehr Hydroxy-Endgruppen im System vor. Das Molekulargewicht ist bei V 3 eineinhalbmals höher. Prinzipiell ist das Molekulargewicht rein vom Umsatz abhängig. Die hier erreichte Erhöhung des Molekulargewichts lässt sich dadurch erklären, dass durch die Veresterung, bzw. Umesterung von PEG 600 das Molekulargewicht auch bei niedrigen Polymerisationsgraden, sprunghaft steigt. Je mehr PEG 600 im System vorliegt, desto wahrscheinlicher ist die Veresterung einer PEG-Endgruppe, desto stärker sollte das Molekulargewicht auch bei niedrigen Umsätzen zunehmen.

Bei V 4 wurden 18% des 1,4-Butandiols durch PEG 600 ersetzt, so dass hier das günstige Verhältnis der funktionellen Gruppen zueinander exakt eingehalten wurde. Im Verhältnis zu V2 und V3 ist deutlich mehr PEG 600 im System vorhanden. Die erwartete Erhöhung der Molmasse blieb jedoch aus. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit erhöhte das Molekulargewicht nicht mehr. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen wirkt sich ein Monomer mit einer hohen Molmasse wie PEG 600 zu Beginn der Reaktion drastischer auf das Molekulargewicht aus, als ein kleines Monomer wie 1,4-Butandiol. Daher ist zu Beginn der Reaktion eine stärkere Zunahme des Molekulargewichts zu erwarten. Zudem ist es wahrscheinlich, dass eine größere Menge des polaren PEG 600 auch als Lösungsmittel für 1,4-Butandiol wirkt. Das könnte dazu geführt haben, dass durch Umesterung entstandenes freies 1,4-Butandiol destillativ nicht mehr entfernt werden konnte und im Reaktionsgemisch verblieb.

Über Route 2 wurde hochmolekulares PBA durch Zugabe von PEG 600 zum Blockcopolymer abgebaut. Formal wird hierbei eine PBA-Kette an einer beliebigen Estergruppe mit PEG 600 umgeestert (Abbildung 5). Es entstehen zwei neue Ketten, eine PBA-Kette mit einer neuen BD-Endgruppe sowie eine Kette mit dem restlichen PBA und einer PEG 600 Endgruppe. Das PEG-Kettenende kann theoretisch in einer weiteren Umesterung reagieren. Dadurch kann das PEG statistisch in die PBA-Ketten eingebaut werden. Es können Di-, Tri-, oder Multiblockcopolymere entstehen.

Dafür wurde zunächst in einem 250 mL Glasreaktor hochmolekulares PBA synthetisiert und nach einer definierten Synthesezeit über eine Spritze PEG 600 in die Schmelze gegeben. Um die Menge PEG 600 für die gewünschte theoretische mittlere Blocklänge für die PBA-Blöcke bestimmen zu können, wurde die Menge und das Molekulargewicht des synthetisierten PBAs, basierend auf Erfahrungswerten für das Synthesystem, geschätzt. Ausgehend von 110 g PBA mit einer gewichtsmittleren Molmasse $M_n \sim 31.250 \text{ g/mol}$, wurde berechnet, dass 2,5 Moläquivalent PEG 600 benötigt werden, um mittlere PBA-Blocklängen von $\geq 6.000 \text{ g/mol}$ (krit. Verschlaufungsmolmasse) zu erhalten.

Tabelle 15 zeigt die theoretisch und experimentell ermittelten Molmassen und Mengen. Die GPC-Messwerte des reinen PBAs vor Zugabe von PEG 600 zeigen, dass die gewichtsmittlere Molmasse M_w mit 31.100 g/mol dem geschätzten Wert entspricht. Durch die Zugabe von PEG 600 wurde erwartet, dass die entstehenden Blockcopolymere bei einem mittleren Molekulargewicht von ca. 20.500 g/mol liegen. Die GPC Messung des Blockcopolymer zeigte, dass durch Zusatz des PEG 600 M_w halbiert wurde, was den Erwartungen entspricht. Die Abweichung von ca. 20% lässt sich u.a. auf Basis der verwendeten Analysemethoden begründen. Die PEG-Blöcke haben die Polarität des Polymers verändert. Dies wird sich auf das Lösungsverhalten und damit auf die Eluation bzw. das hydrodynamische Volumen bei der Messung ausgewirkt haben. Die Werte des reinen PBA sind daher nicht unmittelbar mit denen der Blockcopolymere vergleichbar.

Für eine Vergleichbarkeit der Blockcopolymere wurde in den folgenden Reaktionen jeweils die gleiche Menge einer PBA-Charge aus einem größeren Ansatz als Basis eingesetzt. Dessen Molekulargewicht wurde mittels GPC- und NMR-Spektroskopie vorab bestimmt. So konnten außerdem die Mengen an PEG 600 präziser berechnet werden, um ein bestimmte, mittlere Molekulargewichte zu erreichen.

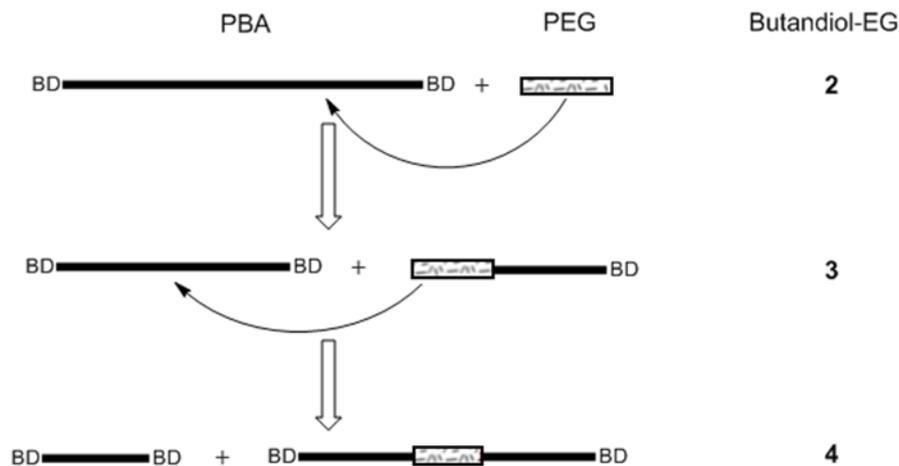


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Umesterung von Polybutylendipat mit Polyethylenglycol zum Tri-Blockcopolymer. Mit jedem Umesterungsschritt wird eine zusätzliche Butandiol Endgruppe generiert.

Tabelle 14: Stoffmengen der Monomere bei der simultanen Polykondensation von Adipinsäure mit 1,4-Butandiol und PEG 600 sowie die Molekulargewichte aus GPC Messungen der erhaltenen Polymere. t gibt die Reaktionszeit nach Zugabe des Katalysators an.

	AS [mol]	BD [mol]	PEG 600 [mol]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	t [min]
V 2	0,820	0,999	0,015	4.100	11.200	2,7	30
V 3	0,821	0,999	0,030	6.500	17.000	2,6	30
V 4	0,821	0,821	0,179	12.800	17.400	1,4	180

Tabelle 15: Berechnete Werte für 110 g frisch synthetisiertes PBA und Messwerte des über GPC ermittelten Molekulargewichts (korrigiert für PBA) vor und nach Abbau des PBAs mit PEG 600.

	Polymer	mol Äq. PEG	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
theoretisch	PBA 15	0	15.625	31250	2
	PBA-PEG V 15	2,5	Für PBA-Block:	6250	
gemessen	PBA 15	0	3.500	31.100	8,9
	PBA-PEG V 15	~ 2,5	3.100	16.000	5,18

Insgesamt wurden vier Blockcopolymere geplant, von denen zwei mittlere PBA-Blocklängen oberhalb der krit. Verschlaufungsmolmasse, eine nahe bei und eine darunter liegen sollten. Die theoretischen mittleren PBA-Blocklängen für den Zusatz von 2, 4, 7 und 9 Moläquivalent PEG 600 zum Basispolymer finden sich in Tabelle 16.

Zunächst wurde untersucht, in welchem Zeitraum sich nach der simultanen Zugabe des Katalysators und PEG 600 zu dem aufgeschmolzenen PBA ein Gleichgewicht einstellte. Dazu wurden die Reaktionszeiten von 1 h auf 3 h erhöht. Die Molekulargewichte der entsprechenden Blockcopolymere wurden u.a. mittels GPC untersucht (Tabelle 17 und Tabelle 18). Es wurde ermittelt, dass in dem vorliegenden System für ein homogenes Produkt nach Zugabe des PEG 600 nicht mehr als 1 h benötigt wurde. Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit konnten keine signifikanten Veränderungen in Molekulargewicht und Dispersität beobachtet werden (Tabelle 17). Bei erheblich kürzeren Reaktionszeiten von 20 min wurden inhomogene, wachstartige Produkte mit niedriger Molmasse erhalten. Das PEG konnte in der kürzeren Zeit nicht homogen in die Reaktionsmasse eingearbeitet werden, sodass an der Reaktorwand noch hochmolekulares PBA gefunden wurde.

Neben der Reaktionszeit war die Menge des umgeesterten PEG 600 von Interesse. Durch Fällung der Blockcopolymere aus Aceton in Wasser wurde frei vorliegendes PEG 600 sowie 1,4-Butandiol und sehr kurze PBA-PEG-Ketten aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Ein Vergleich der GPC-Daten von Rohpolymer und gereinigtem Polymer zeigen, dass keine signifikanten Unterschiede in den Molekulargewichten vorliegen. Dies lässt den Schluss zu, dass PEG 600 nahezu vollständig kovalent an die PBA-Ketten gebunden wurde.

Ob die angestrebten mittleren Blocklängen erreicht wurden, konnte auf diese Weise nicht genau ermittelt werden. Die einfache chromatographische Untersuchung ließ keine Aussagen über Anzahl und Länge der einzelnen Blöcke in den Polymerketten zu. NMR-Spektroskopische Untersuchungen gaben Hinweise über das statistische Verhältnis von PEG zu PBA und die Anzahl der Butandiol-Endgruppen (siehe nächster Abschnitt).

5.3.1.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Mittels NMR-Spektroskopie erhaltene Daten erlaubten zum einen die Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse von PBA 2, das als Basis-Polymer für die Blockcopolymere diente. Zum anderen konnten aus ^{13}C -NMR-Spektroskopie gewonnene Daten Aussagen über das Verhältnis von PBA zu PEG und das Verhältnis der PBA-Endgruppen getroffen werden.

Tabelle 16: Berechnung der gewichtsmittleren Molmassen M_w der PBA-Blöcke für PBA-PEG-Blockcopolymeren auf Basis der GPC-Messwerte von PBA 2. Die Polydispersität für dieses System beträgt ca. 2.

	PEG mol äq.	M_n PBA [g/mol]	M_w PBA [g/mol]	PEG [Gew.%]
PBA 2	0	12.400	38.000	0
V 7	2	9.600	21.100	2,2
V 8	4	7.700	17.100	4,4
V 9	7	5.900	13.000	7,7
V 10	9	5.200	11.500	9,9

Tabelle 17: Messwerte der Molekulargewichte aus der Abbau-Reaktion von PBA 2. Die Werte wurden über GPC-Messung ermittelt.

Rkt.-Zeit	PEG mol äq.	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	
1 h	PBA 2	0	12.400	38.000	3,1
	V 7	2	9.600	21.100	2,2
	V 8	4	7.700	17.100	2,2
	V 9	7	5.900	13.000	2,2
	V 10	9	5.200	11.500	2,2
3 h	V 11	2	10.000	19.700	2,0
	V 12	4	7.400	17.500	2,4
	V 13	7	6.700	14.700	2,2
	V 14	9	5.100	11.600	2,3

Tabelle 18: Vergleich der Molekulargewichte zwischen Rohpolymer und gefälltem Polymer.

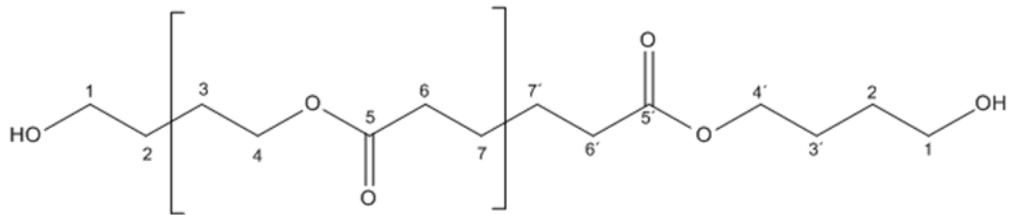
	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	
Rohpolymer	V 7	9.600	21120	1,5
	V 8	7.700	17100	2,2
	V 9	5.900	13000	2,2
	V 10	5.200	11500	2,2
Gefälltes Polymer	V 7B	7400	19800	2,7
	V 8B	5100	17300	2,2
	V 9B	6.100	13.000	2,1
	V 10B	5.800	11.700	2,0

Bei kürzeren Polymeren kann das Verhältnis aus ^1H -NMR Spektren ermittelt werden. Bei längeren Polymeren ist die relative Signalintensität der Repetiereinheit zu groß, als dass die Endgruppensignale noch verlässlich integrierbar wären. Die ^{13}C -NMR Spektroskopie ist unempfindlicher und eignet sich aufgrund des geringen natürlichen ^{13}C -Gehaltes von 1,1% und des kleineren magnetischen Moments besser. Allerdings geben ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen unter der heute üblichen ^1H -Breitband Entkopplung mit begrenzter Messzeit nur Aufschluss über chemische Verschiebung der einzelnen ^{13}C -Kerne und nicht über deren Konzentration. Ursache sind die unterschiedlichen Relaxationszeiten verschiedener C-Kerne. Unter Ausnutzung des Kern-Overhauser-Effekts wird durch Einstrahlung eines Frequenzbandes der Resonanzfrequenz von Wasserstoffatomen ein Intensitätsgewinn der Signale von bis zu 300% erzielt, je nach Anzahl der gebundenen H-Atome.¹⁰⁷ Daher lassen sich diese Signalintensitäten nicht ins Verhältnis zur Häufigkeit chemisch ähnlicher Kerne setzen, wie es für die Ermittlung von Molmassen mittels NMR nötig wäre.

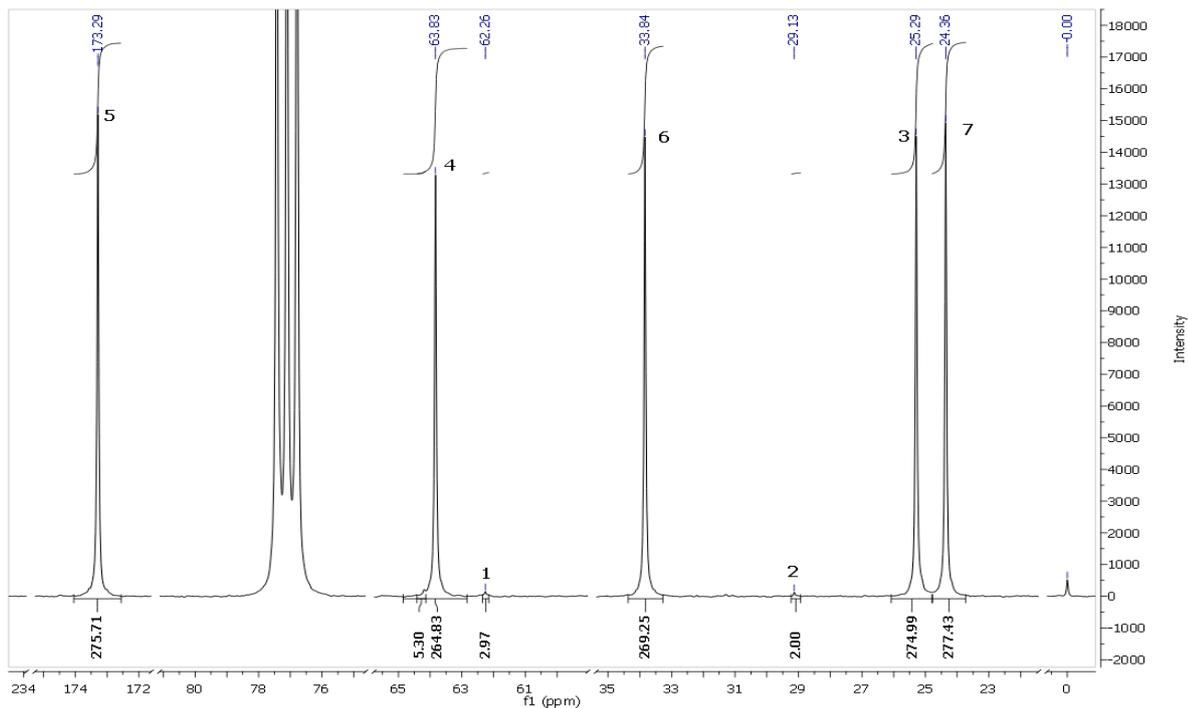
In der hier vorliegenden Arbeit wurden daher von den PBA-PEG Blockcopolymeren gepulst entkoppelte, sog. IGATED (*inverse gated decoupling*) Spektren aufgenommen. Bei diesem Verfahren wird das Frequenzband nur während des Pulses und des FIDs eingestrahlt. So haben die Spin-Gitter-Relaxation und der Kern-Overhauser Effekt keinen Einfluss auf die Signalintensität und die Integrale lassen sich quantitativ auswerten. Obwohl aufgrund der niedrigen Signalintensität von ca. 1% und eines relativ hohen Fehlers von etwa 10% keine absoluten Aussagen getroffen werden können, werden aus den Spektren wichtige Informationen erhalten.

Als Beispiel dient das in Spektrum 1 dargestellte gepulst entkoppelt gemessene ^{13}C -NMR Spektrum von PBA-2, das als Basispolymer für Synthesen der Blockcopolymeren V 7 – V 14 eingesetzt wurde. Polybutylenadipat wird in Strukturformel 7 dargestellt. Unter der Annahme, dass aufgrund der Synthesebedingungen nur Butandiol-Endgruppen vorliegen, können deren Signale ins Verhältnis zu einem Signal eines chemisch ähnlichen Kerns aus der Repetiereinheit gesetzt werden. Neben den fünf Signalen (3, 4, 5, 6 und 7), die durch die C-Atome der PBA-Repetiereinheit erzeugt werden, gibt es zwei Butandiol-Endgruppensignale (1 und 2).

Zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde das Endgruppen-Signal des C-Kerns 2 ins Verhältnis zu Signal 3 aus der Repetiereinheit gesetzt. Da zwei Endgruppen vorliegen, entspricht die Signalintensität des Signals 2 zwei C-Atomen. Im Verhältnis dazu wurde das Signal 3 von 275 C-Atomen erzeugt. Das entspricht der Anzahl der Repetiereinheiten im PBA. Daraus lässt sich nach Gleichung 6 das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des Polyesters berechnen. Für PBA 2 beträgt $M_n = 27.600 \text{ g/mol}$.



Strukturformel 7: Polybutylenadipat-Struktur mit Butandiol. Das Molekulargewicht der Repetiereinheit beträgt 100,11 g/mol.



Spektrum 1: ^{13}C -NMR Spektrum (IGATED) von PBA-2. Aus dem Verhältnis des Endgruppensignals 2 und des Signals 3 aus der Wiederholungseinheit kann die Anzahl der Wiederholeinheiten bestimmt werden. Die Nummerierung der Signale lässt sich auf die Atomnummerierung des in Struktur 1 abgebildeten Moleküls zurückführen.

Beispielrechnung:

$$M_n = n_{\text{Repetier}} * M_{\text{Repetier}} + M_{1,4\text{-Butandiol}}$$

Gleichung 06

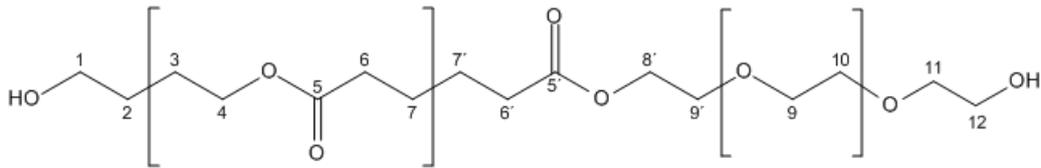
$$M_n = 275 * 100,114 \text{ g/mol} + 90,12 \text{ g/mol}$$

Damit liegt der Wert für M_n aus der NMR-Spektroskopischen Messung deutlich höher als der aus der GPC-Messung. Dies liegt vermutlich an dem relativ hohen Messfehler der NMR-Spektroskopischen Untersuchung. Das Endgruppensignal hebt sich deutlich von der Grundlinie ab, die Intensität liegt jedoch nur bei 0,64% verglichen mit der Intensität der Endgruppensignale. Minimale Änderungen bei der Integration dieses kleinen Signals wirkten sich signifikant auf die Werte der restlichen Signale aus, da diese auf das Endgruppensignal kalibriert wurden.

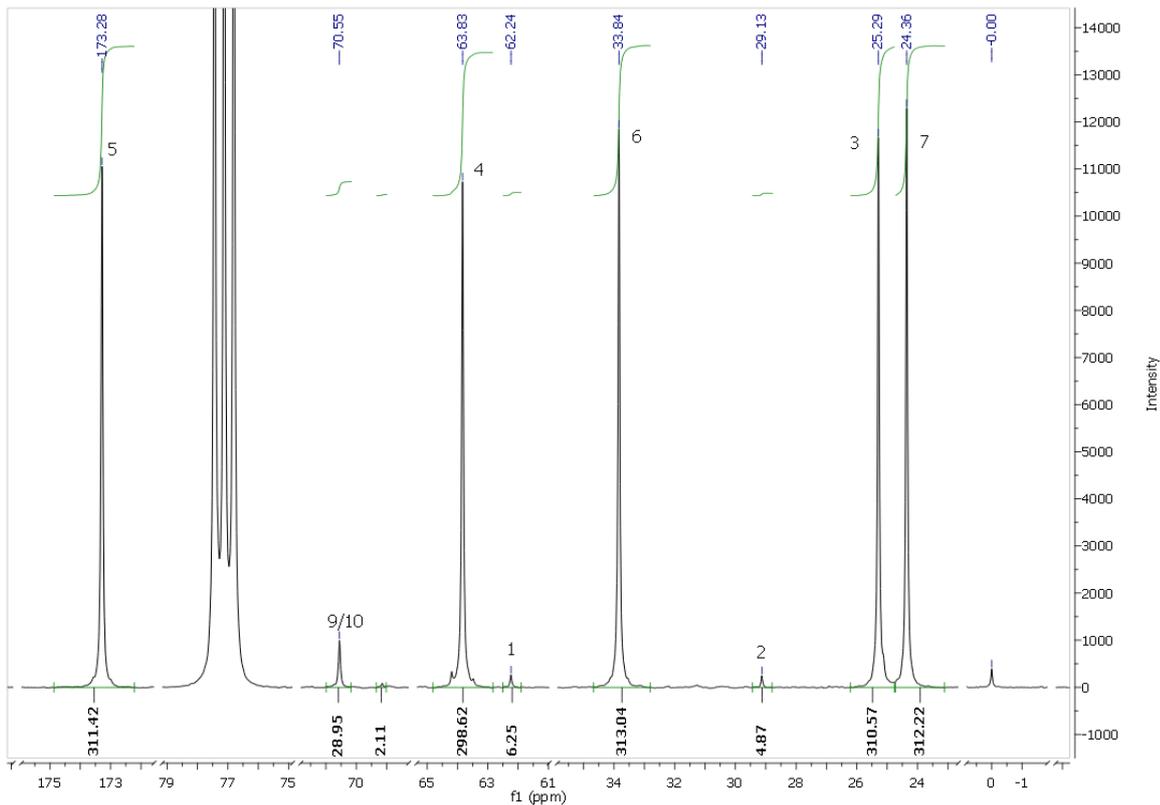
Darüber hinaus handelt es sich bei der GPC um eine relative Methode, deren Kalibrierung essentiell ist. Es wurde gegen eine Polystyrol-Kalibrierung gemessen. Auch wenn die daraus resultierenden Abweichungen über einen Faktor aus der Lichtstreuungsmessung korrigiert wurden, sind die Werte nicht absolut. Die GPC eignet sich in diesem Fall nicht gut zur Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse. Die über die Schmelzkondensation hergestellten Polymere weisen einen relativ hohen Anteil an cyclischen Verbindungen kleinerer Molmasse auf,^{113, 137, 139} die sich auf die zahlenmittlere Molmasse signifikant auswirken. Es werden geringere zahlenmittlere Molmassen bestimmt, als eigentlich vorliegen und damit auch höhere Dispersitäten.¹⁴⁰

Die Spektren-Auswertung der Blockcopolymere ist komplexer. Hier lässt sich das zahlenmittlere Molekulargewicht nicht aus dem Verhältnis der Signalintensitäten der Butandiol-Endgruppen zu der Repetiereinheit berechnen, da neben den Butandiol-Endgruppen auch PEG-Endgruppen vorliegen könnten. Deren Signale sind im Verhältnis zu den Butandiol-Endgruppen sehr selten und die Signale zu schwach, als dass sie noch detektiert werden. Sie würden bei 72,7 ppm und 61,9 ppm (bezogen auf CHCl_3) erwartet werden. Für die Auswertung wurde zur Vereinfachung angenommen, dass PEG 600 sich trotz der thermischen Belastung von 200 °C nicht zersetzt. Die Spektren wurden auf das Signal der Repetiereinheit von PEG 600 kalibriert, deren Anzahl (11) ist bekannt. Jede Repetiereinheit entspricht 2 C-Kernen.

Für die verschiedenen Blockcopolymere konnten so die Verhältnisse von PEG zu PBA und zu Butandiol-Endgruppen bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Auswertung (Tabelle 19) zeigen erwartungsgemäß, dass Blockcopolymere mit einem höherem PEG 600-Gehalt im Verhältnis kürzere PBA-Ketten aufweisen. Es gibt keine Hinweise auf einen nicht statistischen Einbau der PEG-Ketten. Außerdem ist eine Abnahme der Anzahl an Butandiol-Endgruppen zu beobachten. Das scheint eher unerwartet, da mit zunehmendem PEG-Gehalt durch Umesterung die Endgruppenkonzentration steigt. Da hier auf das PEG-Signal der Repetiereinheit kalibriert wurde, nehmen im Verhältnis die Intensitäten der Butandiol-Endgruppen Signale jedoch ab.



Strukturformel 8: PBA-PEG Blockcopolymer mit BD-Endgruppe und PEG-Endgruppe. Die Molmasse der PBA-Repetiereinheit ist 100,11g/mol und der PEG-Repetiereinheit ist 44,05 g/Mol



Spektrum 2: ^{13}C -NMR-Spektrum (IGATED) von PBA-PEG V 7. Die Intensität des Signals 5 wurde auf den in Spektrum 1 ermittelten Wert definiert. Die Zunahme der Intensität des Endgruppen-Signals 2 weist auf die Häufigkeit hin, mit der umgeestert wurde.

Tabelle 19: Auswertung der ^{13}C -NMR (IGATED) Messungen. Die Spektren wurden auf die Signalintensität der Repetiereinheit von PEG 600 kalibriert (Signal 9/10 im oberen Spektrum).

	PEG mol-Äq.	PEG n_{Repetier}	PBA n_{Repetier}	PBA n_{EG}	\overline{M}_n [g/mol]
PBA 2	0	-	275	2	27.600
PBA-PEG V 7	2	11	248	5,1	25.400
PBA-PEG V 8	4	11	136	3,7	14.200
PBA-PEG V 9	7	11	80	2,3	8.600
PBA-PEG V 10	9	11	65	2,3	7.100
PBA-PEG V 15	~ 3,7	11	140	4,2	14.600

5.3.1.3 Thermische Eigenschaften der PBA-PEG Blockcopolymere

Die thermischen Übergänge der (multi)-Blockcopolymere wurden mittels DSC untersucht. Die Ergebnisse aus dem zweiten Heizzyklus finden sich in Tabelle 20. Die Werte zeigen die Schmelztemperaturen des reinen PBAs bei 54 °C und 59 °C. Das Auftreten zweier Peaks spricht dafür, dass Polybutylenadipat in mehr als einer Kristallform kristallisieren kann. Der Glasübergang wurde bei -55 °C detektiert. Die Kristallisationstemperatur liegt bei 31 °C. Der Grad der Kristallinität konnte nicht bestimmt werden, da keine Werte für rein amorphes Polybutylenadipat vorlagen, die als Referenz genutzt werden müssten.

Durch den Einbau von PEG 600 in das Polymer entstehen Blockcopolymere, deren Schmelztemperaturen mit Zunahme des PEG-Gehaltes sinken. Somit liegen die Schmelztemperaturen von PBA-PEG V 10 etwa 5 °C niedriger, als die des reinen PBAs. Allerdings konnte durch die Zugabe des PEG 600 keine signifikante Veränderung der Kristallisationstemperatur T_c beobachtet werden, wie erwartet wurde.

Bei der Glasübergangstemperatur ist kein Trend zu beobachten. Der T_g liegt bei allen Blockcopolymeren bei ca. -55 °C. Die Glasübergangstemperaturen wurden ebenfalls über DMA-Messungen bestimmt. Die Werte aus Tabelle 21 wurden bei einer Messfrequenz von 1 Hz bestimmt. Aus diesen Werten konnte auch kein Trend beobachtet werden. Die Glasübergangstemperaturen liegen bei ca. 54 °C, bestimmt aus dem Verlustmodul G_2'' . Da die DMA-Messungen insgesamt präziser sind bei der Bestimmung des Glasübergangs, sind diese Daten verlässlicher. Für PBA-PEG V 10 konnte keine Messung durchgeführt werden, da das Material zu spröde für die Messgeometrie war. Es ist deutlich, dass die PBA-Blöcke die thermischen Eigenschaften der Blockcopolymere dominieren.

5.3.1.4 Untersuchung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessung

Kurzkettige Polyether wie PEG 600 sind hydrophil und polar. Diese Eigenschaft sollte durch Umesterung in langkettiges Polybutylenadipat eingebracht werden. Die statistischen (multi-) Blockcopolymere sollten höhere Oberflächenenergien durch die polaren Blöcke aufweisen als reines PBA. Dies konnte über Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden.

Die Bestimmung der Oberflächenenergie, die sich aus einem polaren und einem dispersen Anteil zusammensetzt, ist bei Flüssigkeiten mit der Oberflächenspannung identisch und kann durch verschiedene Messverfahren einfach bestimmt werden. Bei Feststoffen ist eine direkte Messung der Oberflächenenergie nicht möglich, sodass diese indirekt über Kontaktwinkelmessung bestimmt wird.

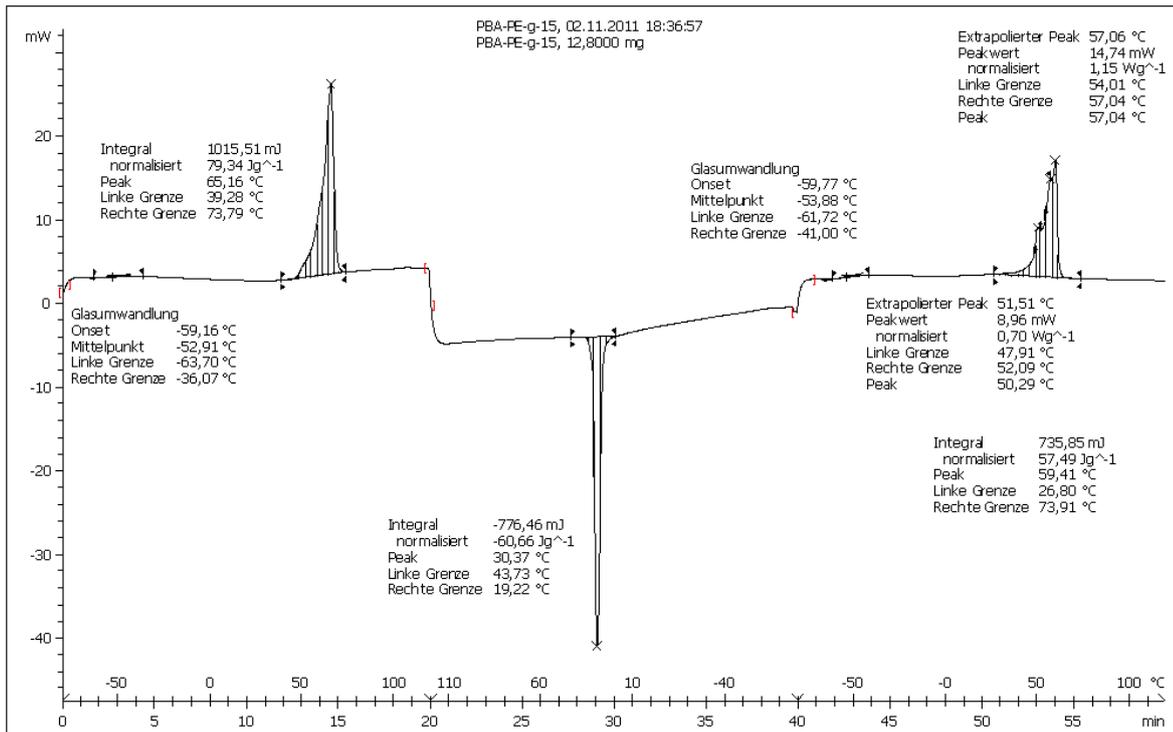


Abbildung 6: Verlauf des Wärmestroms in Abhängigkeit der Temperatur aus der DSC-Messung für PBA-PEG V 15.aus DSC

Tabelle 20: Thermische Übergänge des PBA 2 und einiger PBA-PEG (multi-) Blockcopolymerer aus dem zweiten Heizzyklus.

	T _g [°C]	T _{m 1} [°C]	T _{m 2} [°C]	T _c [°C]
PBA 2	-55,3	54	59	31
PBA-PEG V 7	n.b.	53	58	32
PBA-PEG V 8	-54,0	51	57	n.b.
PBA-PEG V 9	-55,5	49	56	31
PBA-PEG V 10	-55,6	49	55	31
PBA-PEG V 15	-53,9	52	60	30

Tabelle 21: Glasübergangstemperaturen aus DMA-Messungen bei einer Messfrequenz von 1 Hz über eine Temperaturrampe von -80 °C-20 °C.

	T _g aus G''	T _g aus tan δ
PBA 2	-53,7	-50,3
PBA-PEG V 7	-54,3	-50,4
PBA-PEG V 8	-53,5	-48,7
PBA-PEG V 9	-53,1	-48,9
PBA-PEG V 10	n. b.	n. b.

Dazu wurde die zu untersuchende Substanz mit einer Flüssigkeit benetzt, deren Oberflächenspannung bekannt und möglichst hoch war. Weitere Notwendigkeiten für die Benetzungslösung waren, dass diese nicht mit dem Feststoff reagierten, bzw. diesen lösten. Der zu benetzende Festkörper sollte bei dem hier verwendeten Verfahren möglichst eben sein. Daher wurden im Spritzgussverfahren hergestellte Probenkörper verwendet, die zur Vermeidung von Kontamination ausschließlich mit Pinzetten bewegt wurden.

Der Benetzungstropfen wurde mit einer Spritze senkrecht zur Benetzungsebene aufgetragen. Jede Probe wurde mit je fünf Tropfen vermessen. Die Kontaktwinkel wurden mit Hilfe einer Erkennungssoftware bestimmt und berechnet. Abbildung 7 zeigt den Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Benetzungsfläche. Es wurden pro Messung die Kontaktwinkel beider Seiten des Tropfenquerschnitts bestimmt und jeweils der Mittelwert berechnet. Der Kontaktwinkel ist umso größer, je weniger die Oberflächenenergie der benetzenden Flüssigkeit und des zu untersuchenden Feststoffs sich gleichen. Den Erwartungen entsprechend wurden mit Wasser auf dem unpolaren PBA-Polymer die größten Kontaktwinkel gemessen. Die Kontaktwinkel der PBA-PEG-Blockcopolymeren werden mit zunehmendem PEG-600 Gehalt kleiner. Dies bestätigt die Erwartung, dass die Polarität mit dem PEG-Gehalt steigt. Abbildung 8 zeigt die kleiner werdenden Kontaktwinkel mit zunehmendem Gehalt PEG im Polymer.

Tabelle 22 zeigt die dazugehörigen Mittelwerte und Standardabweichung der Messwerte. Das Blockcopolymer V 10 mit dem höchsten PEG-Gehalt konnte mit Wasser als Benetzungsflüssigkeit nicht mehr vermessen werden, da eine zu große Kontaktfläche entsteht und der Tropfen verläuft.

Im Idealfall würden Messungen mit einer unpolaren Benetzungsflüssigkeit diese Ergebnisse bestätigen, da bei geringen Kontaktwinkeln die Messwerte ungenauer werden. In diesem Fall wären die Kontaktwinkel auf reinem PBA sehr klein und beim Blockcopolymer mit hohem PEG-Gehalt größer. Häufig wird Diiodmethan eingesetzt, welches unpolar ist und eine relativ hohe Oberflächenspannung aufweist. Für PBA, bzw. darauf basierende Blockcopolymeren ist Diiodmethan jedoch nicht geeignet, da es als Lösungsmittel agiert und die Oberfläche massiv angreift. In

Tabelle 22 aufgeführte Werte zeigen, dass der Kontaktwinkel für PBA sogar größer ist, als für PBA-PEG, was nicht den Erwartungen entspricht. Dies lässt sich dadurch erklären, dass PBA-PEG sich schneller in Diiodmethan löst. Damit wird die Oberfläche früher angegriffen als bei reinem PBA. Es konnte keine geeignete Benetzungsflüssigkeit für weitere Messungen gefunden werden. Daher wurde auf eine detaillierte Auswertung mit einer Berechnung der Oberflächenenergie mit polaren und dispersen Anteilen verzichtet. Dennoch kann mit den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessung die Steigerung der Oberflächenenergie mit dem PEG-Gehalt bestätigt werden.

Tabelle 22: Werte der Kontaktwinkel von Wasser, bzw. Diiodmethan für reines PBA und PBA-PEG Blockcopolymer mit unterschiedlichen PEG-Gehalten (bestimmt aus NMR-Messungen).

	Polymer	PEG %	Winkel [°]
H₂O	PBA 2	0	76 ± 3,4
	PBA-PEG V 7	4,44	75,6 ± 1,8
	PBA-PEG V 8	8,09	68,9 ± 3,1
	PBA-PEG V 9	13,75	37,2 ± 3,2
CH₂I₂	PBA	0	37,2 ± 2,2
	PBA-PEG V 8	80,9	26,8 ± 4,7

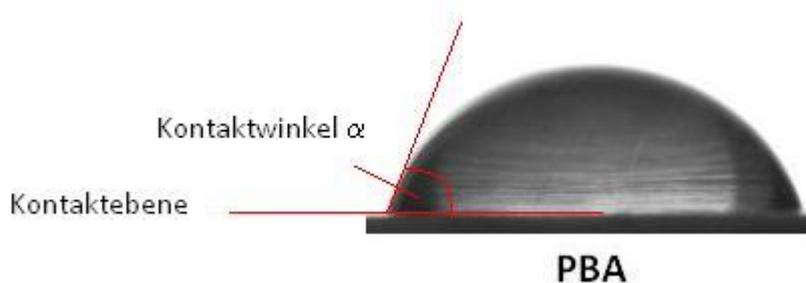


Abbildung 7: Die Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgte mit einer Erkennungssoftware von Krüss und wurde mittels Auswertungssoftware berechnet.

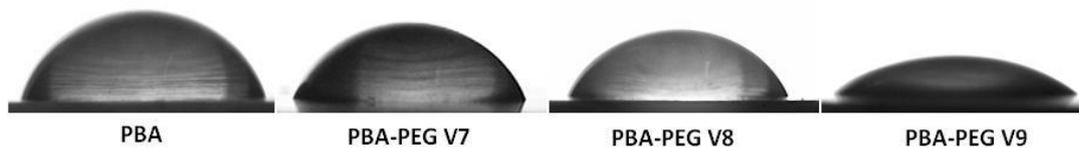


Abbildung 8: Wassertropfen auf PBA, bzw. auf PBA-PEG Blockcopolymer zur Bestimmung der Kontaktwinkel. Mit steigender Anzahl an PEG im Blockcopolymer, steigt die Benetzungsfläche, was sich in kleineren Kontaktwinkeln zeigt.

5.3.1.5 *Untersuchung der Oberfläche von PBA-PEG-Blockcopolymeren*

Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenenergien der PBA- und PEG-Blöcke wurde vermutet, dass diese in Selbstorganisation Domänen innerhalb des Polymers bilden können. Dies würde sich u.U. an der Oberfläche durch Strukturunterschiede zeigen. Zur Untersuchung des Phänomens wurden die Proben gelöst und über Spincoating auf Siliciumwafer aufgetragen. Die Schichtdicken der Proben variieren aufgrund der Probenpräparation zwischen 40-140 nm, die Höhenunterschiede liegen bei ca. 70 nm. Über Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurden Topographie und die Härtegradeunterschiede der PBA-PEG Blockcopolymeren erfasst. Die folgenden Abbildungen zeigen topographische Veränderungen, die mit zunehmendem PEG-Gehalt in den Blockcopolymeren auftreten. Die Aufnahmen zeigen jeweils einen Ausschnitt der Probenoberfläche von 2, bzw. 4 x 10 µm. Sie geben erste Hinweise auf mögliche Domänenbildung.

Abbildung 14 zeigt die AFM-Aufnahme von reinem PBA. Sie zeigt eine weitgehend unebene und unregelmäßige Oberfläche mit einem vorwiegenden Anteil weichen Materials. Teilweise liegen Areale höherer Härte vor. Diese bilden sich wellenförmig von einem Punkt aus. Innerhalb reinen PBAs kann keine Domänenbildung vorliegen, sodass die Härtegradunterschiede auf die kristallinen und amorphen Anteile im teilkristallinen Polybutylenadipat zurückgeführt wurden.

Mit der Einarbeitung von zwei Moläquivalent PEG 600 verändert sich die Oberfläche des Polymers, wie in Abbildung 9 gezeigt wird. Es werden keine symmetrischen Strukturen erkannt. Insgesamt weist die Oberfläche geringere Härtegradunterschiede auf, die Areale eines Härtegrads sind deutlich größer als bei reinem PBA. Es wird vermutet, dass die PEG 600 Blöcke das Kristallisationsverhalten des PBA beeinflussen, sodass insgesamt weniger Kristallite vorliegen, als in reinem PBA.

Werden vier oder mehr Moläquivalent PEG 600 in das Blockcopolymer eingearbeitet, beginnen sich geordnete Strukturen zu bilden (Abbildung 9 bis Abbildung 13). Hier ist ein linienförmiges Ausbreiten der härteren Areale von einem Punkt aus deutlich zu sehen. Die faserartigen Strukturen erinnern optisch an Tannenzweige. Die Oberflächen weisen z.T. deutlich größere Härtegradunterschiede auf. Als Ursache werden hier wieder Kristallite vermutet. Es scheint, dass PEG 600 in größeren Mengen entweder als Nukleationskeim für PBA wirkt oder selbst kristallisiert. Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten kurzkettiger Polyethylenglycole belegen ein „finger“-artiges Kristallwachstum für PEG in einer molekularen Schicht.^{108, 109, 110} In den hier untersuchten Proben liegen deutlich größere Schichtdicken vor, weshalb die Faseroptik durch Überlagerung der „finger“-artigen Strukturen zustande kommen könnte.

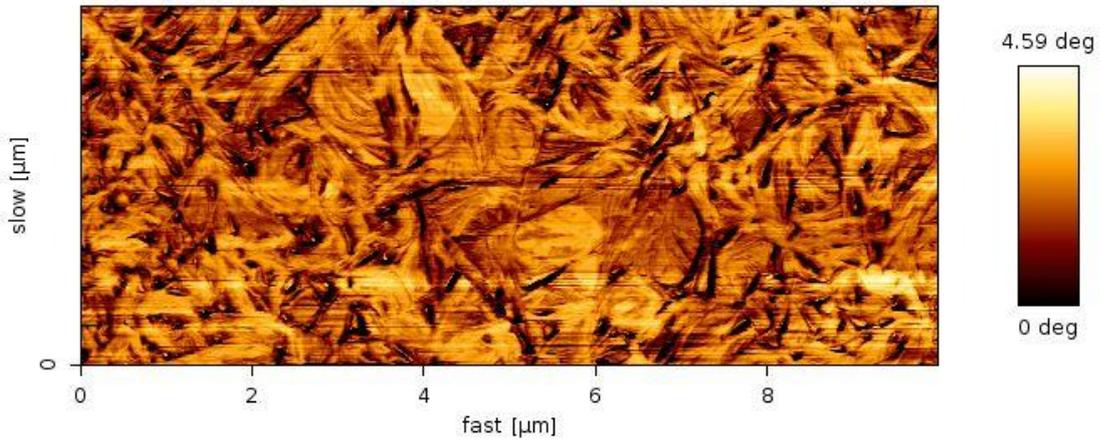


Abbildung 9: Härtegradunterschiede der Oberfläche von PBA-PEG V 7 (Bildausschnitt von 4x10 µm).

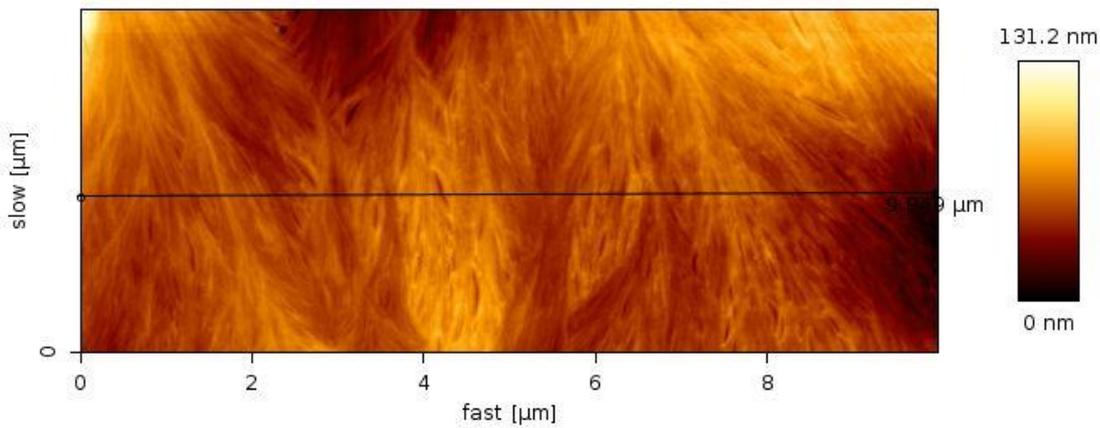


Abbildung 10: Höhenabbildung der Topographie von PBA-PEG V 8. Bildausschnitt von 4x10 µm).

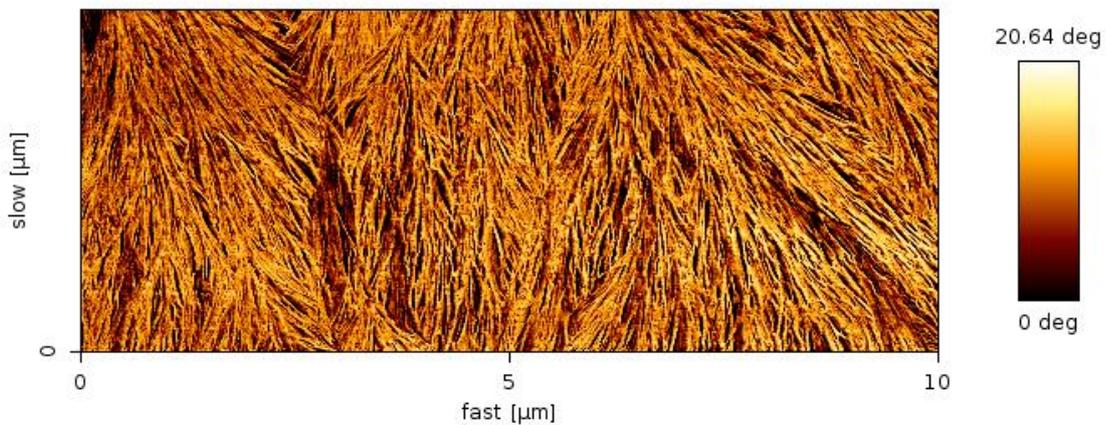


Abbildung 11: Härtegradunterschiede der Oberfläche von PBA-PEG V 8 (Bildausschnitt von 4x10 µm).

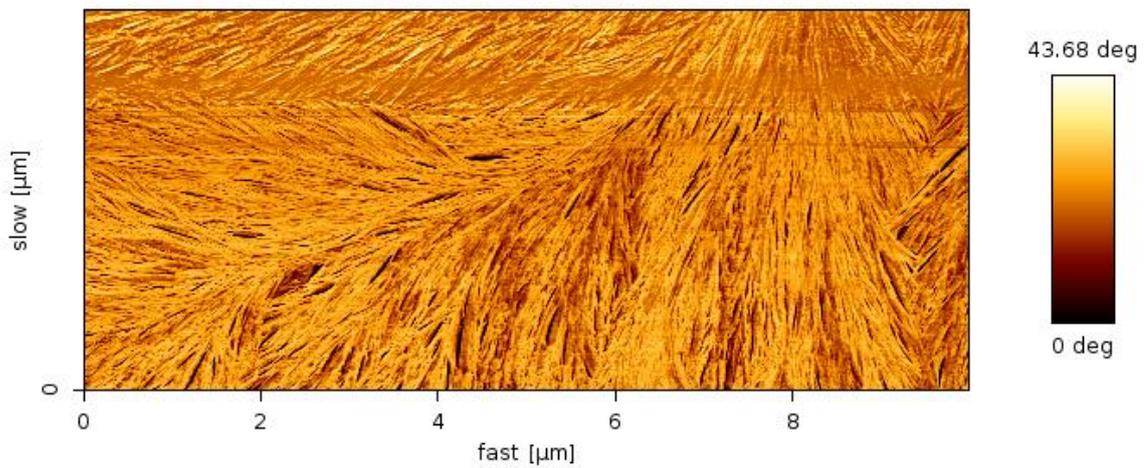


Abbildung 12: Härtegradunterschiede der Oberfläche von PBA-PEG V 9 (Bildausschnitt von 4x10 µm).

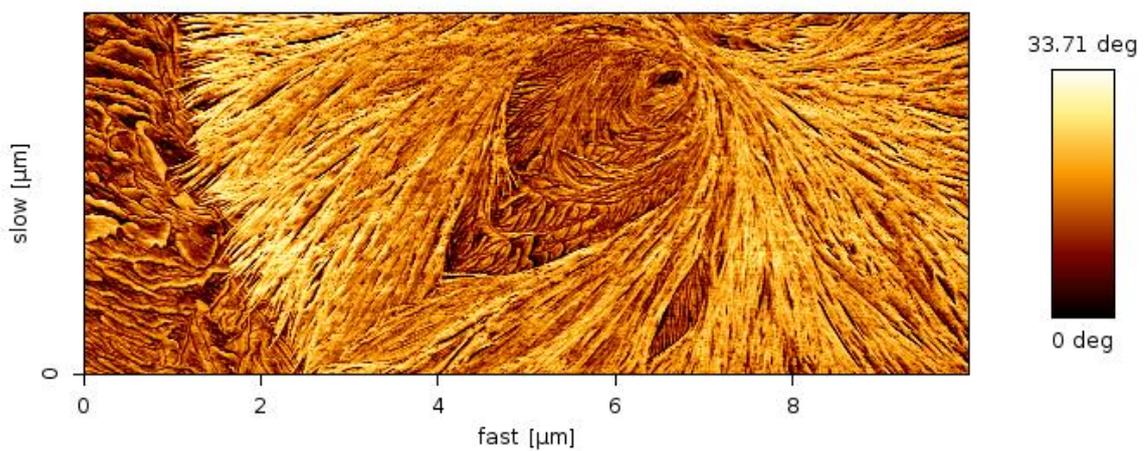


Abbildung 13: Härtegradunterschiede der Oberfläche von PBA-PEG V 10 (Bildausschnitt von 4x10 µm).

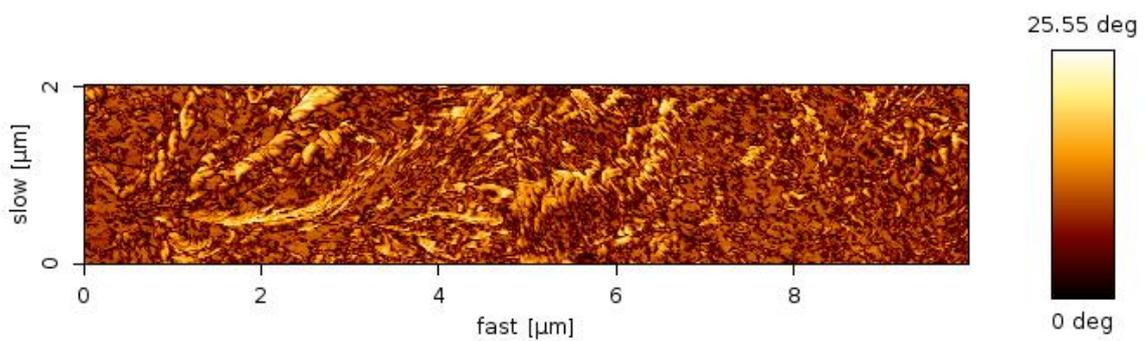


Abbildung 14: Härtegradunterschiede der Oberfläche von reinem PBA (Bildausschnitt von 2x10 µm).

Die hohen Härtegradunterschiede wurden daher auf die kristallinen und amorphen Anteile im Polymer zurückgeführt, die mit zunehmendem PEG-Gehalt ebenfalls ansteigen könnten.

Die Ausbildung von Domänen aufgrund von Polaritätsunterschieden lässt sich mit Rasterkraftmikroskopie unter den verwendeten Bedingungen nicht belegen. Es sind jedoch strukturelle Unterschiede zwischen den einzelnen Blockcopolymeren zu sehen, die auf die verschiedenen PEG 600 Gehalte zurückgeführt werden können.

5.3.1.6 Untersuchung mittels Röntgenbeugung und -kleinwinkelstreuung

Um den Anteil der Polymerkristallite im Blockcopolymeren näher zu untersuchen, wurden Röntgenbeugungsexperimente nach Debye-Scherrer (XRD) durchgeführt. Dazu wurden Flocken des gefällten Polymers vermessen. Die Ergebnisse sind in dem folgenden Diagramm 4, mit den Beugungswinkeln der Reflexe dargestellt. Die relativ scharfen Reflexe sind für kristalline Strukturen üblich. Dies bestätigt die aufgrund der AFM-Aufnahmen getroffene Vermutung, dass die härteren Areale der Oberfläche durch kristalline Strukturen verursacht wurden.

Neben den Blockcopolymeren wurde auch reines Polybutylenadipat vermessen. Dies zeigt dieselben Reflexe in ähnlichen Intensitäten wie die Blockcopolymeren. Das lässt vermuten, dass die kristallinen Anteile durch die PBA-Blöcke entstehen und die kurzen PEG 600 Blöcke als Nukleationskeime wirken. Eine quantitative Analyse der kristallinen Anteile zu amorphen Anteilen lässt sich mit der hier verwendeten Messung nicht treffen.

Ein Teil der Proben wurde zwecks Untersuchung von Domänen und Überstrukturen in den Blockcopolymeren mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht (SAXS). Diese könnte regelmäßige Strukturen im mesoskopischen Bereich, die durch Selbstorganisation entstanden sein könnten, aufweisen. Aufgrund der vermuteten Blocklängen wurde nach kugeligen, zylindrischen und lamellaren Strukturen gesucht. Es wurden jedoch keine Reflexe gefunden, die die Bildung solcher mesoskopischen Strukturen bestätigen.

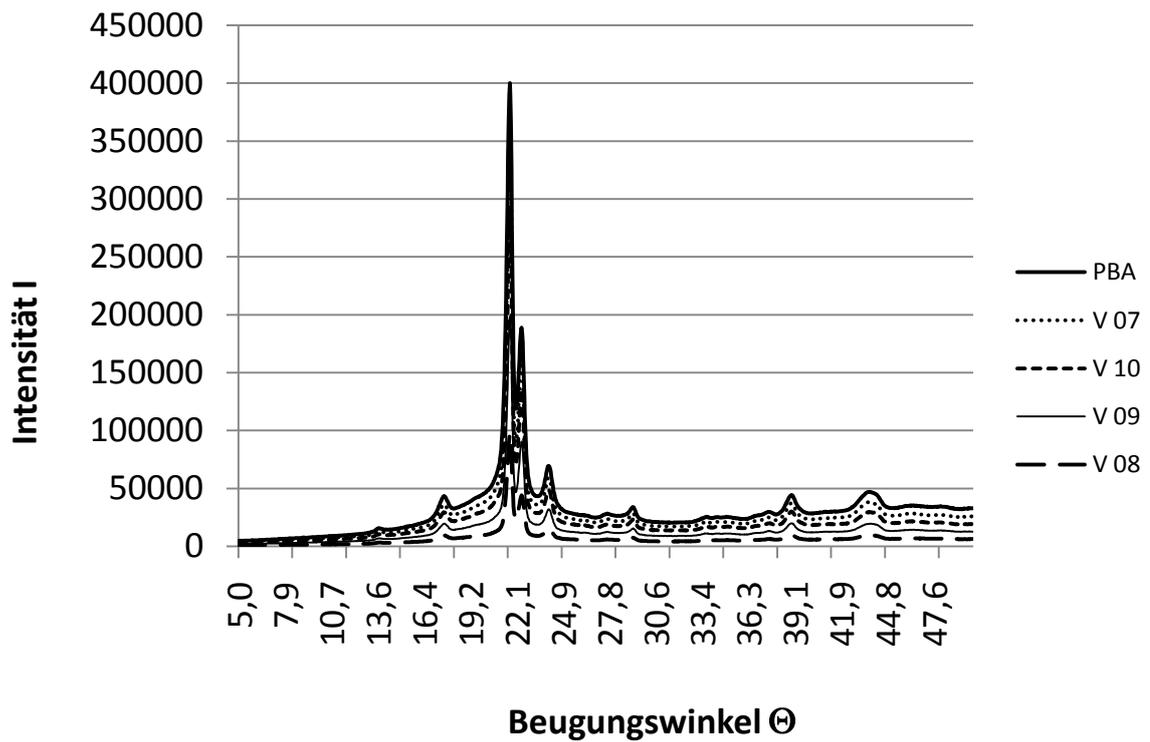


Diagramm 4: Abbildung der Beugungsreflexe aus Röntgenbeugungsexperimenten nach Debye-Scherrer.

Tabelle 23: Über reaktive Extrusion hergestellte MA-g-PBAs.

	PBA	MA	Ini.	SZ	M _n	M _w	D
	[g]	[g]	[g]	$\left[\frac{mgKOH}{g}\right]$	[g/mol]	[g/mol]	
MA-g-PBA 1	200	6	0,5	23,8	4.600	8.700	1,9
MA-g-PBA 2	200	6	1	23,8	5.200	10.900	2,1
MA-g-PBA 3	200	4	1	4,40	15.000	25.300	1,7
MA-g-PBA 4	200	2	1	16,3	4.800	9.900	2,1

5.3.2 Synthese und Charakterisierung von MA-g-PBA

Ein etabliertes System für Haftvermittler in WPCs sind Maleinsäureanhydrid gepfropfte Polymere. Dabei handelt es sich meist um Maleinsäureanhydrid gepfropfte Polyolefine. Diese können in den PBA basierten WPC nicht eingesetzt werden, da deren Schmelztemperaturen weit über den Verarbeitungstemperaturen des PBAs liegen. Es ist jedoch belegt, dass auch andere, biologisch abbaubare Polyester mit Maleinsäureanhydrid gepfropft als Haftvermittler für WPCs geeignet sind.^{111, 135}

In dieser Arbeit wurde ein derartiges Polymer auf Basis von Polybutylenadipat zu Vergleichszwecken synthetisiert. Diese Reaktion wurde erfolgreich mittels reaktiver Extrusion durchgeführt. Es sollte ein möglichst hoher Pfropfungsgehalt von 5% erreicht werden. Als Orientierung dienten hierbei Versuche, die in Freiburg an Ecoflex® durchgeführt wurden.¹¹¹

Die getrockneten, wasserfreien Edukte wurden dazu mit 0,5%, bzw. 1 Gew.-% Dicumylperoxid als radikalischem Initiator und 1, 2 oder 3 Gew.-% Maleinsäureanhydrid versetzt. Durch Fällung aus Aceton in Methanol sollten die Polymere von überschüssigem Maleinsäureanhydrid gereinigt werden. Die Molmassen wurden mittels GPC untersucht. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 23.

Zur Analyse des Pfropfungsgehaltes wurde die Säurezahl der gefällten Polymere ermittelt. Dazu wurden je 1 g Polymer in THF gelöst und mit einer 0,1 molaren methanolischen Kalilauge titriert. Hierbei traten bei MA-g-PBA 1, MA-g-PBA 2 und MA-g-PBA 4 Trübungen auf, die sich vermutlich auch auf die Genauigkeit der Ergebnisse auswirkte. Die ermittelten Säurezahlen sind deutlich höher als bei MA-g-PBA 3, bei dessen Titration keine Trübung auftrat. Dies ließ darauf schließen, dass in diesen Versuchen weniger Maleinsäureanhydrid an das Polymer gebunden wurde und durch die Fällung die freie Maleinsäure nicht vollständig entfernt wurde. Außerdem sind die Molmassen dieser Polymere deutlich niedriger, als die von MA-g-PBA 3. Daher wurde MA-g-PBA als Haftvermittler in WPCs eingesetzt.

5.3.3 Compoundierung von WPCs mittels Extrusion und Heiz-Kneter

Die Compoundierung von WPCs erfolgt meist über Extrusion. In der vorliegenden Arbeit wurde daher ein für den Laborbedarf entwickelter gleichläufiger Doppelschneckenextruder mit einem L/D Verhältnis von 40 der Firma Thermo Fisher Scientific verwendet. Dies ermöglichte die Compoundierung kleinerer Mengen von etwa 500 g pro Ansatz. Der Aufbau des Extruders lässt eine automatische Dosierung zu Beginn der Schnecken und eine Entgasung kurz vor der Düse zu. Drei Mischelemente

in der Schneckenkonfiguration sorgen für eine homogene Durchmischung der Masse. Eine schematische Zeichnung der verwendeten Schneckenkonfiguration findet sich in Abbildung 15. Technisch ist die Extrusion von hochgefüllten Composites anspruchsvoll. Eine Schwierigkeit ist die Zusammenführung der Komponenten im Extruder, die homogen eingetragen und vermengt werden müssen. Dies erwies sich auch hier als problematisch, da das Polymergranulat mit einer Korngröße von ca. 40 μm größer und schwerer als die Holzpartikel ($< 50 \mu\text{m}$) war. Wurden beide Phasen gemeinsam in den Dosierer gegeben, entmischten sich diese dort und nur das PBA-Granulat wurde gefördert. Separat konnte Holzmehl ebenfalls nicht gefördert werden. Durch den Fördermischer entstehende Hohlräume werden nicht durch nachrutschende Holzpartikel gefüllt, das Holzmehl staut sich. Dies liegt an der unregelmäßigen Form der Holzpartikeln und deren geringen Eigengewicht. Industriell kann das Problem durch pneumatische Förderung oder spezielle Förderschnecken gelöst werden. In dieser Arbeit wurde das Holzmehl manuell eingetragen.

Auf den Schnecken selbst entmischten sich die Komponenten ebenfalls. Das PBA-Granulat wurde zuerst gefördert, sodass danach reines Holzmehl ohne Matrix in die Mischelemente der Schnecken geriet. Das führte aufgrund der hohen Reibung der Holzpartikel zu einem Stau im Mischelement und einer enormen Drehmomentbelastung der Schnecke. Das Problem wurde schlussendlich gelöst, indem beide Komponenten gemischt in sehr kleinen Portionen manuell auf die Schnecken gegeben wurden. Die sich dort entmischenden Komponenten konnten aufgrund der geringen Menge im ersten Mischblock der Schnecken vollständig vermengt werden und in den weiteren homogenisiert werden.

Eine Alternative wäre der getrennte Eintrag der Komponenten bei der zunächst das Polymer aufgeschmolzen und in einem späteren Abschnitt das Holz zudosiert wird. Dafür müssen die Stoffströme aufeinander abgestimmt sein um die gewünschten Konzentrationen zu erzielen. Außerdem müssten die Mischelemente angepasst werden, um eine Homogenisierung der Masse auf der kürzeren Strecke zu ermöglichen, was mit dem vorliegenden Gerät nicht realisiert werden konnte. Die hohen Viskositäten der Massen erfordern spezielle Misch- und Förderbedingungen, die das Composite thermisch und mechanisch nicht übermäßig belasten.

Besonders problematisch war die Extrusion der mit Buchenholzmehl gefüllten Composites. Obwohl insgesamt eine höhere Masse eingearbeitet wurde, blieb das Volumen gleich. Dennoch staute sich das Produkt häufig und mit dem vorliegenden System konnten die hochgefüllten Composites nur schwer realisiert werden.

Außerdem verhielt sich das Buchenholzmehl anders als das Fichtenholzmehl in der Matrix. Während letzteres mit dem Kunststoff gut vermengt wurde und das Produkt ein haptisch angenehmes, homogenes Material war, das manuell von der Düse entfernt werden konnte, blieb das WPC mit Buchenholzmehl klebrig.

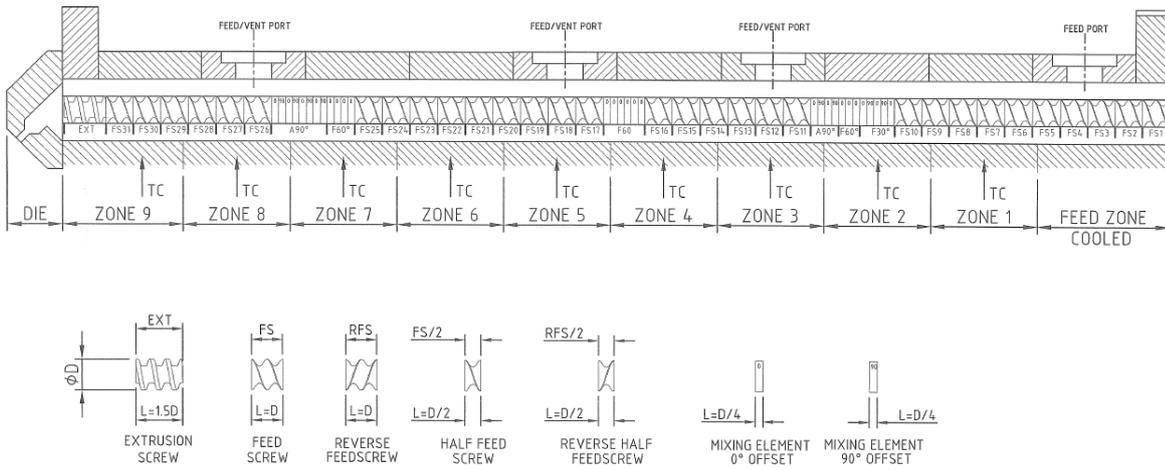


Abbildung 15: Schematische Zeichnung der verwendeten Schneckenkonfiguration von Thermo Fisher. In Zone 8 wurde eine Membranpumpe angeschlossen um entstehende Gase und Feuchtigkeit zu entfernen. Die beim Verlassen der Düse ca. 100 °C heißen WPCs wurden luftgekühlt.

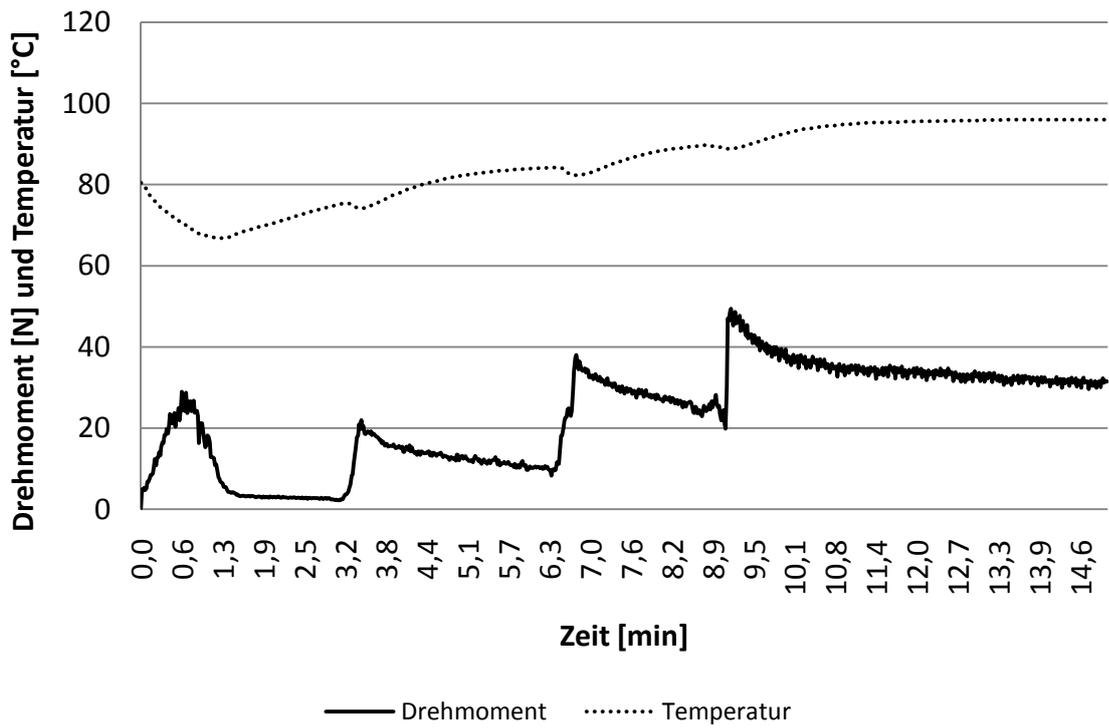


Diagramm 5: Zeitlicher Verlauf von Drehmoment und Temperatur bei der Compounding von WPC 10 im Heiz-Kneter. Im zeitlichen Verlauf des Drehmoments sind zu Beginn die Zugabe des Polymers und später die Maxima, die durch Zugabe von Holzmehl entstanden sind, zu sehen. Der Temperaturverlauf zeigt, dass bei konstanter Temperatureinstellung im Inneren des Reaktors durch Reibung um fast 20 °C steigt.

Offensichtlich vermengte sich das Buchenholzmehl nicht so gut mit der Matrix. Die einzelnen Partikel des Holzes waren auch nach der Compoundierung deutlich sichtbar.

Als Ursache werden hier zwei Faktoren vermutet. Zum einen ist das Buchenholzmehl deutlich homogener in der Partikelgrößenverteilung als das Fichtenholzmehl. Das führt dazu, dass in das gleiche Volumen an Matrix insgesamt weniger Buchenholzmehl eingearbeitet werden kann, da die Packungsdichte geringer ist, als bei dem Fichtenholzmehl. Zum anderen weist Buchenholzmehl als Hartholz eine andere chemische Zusammensetzung auf, als Fichtenholzmehl. Harthölzer haben insgesamt höhere Anteile an Cellulose die deutlich polarer ist als bspw. Lignin. Damit weist Buchenholzmehl vermutlich eine höhere Oberflächenenergie als Fichtenholzmehl auf.

Mit dem Extruder konnten maximal 70 Vol.-% Holzmehl in die Matrix eingearbeitet werden. Da auch dies bereits massive Schwierigkeiten verursachte, wurde in weiteren Versuchen ein Heiz-Knetmischer der Firma Thermo-Fisher Scientific verwendet. Hier wurden im Batchverfahren ca. 200 g WPC pro Ansatz compoundiert.

Dazu wurden die polymeren Bestandteile aufgeschmolzen und anschließend das Holzmehl in drei Portionen zugesetzt, bis eine homogene Masse entstand. Über den zeitlichen Verlauf des Drehmoments und der Temperatur (Diagramm 5) konnte die Homogenisierung der Compoundierung beobachtet werden. An diesen zeigte sich deutlich die Zugaben der einzelnen Komponenten. Bei der Zugabe des Polymers stieg das Drehmoment sprunghaft an, während die Temperatur sank, bis es homogen aufgeschmolzen war und sich die Werte einem Plateau näherten. Bei jeder Zugabe von Holzmehl stieg das Drehmoment wieder sprunghaft an und sank nach homogener Einarbeitung in die Matrix wieder etwas ab. Das Holzmehl wirkte sich ebenfalls auf die Temperatur aus. Aufgrund der niedrigen Wärmeleitfähigkeit von Holz entzieht es dem System jedoch keine Wärme, weshalb die Temperatur nicht drastisch sinkt. Tatsächlich steigt durch Reibung die Temperatur im Reaktor von eigentlich 80 °C auf ca. 97 °C. Industriell stellt das Kneten keine sinnvolle Möglichkeit zur Compoundierung dar, sondern wird lediglich zum Vormischen genutzt. Für eine erste Einschätzung der Materialeigenschaften wie sie hier vorgenommen wurde, ist dies jedoch ausreichend.

5.3.4 Einfluss der Menge des Füllstoffs Holz auf die Matrix PBA

Es wurde der Einfluss des Holzmehls auf die Matrix untersucht. Dazu wurden unterschiedliche Mengen Holzmehl in Polybutylenadipat eingearbeitet und die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften in den Verbundstoffen in Abhängigkeit der Qualität und Quantität der Holzmehle untersucht.

Um die WPCs vergleichbar zu gestalten, wurde für alle Composites dieselbe Matrix verwendet. Dies wurde durch Verblendung mehrerer 2 kg Ansätze PBA im Extruder realisiert. Die verwendeten Holzmehle wurden von JELU bezogen. Verwendet wurden ein Weichholzmehl aus Fichte und ein Hartholzmehl aus Buche. Wie in Kapitel 1 näher erläutert wurde, unterscheiden sich Hart- und Weichhölzer signifikant in der chemischen Zusammensetzung, sodass eine unterschiedliche Wechselwirkung beider Holzarten mit der Matrix zu erwarten war.

Die Holzmehle weisen laut Hersteller ähnliche Partikelgrößenverteilungen auf, was die Vergleichbarkeit der WPCs in Bezug auf die qualitativen Unterschiede ermöglichen sollte. Optisch unterschieden sich die Mehle jedoch signifikant. Bereits mit bloßem Auge konnte neben farblichen Unterschieden bereits die Faserform des Buchenholzmehls erkannt werden. Im Gegensatz dazu schien das Fichtenholzmehl aus feineren Partikeln zusammengesetzt. Es war pulvrig mit einer geringeren Schüttdichte. Mikroskopische Untersuchungen (Abbildung 16) zeigten, dass beide Holzmehle vorwiegend aus länglichen Partikeln mit einer Länge von 400-600 μm und einem Durchmesser von ca. 50 μm bestehen. Beim Fichtenholzmehl spalten sich von der Partikeloberfläche ausgehend dünnere Fasern ab, die teilweise auch von den Partikeln gelöst vorlagen. Diese Kleinstpartikel im Weichholzmehl sind nur ca. 20 μm groß. Das Buchenholzmehl wies deutlich glattere Oberflächen und eine homogenere Partikelgrößenverteilung auf.

Um den Einfluss beider Holzmehle qualitativ vergleichen zu können, müssen jeweils die gleichen Mengen eingearbeitet werden. Obwohl in den meisten wissenschaftlichen Veröffentlichungen der Holzgehalt in Gewichtsprozent angegeben wird, ist es anderweitig üblich und sinnvoll, Füllstoffgehalte in Volumenprozent anzugeben. Hauptgrund ist der strukturelle Einfluss des Füllstoffs auf die Matrix und die Packungsdichte der Partikel. Diese beeinflusst die Gesamtdichte des Composites und damit auch die Materialeigenschaften.

In dieser Arbeit wurden max. 50 Gew.-% (70 Vol.-%) Weichholzmehl in die Matrix eingearbeitet. Um die gleichen Anteile an Buchenholzmehl zu verarbeiten, wurde über die Dichte der Hölzer der Anteil in Volumenprozent umgerechnet. Da Buchenholz eine höhere Dichte als Fichtenholz hat, musste eine größere Masse Buchenholzmehl eingesetzt werden, um auf denselben Volumenanteil zu kommen.

Die folgende Tabelle 24 zeigt die berechneten Werte für Gewichts- und Volumenprozent an Holz und Polymer für die jeweiligen WPCs. Dabei wurde für PBA mit einer Dichte von 1 g/cm^3 , für Fichtenholzmehl von 0,43 g/cm^3 und Buchenholzmehl von 0,68 g/cm^3 gerechnet. Die Compoundierung der WPCs mit Buchenholzmehl erwies sich als schwierig, da insbesondere bei hohen Füllstoffgehalten die Belastung für die Extruderschnecken zu hoch war. Zudem waren die WPCs weniger homogen. Sie unterschieden sich massiv von den Weichholz WPCs, waren frisch extrudiert klebrig an

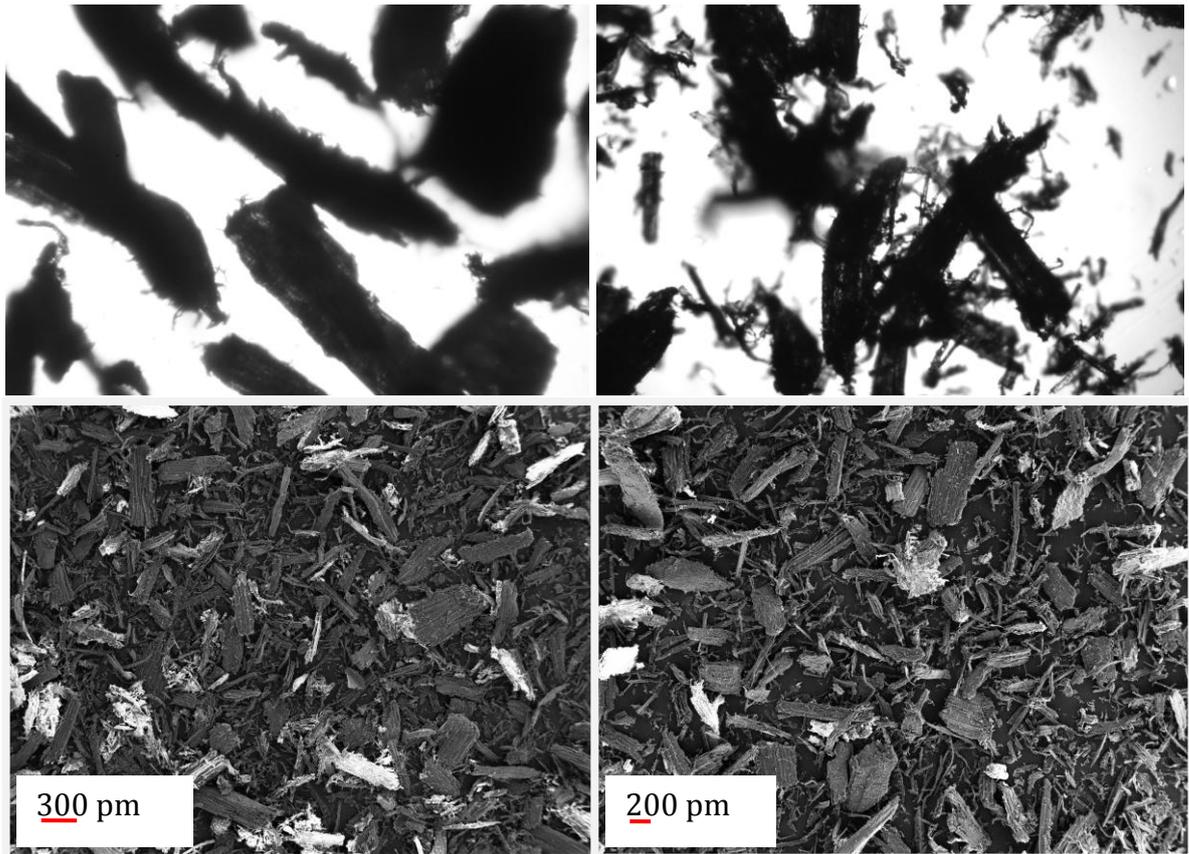


Abbildung 16: Lichtmikroskopische Aufnahme in 40facher Vergrößerung von Buchenholzmehl (links) und Fichtenholzmehl (rechts). REM Aufnahme von Buchenholzmehl (links) und Fichtenholzmehl (rechts) in 54facher Vergrößerung.

Tabelle 24: Verdünnungsreihe der WPCs mit Gewichts- und Volumenanteil an Holzmehl und PBA für jeweils 500 g WPC.

Holzart		PBA			Holz		
		m [g]	Gew.%	Vol.%	m [g]	Gew.%	Vol.%
	WPC 1	250	50	30,1	250	50	69,9
	WPC 2	300	60	39,2	200	40	60,8
Fichte	WPC 3	350	70	50,1	150	30	49,9
	WPC 4	400	80	63,2	100	20	36,8
	WPC 5	450	90	79,5	50	10	20,5
	WPC 6	193,8	38,8	30,1	306,3	61,2	69,9
Buche	WPC 7	297,9	59,6	50,1	202,1	40,4	49,9
	WPC 8	425,3	85,1	79,5	74,7	14,9	20,5

der Oberfläche. Sie kühlten langsamer ab, konnten aber nicht mit dem Wasserbad gekühlt werden, weshalb sie nur schwer zu granulieren waren. Das Weichholz ließ sich deutlich besser mit dem Polyester verarbeiten und die Composites waren homogener. Das pastenartige Extrudat konnte gut verarbeitet werden.

Zur Charaktisierung wurden aus Zugdehnung, Biegetests und Charpy-Schlagzähigkeit die jeweiligen Festigkeiten und E-Moduli bestimmt. Die Ergebnisse dieser Tests finden sich in den folgenden Tabellen. Für die Biegetests und Untersuchung der Schlagzähigkeit wurden die Probenkörper luftfeucht nach DIN 50014-23/59-2 für normalklimatische Bedingungen in einer Klimakammer gelagert. Unmittelbar vor diesen Messungen wurden die Proben gewogen und mit den Abmessungen des Probenkörpers die Rohdichte ermittelt.

Entsprechend den Erwartungen steigt mit zunehmendem Füllgrad an Holz auch die Dichte des WPCs. Dies wird in Diagramm 6 dargestellt. Ab einem Füllgrad von ca. 70 Vol.-% nähert sich die Dichte einem Maximalwert, die Abhängigkeit folgt dem Verlauf eines Polynoms 2. Ordnung. Auf den ersten Blick paradox erscheinend, lässt sich das Phänomen durch die Kompression des Holzes erklären. Dies kann bei maximaler Kompression eine Dichte von $1,5 \text{ g/cm}^3$ erreichen. Der Druck bei der Extrusion wurde durch das inkompressible flüssige Polymer auf das Holz übertragen, die Hohlräume in den Holzzellen kollabieren. Mit steigendem Holzgehalt wurde Polymer niedrigerer Dichte durch komprimiertes Holz substituiert. Je mehr Polymer ersetzt wurde, desto weniger inkompressibles Polymer kann den Druck auf das Holz übertragen. Mit steigendem Holzgehalt werden Druck und Kompression auf das Holz geringer, weshalb die Rohdichten im Verhältnis zum Füllgrad weniger stark steigen. Prinzipiell ist es möglich WPCs auf Basis von PBA mit Kohlenstoffdioxid zu schäumen, um die hohen Dichte im Werkstoff wieder zu reduzieren.

Die WPCs wurden mittels Biege-, Charpy-Schlagzähigkeit- und Zugdehnungsversuche auf ihre Materialeigenschaften hin untersucht. Die Ergebnisse (Tabelle 25) zeigen die Messwerte der Weichholz-WPCs. Ein direkter Vergleich mit reinem PBA ist nicht sinnvoll, da der Thermoplast zu zäh ist, als dass er bis zum Bruch belastet werden konnte. Der angegebenen Werte entsprechen extrapolierten Werten, wie bspw. der Normbiegespannung.

Im Biegetest wurden die Biegefestigkeiten σ_F , die Biegespannung bei deren Überschreitung Materialversagen eintritt, ermittelt.

$$\sigma_B = \frac{F \cdot l^3}{4 \cdot b \cdot h^2 \cdot f} \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$

Gleichung 07

σ_B = Biegefestigkeit [N/mm²]

F = Maximalkraft vor Bruch [N]

l = Abstand zwischen den Widerlagern [mm]

b = Breite des Probekörpers [mm]

h = Höhe des Probekörpers [mm]

Die Steifigkeit der Werkstoffe wird über die dazugehörigen Elastizitätsmoduli ausgedrückt.

$$E_B = \frac{F \cdot l^3}{4 \cdot b \cdot h^2 \cdot f} \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$

Gleichung 08

E_B = Elastizitätsmodul [N/mm²]

f = Durchbiegung des Probenkörpers bei der Belastung F

Die Druckfestigkeit entspricht der Biegefestigkeit über einen bestimmten Querschnitt.

$$D = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$

Gleichung 09

D = Druckfestigkeit [N/mm²]

F = Maximalkraft [N]

A = Querschnitt des Probenkörpers [mm²]

Die Ergebnisse der Biegetests entsprachen den Erwartungen. Mit steigendem Holzgehalt wurden höhere Biegefestigkeiten ermittelt. Verursacht wurde dies durch die Faserverstärkung, die auch bei sehr kurzen Fasern auftritt, wenn Biegefestigkeit und Biegemodul der Faser höher ist, als die der reinen Matrix. In Diagramm 7 sind die entsprechenden E-Moduli gegen die Rohdichten aufgetragen. Der Zusammenhang ist nahezu linear, je höher der Holzgehalt, desto steifer das WPC. Es muss beachtet werden, dass die Probenpräparation durch Spritzguss eine Orientierung der Fasern bedingt und in Biegetests senkrecht zu dieser Orientierung belastet wurde.

Diagramm 8 zeigt den Verlauf der Schlagzähigkeit in Abhängigkeit der Rohdichte. Für niedrige Rohdichten, d.h. niedrige Holzgehalte wurde eine Steigerung der

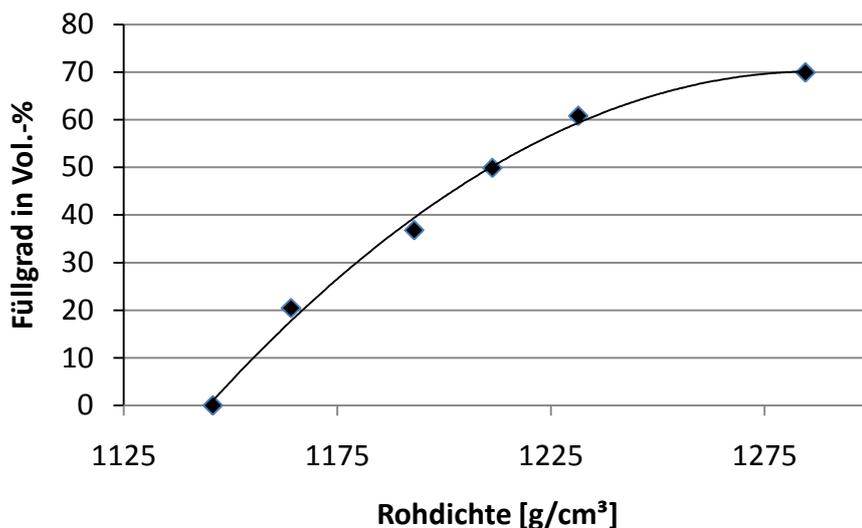


Diagramm 6: Abhängigkeit der Rohdichte vom Holzfüllgrad bei den Weichholz-WPCs WPC 1-5.

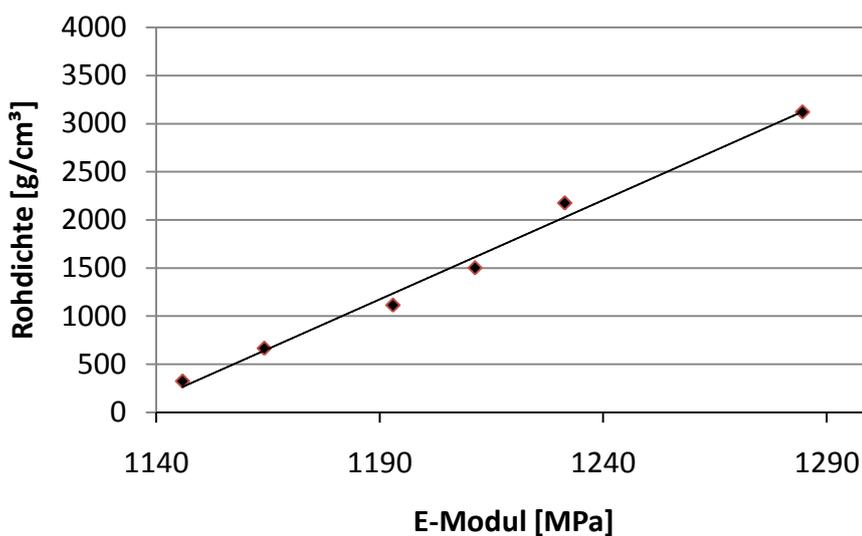


Diagramm 7: Abhängigkeit der E-Moduli aus Biegeversuchen von Rohdichte.

Tabelle 25: Mittelwerte der Biegefestigkeiten der WPCs mit unterschiedlichen Holzmehlgehalt.

	Holz Vol.-%	Dichte [kg/m ³]	BF [MPa]	E-Modul [MPa]	Schlagzähigkeit [kJ/m ²]
WPC 1	69,9	1290 ± 2	30,6 ± 0,4	3120 ± 120	6,1 ± 0,6
WPC 2	60,8	1230 ± 33	29,5 ± 1	2180 ± 140	7,7 ± 0,5
WPC 3	49,9	1210 ± 27	28,4 ± 1	1500 ± 90	8,8 ± 0,7
WPC 4	36,8	1190 ± 12	30,2 ± 0,4	1120 ± 80	12 ± 1
WPC 5	20,5	1160 ± 26	27,0 ± 0,5	670 ± 30	19 ± 2
PBA	0	1150 ± 6	14,0 ± 2	330 ± 6	6,0 ± 10

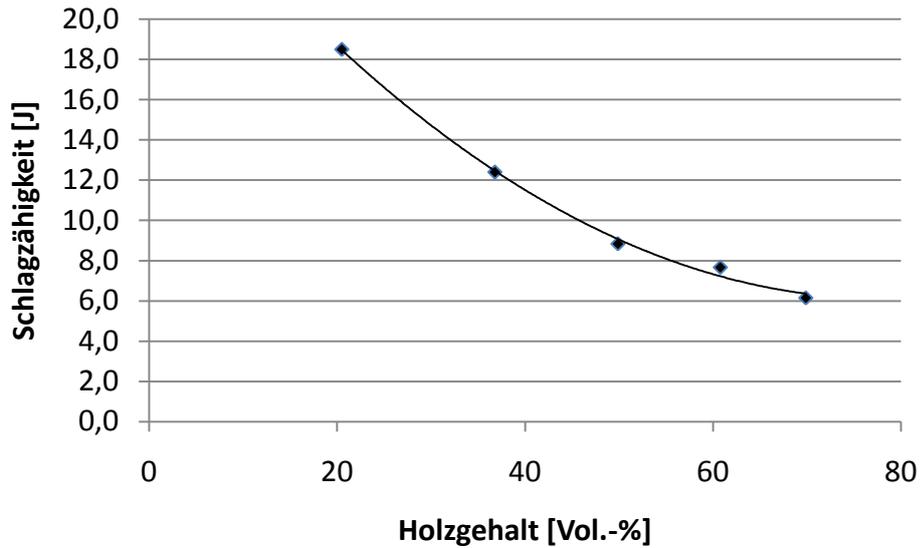


Diagramm 8: Abhängigkeit der Schlagzähigkeit von der Rohdichte.

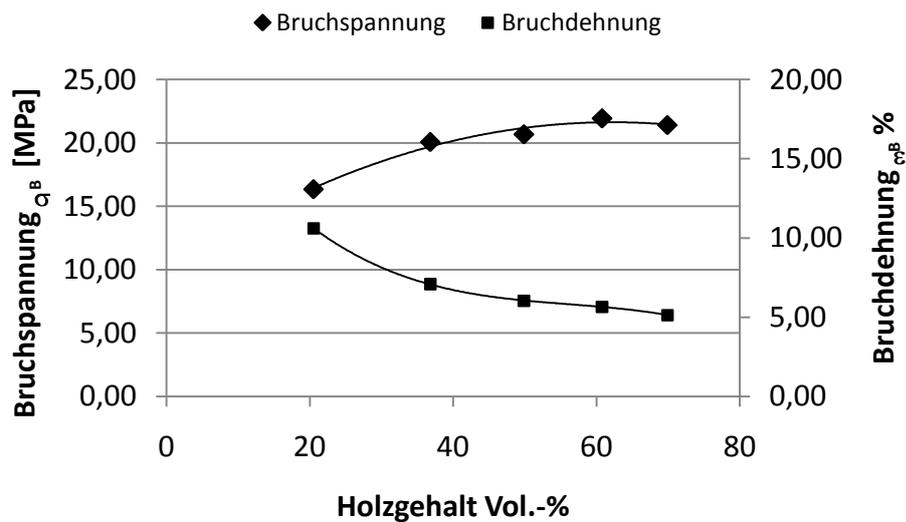


Diagramm 9: Abhängigkeit der Bruchdehnung und der Bruchspannung vom Holzgehalt.

Tabelle 26: Mittelwerte aus Zugdehnung für WPC 1-WPC 5.

	E_t [MPa]	σ_M [MPa]	ϵ_M %	σ_B [MPa]	ϵ_B %
WPC 1	47 ± 8	21,6 ± 1,0	5,1 ± 0,1	21,4 ± 1,0	5,1 ± 0,1
WPC 2	63 ± 3	22,5 ± 1,1	5,6 ± 0,2	21,9 ± 1	5,7 ± 0,2
WPC 3	130 ± 36	21,3 ± 0,2	5,8 ± 0,2	20,7 ± 0,5	6,1 ± 0,3
WPC 4	112 ± 77	20,9 ± 0,4	6,7 ± 0,2	20,1 ± 0,5	7,1 ± 0,3
WPC 5	30 ± 23	20,9 ± 0,2	9,0 ± 0,7	16,4 ± 6	11 ± 2
PBA	101 ± 39	22,2 ± 0,3	12,6 ± 0,3	14,5 ± 0,6	240 ± 54

Schlagzähigkeit auf 300 % gegenüber reinem PBA erreicht, die durch die Faserverstärkung verursacht wurde. Die robusteren Fasern behindern die zum Bruch führenden Ausbreitungen der Risse, sodass für den Bruch mehr Kraft aufgewendet werden muss. Mit zunehmendem Holzanteil sinkt die Schlagzähigkeit, da das Material mit steigender Festigkeit auch spröder wurde. Das wurde erwartet, da üblicherweise gefüllte polymere Werkstoffe mit steigendem Füllstoffgehalt spröder werden.

Die relativ hohen Standardabweichungen bei der Rohdichte sind auf die Prüfkörperpräparation durch Spritzguss zurück zu führen. Eingeschlossene Luftbläschen und Holz als inhomogener Füllstoff führen zu größeren Schwankungen, die nur durch eine höhere Messzahl an Probenkörpern reduziert werden könnte.

Die jeweiligen Mittelwerte der im Zugdehnungsversuch bestimmten Parameter werden in Tabelle 25 aufgeführt. Diagramm 9 zeigt die Abhängigkeit der Bruchspannungen aus dem Zugdehnungsversuch und die dazugehörige Bruchdehnung in Abhängigkeit des Holzgehaltes.

Die Bruchspannung steigt mit dem Holzgehalt um etwa 50% von 14,5 MPa bei reinem PBA auf ca. 21,5 MPa bei WPCs mit 70% Holzgehalt. Dies weist darauf hin, dass das eingearbeitete Holzmehl durch die Faserform eine Materialverstärkung bewirkt. Diese steigt mit zunehmendem Holzgehalt und nähert sich bei einem Füllgrad von 60 Vol.-% einem Grenzwert. Gleichermaßen nimmt die Elongation ϵ_B mit steigendem Holzgehalt stark ab und nähert sich einem Wert von 5% bei einem Füllstoffgehalt von 60 Vol.-%. Für das reine Matrixpolymer wurde eine maximale Dehnung von 244% erreicht, für PBA wurden Werte von bis 450% dokumentiert.¹¹³

Die Zugfestigkeiten schwanken um Werte von etwa 21 MPa. Hier wurde keine Abhängigkeit vom Holzgehalt beobachtet. Die Zugmoduli konnten unter den verwendeten Prüfbedingungen nicht sinnvoll bestimmt werden. Die in Tabelle 26 aufgeführten Daten zeigen die enorme Streuung der Werte, unabhängig vom Holzgehalt der Probe.

5.3.5 Wirkung der PBA basierten Blockcopolymeren als Haftvermittler

Geeignete Haftvermittler können die Materialeigenschaften eines Verbundstoffes verbessern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde PBA als neue Matrix für Holzverbundstoffe verwendet und Blockcopolymeren auf Basis von PBA, in denen kurze PEG Blöcke die Polarität, bzw. die Oberflächenenergie des Polymers steigern sollen, als Haftvermittler entwickelt und eingesetzt. Diese sollten die Wechselwirkung des Polymers mit der Holzoberfläche verbessern und so eine intensivere Haftung zwischen Füllstoff und Matrix bewirken. Zu Vergleichszwecken wurde ein Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polybutylenadipat (MA-g-PBA) ebenfalls als Haftvermittler eingesetzt. In beiden Fällen diente als Basis dasselbe PBA.

Die Haftvermittler wurden chemisch charakterisiert (vorheriger Abschnitt) und durch Einsatz in WPCs auf ihre Wirkungsweise hin untersucht. Die WPCs mit Haftvermittler wurden in einem Messkneteter im 200 g Maßstab hergestellt. Dabei wurden einerseits die verschiedenen Haftvermittler als auch unterschiedliche Mengen an Haftvermittlern eingesetzt. Die Wirkungsweise wurde durch anschließende Materialprüfung des WPCs untersucht.

5.3.5.1 Einsatz verschiedener Haftvermittler in PBA-basierten WPCs

Um die Haftvermittler auf ihre Wirkung hin zu untersuchen, wurden einige dieser Haftvermittler in Weichholz WPCs gleicher Zusammensetzung eingearbeitet. Getestet wurden PBA-PEG V 7, PBA-PEG V 9, PBA-PEG V 15 und MA-g-PBA 3. Die Haftvermittler wurden mit 4,75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse eingesetzt. Holz und Matrix wurden zu gleichen Teilen eingesetzt. Eine Übersicht der Werte aus den Biege- und Charpy-Schlagzähigkeit sind in Tabelle 27 und Tabelle 28 aufgeführt, die Werte für die Zugdehnungsversuche finden sich in Tabelle 29.

Festzustellen war, dass die Werte aller Messungen für die WPCs mit Haftvermittler durchweg niedriger sind, als die im vorherigen Abschnitt berichteten Werte. Die Ursache wird auf den Compoundierungsprozess zurückgeführt, der sich auf die Rohdichte auswirkt. Diese liegt für WPC 1, welches durch Extrusion compoundiert wurde mit $1,28 \text{ g/cm}^3$ höher als die der WPCs mit Haftvermittler, die im Schnitt bei $1,26 \text{ g/cm}^3$ liegen und mittels Heiz-Kneteter compoundiert wurden. Beim Extrudieren wurde die Masse des WPC 1 einem intensiveren Druck ausgesetzt und die Holzzellen stärker komprimiert. Die WPCs ohne Haftvermittler sind daher nicht direkt mit den WPCs mit Haftvermittler vergleichbar, können jedoch untereinander verglichen werden.

Tabelle 27: Messwerte für Biegefestigkeit der WPCs mit verschiedenen Haftvermittlern, jeweils 5 Gew.-%. Charpy-Schlagzähigkeit wurde mit einem 2 J Pendel ermittelt.

WPC	HV	F _{max} [N]	Dichte [g/cm ³]	BF [MPa]	E-Modul [MPa]
1	-	51 ± 1	1290 ± 2	30,6 ± 0,4	3120 ± 120
10	V 7	42 ± 2	1250 ± 2	25,7 ± 0,6	2620 ± 170
11	V 9	37 ± 6	1270 ± 6	25,6 ± 6,1	2470 ± 140
12B	V 15	n.b.	1270 ± 3	27,4 ± 0,5	2560 ± 18
13	MA-g 3	47 ± 0,2	126 ± 4	28,5 ± 0,9	2570 ± 110

Tabelle 28: Charpy-Schlagzähigkeit wurde mit einem 2 J Pendel ermittelt. Messwerte für WPCs mit verschiedenen Additiven, jeweils 5 Gew.-%.

WPC	HV	Dichte [g/cm ³]	Charpy [kJ/m ²]
1	-	1290 ± 2	6,1 ± 0,6
10	V 7	1250 ± 2	5,1 ± 0,3
11	V 9	1270 ± 6	4,8 ± 0,1
12B	V 15	1270 ± 3	5,1 ± 0,4
13	MA-g 3	1260 ± 4	5,6 ± 0,2

Tabelle 29: Mittelwerte aus Zugdehnungsversuch der WPCs mit je 4,7% verschiedener Additive.

WPC	HV	HV %	σ _M [MPa]	ε _M %	σ _B [MPa]	ε _B %
1	-	4,76	21,6 ± 1	5,1 ± 0,1	21 ± 1	5,1 ± 0,1
10	V 7	4,76	23,9 ± 0,1	4,5 ± 0,3	24 ± 0,3	4,5 ± 0,3
11	V 9	4,76	22,5 ± 2	4,2 ± 0,3	22 ± 2	4,2 ± 0,3
12B	V 15	4,76	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
13	MA-g 3	4,76	25,6 ± 0,2	4,7 ± 0,4	25 ± 0,7	4,8 ± 0,5
17	MA-g 3	6,99	25,8 ± 0,5	4,7 0,2	25 ± 0,6	4,7 ± 0,2
18	MA-g 3	9,09	26 ± 1	4,9 0,5	25 ± 0,8	5,0 ± 0,5

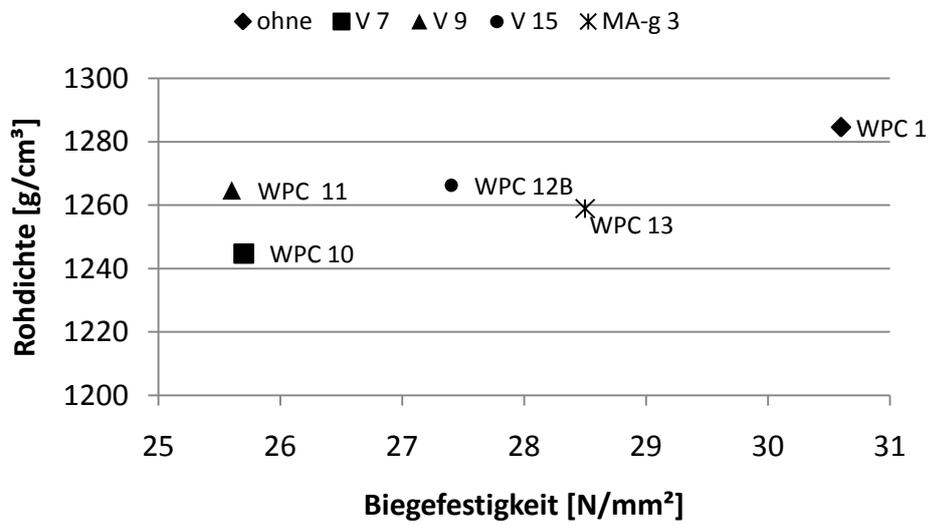


Diagramm 10: Darstellung der Biegefestigkeiten in Abhängigkeit der Rohdichte für Weichholz-WPCs mit jeweils 4,75 Gew.-% verschiedener Haftvermittler.

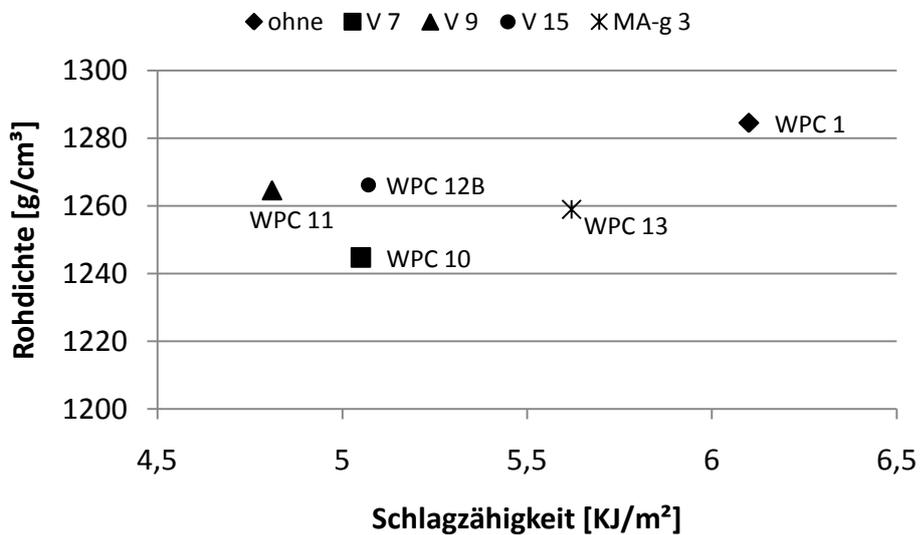


Diagramm 11: Darstellung der Charpy-Schlagzähigkeit in Abhängigkeit der Rohdichte für Weichholz-WPCs mit jeweils 4,75 Gew.-% verschiedener Haftvermittler.

Diagramm 10 zeigt die Abhängigkeit der Biegefestigkeit (BF) von der Rohdichte für WPCs mit verschiedenen Haftvermittlern. Deutlich erkennbar ist, dass das WPC ohne Haftvermittler die höchste Biegefestigkeit aufweist, daneben aber auch die höchste Rohdichte. Selbiges gilt für WPC 10, welches die niedrigste Rohdichte, sowie die niedrigste Biegefestigkeit hat. Vergleicht man die übrigen WPCs untereinander, liegen die Rohdichten im gleichen Bereich (Abweichung <1%). Hier sind Unterschiede in der Biegefestigkeit zu erkennen, die nicht auf die variierenden Rohdichten zurückgeführt werden können. Die Biegefestigkeit von WPC 12B liegt um 4% höher als die von WPC 11, die von WPC 13 sogar um 11%. Ähnliche Tendenzen sind bei der Schlagzähigkeit zu erkennen.

Im Zugdehnungsversuch zeigen sich Unterschiede in Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Additivs. Wie Tabelle 29 entnommen werden kann, wurden für WPCs mit PBA-PEG als Additiv Werte im Bereich von 22-24 MPa gemessen. Diese liegen ca. 10% höher als bei dem WPCs ohne Additiv. Für WPCs mit MA-g-PBA als Additiv wurde eine Steigerung der Zugfestigkeit von ca. 20% erzielt. In Abhängigkeit von der zugesetzten Menge wurden Werte von ca. 26 MPa gemessen.

Auch andere Materialeigenschaften der PBA basierten WPCs wurden durch Zusatz von MA-g-PBA verbessert. Das Additiv konnte eine um 11% höhere Biegefestigkeit und eine 17% höhere Schlagzähigkeit, sowie die 20% höher Zugfestigkeit bewirken. Der Zusatz von PBA-PEG scheint ebenfalls eine Verstärkung zu bewirken, diese liegt jedoch unter der durch MA-g-PBA erzielten Verstärkung. Mit PBA-PEG V 15 wurde eine Steigerung der Biegefestigkeit von 4% und der Schlagzähigkeit von 5,5% bewirkt.

Im Weiteren wurde untersucht, ob die Menge des Haftvermittlers einen Einfluss auf die Materialeigenschaften nimmt. Dazu wurden verschiedene Mengen der Haftvermittler MA-g-PBA 3 und PBA-PEG V 15 in WPCs eingearbeitet. Für PBA-PEG V 15 scheint mit zunehmenden Mengen des Haftvermittlers die Biegefestigkeit um 5% und die Schlagzähigkeit um 7,5% zu sinken. Dabei sinkt auch die Rohdichte etwas, jedoch mit 0,6% vernachlässigbar.

Für die WPCs mit MA-g-PBA als Haftvermittler wurde dagegen die höchste Biegefestigkeit und Schlagzähigkeit bei dem höchsten Gehalt an Haftvermittler gemessen. So konnte die Schlagzähigkeit von WPC 18 um 16% gegenüber dem WPC 13 gesteigert werden. Ähnlich verhält es sich mit der Zugfestigkeit, die für WPC 18 mit 26 MPa minimal höher liegt als für WPC 13. Die Tendenzen sollten jedoch vorsichtig betrachtet werden, da die Standardabweichungen der Messdaten in ähnlichen Bereichen liegen wie die Differenzen.

Tabelle 30: Verschiedene Mengen der Haftvermittler PBA-PEG V 15 und MA-g-PBA 3 wirken sich unterschiedlich auf die WPCs aus.

WPC	HV	HV Gew.%	F _{max} [N]	Dichte [g/cm ³]	BF [MPa]	E-Modul BF [MPa]
12	V 15	2,95	42,7 ± 1,7	1270 ± 9	27 ± 0,9	2640 ± 60
12B	V 15	4,79	-	1270 ± 3	27 ± 0,5	2560 ± 18
16	V 15	6,99	41,4 ± 0,6	1260 ± 3	26 ± 0,4	2520 ± 12
16B	V 15	9,09	40,8 ± 1,5	1260 ± 2	26 ± 0,8	2550 ± 260
13	MA-g 3	4,76	46,5 ± 0,9	1260 ± 4	29 ± 0,9	2570 ± 110
17	MA-g 3	6,99	44,4 ± 0,8	1260 ± 2	28 ± 0,5	2610 ± 70
18	MA-g 3	9,09	46,1 ± 1,0	1250 ± 11	290 ± 1,0	2540 ± 66

Tabelle 31: Schlagzähigkeit bei variierenden Mengen an Haftvermittler.

	HV	HV Vol.-%	Dichte [g/cm ³]	Charpy [kJ/m ²]
WPC 12	V 15	2,95	1285 ± 2	5,2 ± 0,1
WPC 12B	V 15	4,79	1266 ± 3	5,1 ± 0,4
WPC 16	V 15	6,99	1265 ± 6	4,9 ± 0,4
WPC 16B	V 15	9,09	1266 ± 3	4,8 ± 0,7
WPC 13	MA-g 3	4,76	1259 ± 4	5,6 ± 0,2
WPC 17	MA-g 3	6,99	1264 ± 2	6,2 ± 0,5
WPC 18	MA-g 3	9,09	1254 ± 11	6,5 ± 0,6

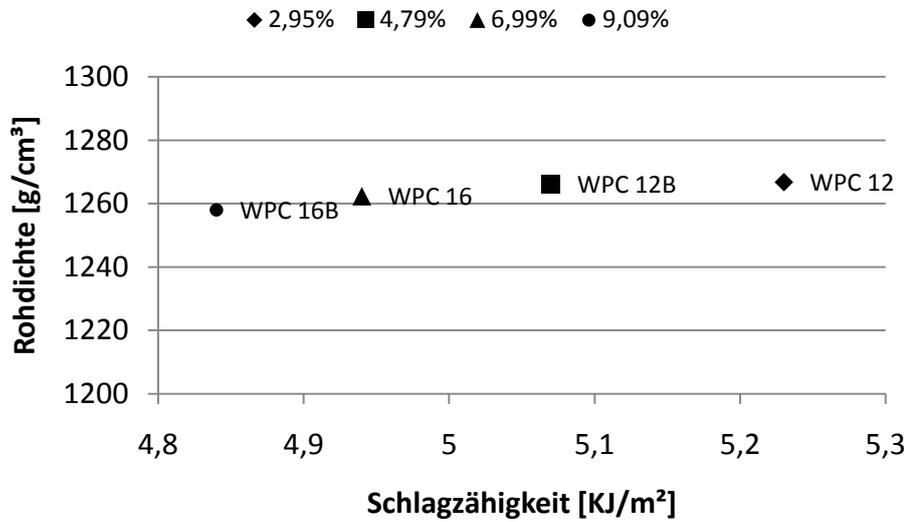


Diagramm 12: Abhängigkeit der Charpy-Schlagzähigkeit von der Rohdichte bei verschiedenen Mengen des Haftvermittlers PBA-PEG V 15.

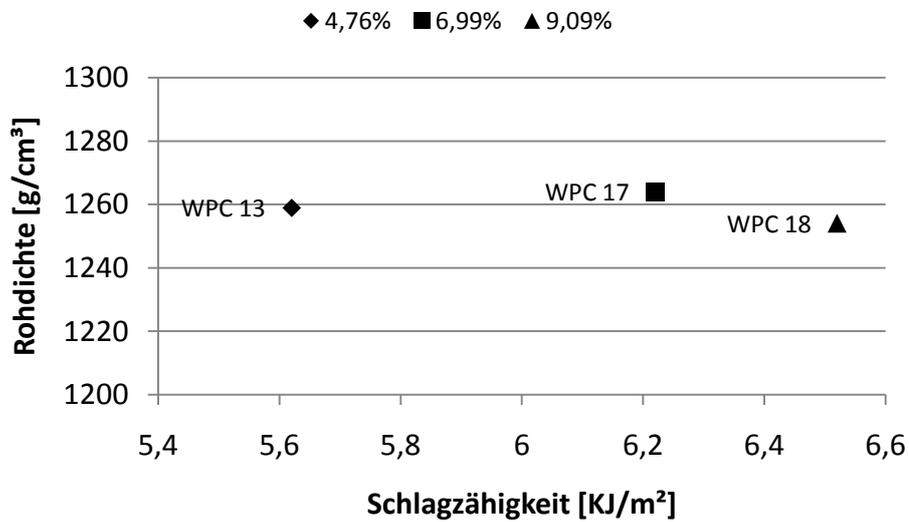


Diagramm 13: Abhängigkeit der Charpy-Schlagzähigkeit von der Rohdichte bei verschiedenen Mengen des Haftvermittlers MA-g-PBA 3.

Tabelle 32: Biegefestigkeit für WPCs mit verschiedenen Holzarten mit jeweils 4,75 Gew.-% Haftvermittler MA-g-PBA 3.

WPC	Holz	F_{max} [N]	Dichte [kg/m ³]	BF [N/mm ²]	E-Modul [N/mm ²]
13	WH	46,5 ± 0,2	1260 ± 4	28,5 ± 0,9	2570 ± 111
19	WKI	42,2 ± 0,5	1260 ± 8	26,8 ± 0,3	2690 ± 107
21	HH	43,5 ± 0,4	1250 ± 2	27,5 ± 0,2	2560 ± 54

Tabelle 33: Schlagzähigkeit für WPCs mit verschiedenen Holzarten mit jeweils 4,75 Gew.-% Haftvermittler MA-g-PBA 3.

WPC	Holz	HV Vol.-%	Dichte [g/cm ³]	Charpy [kJ/m ²]
13	WH	2,95	1260 ± 4	5,6 ± 0,2
19	WKI	4,79	1260 ± 8	5,1 ± 0,4
21	HH	6,99	1250 ± 2	4,9 ± 0,4

Tabelle 34: Zugdehnung an WPCs verschiedener Holzmehle mit 4,7% MA-g-PBA als Additiv.

WPC	Holz	σ_M [MPa]	ϵ_M %	σ_B [MPa]	ϵ_B %
13	WH	25,6 ± 0,2	4,7 ± 0,4	25 ± 0,7	4,8 ± 0,5
19	WKI	21,7 ± 0,3	6,1 ± 0,5	21 ± 0,3	6,1 ± 0,5
21	HH	22,1 ± 0,2	4,6 ± 0,8	22 ± 0,3	4,6 ± 0,9

Außerdem wurden die Auswirkungen verschiedener Holzmehle untersucht. Dabei kamen das Weichholzmehl aus Fichte (JELU), das Hartholzmehl aus Buche (JELU), sowie ein weiteres Weichholzmehl mit gröbereren Fasern (WKI) zum Einsatz. Hier schneidet das Composite in Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit und Zugdehnung mit dem überwiegend verwendeten Weichholzmehl von JELU am besten ab. Dies wurde erwartet, da die Composites mit Buchenholzmehl bereits bei der Compoundierung eine nur mäßige Verteilung und Haftung zeigten. Die Verstärkungswirkung ist für kurze Fasern mit hohem L/D Verhältnis im Verhältnis höher als für lange Fasern mit niedrigem L/D Verhältnis. In diesem Punkt ist das Weichholzmehl von JELU dem Hartholzmehl und den gröbereren Weichholzfaser deutlich überlegen.

5.3.5.2 Rasterelektronenmikroskopie an WPC Bruchkanten

Um die Haftung zwischen Holzpartikel und Polymer zu untersuchen, wurden mittels REM Kryo-Bruchkanten der verschiedenen WPCs untersucht. Bei einer idealen Haftung zwischen Holz und Polymer würden die Holzfasern im WPC bei einer Bruchbelastung ebenso brechen wie das Polymer. Die Bruchkante wäre dann relativ eben. Wäre die Haftung nicht so stark, würden die Holzfasern beim Bruch aus dem Polymer gezogen und erhalten bleiben (Faser *pullout*). Die Oberflächen der Bruchkanten wären rauer und Holzfasern würden aus der Oberfläche ragen. Um zu sehen, ob und wie die Holzpartikel an der belasteten Grenzfläche mit dem Polymer verbunden sind, wurden Probenkörper eingefroren und gebrochen. Es wurden WPCs ohne Additiv, mit einem PBA-PEG Blockcopolymer als Additiv (PBA-PEG V 7) und ein WPC mit Maleinsäureanhydrid gepropftes PBA als Additiv (MA-g-PBA 3) untersucht.

Mittels REM konnte nicht nachgewiesen werden, dass der Zusatz von PBA-PEG Blockcopolymeren als Haftvermittler wirksam ist. Die Holzpartikel können deutlich von dem Polymer unterschieden werden. Besonders deutlich ist die mangelnde Haftung zwischen Holzpartikel und PBA beim WPC ohne Additiv zu sehen. Abbildung 17 zeigt links eine Übersicht der Bruchkante in 625facher Vergrößerung. Hier ragen deutlich einzelne Holzfasern aus der Bruchkante heraus. Zwischen den Holzoberflächen und Polymer sind Spalten zu erkennen. Die Oberfläche der Bruchkante ist rau und uneben. In der Abbildung 17 wird in 4850facher Vergrößerung ein Spalt zwischen Holz und Polymer näher gezeigt. Im Schnitt sind die Spalten 0,5-2 μm groß.

Ähnlich sieht die Bruchkante des WPCs mit einem PBA-PEG Blockcopolymer als Additiv aus (Abbildung 18). Die Bruchkante ist uneben und rau. Einzelne Holzfasern, die aus der Ebene ragen, sind zu erkennen. Die in Abbildung 18 gezeigte Grenzfläche zwischen Holz und Polymer ist ähnlich groß, wie in dem WPC ohne Additiv.

Einzig der Zusatz von MA-g-3 scheint einen Einfluss auf das Composite zu haben. Die Bruchkante des WPCs mit Maleinsäureanhydrid gepropftem PBA als Additiv zeigt ebenfalls einzelne Holzfasern, die aus der Bruchkante ragen, die Bruchkante ist jedoch insgesamt ebener und wirkt homogener (Abbildung 19). Größere Lücken zwischen Holzfasern und Polymer wurden nicht gefunden.

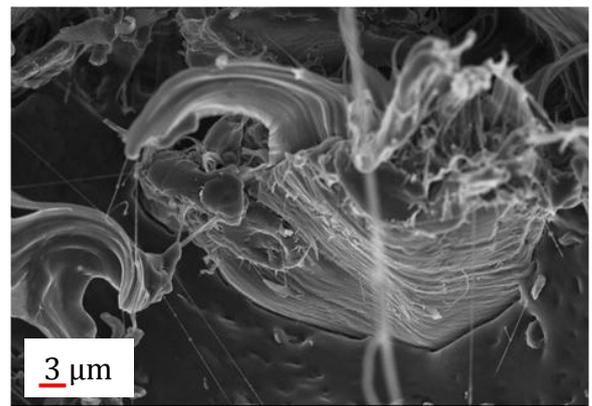
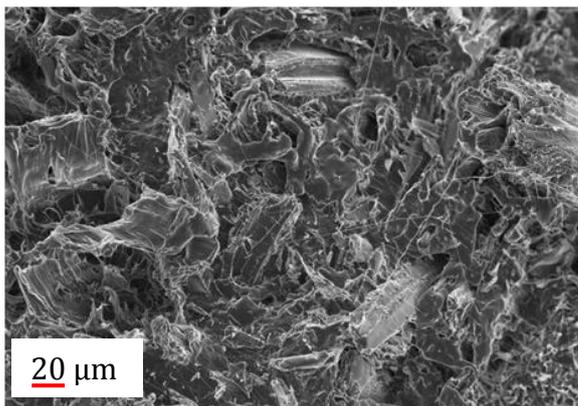


Abbildung 17: REM Aufnahme von WPC 1 ohne Haftvermittler. Links zeigt die 625fache Vergrößerung der Bruchkante. Rechts zeigt in einer 4850fachen Vergrößerung die Grenzfläche zwischen Holzpartikel und Polymer.

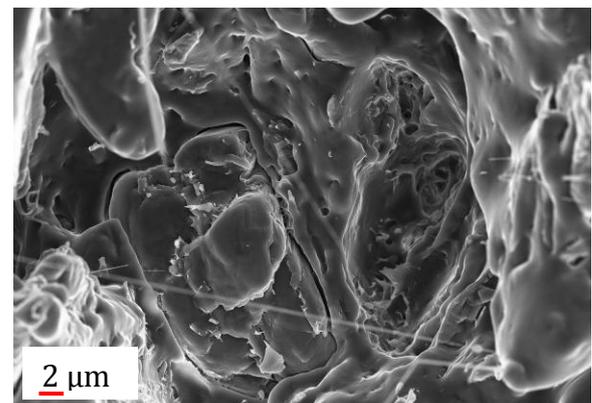
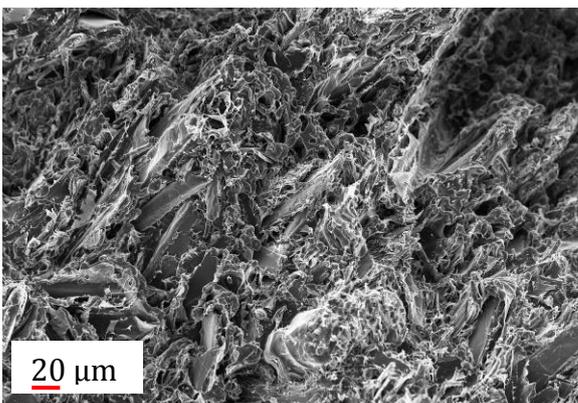


Abbildung 18: REM Aufnahme von WPC 10 mit PBA-PEG V 7 als Haftvermittler. Links zeigt in 679facher Vergrößerung die Bruchkante. Rechts zeigt in einer 6510fachen Vergrößerung die Grenzfläche zwischen Holzpartikel und Polymer.

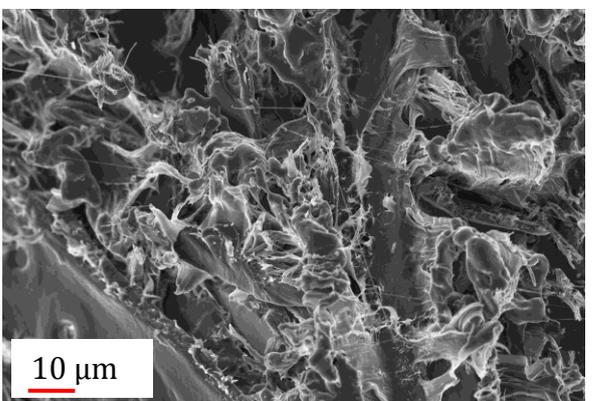
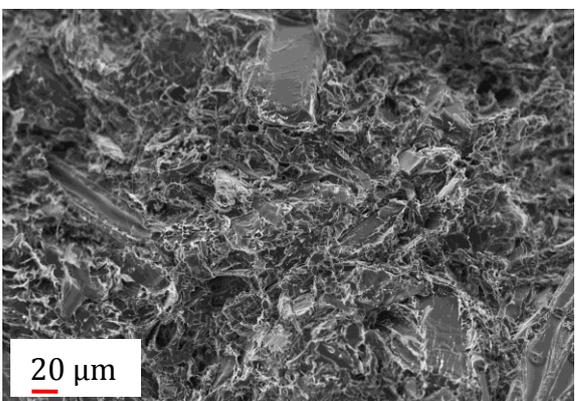


Abbildung 19: REM Aufnahme von WPC 17 mit MA-g-PBA 3 als Haftvermittler. Links zeigt in 625facher Vergrößerung die Bruchkante. Rechts zeigt in einer 2240fachen Vergrößerung die Grenzfläche zwischen Holzpartikel und Polymer.

5.3.5.4 *Dynamisch Mechanische Analyse der WPCs*

In Veröffentlichungen zu polyolefinbasierten WPCs wurde ein Verfahren zu Bestimmung der Aktivierungsenergie am α -Übergang vorgestellt. Eine steigende Aktivierungsenergie wird mit einer intensiveren Wechselwirkung zwischen Holz und Matrix in Verbindung gebracht.¹¹² Demnach stellt dies ein mögliches Verfahren dar, die Wirkung von Additiven als Haftvermittler zu untersuchen.

In dieser Arbeit wurden mittels DMA-Messungen die Aktivierungsenergien E_A der Glasübergangstemperaturen T_g der WPCs bestimmt. Dazu wurde bei 0,1 Hz, 1 Hz und 10 Hz eine Temperaturrempe von -80 °C bis 40 °C abgefahren. Generell könnten alle Messkurven der DMA zur Ermittlung der Glastemperaturen genutzt werden. Am einfachsten lassen sich diese aus den Verläufen des Verlustmoduls G'' oder des Verlustfaktors $\tan \delta$ aus der Lage der Maxima bestimmen. Mit der Frequenz verschieben sich die Maxima leicht, wie in Diagramm 15 zu sehen ist. Mittels Arrhenius-Gleichung lassen sich die Aktivierungsenergien am Glasübergang berechnen.

Als Beispiel ist hier die Berechnung der Aktivierungsenergie für WPC 12 aufgeführt. Diagramm 14 zeigt eine charakteristische Messkurve für Verlust- und Speichermoduli G'' und G' und dem daraus bestimmten Verlustfaktor $\tan \delta$ im Temperaturverlauf. In Tabelle 35 sind die aus G'' und $\tan \delta$ bestimmten Glasübergangstemperaturen für die verschiedenen Frequenzen aufgeführt. Werden die Werte aus $\tan \delta$ bestimmt, liegen diese, wie erwartet um einige Grad höher, als die aus G'' bestimmten.

Die Polymerproben werden einer sinusförmigen mechanischen Belastung ausgesetzt und dessen Antwortsignal in Phasenverschiebung und Amplitude gemessen. Das Verhältnis der beiden Kurven ergibt das komplexe Schermodul G^* , welches aus einem realen Anteil, dem Speichermodul G' sowie einem imaginären Anteil, dem Verlustmodul G'' besteht. Das Verhältnis der beiden zueinander wird durch den Verlustfaktor $\tan \delta$ ausgedrückt.

Entsprechend des ASTM Standard (D 4065-2001) wurde in dieser Arbeit das Maximum von G'' zur Ermittlung von T_g verwendet. Es spricht einiges für die Verwendung von G'' zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen. Zum einen stellt G'' die als Wärme „verlorene“ Energie dar, sodass der maximale Energieverlust den Glaspunkt repräsentieren kann. Zum anderen ändert sich die Lage des Maximums von G'' nicht, unabhängig davon, ob ein reines Polymer oder ein Blend, bzw. Composite vermessen wird.

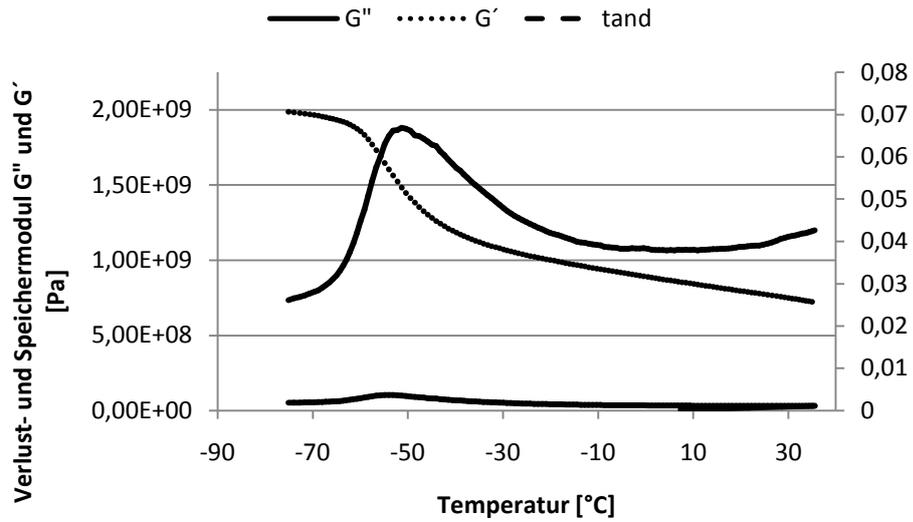


Diagramm 14: Verlust- und Speichermodul im Temperaturverlauf bei einer Frequenz von 0,1 Hz. Die Maxima von G'' und $\tan \delta$ zeigen T_g für WPC 12 an.

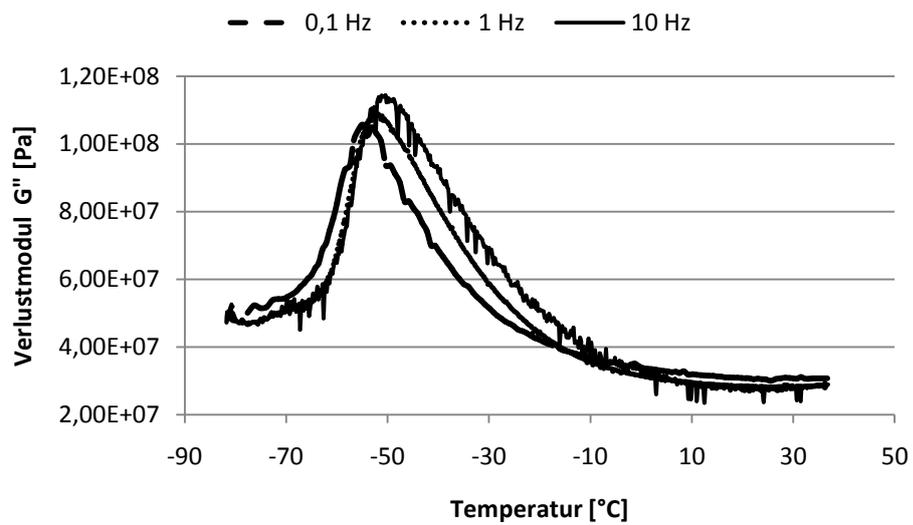


Diagramm 15: Verlustmodul G'' von WPC 12 im Temperaturverlauf bei verschiedenen Frequenzen.

Tabelle 35: Glasübergangstemperaturen von WPC 12 bei verschiedenen Frequenzen aus Verlustmodul G'' und $\tan \delta$.

f [Hz]	G''		$\tan \delta$	
	T_g [°C]	T_g [K]	T_g [°C]	T_g [K]
0,1	-54	219	-51	222
1	-52	221	-48	225
10	-51	222	-47	227

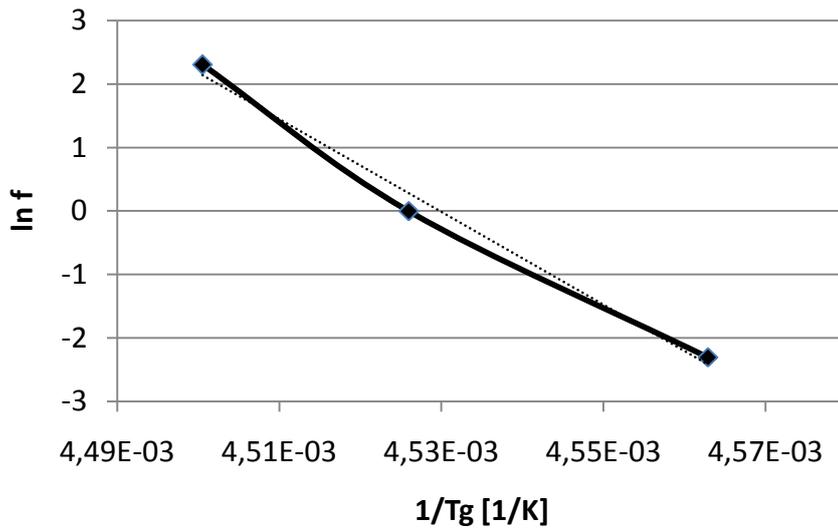


Diagramm 16: Auswertung der über DMA bestimmten Glasübergangstemperaturen T_g (aus $\tan \delta$ bei 0,1 Hz, 1 Hz und 10 Hz) mittels Arrhenius-Gleichung. Aus der Steigung der Geraden wird die Aktivierungsenergie E_A am Glaspunkt ermittelt.

$$k = A_e \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right] \quad \text{Gleichung 10}$$

$$E_A = \frac{m \cdot (-R)}{1000} \left[\frac{KJ}{mol} \right] \quad \text{Gleichung 11}$$

$$E_A = 378,52 \pm 19,46 \left[\frac{KJ}{mol} \right] \quad \text{Gleichung 12}$$

Tabelle 36: Übersicht der aus DMA bestimmten Aktivierungsenergien. Es werden jeweils die aus dem Verlustmodul, als auch die aus $\tan \delta$ bestimmten Werte angegeben.

	HV	HV %	E_A aus G"
WPC 1	-	-	440 ± 68
WPC 12	V 15	2,95	610 ± 6,7
WPC 16	V 15	6,99	480 ± 6,7
WPC 16B	V 15	9,09	320 ± 28
WPC 17	MA-g 3	6,98	270 ± 8,5
WPC 18	MA-g 3	9,09	330 ± 0,33

Über einen Arrhenius-Graph (Diagramm 16), bei dem $\ln f$ gegen $1/T_g$ aufgetragen wird, lässt sich aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie am Glaspunkt des Materials berechnen. Für WPC 12 beträgt sie $607 \pm 6,7$ kJ/mol.

Im Folgenden wurden die Messungen der WPCs 12-16, mit unterschiedlichen Mengen PBA-PEG V15 und der WPCs 17 und 18, mit verschiedenen Mengen MA-g-PBA 3 als Additiv ausgewertet. Die hier gezeigten Werte (Tabelle 36) konnten nicht in ausreichender Zahl wiederholt werden, sodass die Belastbarkeit der Daten nicht gegeben ist. Eine kurze Diskussion scheint jedoch angebracht.

Bei den untersuchten WPCs wurde jeweils ein gegenläufiger Trend beobachtet. Während für die WPCs mit PBA-PEG V 15 mit steigendem Additivgehalt die Aktivierungsenergie deutlich sinkt, nimmt sie für die WPCs mit MA-g-PBA 3 leicht zu. Dies deutet auf eine Wirkung des MA-g-PBA 3 als Haftvermittler hin.

Für PBA-PEG Blockcopolymerer konnte hier keine Wirkung als Haftvermittler gefunden werden. Im Gegenteil, mit zunehmendem Gehalt an Additiv nahm die Aktivierungsenergie massiv ab. Ursache hierfür könnte das veränderte Kristallisationsverhalten der Blockcopolymerer gegenüber dem reinen PBA sein. Mit steigender Kristallinität scheint der amorphe Anteil des Polymers zu sinken.

Die DMA-Messung bestätigt die aus REM-Aufnahmen und Biege-, bzw. Schlagzähigkeit ermittelten Trends. Mit zunehmendem Gehalt an PBA-PEG Blockcopolymer werden die die mechanischen Eigenschaften der Composites schlechter, wohingegen der Zusatz von MA-g-PBA diese etwas verbessert.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde Polybutylenadipat als Matrix für biologisch abbaubare Wood Plastic Composites eingesetzt. Dafür wurden auf Basis von PBA verschiedene Additive synthetisiert, die auf ihre Wirkung als Haftvermittler untersucht wurden.

Dazu wurde ein simples Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren auf Basis des Polykondensats PBA und des Polyethers PEG 600 entwickelt. Es gelang durch Variation der zugesetzten Mengen an PEG 600 zu einer fixen Menge PBA definierter Molmasse, die Molmassen der Blockcopolymeren zu steuern. Diese wurden über GPC und NMR-Spektroskopie ermittelt. Die Blocklängen der PBA Blöcke konnten nicht näher untersucht werden. Durch die Ermittlung der Signalintensitäten aus den NMR-Spektren relativ zueinander, wurde die These eines statistischen Einbaus des PEG 600 in die PBA Kette untermauert.

Die relativ kurzen PEG-Blöcke sollten eine Erhöhung der Polarität der Blockcopolymeren bewirken. Das wurde mittels Kontaktwinkelmessung näher untersucht. Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen der steigenden Polarität des Blockcopolymeren mit der während der Synthese zugesetzten Menge an PEG 600 hergestellt.

Blockcopolymeren mit Blöcken unterschiedlicher Polarität können in Abhängigkeit ihres Blocklängenverhältnisses Überstrukturen im mesoskopischen Maßstab ausbilden. Daher wurden die hier synthetisierten Blockcopolymeren daraufhin untersucht. Mittels AFM wurde mit steigendem PEG 600-Gehalt eine Zunahme der Kristallinität im Polymer belegt. Diese wurde aufgrund von Röntgenbeugungsexperimenten nach Debye-Scherrer auf die PBA-Kristallite zurückgeführt. Hinweise auf eine Bildung von Überstrukturen im mesoskopischen Maßstab konnte mit AFM und SAXS nicht gefunden werden.

Die synthetisierten Blockcopolymeren wurden in Wood Plastic Composites auf Basis von PBA als Additiv eingesetzt und die mechanischen Eigenschaften der WPCs mittels Biegetests, Zugdehnung und Charpy-Schlagzähigkeit untersucht. Um die Wirkung der Additive näher zu charakterisieren, wurde über DMA-Messungen die Aktivierungsenergien E_A am Glaspunkt der WPCs bestimmt und verglichen. Eine Steigerung von E_A gab Hinweise über eine verbesserte Wechselwirkung zwischen Matrix und Füllstoff. Dabei wurde festgestellt werden, dass durch Zusatz von PBA basierten Additive die mechanischen Eigenschaften verbessert werden können. Die höchste Steigerung in Bezug auf Biegefestigkeit, Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit konnten durch den Zusatz von MA-g-PBA 3 erzielt werden. Hier wurden Steigerungen um bis zu 20% erzielt. Auch die Addition von PBA-PEG V 15 brachte geringfügige Verbesserungen der Materialeigenschaften. Während beim Zusatz von MA-g-PBA 3 die Wirkung als Haft-

vermittler mit der zugesetzten Menge stieg, nahm sie bei PBA-PEG V 15 ab. Dies wird auch durch die Ergebnisse der in DMA-Messungen bestimmten Aktivierungsenergien am Glasübergangspunkt bestätigt.

Zusatz von PBA-PEG V 7 und PBA-PEG V 9 brachte keine signifikante Verbesserung der Materialeigenschaften. Dies lässt den Schluss zu, dass das Blocklängenverhältnis und die Blocklängen der Blockcopolymeren für die Wirkung als Haftvermittler von entscheidender Bedeutung sind.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass für die Compoundierung der WPCs der eigentliche Compoundierungsprozess und die Prozessbedingungen, wie Druck und Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Materialeigenschaften haben und nicht vernachlässigt werden dürfen bei der Entwicklung eines neuen Werkstoffs auf Basis von Holzmehl.

6 Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Holz als chemischen Rohstoff zu nutzen und für eine Vielzahl von Materialien einzusetzen. Dabei kann Lignin als regenerative Rohstoffquelle für aromatische Basismoleküle eine zentrale Rolle spielen. Ausgehend vom ligninbasierten Vanillin, welches in dieser Arbeit als Modellmolekül genutzt wurde, wurden Moleküle entwickelt, die für Polyester als Monomere geeignet sind, was durch Polykondensationsreaktionen nachgewiesen wurde. Dazu wurden diese Moleküle als Monomer mit aliphatischen Dialkoholen in der Schmelze umgeestert. Unter den verwendeten Bedingungen wurden so Polyester erhalten, die sich aufgrund ihrer thermischen Eigenschaften für den Einsatz als Faser in Textilien oder ähnliches eignen würden.

Auch als Comonomer im aliphatischen Polyester Polybutylenadipat (PBA) lassen sich diese Moleküle verwenden. Der biologisch abbaubare Polyester kann zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit Terephthalsäure zum Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT) copolymerisiert werden. Werden statt Terephthalsäure vanillinbasierte Monomere eingesetzt, könnten diese analoge Kunststoffe generiert werden, vollständig auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

Neben der Cokondensation von PBA mit aromatischen Monomeren konnten dessen mechanische Eigenschaften durch das Compoundieren mit Holzmehl verbessert werden. Vorteil solcher *Wood Plastic Composites* wäre, dass Holzmehl selbst als kostengünstiges Substitut die Materialkosten senken könnte, die bei Kunststoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe oft noch beträchtlich sind. Zudem ist zu erwarten, dass die biologische Abbaubarkeit des PBAs durch das Holzmehl nicht beeinträchtigt wird.

Für die Herstellung der Composites wurden im Rahmen dieser Arbeit Haftvermittler auf Basis von PBA entwickelt und untersucht. Die mechanischen Eigenschaften der WPCs, denen 5-9% Maleinsäureanhydrid gepfropftes PBA zugesetzt wurde, konnten um bis zu 20% verbessert werden.

Als neuartiges Haftvermittler-System wurden (multi-) Blockcopolymere auf Basis von PBA synthetisiert, die ebenfalls Wirkung als Haftvermittler zeigten. Es konnte belegt

werden, dass PEG 600 als Comonomer einen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften des PBAs hat und diese sich mit variierendem PEG-Gehalt verändern. Die Blockcopolymere waren als Haftvermittler nicht ganz so leistungsfähig wie der Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polyester. Auch zeigten nicht alle PBA-PEG-Blockcopolymere eine Wirkung als Haftvermittler. Dies ließ den Schluss zu, dass deren Wirkung stark vom Molekulargewicht und dem Blocklängenverhältnis, sowie der eingesetzten Menge im Composite abhängt. Somit wurden die Grundlagen für ein neues System von Haftvermittlern in biologisch abbaubaren Polyestern geschaffen.

7 Experimente und Synthesen

7.1 Synthesevorschriften zu Kapitel 1

Im Folgenden wird jeweils eine Beispielreaktion der durchgeführten Synthesen aufgeführt, die Erkenntnisse zur Optimierung der Synthesedurchführung und zu einem *UpScale* der Laborsynthese beitrug. Die Ergebnisse wurden im vorherigen Abschnitt diskutiert. Die Charakterisierung der Zielmoleküle findet sich im Anhang.

7.1.1 Darstellung von 4-Formyl-2-methoxyphenyl-carbonylchlorid **2**

Die Synthesen von 4-Formyl-2-methoxyphenyl-carbonylchlorid und Di-(4-formyl-2-methoxyphenyl)carbonat mit Triphosgen wurden generell unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. Triphosgen wurde immer in getrockneten Lösungsmitteln gelöst. Außerdem wurde verdünnte Kalilauge bereit gestellt, um benutzte Geräte sofort spülen und im Falle auslaufender Reaktionslösung entstehendes Phosgen sofort deaktivieren zu können. An jedem Reaktionsgefäß wurden entstehende Gase durch mehrere Gaswaschflaschen mit verdünnter Natronlauge geleitet. Am Ende jeder Reaktion wurde die Apparatur mit Argon gespült um evtl. entstandenes und aktives Phosgen auszutreiben.

Für die Synthesen von **2** wurde auf ein Äquivalent Triphosgen drei Äquivalente Vanillin gegeben.

7.1.1.1 Synthese mit NaOH als Säurefänger und Katalysator

0,698 g (2,35 mmol) Triphosgen wurden in 4 mL DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde eine Lösung aus 1,078 g (7,085 mmol) **1** in 10 mL DCM sowie 2,5 mL einer Natronlauge (2,8 mol/L) getropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach Erwärmen auf RT wurde weitere 17 h gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die organische Phase dreimal mit kaltem H₂O (15 mL) gewaschen, über Mg₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es konnten 1,278 g eines farblosen Pulvers isoliert werden. Das entspräche einer Ausbeute von 84% bezüglich **1**. Ein DC in MeOH/DCM (1/9) zeigte drei Spots bei 0,62 (**1**) 0,72 (**2**) und 0,82 (**3**).^{052, 053, 125, 126, 0127, 128}

7.1.1.2 Synthese mit NaOH als Säurefänger und TEA als Katalysator

0,670 g (2,35 mmol) Triphosgen wurden in 5 mL DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde eine Lösung aus 1,031 g (6,78 mmol) **1**, 5 mL DCM und 1 mL TEA langsam getropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde in 30 mL DCM aufgenommen und mit kaltem H₂O (15 mL) gewaschen. Nach der Zugabe von 10 mL Diethylether wurde die organische Phase mit kaltem Wasser und gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus EtOH (16 mL) gereinigt. Es wurden 0,560 g eines farblosen Feststoffs erhalten. Das entspräche einer Ausbeute von 38% bezüglich **1**. Ein DC in MeOH/DCM (1/9) zeigte zwei Spots bei 0,62 (**1**) und 0,72 (**2**).^{052, 053, 125, 126, 127, 128}

7.1.1.3 Synthese mit Na₂CO₃ als Aktivator und DMF als Säurefänger

0,983 g (3,31 mmol) Triphosgen wurden mit 0,718 g (6,78 mmol) getrocknetem Na₂CO₃ (5 h bei 100 °C) versetzt und in einem Kolben mit 40 mL Toluol aufgeschlämmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung aus 1,044 g (6,86 mmol) **1** und 20 mL DMF zugetropft. Dabei wurde eine heftige Gasentwicklung beobachtet. Nach Ende der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch mit einem Ölbad auf 70 °C temperiert und 12 h gerührt. Ein DC in MeOH/DCM (1/9) zeigte einen Spot bei 0,62 (**1**). Eine Aufarbeitung entfiel, da kein Umsatz stattfand.^{052, 053, 125, 126-128}

7.1.1.4 Synthese in Toluol mit Pyridin als Säurefänger und Katalysator

2,45 g (8,26 mmol) Triphosgen wurden in 40 mL absol. Toluol gelöst. Dabei kam es zu einer leichten Gasentwicklung. Mittels Spritze wurden durch ein Septum 11 mL Pyridin zugegeben. Dabei bildete sich ein gelber voluminöser Niederschlag. Das Gemisch wurde mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. 3,79 g (24,92 mmol) **1** wurden in 80 mL absol. THF gelöst und über einen Tropftrichter langsam zur Triphosgenlösung getropft. Nach 4 h ist ein farbloser Niederschlag zu erkennen. Nach 18 h wurde die Reaktion beendet, der Niederschlag filtriert, mit H₂O gewaschen und getrocknet. Es wurden 4,21 g eines farblosen Feststoffs erhalten. Das entspräche einer Ausbeute von 79% bezüglich **1**. Ein DC in MeOH/DCM (1/9) zeigte zwei Spots bei 0,62 (**1**) und 0,72 (**2**). Ein MS zeigte als Hauptsignal eine Masse von 152 g/mol (**1**) und 214 g/mol (**2**).^{052, 053, 125, 126-128}

7.1.2 Synthesen von Di-(4-formyl-2-methoxyphenyl)carbonat **3**

Für die Synthesen des Di-(4-formyl-2-methoxyphenyl)carbonat **3** wurden auf ein Äquivalent Triphosgen sechs Äquivalente Vanillin gegeben.

7.1.2.1 Synthese mit NaOH als Säurefänger und Katalysator

0,530 g (1,79 mmol) Triphosgen wurden in 10 mL DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde eine Lösung aus 1,632 g (10,73 mmol) **1** in DCM (11 mL) und anschließend Natronlauge (40,43 g NaOH in 4 mL H₂O) langsam zugetropft. Es bildete sich farbloser Niederschlag in der wässrigen gelben Phase. Nach dem Erwärmen auf RT erfolgte eine Zugabe von 4 mL Wasser. Der Niederschlag löste sich teilweise. Das Reaktionsgemisch wurde für 22 h bei RT gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die organische Phase dreimal mit kaltem H₂O (15 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es konnten 0,876 g eines farblosen Pulvers isoliert werden. Das entspräche einer Ausbeute von 50% bezüglich **1**. Ein DC in MeOH/DCM (1/9) zeigte zwei Spots bei 0,72 (**2**) und 0,82 (**3**).^{052, 053, 125, 126-128}

7.1.2.2 Synthese mit NaOH als Säurefänger und TEA als Katalysator

1,030 g (3,48 mmol, 1 eq) Triphosgen wurden in 40 mL absol. DCM gelöst und mit einem Eisbad auf etwa -5 °C gekühlt. 2,51 g (62,79 mmol, 18 eq) NaOH wurden in 150 mL H₂O gelöst. In der Natronlauge wurden 3,17 g (28,81 mmol, 8,3 eq) **1** gelöst

und anschließend 500 µL TEA zugeben. Die Lösung wurde langsam zur Triphosgenlösung getropft. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach Ende der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt. Nach 9 h Rühren wurden die Phasen getrennt und die organische Phase mit Wasser und verdünnter HCl gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, eingeengt und getrocknet. Es wurden 1,022 g eines farblosen Feststoffs erhalten. Ein DC in MeOH/DCM (1/9) weist mit R_f Werten von 0,62, 0,72 und 0,82 auf ein Gemisch aus **1**, **2** und **3** hin.^{052, 053, 125, 126-128}

7.1.2.3 *Synthese mit Tetrachlorkohlenstoff, CO₂ und ZnO/ZnCl₂ als Katalysator*

Diese Reaktion wurde in einer Luftatmosphäre durchgeführt. Zu einem Feststoffgemisch aus 5,017 g (32,98 mmol) **1**, 1,342 g (16,49 mmol) Zinkoxid und 0,330 g (2,42 mmol) Zinkchlorid wurden 1,75 mL Tetrachlorkohlenstoff zugetropft und das Reaktionsgemisch auf 120 °C bis zur Schmelze erhitzt. Die Schmelze wurde für 20 Stunden auf 120 °C und für weitere drei Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Entfernen des restlichen CCl₄ wurde der entstandene Feststoff in DCM (400 mL) aufgenommen und der gelöste Teil zweimal mit 7%-iger HCl und einmal mit H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es wurde ein brauner Feststoff isoliert, dessen NMR-spektroskopische Untersuchung jedoch nur **1** anzeigte.^{129, 130}

7.1.2.4 *Synthese mit TEA als Säurefänger und Katalysator*

Zu einer Lösung aus 0,683 g (2,30 mmol) Triphosgen in 5 mL DCM wurde bei 0 °C eine Lösung aus 2,101 g (13,81 mmol) **1** und 1 mL TEA in 15 mL DCM langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 23 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das orange Rohprodukt in DCM (50 mL) aufgenommen und dreimal mit kaltem H₂O (20 mL) sowie zweimal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (20 mL) gewaschen. Die gelbe, klare organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde durch zweimalige Umkristallisation aus EtOH gereinigt. Es wurden 0,614 g (1,86 mmol) des farblosen Produktes erhalten, das entspricht 27% Ausbeute bezüglich **1**.^{052, 053, 130}

7.1.2.5 *Synthese mit Pyridin als Säurefänger und TEA als Katalysator*

Zu 0,642 g (2,17 mmol) Triphosgen wurde bei 0 °C eine hellorange Lösung aus 0,995 g (6,55 mmol) **1**, 1 Tropfen TEA, 0,52 mL (6,5 mmol) Pyridin und 5 mL DCM langsam zugetropft und eine gelbe Suspension erhalten. Nach 15 min. Rühren bei 0 °C

wurde ein weiteres Äquivalent **1** (0,995 g, 6,55 mmol) in DCM (5 mL) zugetropft, wobei eine klare gelbe Lösung entstand. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das gelbe Rohprodukt in DCM (20 mL) aufgenommen und viermal mit 10 mL HCl (1M), sowie dreimal mit kaltem Wasser (10 mL) gewaschen. Die gelbe, klare organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das dunkelrote Rohprodukt wurde durch gründliches Nachwaschen beim Filtrieren und zweimalige Umkristallisation aus EtOH gereinigt. Es wurden 0,379 g (1,15 mmol) eines farblosen Feststoffes erhalten, das entspricht 18% Ausbeute bezüglich **1**.^{052, 053, 130}

7.1.2.6 *Synthese mit Pyridin als Säurefänger und Katalysator*

0,594 g (2,003 mmol) Triphosgen wurden in 20 mL Toluol gelöst und 5 mL (62,07 mmol) Pyridin zugegeben. Es bildete sich ein hellgelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Eisbad auf -5 °C gekühlt und anschließend eine Lösung aus 1,844 g (12,1 mmol) **1** in 20 mL THF langsam zugetropft. Nach Ende der Zugabe wurde auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Dabei entfärbte sich das Reaktionsgemisch langsam. Mittels DC wurde der Reaktionsverlauf beobachtet. Da sich noch **1** im Reaktionsgemisch befand, wurde mit einem Ölbad auf 70 °C erhitzt und weitere 1,5 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in ca. 60 mL DCM aufgenommen. Es wurde je zweimal mit HCl (1M) und H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Es konnten 1,488 g eines farblosen Feststoffes isoliert werden. Das entspricht einer Ausbeute von 75%. Das Rohprodukt wurde aus iso-Propanol umkristallisiert, danach konnten noch 1,273 g (3,86 mmol) des Produktes isoliert werden. Das entspricht einer Ausbeute von 63%.^{052, 053, 130, 131}

Auch in größeren Maßstäben können mit dieser Synthese Ausbeuten von 67-75% erhalten werden. Beispielhaft wird im Folgenden eine dieser Synthesen aufgeführt.

16,07 g (54,14 mmol) Triphosgen wurden vorgelegt und in 500 mL absol. Toluol gelöst. Es wurden 50 mL (620 mmol) absol. Pyridin zugetropft, dabei fiel gelbes Dipyridiniumsalz des Phosgens aus. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und eine Lösung aus 46,18 g (303 mmol) **1** in 200 mL THF sehr langsam zugetropft. Dabei entfärbte sich das Reaktionsgemisch langsam. Nach Ende der Zugabe wurde für 5 h auf 130 °C erhitzt, dabei entfärbte sich das Reaktionsgemisch vollständig. Aufgrund der Menge wurde das Produkt portionsweise aufgearbeitet. Es wurde mit HCl (0,25M) und H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus

etwa 1,5 L iso-Propanol umkristallisiert. Es konnten 34,74 g eines farblosen Feststoffes erhalten werden, das entspricht einer Ausbeute von 69%.^{052, 053, 130, 131}

7.1.2.7 *Umsetzung der Produktgemische von 2 in Toluol mit Pyridin*

0,514 g (3,38 mmol) Vanillin wurden in 10 mL Pyridin gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde eine Lösung aus den Produktgemischen mit **2** in DCM (1 g/10 mL) langsam zugetropft und auf RT erwärmt. Der gebildete Niederschlag löste sich während des Rührens bei RT. Es wurde 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der farblose Feststoff in DCM (20 mL) aufgenommen und fünfmal mit 0,1 M-Salzsäure-Lösung (10 mL) gewaschen und die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan (15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus EtOH (6 mL/g) gereinigt. Es konnten Ausbeuten bis zu 49% bezüglich des eingesetzten Produktgemisches erhalten werden.^{052, 053, 130, 131}

7.1.3 Synthesen von α,ω -Divanillinalkylether

7.1.3.1 *Reaktionen von Vanillin zu Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)ethan 6*

Synthese in wässriger Natronlauge

1,14 g (7,53 mmol) **1** wurden in 0,94 g (5,0 mmol) 1,2-Dibromethan suspendiert. Anschließend wurde Natronlauge aus 0,34 g (8,5 mmol) NaOH und 30 mL H₂O zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 °C erhitzt und unter Refluxieren gerührt. Es bildet sich ein schwarzer, schwerlöslicher Rückstand. Eine ¹H-NMR-Analyse zeigte, dass kein Umsatz stattfand.⁰⁵⁶

Synthese in wässriger Natronlauge mit EtOH

45,77 g (300,8 mmol) **1** wurden in 150 mL EtOH gelöst und anschließend mit 600 mL 2%iger Natronlauge versetzt. Die Lösung wurde ca. 15 min. bei RT gerührt und dann mit 13,5 mL (156,6 mmol) Dibromethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 72 h unter Rückfluss gerührt. Es entstand ein brauner Niederschlag, der filtriert und mit EtOH gewaschen wurde. Es wurden 15,32 g des bräunlichen Feststoffes **6** isoliert, das entspricht einer Ausbeute von 29% bezüglich **1**.^{043, 056}

Synthese in DMF

1,03 g (6,77 mmol) **1** wurden in 40 mL absol. DMF gelöst und anschließend mit 3,4 mL (39,4 mmol) 1,2-Dibromethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80 °C erhitzt und 90 min. gerührt. Anschließend wurden 2 mL HCl (1M) zugegeben und mit 50 mL EA extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen, die wässrige Phase mit EA reextrahiert. Die vereinigten Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und im Ölpumpenvakuum eingeeengt. Dabei entstand ein braunes Öl, das sich weder durch Waschen noch durch Kristallisation/Umkristallisation reinigen ließ. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass kein Umsatz stattfand.¹²³

Synthese in DMF mit K₂CO₃

3,4 mL (39,4 mmol) 1,2-Dibromethan wurden auf 100 °C erhitzt. 1,51 g (9,93 mmol) **1** wurden in 40 mL absol. DMF gelöst und zusammen mit 2,56 g (18,5 mmol) K₂CO₃ in das erhitzte 1,2-Dibromethan gegeben. Nach einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch eingeeengt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Der Rückstand wurde mit EA aufgenommen und mit 25 mL HCl (1M) versetzt. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Das Gemisch wurde zweimal mit H₂O gewaschen und der Niederschlag filtriert. Der Feststoff wurde getrocknet und es konnten 0,37 g von **6** erhalten werden, das entspricht einer Ausbeute von 31%.^{057, 058, 123}

Synthese in DMF mit K₂CO₃

7,62 g (50,1 mmol) **1** und 6,96 g (50,4 mmol) K₂CO₃ wurden in 150 mL absol. DMF gelöst und mit 2,2 mL (26 mmol) 1,2-Dibromethan versetzt. Die Lösung wurde 4 h bei 95 °C Ölbadtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit weiteren 0,5 mL (6 mmol) 1,2-Dibromethan versetzt und für 12 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 400 mL Eiswasser versetzt. Es fiel ein farbloser Feststoff aus. Dieser wurde zweimal mit EA extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 mL H₂O und 100 mL gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, der filtriert, mit H₂O gewaschen und getrocknet wurde. Es wurden 7.06 g (21.4 mol) **6** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 84 %.^{057, 058, 123}

Synthese in Aceton mit K₂CO₃

0.55 mL (6,4 mmol) 1,2- Dibromethan wurden auf 60 °C erhitzt. 2,1 g (13,6 mmol) **1** wurden in 20 mL absol. Aceton gelöst und auf das heiße 1,2-Dibromethan gegeben. Anschließend wurden 1,83 g (13,24 mmol) K₂CO₃ zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h unter Rühren refluxiert. Nach weiteren 20 h wurde das Reaktionsgemisch eingeeengt und in 80 mL EA aufgenommen. Es wurde je zweimal mit H₂O und gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Das farblose Öl wur-

de in wenig DCM gelöst und anschließend in der Kälte das Produkt mit Hexan ausgefällt. Der Feststoff wurde filtriert, gewaschen und getrocknet. Eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse weist nur **1** nach, es konnte kein Produkt isoliert werden.^{061, 062}

Synthese im 1 g Maßstab in ACN mit K_2CO_3

1,009 g (6,631 mmol) **1** wurden in 40 mL ACN gelöst und es wurden 1,886 g (13,65 mmol) K_2CO_3 zugegeben. Die Mischung wurde erhitzt, bevor 0,28 mL (3,3 mmol) 1,4-Dibrombutan zugesetzt wurden. Nach 2 h Refluxieren wurde die Reaktion beendet. Überschüssiges K_2CO_3 wurde mit HCl (1 M) neutralisiert und das Produkt durch Zugabe von H_2O ausgefällt. Nach Filtration und Waschen mit H_2O wurde der erhaltene Feststoff getrocknet. Verunreinigungen wurden durch Umkristallisation in *n*-Hexan entfernt. Es wurden 0,162 g (0,492 mmol) **6** isoliert, das sind 16% bezüglich des eingesetzten Dibrommethans.^{061, 062}

7.1.3.2 Reaktionen von Vanillin zu Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)butan 10

Synthese in DMF mit K_2CO_3

2,45 g (16,1 mmol) **1** wurden in 40 mL absol. DMF gelöst und es wurden 2,23 g (16,1 mmol) K_2CO_3 zugegeben. Die Mischung wurde erhitzt, bevor 0,95 mL (8,2 mmol) 1,4-Dibrombutan addiert wurden. Nach 2 h Refluxieren wurde die Reaktion beendet. Überschüssiges K_2CO_3 wurde mit HCl (1M) neutralisiert und das Produkt durch Zugabe von H_2O ausgefällt. Nach Filtration und Waschen mit H_2O wurde der erhaltene Feststoff getrocknet. Verunreinigungen wurden durch Umkristallisation in *n*-Hexan entfernt. Es wurden 2,541 g (7,090 mmol) **10** erhalten, das sind 88% Ausbeute bezüglich des eingesetzten Dibrombutans.^{057, 058, 123}

Synthese in DCM mit K_2CO_3

2,221 g (14,6 mmol) **1** wurden in 40 mL absol. DCM gelöst und es wurden 2,02 g (14,6 mmol) K_2CO_3 zugegeben. Die Mischung wurde erhitzt, bevor 0,86 mL (7,3 mmol) 1,4-Dibrombutan addiert wurden. Nach 2 h Refluxieren wurde die Reaktion beendet. Überschüssiges K_2CO_3 wurde mit HCl (1 M) neutralisiert und das Produkt durch Zugabe von H_2O ausgefällt. Nach Filtration und Waschen mit H_2O wurde der erhaltene Feststoff getrocknet. Verunreinigungen wurden durch Umkristallisation in *n*-Hexan entfernt. Es konnte kein Produkt isoliert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten nur **1**.^{057, 058, 123}

Synthese in EA mit K_2CO_3

1,005 g (6,604 mmol) **1** wurden in 40 mL absol. EA gelöst und es wurden 0,994 g (7,19 mmol) K_2CO_3 zugegeben. Die Mischung wurde erhitzt, bevor 0,39 mL

(3,3 mmol) 1,4-Dibrombutan addiert wurden. Nach 2 h Refluxieren wurde die Reaktion beendet. Überschüssiges K_2CO_3 wurde mit HCl (1 M) neutralisiert und das Produkt durch Zugabe von H_2O ausgefällt. Nach Filtration und Waschen mit H_2O wurde der erhaltene Feststoff getrocknet. Verunreinigungen wurden durch Umkristallisation in *n*-Hexan entfernt. Es konnte kein Produkt isoliert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten nur **1**.^{057, 058, 123, 061, 062}

Synthese im 1 g Maßstab in ACN mit K_2CO_3

1,002 g (6,58 mmol) **1** wurden in 40 mL ACN gelöst und es wurden 1,860 g (13,46 mmol) K_2CO_3 zugegeben. Die Mischung wurde erhitzt, bevor 0,38 mL (3,2 mmol) 1,4-Dibrombutan addiert wurden. Nach 2 h Refluxieren wurde die Reaktion beendet. Überschüssiges K_2CO_3 wurde mit HCl (1 M) neutralisiert und das Produkt durch Zugabe von H_2O ausgefällt. Nach Filtration und Waschen mit H_2O wurde der erhaltene Feststoff getrocknet. Verunreinigungen wurden durch Umkristallisation in *n*-Hexan entfernt. Es wurden 1,09 g (3,1 mmol) **10** isoliert, das sind 98% bezüglich des eingesetzten Dibrombutans.^{057, 058, 123, 061, 062}

Synthese im 50 g Maßstab in ACN mit K_2CO_3

68,17 g (0,458 mol) **1** wurden in 1,5 L ACN gelöst und es wurden 123,83 g (0,9 mol) K_2CO_3 zugegeben. Die Mischung wurde erhitzt, bevor 19,4 mL (0,165 mol) 1,4-Dibrombutan addiert wurden. Nach 24 h Refluxieren wurde die Reaktion beendet. Überschüssiges K_2CO_3 wurde mit HCl (1 M) neutralisiert und das Produkt durch Zugabe von H_2O ausgefällt. Nach Filtration und Waschen mit H_2O wurde der erhaltene Feststoff getrocknet. Verunreinigungen wurden durch Umkristallisation in *n*-Hexan entfernt. Es wurden 49,41 g (0,138 mol) **10** isoliert, das sind 84% bezüglich des eingesetzten Dibrombutans.^{057, 058, 123, 061, 062}

7.1.3.3 Reaktionen von Vanillin zu Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)hexan **12**

Synthese im 1 g Maßstab mit 1,6-Dibromhexan in ACN mit K_2CO_3

1,163 g (7,64 mmol) **1** wurden in 40 mL ACN gelöst und es wurden 2,112 g (15,29 mmol) K_2CO_3 zugegeben. Die Mischung wurde erhitzt, bevor 0,50 mL (3,8 mmol) 1,6-Dibromhexan zugegeben wurden. Nach 2 h Refluxieren wurde die Reaktion beendet. Überschüssiges K_2CO_3 wurde mit HCl neutralisiert und das Produkt durch Zugabe von H_2O ausgefällt. Nach Filtration und Waschen mit H_2O wurde der erhaltene Feststoff getrocknet. Verunreinigungen durch das eingesetzte Dibromalkan wurden durch Umkristallisation in *n*-Hexan entfernt. Es wurden 1,344 g (3,24 mmol) **12** isoliert, das sind 85% bezüglich des eingesetzten Dibrombutans.^{057, 058, 123,}

Synthese im 50 g Maßstab mit 1,6-Dibromhexan in ACN mit K₂CO₃

71,54 g (0,47 mol) **1** wurden in 1,5 L Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 128,6 g (0,93 mol) K₂CO₃ zugegeben. Die Mischung wurde erhitzt, bevor 36,2 mL (0,235 mol) 1,6-Dibromhexan zugegeben wurden. Nach 24 h Refluxieren wurde die Reaktion beendet. Überschüssiges K₂CO₃ wurde mit HCl neutralisiert und das Produkt durch Zugabe von H₂O ausgefällt. Nach Filtration und Waschen mit H₂O wurde der erhaltene Feststoff getrocknet. Verunreinigungen durch das eingesetzte Dibromalkan wurden durch Umkristallisation in *n*-Hexan entfernt. Es wurden 70,46 g (0,17 mol) **12** isoliert, das sind 72% bezüglich des eingesetzten Dibrombutans.^{057, 058, 123}

7.1.3.4 Reaktionen von Vanillin zu Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)propan **8**

Synthese im 100 g Maßstab mit 1,6-Dibromhexan in ACN mit K₂CO₃

100,46 g (660,3 mmol) **1** wurden in einem 4 L Kolben in 2 L Acetonitril gelöst. Unter kräftigem Rühren wurden 151,02 g (1,1 mol) K₂CO₃ langsam hinzugegeben. Die Suspension wurde auf etwa 150 °C erhitzt, das Reaktionsgemisch verfärbt sich von weiß nach hellgelb. Nach 2 h refluxierte das Reaktionsgemisch und es wurden 33,6 mL (330,1 mmol) 1,3-Dibrompropan hinzugegeben. Nach 16 h Refluxieren hatte sich das Reaktionsgemisch vollständig entfärbt, ein flockiger Niederschlag ist suspendiert. Mittels DC wurde das Ende der Reaktion nachgewiesen. Überschüssiges K₂CO₃ wurde mit HCl neutralisiert und restliches Produkt durch Zugabe von H₂O ausgefällt. Nach Filtration und Waschen mit H₂O wurde der erhaltene Feststoff getrocknet. Verunreinigungen durch das eingesetzte Dibromalkan wurden durch Umkristallisation in *n*-Hexan entfernt. Es wurden 95,86 g (0,278 mmol) **8** isoliert, das sind 84% bezüglich des eingesetzten 1,3-Dibrompropans.^{057, 058, 123}

7.1.4 Synthese von Bis(4-formyl-2-methoxyphenyl)hexan-1,6-diyldi-carbamat

Synthese in Lösung

Zu einer Lösung aus 1,003 g (6.593 mmol) **1** in 10 mL DCM wurden 0,53 mL (3,3 mmol) Hexamethyldiisocyanat gegeben und die Mischung für 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach weiteren 17 h Rühren bei RT wurde der Ansatz mittels DC untersucht. Es wurden Spots mit R_f-Werten von 0,67, R_f = 0,56 und R_f = 0,71 detektiert. Da nach weiterem Rühren bei RT keine Änderung auftrat, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 1,87 g eines farblosen Feststoffes isoliert, das entspricht einer Ausbeute von 60%.¹²²

Synthese in der Schmelze

2,669 g (17,54 mmol) **1** wurden mit 1,42 mL (8,77 mmol) Hexamethyldiisocyanat bei 100 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach 1 h wurde die Reaktion beendet. Der farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,930 g (8.318 mmol), das entspricht 95% bezüglich des eingesetzten Hexamethyldiisocyanats.¹²²

7.1.5 Oxidation der Vanillinderivate zu Vanillinsäurederivaten

*Oxidation von **10** bei pH 4*

0,565 g (1,58 mmol) Divanillinbutylether wurden in 200 mL Acetonitril suspendiert. 0,098 g (0,82 mmol) NaH₂PO₄ wurden in 20 mL H₂O gelöst und mit HCl (7%) auf einen pH-Wert von ca. 4,3 eingestellt. Die Lösung wurde zu der Suspension gegeben und auf etwa 10 °C gekühlt. In die Suspension wurde unter Rühren eine Lösung aus 0,406 g (4,48 mmol) NaClO₂ in 36 mL H₂O und 0,5 mL H₂O₂ (30%ig) getropft. Nach Ende der Zugabe wurde 18 h bei RT gerührt. Mittels DC in CH₂Cl₂/MeOH-9:1 wurden 2 Spots mit R_f Werten von 0,03 und 0,16 detektiert. Um überschüssiges H₂O₂ zu deaktivieren wurde Na₂SO₃ zugegeben. Das Produkt wurde mit HCl (8 molar) ausgefällt, filtriert und getrocknet. Das Produktgemisch wurde nicht getrennt. ¹H-NMR in DMSO-d₆ zeigen, dass **10** einfach und zweifach oxidiert wurde.⁰⁶⁴

*Oxidation von **10** bei pH 2*

2,802 g (7,817 mmol) **10** wurden in 500 mL Acetonitril suspendiert. 0,468 g (3,9 mmol) NaH₂PO₄ wurden in 30 mL H₂O gelöst und mit HCl (7%) auf einen pH-Wert von 4,3 eingestellt. Diese Lösung wurde zu der Suspension gegeben und auf etwa 10 °C gekühlt. In die Suspension wurde unter Rühren eine Lösung aus 1,761 g (19,47 mmol) NaClO₂ in 70 mL H₂O und 0,8 mL (7,8 mmol) H₂O₂ (30%) getropft. Nach Ende der Zugabe wurde 16 h bei RT gerührt. Mittels DC wurde ermittelt, dass kaum Umsatz stattfand. Daher wurde das Reaktionsgemisch auf etwa 80 °C erhitzt. Da noch immer kein Umsatz erfolgte, wurde nochmals eine Lösung mit 0,247 g (2,1 mmol) NaH₂PO₄, 0,4 mL H₂O₂ (30%) und 0,9 g (9,96 mmol) NaClO₂ zugegeben. Anschließend wurde der pH-Wert auf 2 gesenkt und nochmals 4 mL H₂O₂ zugegeben. Nach weiteren 30 min. konnte ein vollständiger Umsatz mittels DC detektiert werden. Um überschüssiges H₂O₂ zu deaktivieren wurde Na₂SO₃ zugegeben. Das restliche Produkt wurde mit HCl (7%) ausgefällt, filtriert und getrocknet und in DCM umkristallisiert. Es wurden 2,447 g (6,268 mmol) **11** erhalten. Das sind 80% Ausbeute bezogen auf **10**.⁰⁶⁴

*Oxidation von **10** im 10 g Ansatz bei pH 2*

10,09 g (28,15 mmol) **10** wurden in 1 L Acetonitril suspendiert. 2,70 g (22,5 mmol) NaH_2PO_4 wurden in H_2O gelöst und mit HCl (7%) auf pH 2 eingestellt. Diese Lösung wurde zu der Suspension gegeben. In die Suspension wurde unter Rühren bei RT langsam eine Lösung aus 9,6 g (110 mmol) NaClO_2 in 200 mL H_2O und 19,6 mL (192 mmol) H_2O_2 (30%) getropft. Nach Ende der Zugabe wurde die Lösung für 3 h auf etwa 80 °C erhitzt. Nach weiteren 15 h Rühren bei RT war die Reaktion beendet. Um überschüssiges H_2O_2 zu deaktivieren, wurde Na_2SO_3 zugegeben. Das restliche Produkt wurde mit HCl (7%) ausgefällt, filtriert, getrocknet und in DCM umkristallisiert. Es wurden 8,61 g (22 mmol) **11** erhalten. Das sind 78% Ausbeute bezogen auf **10**.⁰⁶⁴

*Oxidation von **10** im 20 g Ansatz bei pH 2*

20,01 g (55,83 mmol) **10** wurden in 1,2 L Acetonitril suspendiert. 2,77 g (23 mmol) NaH_2PO_4 wurden in H_2O gelöst und mit HCl (7%) auf pH 2 eingestellt. Diese Lösung wurde zu der Suspension gegeben. In die Suspension wurde unter Rühren bei RT langsam eine Lösung aus 19,1 g (211 mmol) NaClO_2 in 250 mL H_2O und 40 mL (390 mmol) H_2O_2 (30%) getropft. Nach Ende der Zugabe wurde die Lösung für 5 h auf etwa 80 °C erhitzt. Nach weiteren 20 h Rühren bei RT wurde die Reaktion beendet. Um überschüssiges H_2O_2 zu deaktivieren wurde Na_2SO_3 zugegeben. Das restliche Produkt wurde mit HCl (7%) ausgefällt, filtriert, getrocknet und in DCM umkristallisiert. Es wurden 18,09 g (46,34 mmol) **11** erhalten. Das sind 83% Ausbeute bezogen auf **10**.⁰⁶⁴

*Oxidation von **10** im 50 g Ansatz bei pH 2*

50,00 g (139,5 mmol) **10** wurden in 1,5 L ACN suspendiert. 10,04 g (120 mmol) NaH_2PO_4 wurden in 120 mL H_2O gelöst und mit HCl (7%) auf pH 2 eingestellt. Diese Lösung wurde zu der Suspension gegeben. In die Suspension wurde unter Rühren bei RT langsam eine Lösung aus 44,16 g (390,6 mmol) NaClO_2 in 390 mL H_2O und 143 mL (390 mmol) H_2O_2 (30%) getropft. Nach Ende der Zugabe wurde die Lösung für 5 h auf etwa 80 °C erhitzt. Nach weiteren 64 h Rühren bei RT wurde die Reaktion beendet. Um überschüssiges H_2O_2 zu deaktivieren wurde Na_2SO_3 zugegeben. Das restliche Produkt wurde mit HCl (7%) ausgefällt, filtriert und getrocknet. Mittels DC und ^1H -NMR wurde nachgewiesen, dass es sich um ein Produktgemisch handelt. Dies ließ sich weder durch Umkristallisieren, Waschen, chromatographische Reinigung oder Umfällen trennen. Es wurden 70,95 g (46,34 mmol) eines farblosen Pulvers erhalten, dessen ^1H -NMR Analyse ein Gemisch aus 80% dioxidiertem und 20% des monooxidierten Produkts zeigt.⁰⁶⁴

7.1.6 Synthese von Ferulasäure und Ferulasäurederivaten

7.1.6.1 *Synthesen von Vanillylaceton 14*

Synthese mit Aceton und Natronlauge im 10 g Maßstab

11,94 g (295 mmol) NaOH wurden in 40 mL H₂O gelöst. 15,0 g (98,6 mmol) **1** wurden in 5,73 g (98,6 mmol) Aceton gelöst. Die Natronlauge wurde bei RT unter Rühren zu der Vanillinlösung gegeben. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, die Lösung verfärbte sich erst dunkelgelb, dann leuchtend rot. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h lang gerührt. Das nun feste Reaktionsgemisch wurde mit H₂O aufgeschlämmt und dann in 700 mL Eiswasser gegeben. Diese Lösung wurde mit HCl (8%) versetzt, bis kein gelber Niederschlag mehr ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Es wurden 17,57 g (91,4 mmol) des Rohprodukts erhalten, das sind 93% Ausbeute. Das Rohprodukt wurde wegen optischer Inhomogenitäten aus iso-Propanol umkristallisiert. Es wurden 12,31 g **14** erhalten, das sind 65% Ausbeute.¹¹⁷

Synthese mit Aceton und Natronlauge im 100 g Maßstab

100 g (657 mmol) **1** wurden in 40 mL (657 mmol) Aceton gelöst. Zu dieser Lösung wurde Natronlauge aus 11,94 g (298 mmol) NaOH und 320 mL H₂O gegeben. Es fiel ein fester gelber Niederschlag aus, die Lösung verfärbte sich erst dunkelgelb, dann leuchtend rot. Es wurden weitere 100 mL Aceton und 200 mL H₂O zugesetzt und 12 h gerührt. Das Produkt wurde in etwa 3 L Eiswasser gelöst und mittels HCl (8%) ausgefällt. Das Produkt wurde filtriert, gewaschen und getrocknet. Es wurden 114,84 g (597 mmol) des gelben Feststoffs erhalten. Das sind 90,9% Ausbeute an **14** bezogen auf **1**.¹¹⁷

7.1.6.2 *Synthesen von Ferulasäure 15*

Reaktion in der Schmelze

Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. 7,88 g (51,8 mmol) Vanillin wurden mit 5,38 g (51,7 mmol) Malonsäure vermischt und 2 mL Piperidin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 110 °C Ölbadtemperatur geheizt. Es bildete sich eine intensiv gelbe Schmelze aus der reichlich CO₂-Bläschen aufstiegen. Es wurde etwa 20 min. lang gerührt. In das abgekühlte Reaktionsgemisch wurden 20 mL 20%ige Natronlauge gegeben, die Lösung verfärbte sich dabei intensiv orange. Es wurde zweimal mit etwa 50 mL Diethylether gewaschen und versucht, das Produkt mit konz. HCl zu fällen. Es entstanden zwei Phasen, eine bräunliche organische und eine gelbe wässrige. Es wurde im Eisbad gekühlt, dabei fiel ein intensiv gelber ND aus, dieser wurde filtriert, in EA gelöst und über MgSO₄

getrocknet. Es wurde filtriert und teilweise eingeeengt. Dabei fiel ein Teil des Produktes als helle Nadeln aus. Die Ausbeute betrug 3,94 g (20,3 mmol), das sind ca. 40%.¹²¹

10,14 g (66,6 mmol) Vanillin und 7,11 g (68,3 mmol) Malonsäure wurden in 75 mL Pyridin gelöst und mit 0,8 mL Piperidin versetzt. Dabei bildete sich ein brauner Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren über 2 h refluxiert, abgekühlt und in 400 mL 8%ige HCl gegeben. Das gelbe Produkt wurde filtriert, gewaschen und getrocknet. Es wurden 8,59 g (44,23 mmol) Produkt erhalten, das sind 66,4% Ausbeute. Die geringe Ausbeute ist auf die Reinigung zurückzuführen, da sich Ferulasäure teilweise in H₂O löst.^{118, 119, 120}

200,0 g (1,31 mol) Vanillin und 136,79 g (1,31 mol) Malonsäure wurden in 500 mL Pyridin gelöst und mit 19 mL Piperidin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über 12 h refluxiert, dann auf 0 °C mit einem Eisbad abgekühlt und mit 8%iger HCl ein pH-Wert von 1 eingestellt. Das hellgelbe Produkt wurde filtriert, gewaschen und getrocknet. Es wurden 129,23 g Ferulasäure erhalten. Das ist eine Ausbeute von 51%. Im NMR sind noch Spuren von Vanillin zu finden, sodass das Produkt durch Umkristallisation in H₂O gereinigt wurde. Es trat ein brauner amorpher und unlöslicher Niederschlag auf, der vermutlich aus verharzten Spuren von Eugenol entstanden ist, das sich bildete. Es konnten 74% der eingesetzten Ferulasäure als apricotfarbende *trans*-Ferulasäure wieder gewonnen werden.^{118, 119, 120}

Synthesen von Vanillin mit Essigsäureanhydrid und Kaliumcarbonat

30,32 g (199 mmol) **1** wurden mit 20 mL Pyridin versetzt und mit einem Überkopfrührer in einer Argon-Atmosphäre gerührt. Es wurden 57 mL Essigsäureanhydrid zugetropft. Da sich nicht alles löste, wurde als inertes Lösungsmittel Toluol zugegeben. Es wurde 8 h gerührt. Anschließend wurde ein Überschuss an H₂O zugegeben. Es bildeten sich zwei Phasen. Diese wurden getrennt und die organische Phase noch mal mit H₂O versetzt, dabei fiel ein brauner spröder, nadeliger Feststoff aus. Der Feststoff wurde filtriert und getrocknet. Die organischen, braunen Phasen wurden eingeeengt, es bildete sich weiterer brauner, nadeliger Feststoff, der getrocknet wurde. Es wurden 32,60 g des Produktes erhalten. Das sind 85,1% Ausbeute.⁰⁷²

Synthesen mit Essigsäureanhydrid und PEG 300 als Phasentransferkatalysator

10,04 g (66,0 mmol) **1** und 9,12 g (66,0 mmol) K₂CO₃ wurden mit 3 mL Essigsäureanhydrid und ca. 1 g (5 mol%) PEG 300 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 120 °C erhitzt und unter Rühren 30 mL Essigsäureanhydrid zugetropft. Es kam zu einer starken Schaumbildung. Nach 4 h Refluxieren verfärbte sich das Reaktionsgemisch braun, es bildeten sich goldene Nadeln. Das nach dem Abkühlen feste Gemisch

wurde in 5%iger NaHCO₃-Lsg. gelöst. Die organische Phase wurde zweimal mit NaHCO₃-Lsg. und zweimal mit H₂O gewaschen, die wässrige Phase zweimal mit DCM. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit HCl (8%) angesäuert, es fiel ein farbloser ND aus, der filtriert, in Aceton gelöst und getrocknet wurde. Es wurden ca. 3 g eines farblosen Feststoffes erhalten. ¹H-NMR in Aceton-d₆ zeigt acetylierte Ferulasäure.⁰⁷⁰

7.1.7 Synthese von Hydroferulasäure

50,05 g (258 mmol) Ferulasäure wurden in 2,25 L Ethylacetat gelöst. Es wurden 3 g Palladium/Aktivkohle als Katalysator zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Druckreaktor überführt und 6 bar Wasserstoff-Druck auf den Reaktor gegeben und gerührt. Der Druck sank kontinuierlich und die Innentemperatur stieg um einige Grad. Nach 4 h zeigte eine Probe, dass ein Umsatz von etwa 50% vorlag. Daher wurden 10 bar Wasserstoff auf den Reaktor gegeben und weitere 48 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert, über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Es fielen farblose Kristalle aus, die filtriert wurden. Die Lösung wurde weiter eingeeengt. Es wurden 49,7 g (253 mmol) des farblosen Produktes erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 98%. Die Reaktion wurde in zwei Portionen durchgeführt, da der Druckreaktor nur 1,5 L fasste.¹¹⁷

7.2 Experimente zu Kapitel 2

7.2.1 Ansetzen der Katalysatorlösung

Für die Katalysatorlösung wurde 1 mL Tetrabutylorthotitanat in 9 mL 1,4-Butandiol gelöst und 12 h gerührt. Die Lösung wurde unter Schlenk-Bedingungen gelagert.

7.2.2 Trocknung des Ethylenglycols

Ethylenglycol ist stark hygroskopisch und musste vor der Verwendung in Polykondensationsreaktionen gut getrocknet werden. Dazu wurde Ethylenglycol über Calciumhydrid refluxiert und nach ca. 24 h unter Schlenk-Bedingungen in einen Kolben mit Molsieb destilliert. Auf diese Weise konnte der Restwasser-Gehalt minimiert werden.

7.2.3 Veresterung der aromatischen Dicarbonsäuren mit MeOH

Für den Einsatz der aromatischen Dicarbonsäuren erwies es sich als notwendig, diese mit Methanol zu verestern. Auf diese Weise konnte die Reaktionstemperatur reduziert werden, sodass die aromatischen Monomere nicht mehr so stark sublimierten und das entstehende Kondensat besser entfernt werden konnte.

Die Synthesevorschrift wurde gängiger Literatur entnommen.^{114, 115}

Zur Veresterung wurden die Dicarbonsäuren in einem 2fachen molaren Überschuss Thionylchlorid und katalytischen Mengen DMF bei ca. 70 °C gerührt. Entstehende Gase wurden durch zwei Gaswaschflaschen mit 20%iger NaOH geleitet. Nach 24 h wurde ein großer Überschuss MeOH zugesetzt. Dabei fiel das Produkt aus. Es wurde weiter gerührt bis kein Gas mehr entstand. Die aufgeschlämmte Lösung wurde filtriert und mit viel Methanol gewaschen. Zur Reinigung konnte aus Ethylacetat, bzw. iso-Propanol umkristallisiert werden.

7.2.4 Reinigung der Monomere

1,4-Butandiol wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die aromatischen Monomere wurden selbst synthetisiert und im Rahmen dessen zur Reinigung meist umkristallisiert. Vor der eigentlichen Synthese fand keine weitere Reinigung statt.

7.2.5 Aufbau und Durchführung der Polykondensationen

Die Polykondensationen wurden in einem 3-Hals-Glasrohr durchgeführt mit einem 29,5er Schliff mittig und seitlich im 45° Winkel angesetzten 19,5er Schliff. Auf der anderen Seite befand sich ein Hahn.

Mittig wurde der Vakuumrührverschluss aus Edelstahl mit einer Teflonhülse eingesetzt, es wurde ein Blattrührer, bzw. ein Ankerrührer aus Edelstahl verwendet. Als Rührmotor diente ein Überkopfrührer. Seitlich wurde eine Destillationsbrücke angebracht, an deren Ende eine Vakuumpumpe mit Vakuumcontroller angeschlossen war. Da dieser für Geräte größerer Volumina konzipiert war, wurde ein 4 L Kolben zwischen die Pumpe und Vakuumcontroller geschaltet, um das Vakuum präzise einstellen zu können. Auf der anderen Seite wurde ein Schlauch zum Evakuieren, bzw. Schutzgasfluten angebracht. Geheizt wurde mit einem Heizband, welches um den Reaktor gewickelt und mit Glaswolle isoliert wurde. Ein Foto des Aufbaus dieser Apparatur befindet sich in Abbildung 20.

In späteren Versuchen wurde der untere Teil des Reaktors durch ein Sandbad erhitzt, um eine gleichmäßigere Wärmeverteilung zu gewährleisten. Dieses wurde über einen Heizrührer gesteuert. Somit waren Temperaturen bis 280 °C möglich. Der obere Teil des Reaktors wurde weiterhin mit einem Heizband geheizt.

Als Destillationsvorlage dienten kleine Kolben mit maximal 20 mL Volumen. Diese wurden während der Vorkondensation mit Eiswasser gekühlt, zur Polykondensation mit tiefverflüssigtem N₂.

Es wurde min. die Menge aromatischen Monomers eingesetzt, um das Eintauchen und Rühren des Rührblatts in der Monomerschmelze zu gewährleisten. Dies waren in der Regel 6-8 g.

Nach Ende der Polykondensation wurde der Polyester mit einem Glasstab schnellstmöglich aus dem Reaktor isoliert. Dabei verblieb einiges im Reaktor, weshalb keine Ausbeuten bestimmt wurden. Außerdem konnte durch Sublimation ein Masseverlust nicht verhindert werden.

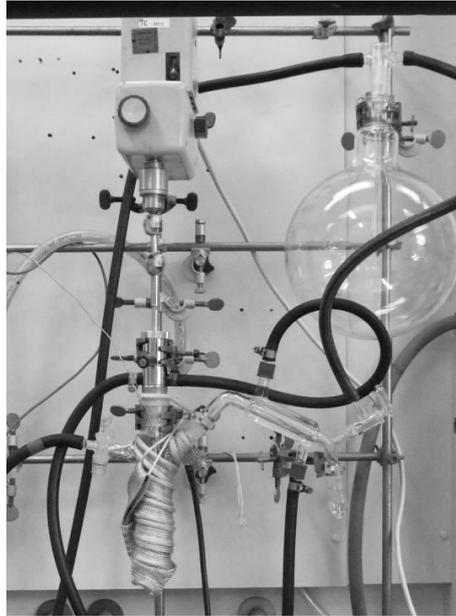
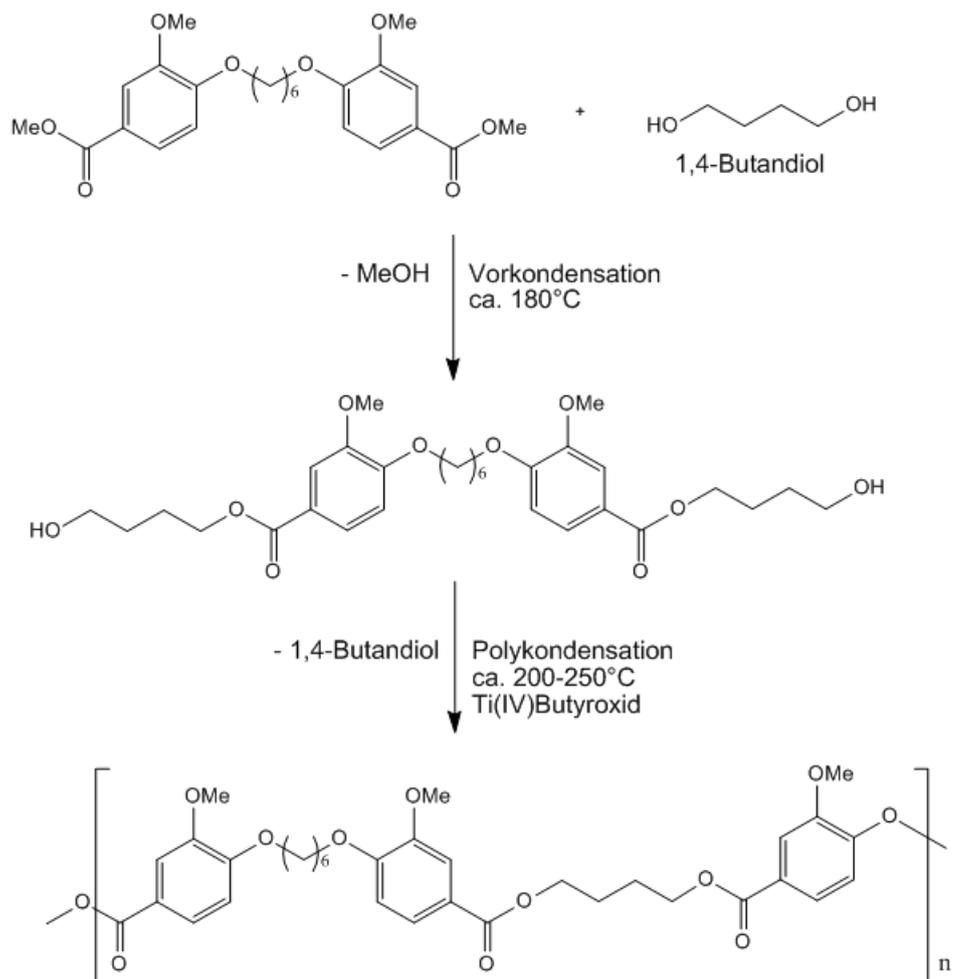


Abbildung 20: Aufbau des rohrförmigen Glastubes zur Polykondensation.



Reaktionsschema 19: Polykondensation von Vanillinsäuremethylesterhexylether mit aliphatischen Diolen.

7.2.6 Polyestersynthesen mit Vanillinsäuremethylester-hexylether

7.2.6.1 *Polykondensation mit 1,4-Butandiol*

FKr-Poly 6,

7,42 g (16,6 mmol) Vanillinsäuremethylester-hexylether wurden in den Reaktor überführt. Es wurde evakuiert und unter Argon mit einem Ölbad bei 180 °C aufgeschmolzen. Zu der Monomerschmelze wurden mittels Spritze 4 mL 1,4-Butandiol und ein Tropfen der Katalysatorlösung zugegeben. Die Umesterung begann. Es wurde über 1 h bei sukzessive sinkendem Druck (800-400 mbar) das entstehende Methanol entfernt. Anschließend wurde über 1 h der Druck bis ca. 50 mbar reduziert. Bei diesem Druck begann 1,4-Butandiol zu sieden. Die Reaktortemperatur wurde auf 220 °C erhöht und das Kühlwasser der Destillationsbrücke ausgeschaltet. Gelegentlich musste vorzeitig kondensierendes Butandiol mit einem Heißluftgebläse verdampft werden. Nach weiteren 45 min. wurde das Reaktionsgemisch viskos und haftete am Glasrand. Daher wurde die Reaktion beendet. Das Polymer wurde schnellst möglich aus dem Glasrohr isoliert.

Das Produkt war ein hellgelber bis bernsteinfarbender klarer Feststoff. Er zog aus der Schmelze Fäden, die recht reißfest waren. Das Produkt wurde aus Chloroform in Aceton gefällt.

FKr-Poly 10

8,41 g (18,84 mmol) Vanillinsäuremethylester-hexylether wurden mit 33,5 mL (376 mmol) 1,4-Butandiol in den Reaktor überführt. Es wurden 3 Tropfen der Katalysatorlösung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde konditioniert und bei einem Druck von etwa 700 mbar bei 160 °C aufgeschmolzen. Frei werdendes Methanol wurde destillativ entfernt. Nach etwa 2 h wurde kein Methanol mehr entfernt. Die Temperatur wurde auf 180 °C erhöht, nach weiteren 2 h auf 240 °C. Dann wurde der Druck sukzessive über 2 Stunden bis zu 50 mbar gesenkt, der Vakuumcontroller entfernt und max. Vakuum angelegt. Nach 1 h wurde die Reaktion beendet.

Das Produkt war ein brauner, klarer und spröder Feststoff. Das Produkt wurde aus Chloroform in Aceton gefällt. Dabei bildete sich ein z.T. in Aceton lösliches Gemisch. Es wurde vermutet, dass die Molmasse des erhaltenen Polyesters nicht besonders hoch war.

FKr-Poly 22

6,04 g (14,4 mmol) Vanillinsäuremethylester-hexylether wurden mit 19,0 mL (211 mmol) 1,4-Butandiol in den Reaktor überführt. Es wurden 3 Tropfen der Katalysatorlg. zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT homogen durchmischt, kon-

ditioniert und bei einem Druck von etwa 700 mbar bei 180 °C aufgeschmolzen. Frei werdendes Methanol wurde destillativ entfernt. Nach etwa 1 h wurde kein Methanol mehr entfernt. Der Vorlagekolben wurde gewechselt und der Druck sukzessive über 1,5 h bis zu 0 mbar reduziert. Der Vakuumcontroller wurde entfernt und max. Vakuum angelegt. Die Temperatur wurde auf 230 °C erhöht und nach ca. 30 min auf 250 °C erhöht. Aufgrund der trägen Heizung erreicht die Temperatur im Sandbad eine Temperatur von ca. 280 °C. Diese Temperatur wurde ca. 1 h gehalten und die Reaktion dann abgebrochen. Das Produkt war ein flüssiges, dunkelbraunes bis schwarzes und klares Polymer, das beim Abkühlen zu einem spröden Feststoff wurde. Das Produkt wurde aus Chloroform in Aceton gefällt. Dabei bildete sich ein z.T. in Aceton lösliches Gemisch.

FKr-Poly 50

6,44 g (14,39 mmol) Vanillinsäuremethylester-hexylether wurden mit 1,1 g (17,27 mmol) getrocknetem Ethylenglycol in den Reaktor überführt. Es wurden 3 Tropfen der Katalysatorlsg. zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT homogen durchmischt, konditioniert und bei einem Druck von etwa 500 mbar bei 180 °C aufgeschmolzen. Frei werdendes Methanol wurde destillativ entfernt. Nach etwa 1 h wurde kein Methanol mehr entfernt. Der Vorlagekolben wurde gewechselt und der Druck sukzessive über 1,5 h bis zu 0 mbar reduziert. Der Vakuumcontroller wurde entfernt und max. Vakuum angelegt. Die Temperatur wurde auf 220 °C erhöht. Die Destillationsbrücke wurde auf 260 °C geheizt. Nach weiteren 90 min wurde die Reaktion beendet. Das Produkt war flüssig, klar und braun. Beim Erkalten wurde es schnell spröde und kristallisierte teilweise. Das Produkt wurde aus Chloroform in Aceton gefällt.

7.2.6.2 Polyester aus Vanillinsäuremethylester-butylether

FKr-Poly 8

8,04 g (19,2 mmol) Vanillinsäuremethylester-butylether wurden mit 34 mL (384 mmol) 1,4-Butandiol in ein speziell für diese Anwendung umgebautes Schlenkrohr überführt. Es wurden 3 Tropfen der Katalysatorlösung zugesetzt. Bei einem Druck von etwa 700 mbar wurde mit einem Sandbad auf 160 °C geheizt. Es wurde mit einem Überkopfrührer mit Stahlwelle und Ankerrührblatt gerührt. Frei werdendes Methanol wurde destillativ entfernt. Nach etwa 1,5 h wurde kein Methanol mehr entfernt. Der Druck wurde sukzessive über 4 Stunden bis zu 50 mbar gesenkt. Dann wurde die Temperatur auf 220 °C erhöht und der Druckcontroller entfernt. Es wurde max. Vakuum angelegt. Nach etwa einer Stunde wurde die Reaktion beendet. Das

Produkt ist ein brauner, klarer und spröder Feststoff. Das Produkt wurde gereinigt indem es aus Chloroform in Aceton gefällt wurde.

FKR-Poly 9

10,06 g (24,04 mmol) Vanillinsäuremethylester-butylether wurden mit 34 mL (384 mmol) 1,4-Butandiol in ein speziell für diese Anwendung umgebautes Schlenkrohr überführt. Es wurden 3 Tropfen der Katalysatorlösung zugesetzt. Bei einem Druck von etwa 700 mbar wurde mit einem Sandbad auf 160 °C geheizt. Es wurde mit einem Überkopfrührer mit Stahlwelle und Ankerrührblatt gerührt. Frei werdendes Methanol wurde destillativ entfernt. Nach etwa 1,1 h wurde kein Methanol mehr entfernt. Der Druck wurde sukzessive über 4 Stunden bis zu 50 mbar gesenkt, die Temperatur dabei auf 220 °C erhöht. Dann wurde der Druckcontroller entfernt, es wurde max. Vakuum angelegt. Nach ca. 1 h wurde die Reaktion beendet. Das Produkt ist ein dunkelbrauner, klarer, spröder und leicht zerbrechlicher Feststoff.

Das Produkt wurde gereinigt, indem es aus Chloroform in Aceton gefällt wurde. Dabei bildete sich ein z.T. in Aceton lösliches Gemisch. Es wurden 8,1 g gereinigtes Polymer erhalten.

FKr-Poly 20

13,0 g (31,1 mmol) Vanillinsäuremethylester-butylether wurden mit 20 mL 1,4-Butandiol in ein speziell für diese Anwendung umgebautes Schlenkrohr überführt. Bei der Überführung geht etwas verloren. Bei einem Druck von etwa 850 mbar wurde mit einem Sandbad auf 130 °C geheizt. Es wurde mit einem Überkopfrührer mit Stahlwelle und Ankerrührblatt gerührt. Frei werdendes Methanol wurde destillativ entfernt. Als kein Methanol mehr entfernt werden konnte, wurden im Argon-Gegenstrom 3 Tropfen der Katalysatorlösung zugesetzt. Und der Druck sukzessive über 2 Stunden bis zu 50 mbar gesenkt. Die Temperatur wurde auf 230 °C erhöht und der Druckcontroller entfernt. Es wurde maximales Vakuum angelegt. Die Reaktion wurde beendet, nachdem das Reaktionsgemisch eine zu hohe Viskosität für den Rührer und das Rührblatt erreicht hatte. Das Produkt ist ein in der Hitze gummiartiger, dunkelbrauner bernsteinfarbender klarer Feststoff. Nach dem Abkühlen ist er spröde. Das Produkt wurde gereinigt, indem es aus Chloroform in Aceton gefällt wurde. Dabei bildete sich ein z.T. in Aceton lösliches Gemisch.

FKr-Poly 51

8,95 g (21,39 mmol) Vanillinsäuremethylester-butylether wurden mit 1,6 g (25,67 mmol) getrocknetem Ethylenglycol in den Reaktor überführt. Es wurden 3 Tropfen der Katalysatorlsg. zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT homogen durchmischt, konditioniert und bei einem Druck von etwa 500 mbar bei 180 °C auf-

geschmolzen. Frei werdendes Methanol wurde destillativ entfernt. Nach etwa 1 h wurde kein Methanol mehr entfernt. Der Vorlagekolben wurde gewechselt und der Druck sukzessive über 1,5 h bis zu 0 mbar reduziert. Der Vakuumcontroller wurde entfernt und max. Vakuum angelegt. Die Temperatur wurde auf 220 °C erhöht. Die Destillationsbrücke wird auf 260 °C geheizt. Nach weiteren 2 h wurde die Reaktion beendet. Das Produkt war hochviskos, klar und hellbraun. Beim Erkalten wurde es fest und leicht spröde. Es blieb klar. Aus der Schmelze ließen sich robuste Fäden ziehen. Das Produkt wurde aus Chloroform in Aceton gefällt.

7.2.7 Polyester aus Vanillinsäuremethylester-propylether

FKr-Poly 42

6,74 g (16,7 mmol) Vanillinsäuremethylester-propylether wurden mit ca. 5 g (55,5 mmol) 1,4-Butandiol in den Reaktor überführt. Es wurden 3 Tropfen der Katalysatorlösung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde homogen durchmischt, konditioniert und bei einem Druck von etwa 700 mbar bei 180 °C aufgeschmolzen. Frei werdendes Methanol wurde destillativ entfernt. Nach etwa 1 h wurde kein Methanol mehr entfernt. Dann wurde der Druck sukzessive über 1 h bis zu 0 mbar gesenkt, der Vakuumcontroller entfernt und max. Vakuum angelegt. Die Temperatur wurde auf 220 °C erhöht. Nach einer weiteren Stunde wurde die Reaktion beendet.

Das Produkt war klar, niedrigviskos und orange. Beim Abkühlen wurde dieses spröde und dunkelte auf bernsteinfarben–orange nach. Das Produkt wurde aus Chloroform in Aceton gefällt.

FKr-Poly 47

7,56 g (18,78 mmol) Vanillinsäuremethylester-propylether wurden mit 3 g (25,67 mmol) getrocknetem Ethylenglycol in den Reaktor überführt. Es wurden 3 Tropfen der Katalysatorlsg. zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT homogen durchmischt, konditioniert und bei einem Druck von etwa 500 mbar bei 180 °C aufgeschmolzen. Frei werdendes Methanol wurde destillativ entfernt. Nach etwa 1 h wurde kein Methanol mehr entfernt. Der Vorlagekolben wurde gewechselt und der Druck sukzessive über 1,5 h bis zu 0 mbar reduziert. Der Vakuumcontroller wurde entfernt und max. Vakuum angelegt. Die Temperatur wurde auf 220 °C erhöht. Die Destillationsbrücke wurde auf 260 °C geheizt. Nach weiteren 3 h wurde die Reaktion beendet.

Das Produkt war niedrigviskos, klar und orange. Beim Erkalten wurde es fest und leicht spröde. Es blieb klar. Aus der Schmelze ließen sich robuste Fäden ziehen. Das Produkt wurde aus Chloroform in Aceton gefällt.

FKr-Poly 48

6,91 g (17,2 mmol) Vanillinsäuremethylester-propylether wurden mit ca. 3 g (25,7 mmol) getrocknetem Ethylenglycol in den Reaktor überführt. Es wurden 3 Tropfen der Katalysatorlsg. zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT homogen durchmischt, konditioniert und bei einem Druck von etwa 500 mbar bei 180 °C aufgeschmolzen. Frei werdendes Methanol wurde destillativ entfernt. Nach etwa 1 h wurde kein Methanol mehr entfernt. Der Vorlagekolben wurde gewechselt und der Druck sukzessive über 2 h bis zu 0 mbar reduziert. Der Vakuumcontroller wurde entfernt und max. Vakuum angelegt. Die Temperatur wurde auf 220 °C erhöht. Die Destillationsbrücke wird auf 260 °C geheizt. Nach weiteren 2 h wurde die Reaktion beendet.

Das Produkt war niedrigviskos, klar und orange. Beim Erkalten wurde es fest und leicht spröde. Es blieb klar. Aus der Schmelze ließen sich robuste Fäden ziehen. Das Produkt wurde aus Chloroform in Aceton gefällt.

7.2.8 Vanillinbasierte Moleküle als Comonomere in PBA

Die Reaktionen wurden im 100 g Maßstab in einem 250 g Glasreaktor von Juchheim durchgeführt. Es wurden jeweils 75-80 g Polymer erhalten. Eine schematische Zeichnung des Aufbaus befindet sich in Abbildung 21. Der Druck wurde mit einem Vakuumcontroller geregelt. Es wurde mit einem Heizpilz und einem Heizband geheizt. Die Temperaturen des Heizpilzes und des Heizbandes wurden getrennt angesteuert. Der Rührverschluss und die Destillationsbrücke wurden mit Wasser gekühlt. Als Schmiermittel für den Rührverschluss diente Pumpenöl. Es wurde ein Ankerrührer verwendet. Es wurden jeweils Adipinsäure mit 1,4-Butandiol in dem Glasreaktorunterteil eingewogen und mit einem Spatel vermengt. Anschließend wurde der Reaktor mit dem Deckel in eine Halterung eingespannt. Es wurde bei einer Drehzahl von 400/min gerührt und dabei auf 500 mbar evakuiert. War das Reaktionsgemisch homogen durchmischt, wurde das Reaktorunterteil auf 180 °C und das Reaktoroberteil auf 150 °C geheizt. Das entstehende Kondensat (Wasser) wurde destillativ entfernt. Nach 2 h war die Vorkondensation abgeschlossen und der Druck wurde auf etwa 80 mbar reduziert. Anschließend wurden 0,2 mL der 10% Ti(IV)-Katalysatorlsg. zugesetzt und der Druck maximal reduziert. Die Destillationsvorlage wurde nun mit

tiefverflüssigtem N_2 gekühlt und die Destillationsbrücke nicht mehr wassergekühlt. Die Temperatur wurde im unteren Bereich auf $220^\circ C$ und im oberen auf $180^\circ C$ erhöht. Es wurde weiter gerührt und während dessen das entstandene Destillat (Butandiol) entfernt. Nach Ende der Reaktion war das Reaktionsgemisch hochviskos, wurde ausgegossen und nach dem Abkühlen in Stückchen geschnitten.

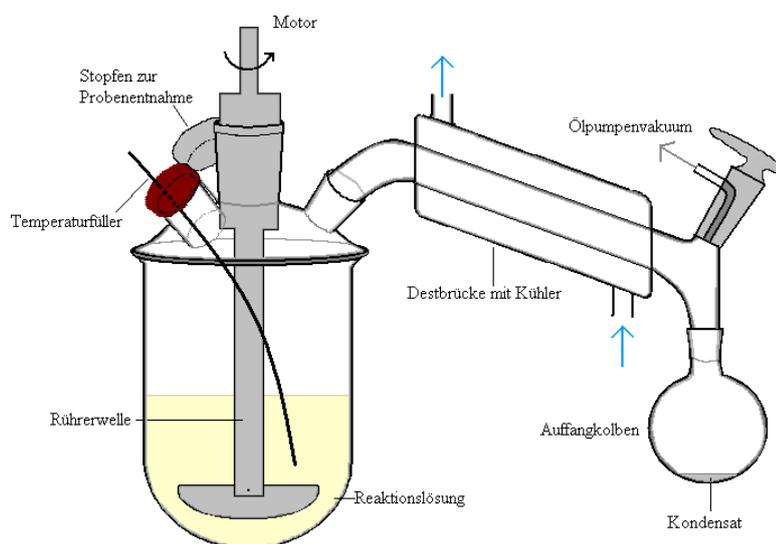


Abbildung 21: Schematischer Aufbau zur Synthese der Polycondensate im 250 mL Reaktor.

7.2.8.1 *Terephthalsäuredimethylester als Comonomer*

Poly 36

56,97 g (390 mmol) Adipinsäure wurde mit 49,31 g (547 mmol) 1,4-Butandiol in das Reaktorunterteil eingewogen und vermengt. Der Reaktor wurde verschlossen, das Gemisch homogenisiert und konditioniert. Es wurde ein Druck von 500 mbar angelegt. Anschließend wurde das Gemisch bei $180^\circ C$ aufgeschmolzen und entstehendes Wasser destillativ entfernt. Nach Ende der Vorkondensation wurde der Reaktorinhalt abgekühlt. 4,13 g (20,5 mmol) Terephthalsäuredimethylester und 0,05 mL der Katalysatorlsg. wurden in den Reaktor gegen und gemeinsam mit dem Vorkondensat unter Argon aufgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde homogenisiert und vorsichtig ein Druck von 500 mbar angelegt. Das entstehende MeOH wurde destillativ entfernt. Nachdem kein MeOH mehr entstand, wurde der Druck sukzessive auf 0 mbar reduziert und die Ölpumpe direkt angeschlossen. Nach 2 h wurde die Reaktion beendet. Das Produkt war ein brauner, brüchiger Feststoff, der deutliche kristalline Anteile zeigte.

Poly 37

4,08 g (21,0 mmol) Terephthalsäuredimethylester wurde mit 50,0 g (549 mmol) 1,4-Butandiol in das Reaktorunterteil eingewogen und vermengt. Es wurden 0,1 mL der Katalysatorlsg. zugesetzt. Der Reaktor wurde verschlossen, das Gemisch homogenisiert und konditioniert. Es wurde ein Druck von 800 mbar angelegt. Anschließend wurde das Gemisch bei 180 °C aufgeschmolzen und entstehendes MeOH destillativ entfernt. Nach Ende der Vorkondensation (30 min) wurde im Argon-Gegenstrom bei ausgeschaltetem Rührwerk 57,27 g (392 mmol) Adipinsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde homogenisiert und vorsichtig ein Druck von 500 mbar angelegt. Das entstehende Wasser wurde destillativ entfernt. Nachdem kein Wasser mehr entstand, wurde der Druck sukzessive auf 0 mbar reduziert und die Ölpumpe direkt angeschlossen. Nach 4 h wurde die Reaktion beendet. Das Produkt war ein rotbrauner, brüchiger Feststoff, der deutliche kristalline Anteile zeigte.

Poly 50

20,04 g (0,36 mmol) PBA wurden in das Reaktorunterteil überführt und mit 0,05 mL der Katalysatorlsg. versetzt. Anschließend wurden 4,00 g Terephthalsäuredimethylester zugesetzt. Der Reaktor wurde verschlossen, das Gemisch homogenisiert und konditioniert. Es wurde ein Druck von 700 mbar angelegt. Anschließend wurde das Gemisch bei 180 °C aufgeschmolzen und entstehendes MeOH destillativ entfernt. Teilweise sublimierte der Terephthalsäuredimethylester.

7.2.8.2 Vanillinsäuremethylester-butylether

Poly 33 (5%)

56,97 g (390 mmol) Adipinsäure wurde mit 45,47 g (505 mmol) 1,4-Butandiol in das Reaktorunterteil eingewogen und mit dem Rührblatt vermengt. Der Reaktor wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch homogenisiert und konditioniert. Es wurde ein Druck von 500 mbar angelegt. Anschließend wurde das Gemisch bei 180 °C aufgeschmolzen und entstehendes Wasser destillativ entfernt. Nach 1 h wurde die Destillationsvorlage gewechselt und der Druck sukzessive auf 400 mbar gesenkt. Das 1,4-Butandiol begann zu sieden. Es wurden im Argongegenstrom bei ausgeschalteten Rührer 8,04 g (20,6 mmol) Vanillinsäuremethylester-butylether als Comonomer und 0,05 mL der Katalysatorlösung zugesetzt. Das Comonomer wurde eingerührt und anschließend langsam der Druck auf 400 mbar reduziert. Anschließend wurde der Druck über einen Zeitraum von 1 h auf 0 mbar reduziert. Dann wurde die Ölpumpe direkt angeschlossen und die Reaktortemperatur auf 220 °C erhöht. Nach ca. 1 h wurde die Reaktion beendet. Das Polymer wurde ausgegossen und in Stücke ge-

schnitten. Das Produkt ist ein hellgelbes, festes und teilkristallines Material. Zur Reinigung wurde aus THF in MeOH gefällt.

Poly 34

56,92 g (390 mmol) Adipinsäure wurde mit 45,40 g (500 mmol) 1,4-Butandiol in das Reaktorunterteil eingewogen und mit dem Rührblatt vermengt. Der Reaktor wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch homogenisiert und konditioniert. Es wurde ein Druck von 500 mbar angelegt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 180 °C aufgeschmolzen und entstehendes Wasser destillativ entfernt. Nach 1 h wurde die Destillationsvorlage gewechselt und der Druck sukzessive auf 400 mbar gesenkt. Das 1,4-Butandiol begann zu sieden. Es wurden im Argongegenstrom bei ausgeschaltetem Rührer 8,06 g (20,6 mmol) Vanillinsäuremethylester-butylether als Comonomer und 0,05 mL der Katalysatorlösung zugesetzt. Das Comonomer wurde eingerührt und anschließend wurde der Druck langsam auf 400 mbar reduziert. Anschließend wurde der Druck über einen Zeitraum von 1 h auf 0 mbar reduziert. Dann wurde die Ölpumpe direkt angeschlossen und die Reaktortemperatur auf 220 °C erhöht. Nach ca. 1 h wurde die Reaktion beendet. Das Polymer wurde ausgegossen und in Stücke geschnitten. Das Produkt ist ein dunkelbraunes, wachsartiges und teilkristallines Material. Zur Reinigung wurde aus THF in MeOH gefällt.

Poly 39

7,97 g (20,4 mmol) Vanillinsäuremethylester-butylether wurden mit 70 g (780 mmol) 1,4-Butandiol in das Reaktorunterteil eingewogen und mit dem Rührblatt vermengt. Es wurden 0,05 mL der Katalysatorlösung zugesetzt. Der Reaktor wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch homogenisiert und konditioniert. Es wurde ein Druck von 500 mbar angelegt. Anschließend wurde das Gemisch bei 180 °C aufgeschmolzen und entstehendes MeOH destillativ entfernt. Nach 1 h wurde die Destillationsvorlage gewechselt und 200 g (392 mmol) PBA zugesetzt. Das Granulat wurde aufgeschmolzen. Der Druck wurde sukzessive auf 400 mbar gesenkt. Das 1,4-Butandiol wurde destillativ entfernt. Anschließend wurde der Druck über einen Zeitraum von 1 h sukzessive auf 0 mbar reduziert. Dann wurde die Ölpumpe direkt angeschlossen und die Reaktortemperatur auf 200 °C erhöht. Nach ca. 1 h wurde die Reaktion beendet. Das Polymer wurde ausgegossen und in Stücke geschnitten. Das Produkt ist ein dunkelbraunes, wachsartiges und teilkristallines Material. Zur Reinigung wurde aus THF in MeOH gefällt.

7.2.8.3 *Vanillinsäuremethylester-hexylether*

Poly 40

8,58 g (20,4 mmol) Vanillinsäuremethylester-hexylether wurden mit 70 g (780 mmol) 1,4-Butandiol in das Reaktorunterteil eingewogen und mit dem Rührblatt vermengt. Es wurden 0,05 mL der Katalysatorlösung zugesetzt. Der Reaktor wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch homogenisiert und konditioniert. Es wurde ein Druck von 500 mbar angelegt. Anschließend wurde das Gemisch bei 180 °C aufgeschmolzen und entstehendes MeOH destillativ entfernt. Nach 1 h wurde die Destillationsvorlage gewechselt und 200 g (392 mmol) PBA zugesetzt. Das Granulat wurde aufgeschmolzen. Der Druck wurde sukzessive auf 400 mbar gesenkt. Das 1,4-Butandiol wurde destillativ entfernt. Anschließend wurde der Druck über einen Zeitraum von 1 h sukzessive auf 0 mbar reduziert. Dann wurde die Ölpumpe direkt angeschlossen und die Reaktortemperatur auf 200 °C erhöht. Nach ca. 1 h wurde die Reaktion beendet. Das Polymer wurde ausgegossen und in Stücke geschnitten.

Das Produkt ist ein dunkelbraunes, wachsartiges und teilkristallines Material. Zur Reinigung wurde aus THF in MeOH gefällt.

7.3 Experimenteller Teil zu Kapitel 3

7.3.1 Trocknung von PEG 600

Niedermolekulare Polyethylenglycole sind hygroskopisch und weisen einen hohen Wassergehalt auf. Daher wurde PEG 600 vor der Verwendung getrocknet, um den Wassergehalt zu minimieren. Dazu wurde eine größere Menge aktiviertes Molsieb in das PEG 600 gegeben und mittels langsamer Rotation das PEG 600 durchmischt. Es wurde solange PEG 600 zugesetzt, bis keine Spuren von Feuchtigkeit am Molsieb erkennbar waren. Das Molsieb wurde unter Schutzgas durch Filtration entfernt und erneut aktiviertes Molsieb in das PEG 600 zugesetzt, bis das Molsieb sich nicht mehr durch Wasseraufnahme dunkel färbte.

7.3.2 Trocknung von Holzmehl und -fasern

Alle eingesetzten Holzmehle und -fasern wurden vor der Compoundierung Darr getrocknet. Dazu wurden diese für 72 h bei 105 °C in einem Vakuumtrockenschrank gelagert. Die Wasseranalyse einiger der Holzproben zeigte einen Restwassergehalt von deutlich unter 1% an.

7.3.3 Ansetzen der Katalysatorlösung

Es wurde 1 mL Tetrabutylorthotitanat ohne weitere Reinigung in 9 mL Butandiol gelöst und min. 12 h gerührt. Die Lösung wurde unter Schlenk-Bedingungen gelagert.

7.3.4 Reinigung der Chemikalien

1,4-Butandiol und Adipinsäure wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Polybutylenadipat wurde, bevor es weiter verarbeitet wurde, 48 h in einem Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet.

Maleinsäureanhydrid wurde vor der Verwendung in einem Vakuumtrockenschrank über 24 h bei 60 °C getrocknet.

7.3.5 Polykondensationen zum Polybutylenadipat

7.3.5.1 *Synthese von PBA im 5 L Reaktor*

Die Synthesen wurden in einem 5 L Doppelmantel-Druckreaktor (-1 - 15 bar) aus Edelstahl der Firma Juchheim durchgeführt. Es wurden ein Ankerrührer und ein Motor mit einer Leistung von 0,75 KW und 1400/min verwendet. Das Hochvakuum zur Polykondensation wurde mit einer Pumpe von Edwards mit einer Leistung von 80 m³/h erzeugt. Es wurde ein Vakuumcontroller verwendet. Der Reaktordeckel sowie das Rohr, das zur Destillationsbrücke führte, wurden mit zwei Heizbändern beheizt und mit Glaswolle isoliert.

1800 g Adipinsäure wurden mit 1400 g Butandiol vermischt und in den Reaktor überführt. Der Reaktor wurde auf 500 mbar evakuiert und auf 220 °C temperiert. Es wurde mit einer Geschwindigkeit von 40/min gerührt. Das Kondensat (H₂O) wurde entfernt. Entstand kein neues Kondensat mehr, wurde über den Zeitraum einer Stunde der Druck langsam gegen 0 mbar reduziert. Anschließend wurde eine Destillationsbrücke mit einem größerem Durchmesser angebaut und 2 mL der 10%igen Ti(IV)-Katalysatorlsg. als Umesterungskatalysator zugesetzt. Zudem wurde eine leistungsfähigere Pumpe zugeschaltet. Das entstehende Kondensat (Butandiol) wurde in einer mit tiefverflüssigtem N₂ gekühlten Vorlage aufgefangen. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 50/min erhöht. 4 h nach Zugabe des Katalysators wurde die Reaktion beendet. Der Reaktor wurde belüftet, die Polymerschmelze in flexible Silikongefäße abgefüllt und anschließend ausgegossen. Das abgekühlte Polymer wurde manuell in Stücke geschnitten, in einer Pulverisette zerkleinert und bei max. 130 °C in einem Laborextruder von Thermo Fisher Scientific (L/D 40) extrudiert und granuliert.

7.3.6 Synthesen der PBA-PEG-Blockcopolymeren

7.3.6.1 *Abbau von PBA durch Umesterung mit PEG 600 / Variante 1*

Diese Reaktionen wurden in einem 5 L (bei V1), bzw. 250 mL Glasreaktor der Firma Juchheim durchgeführt. Die apparativen Aufbauten und eingesetzten Mengen entsprachen den oben genannten.

Es wurde jeweils Adipinsäure mit 1,4-Butandiol in dem Reaktorunterteil eingewogen und mit dem Rührblatt oder Spatel vermengt. Anschließend wurde auf das Reaktorunterteil der Deckel aufgesetzt und eingespannt. Es wurde bei Drehzahlen von ca. 500/min gerührt und der Druck auf 500 mbar reduziert. Nach einer homogenen Durchmischung wurden das Reaktorunterteil auf 180 °C und der Reaktordeckel auf 150 °C geheizt. Das entstehende Kondensat (H₂O) wurde entfernt. 1 h später war die Vorkondensationsreaktion beendet und der Druck wurde auf etwa 80 mbar reduziert. Es wurden 0,2 mL der 10% Ti(IV)-Katalysatorlsg. zugesetzt und der Druck maximal reduziert. Die Destillationsvorlage wurde mit tiefverflüssigtem N₂ gekühlt und die Destillationsbrücke nicht mehr Wasser gekühlt. Die Temperatur wurde im unteren Bereich auf 220 °C und im Oberen auf 180 °C erhöht. Es wurde weitere 4 h gerührt und währenddessen das entstehende Destillat entfernt (Butandiol).

Bei Ende der Polykondensation war das Reaktionsgemisch hochviskos und leicht gelblich verfärbt. Der Reaktor wurde belüftet, es wurde eine Probe entnommen und eine definierte Menge PEG 600 zugegeben. Anschließend wurde der Druck auf 700 mbar reduziert und 1 h gerührt um ein homogenes Gemisch zu erhalten. Nach Ende der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch ausgegossen und nach dem Abkühlen in Stückchen gebrochen. Die eingesetzten Stoffmengen finden sich in der nachfolgenden Tabelle.

Tabelle 37: Stoffmengen an 1,4-Butandiol, Adipinsäure und PEG 600. Nach der PEG 600-Zugabe wurde ohne Entfernung von Kondensat zum Homogenisieren gerührt.

	n BD [mol]	n ADS [mol]	n PEG [mol]	Rührzeit t [h]
V 1	15,5	12,3	0,3	0,25
V 15	0,73	0,5	0,0067	1
V 16	0,73	0,5	0,0067	1

7.3.6.2 Abbau von PBA durch Umesterung mit PEG 600 / Variante 2

Der Versuchsaufbau ist vereinfacht zu Variante A. Es wurde ohne Destillationsbrücke und ohne Deckelheizung gearbeitet.

150 g (3,94 mmol) PBA definierter Molmasse (38.100 g/mol bestimmt über GPC und Korrekturfaktor aus Lichtstreuung) wurden in den Reaktor überführt und bei 200 °C und einem Druck von 700 mbar aufgeschmolzen.

Nach 15 min. wurde eine definierte Menge PEG 600 mittel Glasspritze zusammen mit 0,2 mL der 10% Ti-Kat.-Lsg. zugegeben. Unter gleichbleibenden Bedingungen wurde 1 h gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend ausgegossen und nach dem

Auskühlen in Stücke gebrochen. Die eingesetzten Stoffmengen und Reaktionszeiten finden sich in der nachfolgenden Tabelle.

Tabelle 38: Eingesetzte Stoffmengen an PBA und PEG 600 bei 1 h und 3 h Reaktionszeit.

	n PBA [mmol]	n PEG 600 [mmol]	PEG 600 Mol äq.	t [h]
PBA-PEG V 5	3,94	12,31	3,12	1
PBA-PEG V 6	3,94	24,63	6,25	1
PBA-PEG V 7	3,94	5,47	1,39	1
PBA-PEG V 8	3,94	10,95	2,78	1
PBA-PEG V 9	3,94	19,16	4,86	1
PBA-PEG V 10	3,94	24,63	6,25	1
PBA-PEG V 11	3,94	5,47	1,39	3
PBA-PEG V 12	3,94	10,95	2,78	3
PBA-PEG V 13	3,94	19,16	4,86	3
PBA-PEG V 14	3,94	24,63	6,25	3

7.3.6.3 Simultane Polykondensation von PEG 600, 1,4- Butandiol und Adipinsäure im 250 mL Glasreaktor

Der Versuchsaufbau ist derselbe wie bei der Abbaureaktion nach Variante A. Adipinsäure, 1,4-Butandiol und PEG 600 wurden in das Reaktorunterteil eingewogen und eingespannt. Es wurde bei einer Drehzahl von 400/min und einem Druck von 500 mbar gerührt. War das Reaktionsgemisch homogen durchmischt, wurde das Reaktorunterteil auf 180 °C und das Reaktoroberteil auf 150 °C geheizt. Das entstehende Kondensat (Wasser) wurde entfernt. Nach 2 h wurde der Druck auf etwa 80 mbar reduziert. Anschließend wurden 0,2 mL der 10% Titanbutyratlösung zugeetzt und der Druck maximal reduziert. Die Destillationsvorlage wurde mit tiefverflüssigtem N₂ gekühlt und die Destillationsbrücke nicht mehr mit Wasser gekühlt. Die Temperatur wurde im unteren Bereich auf 220 °C und im Oberen auf 180 °C erhöht. Es wurde weitere 4 h gerührt und während dessen das entstehende Destillat entfernt (1,4-Butandiol). Nach Ende der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch ausgegossen und nach dem Abkühlen in Stückchen gebrochen. Die eingesetzten Stoffmengen finden sich in der nachfolgenden Tabelle.

Tabelle 39: Eingesetzte Stoffmengen bei der Polykondensationsreaktion von Butandiol, PEG 600 und Adipinsäure.

	n BD [mol]	n ADS [mol]	n PEG [mol]
V 2	1,0	0,82	0,015
V 3	1,0	0,82	0,03
V 4	0,82	0,82	0,18

7.3.7 Synthese des MA-gepfropften PBAs durch reaktive Extrusion

Die Carboxylierung des Polybutylenadipats wurde mittels reaktiver Extrusion durchgeführt. Dazu wurden 200 g getrocknetes PBA-Granulat und getrocknetes, pulverisiertes Maleinsäureanhydrid zusammen mit 1 g Dicumylperoxid manuell vermischt. Das Gemisch wurde portionsweise langsam in den Extruder gegeben, dessen Öffnung sich in einem steten Argonstrom befand, um Nebenreaktionen des Peroxids zu minimieren. Kurz vor der Düse wurde mit einer Membranpumpe die Polymerschmelze entgast. Das verwendete Temperaturprofil des Extruders findet sich in der folgenden Tabelle. Es mussten Temperaturen von über 130 °C erreicht werden, um die Reaktion zu ermöglichen. Es wurde bei einer Drehzahl von 10/min gearbeitet (Durchsatz von ca. 14 g/min). Das niedrigviskose Produkt wurde in mehreren Fraktionen in Glasgefäßen aufgefangen. Die ersten 50 g des Produktes wurden jeweils verworfen, der Rest aus Aceton in Wasser gefällt, um nicht gepfropftes Maleinsäureanhydrid zu entfernen. Anschließend wurde das Produkt bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Produkte sind spröde farblose Polymere.

Tabelle 40: Eingesetzte Mengen an PBA, Maleinsäureanhydrid und Dicumylperoxid.

	PBA [g]	MA [g]	Dicumylperoxid [g]
PBA-MA 1	200,02	6,0	0,5
PBA-MA 2	200,02	6,0	1,0
PBA-MA 3	200,00	4,0	1,0
PBA-MA 4	200,13	2,0	1,0

Tabelle 41: Temperaturprofil zu reaktiven Extrusion von PBA mit Dicumylperoxid und Maleinsäureanhydrid.

Düse	Seg10	Seg9	Seg8	Seg7	Seg6	Seg5	Seg4	Seg3	Seg2
61°C	70 °C	80 °C	100 °C	120 °C	130 °C	130 °C	130 °C	110 °C	80 °C

7.3.7.1 Analytik der MA-g-PBA

Die Molmassen wurden mittels GPC untersucht. Die Ergebnisse finden sich in. Zur Analyse des Pfropfungsgehaltes wurde die Säurezahl der gefällten Polymere ermittelt. Dazu wurden je 1 g Polymer in 100 mL THF gelöst und mit einer 0,1 molaren methanolischen Kalilauge titriert (Titer 0,75). Als Indikator diente Phenolphthalein. Während der Titration traten bei MA-g-PBA 2 und MA-g-PBA 4 Trübungen auf. Es wird vermutet, dass teilweise das Polymer ausfiel aufgrund der ethanolischen Lösung. Daher sind die ermittelten Ergebnisse nicht exakt.

7.3.8 Herstellung des PBA-Blends

Als Matrix für die WPCs wurde PBA eingesetzt. Um eine homogene Matrix verwenden zu können, wurden fünf 2 kg-Ansätzen PBA mit ähnlichen Molekulargewichten im Extruder verblendet. Dazu wurden die verschiedenen Ansätze pulverisiert, granuliert und das Granulat manuell vermengt. Anschließend wurde das Gemisch in den Extruder gegeben und verblendet. Damit das Blend möglichst homogen wird, wurde anschließend zur besseren Durchmischung nochmals extrudiert. Damit stand für die folgenden Versuche eine homogene Matrix zur Verfügung.

Die im Blend eingesetzten Polyester lagen bei einer gewichtsmittleren Molmasse von ca. 63000 g/mol. In Tabelle 43 sind die über GPC ermittelten (und aus Lichtstreuung bestimmten Faktor korrigierten) Molekulargewichte M_n und M_w zu finden. Insgesamt wurden etwa 7 kg des Blends erhalten. In Tabelle 42 ist das verwendete Temperaturprofil zu finden. Die Schneckenkonfiguration hatte drei Mischzonen mit einer Rückmischzone für eine bessere Durchmischung. Mit einer Membranpumpe vor der Rückmischzone in Segment 9 wurden entstehende Kondensate mittels Membranpumpe entfernt. Es wurde bei einer Geschwindigkeit von etwa 80 U/min gearbeitet. Der Polymerstrang wurde in einem Eisbad gekühlt und anschließend granuliert.

Tabelle 42: Temperaturprofil des Extruder zur Verblendung der verschiedenen PBA-Ansätze.

Düse	Seg10	Seg9	Seg8	Seg7	Seg6	Seg5	Seg4	Seg3	Seg2
63 °C	70 °C	80 °C	100 °C	120 °C	130 °C	130 °C	130 °C	110 °C	80 °C

Tabelle 43: Molekulargewichte der im Blend verarbeiteten Polybutylenadipat-Ansätze.

PBA	Masse [g]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
PBA-7	318	24.700	44.100	1,80
PBA-8	2538	25.400	45.550	1,80
PBA-12	1449	24.000	42.900	1,78
PBA-13B	1292	23.100	41.000	1,77
PBA-14	1439	25820	46.461	1,79
∅	7036	24.600	44.000	1,80

7.3.9 Compoundierung von Wood Plastic Composites

Zur Compoundierung der WPCs auf Basis einer PBA Matrix wurde ein Masterbatch mit einem sehr hohen Holzgehalt von 50Gew.-% angesetzt, der in weiteren Extrusionsschritten mit einer definierten Menge an Matrix verdünnt wurde.

Es wurden zwei verschiedene Holzmehle von JELU eingesetzt. Zum einen ein Fichtenholzmehl (WEHO 500 V) und zum anderen ein Buchenholzmehl (HAHO Mix). Die Mehle unterscheiden sich in der Größe, insbesondere in dem Längen/Durchmesser Verhältnis (L/D ratio). Als Matrix diente ein PBA-Blend aus fünf 2 kg-Ansätzen PBA mit Molekulargewichten von etwa 43.800 g/mol. Teilweise wurden Additive als Haftvermittler in unterschiedlichen Mengen zugesetzt. Es wurden zum einen Blockcopolymerer aus PBA und PEG 600 eingesetzt und zum anderen mit Maleinsäureanhydrid gefropft Polybutylenadipat.

7.3.9.1 Compoundierung mittels Extruder

Compoundierung von Fichtenholzmehl und PBA

Zur Compoundierung wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder mit einem Längen/Durchmesser Verhältnis von 40 der Firma Thermo Fisher Scientific verwendet. Das Holz und das PBA-Granulat wurden getrocknet, vorgemischt und gemeinsam manuell in kleinen Portionen in den Extruder gegeben. Es wurden keine Additive verwendet. Vor Verwendung des Extruders wurde dieser mit PBA gespült, daher wurde jeweils zu Beginn das verdünnte Composite (ca. 50-70 g) verworfen, bis ein optisch homogenes Produkt erhalten wurde.

Kurz vor der Düse wurden mit Hilfe einer Membranpumpe in Segment 9 entstehende Feuchtigkeit und flüchtige niedermolekulare Bestandteile entfernt. Die Schnecken-

konfiguration wies drei kurze Mischelemente am Eingang, in der Mitte und kurz hinter der Vakuumpumpe auf. Eine Zeichnung der Schneckenkonfiguration findet sich in Abschnitt 5.3.3.

Es wurde bei variierenden Geschwindigkeiten gearbeitet, da insbesondere bei hohen Füllstoffgehalten das Gerät bezüglich des Drehmoments der Schnecken am Limit arbeitete und darauf flexibel reagiert werden musste. Dabei variierte auch der Druck an der Düse. Dieser lag in der Regel zwischen 35 und 80 bar. Die hochgefüllten Composites mit einem Füllstoffgehalt von über 30 Gew.-% wurden luftgekühlt und manuell in den Granulator gegeben. Die WPCs mit einem geringeren Füllstoffgehalt wurden mit einem Wasserbad gekühlt und granuliert.

Es wurde zunächst ein 1,5 kg Masterbatch mit einem Füllstoffgehalt von 50 Gew.-% compoundingiert. Dieser wurde anschließend durch Extrusion mit entsprechenden Mengen an PBA-Matrix verdünnt, sodass jeweils 500 g WPC mit 70, 61, 50, 37 und 20 Vol.-% Holzanteil erhalten wurden. Tabelle 24 finden sich Masse- und Volumenanteile der verschiedenen WPCs.

Tabelle 44: Temperaturprofil-Einstellungen am Extruder zur Compoundierung der WPCs.

Seg10	Seg9	Seg8	Seg7	Seg6	Seg5	Seg4	Seg3	Seg2	Düse
100 °C	120 °C	120 °C	130 °C	140 °C	140 °C	140 °C	130 °C	120 °C	80 °C

Das fertige Granulat wurde bei 40 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet und in einer Luftdichten Tonne über Trockenmittel gelagert.

Compoundierung von Buchenholzmehl und PBA

Die Compoundierung erfolgte wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. Es sollten je 500 g Buchenholz-WPCs mit einem Füllstoffgehalt von 70 50 und 20 Vol.-% hergestellt werden. Der Ansatz des WPCs mit 70 Vol.-% Holzanteil konnte nicht vollständig extrudiert werden. Aufgrund technischer Probleme, die auf größere L/D Verhältnisse der Holzfasern zurück zu führen sind, wurden nur etwa 400 g des WPCs erhalten. Daher wurde auf die Verwendung als Masterbatch wie bei den WEHO-WPCs wurde verzichtet. Für das WPC mit 50 Vol.-% Holzanteil wurde erneut Holzmehl mit PBA-Granulat manuell vermengt und extrudiert.

Vorversuche zeigten, dass das Holzmehl nicht gemeinsam mit dem PBA-Granulat mit dem Feeder in den Extruder gefördert werden kann. Die unterschiedlichen Größen-

verhältnisse führen zu einer inhomogenen Förderung der einzelnen Komponenten. Daher wurden diese in einem Eimer manuell vorgemischt und anschließend auch manuell in den Extruder gegeben. Auch bestand das Problem, dass zunächst die größeren und schwereren Granulatkörner von den Extruderschnecken gefördert wurden. Daher wurden immer nur kleine Mengen zugeführt und bei nicht zu großen Fördergeschwindigkeit von max. 50 U/min gearbeitet. Um dieses Problem zu minimieren Das bei hohen Füllstoffgehalten raue Produkt wurde luftgekühlt und anschließend manuell in den Granulator gegeben.

7.3.9.2 Compoundierung im Messkneteter

Diese Versuche wurden im Fraunhofer-Institut für Holzforschung, dem *Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)* durchgeführt. Zur Compoundierung wurde ein Messkneteter der Firma Thermo Fisher Scientific eingesetzt.

Es sollten WPCs mit einem Füllstoffgehalt von 50 Gew.-% Holz unter Verwendung verschiedener Additive hergestellt werden. Für eine optimale Durchmischung musste ein Füllvolumen gewährleistet sein, das mit einer Masse von jeweils 100 g Holz und Polymer erreicht wurde. Es wurde bei einer Drehzahl von 50/min geknetet. Zunächst wurde die Polymermatrix zusammen mit dem entsprechenden Haftvermittler aufgeschmolzen. Nach ca. 3, 7 und 9 Minuten wurde das Holzmehl portionsweise hinzugefügt. Dies ist im Verlauf des Drehmoments zu beobachten. Nach etwa 15 min. wurden konstante Werte erreicht, die Masse war homogen durchmischt und die Compoundierung vollständig. Das fertige WPC wurde aus dem Mischer entfernt, manuell in Flocken gezupft und z.T. sofort mittels Spritzguss in Prüfkörper geformt.

Untersuchung verschiedener PBA-basierter Additive auf die Wirkung als Haftvermittler

Im ersten Versuchsblock wurden vier WPCs mit jeweils unterschiedlichen Additiven compoundiert. Dazu wurde das PBA-Blend mit dem jeweiligen Haftvermittler bei 80 °C aufgeschmolzen und Weichholzmehl WEHO 500 V portionsweise hinzugefügt. In der folgenden Tabelle 45 sind die prozentualen Zusammensetzungen der WPCs zu finden.

Tabelle 45: Zusammensetzung der WPCs zur Untersuchung der Wirkungsweise verschiedener Haftvermittler. Bei Versuch WPC 12 lief ein Teil der Matrix aus, weshalb eine exakte Zusammensetzung nicht bekannt ist.

	Additiv	Gesamtmasse	PBA %	WH %	Ad. %
WPC 10	PEG-7	210 g	47,7	47,5	4,75
WPC 11	PEG-9	210 g	47,6	47,6	4,77
WPC 12 B*	PEG-15	210 g	47,6	47,6	4,79
WPC 13	MA-g-PBA-3	210 g	47,6	47,6	4,76

Untersuchung des Einflusses verschiedener Mengen an Additiv

Es wurden verschiedene Mengen der Additive PBA-PEG-15 und MA-g-PBA-3 in die WPCs aus PBA und Weichholz eingearbeitet. Das Vorgehen dabei ist im obigen Abschnitt zu finden.

Tabelle 46: Zusammensetzung der WPCs zur Untersuchung des Mengeneinfluss verschiedener Haftvermittler.

	Additiv	Gesamtmasse	PBA %	WH %	Ad. %
WPC 12	PEG-15	206,11 g	48,5	48,5	3
WPC 16	PEG-15	215,22 g	46,5	46,5	7
WPC 16B	PEG-15	220,13 g	45,4	45,5	9,1
WPC 17	MA-g-PBA-3	215,93 g	46,5	46,5	7
WPC 18	MA-g-PBA-3	220,06 g	45,4	45,5	9,1

Untersuchung des Einflusses verschiedener Holzarten auf WPCs auf Basis von PBA

Es wurden verschiedene Holzmehlarten unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid gepfropften Polybutylenadipat als Haftvermittler in PBA eingearbeitet. Dazu wurden das Hartholzmehl aus Buche (HH) und ein Kiefernholzmehl mit gröberen Fasern (bereitgestellt vom WKI) eingesetzt. Die Holzmehle wurden vorab getrocknet. Die eingesetzten Mengen finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 47: Verschiedene Holzmehle bei gleicher Prozentualer Zusammensetzung.

	Additiv	Holz	Gesamtmasse	PBA %	Holz %	Ad. %
WPC 19	MA-g-PBA-3	WKI	210,42 g	47,7	47,5	4,75
WPC 21	MA-g-PBA-3	HH	210,03 g	47,6	47,6	4,77

8 Analytik

8.1 Methoden

8.1.1 Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzspektren (sowohl ^1H -Spektren als auch die ^{13}C -Spektren) wurden mit einem 400 MHz Gerät der Firma Bruker Avance aufgenommen. Zur Auswertung wurde die Software MestReNova Version 5.2.4-3924 von Mestrelab Research S.L. verwendet. Als Lösungsmittel wurde, wenn nicht anders beschrieben, deuteriertes Chloroform oder Dimethylsulfoxid (für die aromatischen Dicarbonsäuren) verwendet. Als Referenz dienten TMS oder ein jeweils charakteristisches Lösungsmittelsignal.

Je nach Probe wurden 20-30 mg Substanz eingewogen und in etwa 0,8 mL Lösungsmittel gelöst. Gemessen wurde in 5 mm Röhrchen. Polymere die mittels ^{13}C -IGATED-NMR vermessen wurden, wurden mit 250 mg in 2,5 mL Lösungsmitteln gelöst und in 10 mm Röhrchen vermessen.

8.1.2 Massenspektrometrie

EI- Massenspektrometrie: Die EI-Massenspektren wurden an einem VG Analytical VG/70-250S-Spektrometer (doppelt fokussierend) aufgenommen.

8.1.3 Gelpermeations-Chromatographie

Für die GPC Messungen wurde ein Gerät von Varian verwendet. Der RI-Detektor ist von Shodex. Zur Auswertung wurde die Software NTeQGPC V6.4 von der HS GmbH

genutzt. THF wurde als Lösungsmittel für die Proben, sowie als mobile Phase verwendet. Teilweise wurde ein baugleiches Gerät mit Chloroform als mobiler Phase verwendet.

Zur Probenpräparation wurden die Polymere in einer Konzentration von etwa 3 mg/mL gelöst und durch einen Spritzenfilter in 2 mL-Vials überführt. Die Kalibrierung des Gerätes wurde mit Polystyrol-Standards von 800 g/mol-2.000.000 g/mol durchgeführt. Die Messtemperatur entsprach der Raumtemperatur. Es wurde mit einer Flussrate von 1 mL/min eluiert. Für Polybutylenadipat-Messungen in THF wurden über einen Korrekturfaktor die erhaltenen Daten für M_w und M_n korrigiert. Der Faktor wurde über Lichtstreuungsmessungen ermittelt und beträgt 1,44. [116]

$$M_w(Kor.) = \frac{M_w(GPC)}{1,44} \qquad \text{Gleichung 13}$$

Für alle anderen Polymere wurde keine Korrektur vorgenommen.

8.1.4 Differentielle Differenzkalorimetrie

DSC (*differential scanning calorimetry*) Messungen wurden mit einem DSC 821e Gerät von Mettler-Toledo durchgeführt. Dabei wurden die Glasübergangstemperaturen und Schmelztemperaturen aus dem zweiten Heizzyklus ermittelt. Üblicherweise wurde bei einer Heizrate von 10 K/min gemessen, in Ausnahmefällen auch bei 1 K/min, bzw. 20 K/min.

8.1.5 Probenkörperpräparation mittels Spritzguss

Zur Vermessung der Polymerproben in der dynamisch mechanischen Analyse (DMA) wurden Probenkörper mittels Spritzguss vorbereitet. Dazu wurde das Gerät Haake Minijet II der Firma Thermo Electron GmbH verwendet.

Für die DMA-Messungen wurden die Polymere ohne Füllstoffe in einen 1x10x80 mm Probenkörper gespritzt. PBA-Proben wurden auf 80 °C erhitzt und bei einem Druck von 150 bar in das 25 °C warme Formnest gespritzt, der Druck wurde 20 s gehalten, der Nachdruck betrug 50 bar und wurde 10 s gehalten. Die PBA-PEG Blockcopolymeren wurden je nach Art bei niedrigeren Temperaturen eingespritzt. Holzgefüllte Polymere wurden in die für die Zugdehnung geeignete Knochenform gespritzt, da diese mit 2 mm Dicke geeigneter ist. Es wurde bei 130 °C und mit maximalem Druck (ca. 750-850 bar) eingespritzt und der Druck etwa 30 s gehalten. Das Formnest hatte eine

Temperatur von 25 °C, der Nachdruck betrug 150 bar und wurde etwa 20 s gehalten. Für die im Biegetest genutzte Prüfkörperform (80 mm x 10 mm x 4 mm) wurde eine Druckluftflasche angeschlossen und mit Drücken von bis zu 950 bar eingespritzt. Für die Zugdehnungsversuche wurden eine Knochenform der Größe 2 mm x 10 mm x 80 mm verwendet. Die Temperatur, sowie Druckeinstellungen entsprechen den für die jeweiligen Proben oben genannten. Für die 3-Punktbiegetests wurden Probenkörper mit der Dimension von 4 mm x 10 mm x 80 mm angefertigt. Auch hier wurden dieselben Einstellungen gewählt.

8.1.6 Dynamisch Mechanische Analyse

Für die DMA wurde ein Haake Mars Gerät der Firma Thermo Fisher Scientific aus dem Baujahr 2009 verwendet.

In der dynamisch mechanischen Analyse sollten vorwiegend die Glastemperaturen der Polymere, bzw. der WPCs mittels Frequenzeinwirkung über eine Temperaturrampe ermittelt werden. Durch Wiederholung des Experimentes bei verschiedenen Frequenzen können aus den für die jeweiligen Frequenzen bestimmten Glastemperaturen über die Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie für den Glasübergang berechnet werden.

Es wurde von -80 °C bis 20 °C bei einer Heizrate von 1 K/min und Frequenzen von 0,1 Hz, 1 Hz, 5 Hz und 10 Hz gemessen. Es wurde jeweils der Mittelwert aus 5 Datenpunkten ermittelt und pro Grad Celsius 4 Werte aufgenommen (ausgenommen die Messung bei 0,1 Hz). Die Deformation betrug 0,5%. Aufgenommen wurden der Speicher- sowie der Verlustmodul. Die Auftragung von Verlustmodul und $\tan \delta$ gegen die Temperatur ergibt einen Kurvenverlauf, dessen Maximum als Glasübergangstemperatur ermittelt wurde.

8.1.7 Zugdehnung

Die Zugdehnungsversuche wurden mit einem Prüfgerät ZI.0 der Firma Zwick/Roell durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit testXpert II, einer gerätespezifischen Software. Als Probenkörper dienten im Spritzguss hergestellte knochenförmige Stäbchen mit einer Länge von 80 mm, einer Breite von XX mm an den Backen und XX mm in der Einschnürung und einer Dicke von 2 mm.

Diese wurden vor Verwendung in einem Vakuum-Trockenschrank 48 h lang bei 30 °C konditioniert. Die Zugversuche wurden nach DIN EN ISO 527 durchgeführt. Dazu wurden die Probenkörper gleichmäßig eingespannt und mit einer Vorkraft von 0,1 MPa belastet. Zu Beginn wurde mit einer Zuggeschwindigkeit von 500 mm/min, später von 1 mm/min belastet. Für jede Probe wurden min. 5 bis max. 10 Prüfkörper vermessen und die die Mittelwerte von Zugmodul, Streckspannung, Zugfestigkeit, Zugdehnung, Bruchspannung und Bruchdehnung bestimmt.

8.1.8 Charpy-Schlagzähigkeit

Die mittels Spritzguss geformten Probenkörper können spritzfrisch, d.h. trocken oder luftfeucht nach DINorm 50014-23/59-2 für normalklimatische Bedingungen eingesetzt werden. Im ersten Fall wurden die Proben 48 h bei 40 °C in einem Vakuumtrockenschrank bei Minimaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Letztere Proben wurden in einer Klimakammer bei 65% ± 5% Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20 °C±2 °C für 3 Tage gelagert.

Die Schlagzähigkeit nach Charpy wurde nach DIN EN ISO 179-1 mit einem Zwick Pendelschlag-Gerät der Firma Zwick Roell aus dem Baujahr 1986 durchgeführt. Es wurde ein 2 J Pendel (Messgenauigkeit: 0,35%) verwendet. Die Messungen wurden mit 10-40% der Maximalkraft, d.h. 0,2-0,8 J bei der Messung durchgeführt.

Vor jedem Versuch wurde der Leerwert ermittelt, d.h. das Pendel wurde ausgelenkt, eingehakt und ausgelöst. Der ermittelte Leerwert lag meist bei 0,004 J. Die Probenkörper wurden nach Einhaken des Pendels aufgelegt. Das Pendel wurde ausgelöst und der Messwert notiert. Anschließend wurde erneut der Leerwert bestimmt. Es wurden jeweils dreifach Bestimmungen durchgeführt. Die Versuchseinstellungen des Gerätes waren:

Stützweite:	63 mm
Vorwärmzeit des Gerätes:	1 h
Prüfbedingung:	50% Luftfeuchtigkeit 24 °C
Messgenauigkeit:	0,35%

8.1.9 3-Punkt-Biegetest

Für die Probenlagerung gelten dieselben Bedingungen wie die im obigen Abschnitt genannten. Die Biegeversuche wurden nach DIN EN ISO 178 mit einem Gerät Zwick 1474 aus dem Baujahr 1985 der Firma Zwick Roell; durchgeführt.

Die Versuchseinstellungen des Gerätes waren:

Messdose:	1000 N;
Traversengeschwindigkeit:	2 mm/min;
Stützweite	64 mm;
Prüfbedingung:	50% Luftfeuchtigkeit 24 °C
Messungenauigkeit:	20-40 N
Maximalkraft:	0,2-0,21%

8.1.10 Rasterelektronen-Mikroskopie

Es wurde ein LEO 1525 Gemini mit einer maximalen Auflösung von 2 nm verwendet.

8.1.11 Rasterkraft-Mikroskopie

Es wurden ca. 2%ige Polymerlösungen mittels Spin-Coating bei 2000 rpm für 60 s auf ein Siliciumdioxid-Substrat aufgetragen. Die Messungen wurden mit einem NanoWizard®3 von JPK Instruments durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Gerätespezifische Software verwendet. Es wurden jeweils Bilder aus den Höhenprofilen, sowie den Härtegradunterschieden erstellt. Die Bildausschnitte zeigen $10 \times 4 \mu\text{m}^2$ oder $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ der Probenoberfläche.

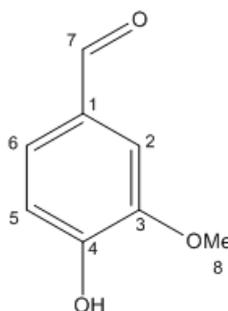
8.1.12 Kontaktwinkelmessung

Die Bestimmung der Kontaktwinkel wurde an der TU Harburg durchgeführt. Dazu wurde die zu untersuchende Substanz mit einem Flüssigkeitstropfen bekannter Oberflächenenergie und hoher Oberflächenspannung benetzt. Idealerweise gibt es mit der Oberfläche keine chemische Wechselwirkung, sodass die Tropfenform und Kontakt-

fläche auf die Wechselwirkung der beiden unterschiedlichen Oberflächenenergien zurück geführt werden kann. Zur Benetzung wurde Wasser genutzt und versuchsweise Diiodmethan. Es wurde ein Kamerasystem von Zeiss verwendet. Die Tropfen wurden auf eine ebene und unbehandelte Fläche der zu untersuchenden Substanz (Probenkörper wurden mittels Spritzguss erstellt) aufgebracht. Mit einer Software zur Erkennung der Tropfenurrisse konnten anschließend mit Hilfe verschiedener Modelle die Kontaktwinkel zwischen der flüssigen, festen und gasförmigen Phase ermittelt werden.

8.2 Charakterisierung der Moleküle

8.2.1 Vanillin 1



Summenformel:	C ₈ H ₈ O ₃
Mol.-Gewicht:	152,14 g/mol
Schmelzpunkt:	82 °C
Siedepunkt:	154 °C bei 13 mbar
pKs-Wert:	7,4 bei 25 °C
R _F -Wert in CDCl ₃ /MeOH (99:1):	0,45
R _F -Wert in CDCl ₃ /MeOH (9:1):	0,62
Gestalt:	farbloser Feststoff

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃:

δ [ppm] = 9,80 (s, 1 H, H-7); 7,41-7,39 (d, 2 H, H-2, H-6); 7,03-7,0 (d, 1 H, H-5); 6,30 (s, 1 H, -OH) 3,93 (s, 3 H, H-8).

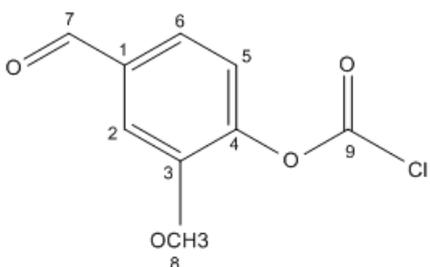
¹H-NMR, 400 MHz, DMSO (TMS):

δ [ppm] = 10,28 (s, 1 H, H-) 9,78 (s, 1 H, H-); 7,44-7,42 (d, 1 H, H-6) 7,40 (s, 1 H, H-2); 6,98-6,96 (d, 1 H, H-5); 3,85 (s, 3 H, H-8).

¹³C-NMR, 400 MHz, DMSO (TMS):

δ [ppm] = 191,04 (C7); 153,05 (C3); 148,18 (C4); 128,73 (C1); 126,13 (C5); 115,41 (C2); 110,65 (C6); 55,58 (C8)

8.2.2 (4-Formyl-2-methoxyphenyl)-carbonylchlorid 2



Summenformel:	C ₉ H ₇ ClO ₄
Mol.-Gewicht:	214,60 g/mol
R _F -Wert in CDCl ₃ /MeOH (99:1):	0,72
Gestalt:	farbloser Feststoff

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃(TMS):

δ [ppm] = 9,97 (s, 1H, 7-H), 7,58-7,47 (m, 2H, 2-H, 6-H), 7,43 (d, 1H, ³J = 8,1 Hz, 5-H), 3,99 (s, 3H, 8-H).

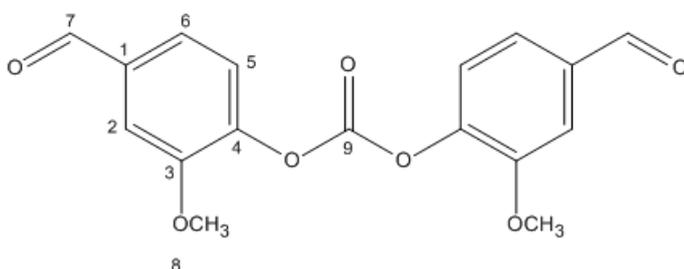
¹³C-NMR, 100 MHz, CDCl₃(TMS):

δ [ppm] = 190,8 (C7), 151,8 (C3), 144,6 (C4), 135,6 (C1), 129,9 (C9), 124,6 (C5), 122,8 (C6), 111,2 (C2), 56,3 (C8).

MS (EI, 70 eV):

m/z = 63 (CH₃O₃⁺), 119 (C₈H₇O⁺), 151 (C₈H₇O₃), 179 (M⁺-Cl), 214 (M⁺).

8.2.3 Bis(4-formyl-2-methoxyphenyl)-carbonat **3**



Summenformel: C₁₇H₁₄O₇

Mol.-Gewicht: 330,28 g/mol

Schmelzpunkt: 150 °C

R_F-Wert in

CDCl₃/MeOH (9/1): 0,82

Gestalt: farbloser

Feststoff

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃(TMS):

δ [ppm] = 9,98 (s, 2H, 7-H), 7,57-7,49 (ddd, 4H, ³J = 1,6 Hz, ³J = 8,1 Hz, 2-H, 6-H), 7,43 (d, 2H, ³J = 8,0 Hz, 5-H), 3,99 (s, 6H, 8-H).

¹³C-NMR, 100 MHz, CDCl₃(TMS):

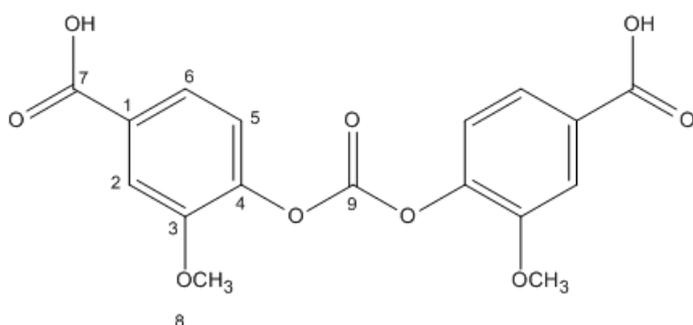
δ [ppm] = 190,9 (C7), 151,9 (C3), 149,8 (C9), 144,6 (C4), 135,6 (C1), 124,6 (C5), 122,8 (C6), 111,2 (C2), 56,3 (C8).

MS (EI, 70 eV):

m/z = 51 (C₄H₃⁺), 105 (C₇H₅O⁺), 119 (C₈H₇O⁺), 151 (C₈H₇O₃), 166 (C₉H₁₀O₃), 179 (M⁺-Cl), 330 (M⁺).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 1768 (Ar-O-CO-O-Ar), 1701 (C=O).

8.2.4 4,4'-Carboxyl-bis(oxy)-bis-(3-methoxybezoessäure) **3B**



Summenformel:	C ₁₇ H ₁₄ O ₉
Mol.-Gewicht:	362,28 g/mol
Schmelzpunkt:	230 °C
Zersetzung:	280 °C
R _F -Wert in	
PE/EA (6/1):	0,41
Gestalt:	farbloser Feststoff

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃(TMS):

δ [ppm] = 9,98 (s, 2 H, 7-H), 7,57-7,49 (ddd, 4 H, ³J = 1,6 Hz, ³J = 8,1 Hz, 2-H, 6-H), 7,43 (d, 2 H, ³J = 8,0 Hz, 5-H), 3,99 (s, 6 H, 8-H).

¹H-NMR, 400 MHz, DMSO-d₆:

δ [ppm] = 7,66-7,58 (ddd, 4 H, 6-H, 2-H, ⁴J_{(H,H)} = 1,6 Hz, ³J_{(H,H)} = 8,2 Hz), 7,41 (d, 2 5-H, ³J_{(H,H)} = 8,2 Hz), 3,92 (s, 6 H, 8-H).}}}

¹³C-NMR, 100 MHz, CDCl₃(TMS):

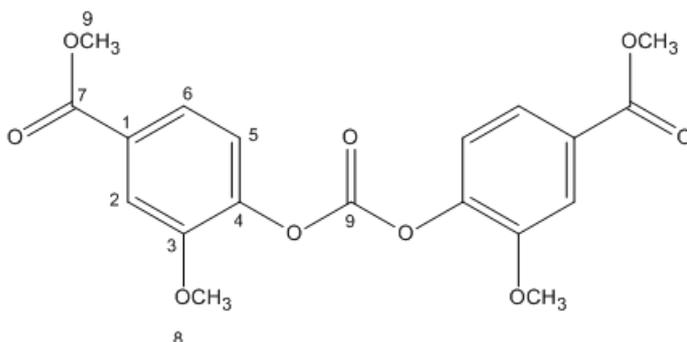
δ [ppm] = 190,9 (C7), 151,9 (C3), 149,8 (C9), 144,6 (C4), 135,6 (C1), 124,6 (C5), 122,8 (C6), 111,2 (C2), 56,3 (C8).

MS (EI, 70 eV):

m/z = 51 (C₄H₃⁺), 105 (C₇H₅O⁺), 119 (C₈H₇O⁺), 151 (C₈H₇O₃⁺), 166 (C₉H₁₀O₃⁺), 179 (M⁺-Cl), 330 (M⁺).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 1781 (Ar-O-CO-O-Ar).

8.2.5 4,4'-Methoxycarboxy-bis(oxy)-bis-(3-methoxybezoessäure) **3C**



Summenformel:	C ₁₈ H ₁₇ O ₉
Mol.-Gewicht:	390,34 g/mol
Schmelzpunkt:	ca. 135 °C,
Zersetzung:	ab 220 °C
R _F -Wert in	
DCM/MeOH (1/9):	0,78
Gestalt:	farbloser Feststoff

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃(TMS):

δ [ppm] = 7,70 (m, 4 H, H-5, H-6), 7,30 (m, 2 H, H-2), 3,96 (s, 6 H, H-8), 3,93 (s, 6 H, H-9).

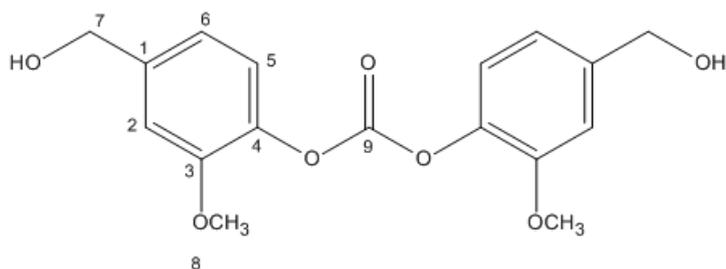
¹³C-NMR, 100 MHz, CDCl₃(TMS):

δ [ppm] = 166,2 (C7), 150,95 (C3), 150,12 (C9), 143,49 (C4), 129,33 (C1), 122,54 (C6), 122,17 (C2), 113,72 (5), 56,27 (C8), 52,36 (C9).

MS (EI, 70 eV):

[m/z]:ber.: 390.10 [M], gef.: 390 [M].

8.2.6 Bis(4-(hydroxymethyl)-2-methoxyphenyl)-carbonat **3D**



Summenformel: C₁₇H₁₆O₇

Mol.-Gewicht: 32,298 g/mol

Schmelzpunkt: 119 °C

R_F-Wert in

CDCl₃/MeOH (9/1): 0,27-0,3

Gestalt: farbloser Feststoff

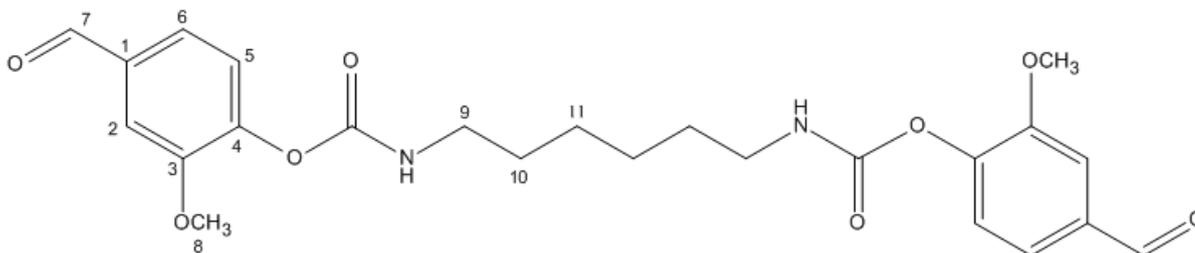
¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃(TMS):

δ [ppm] = 7,20 (d, 2H, ³J = 8,1 Hz, 5-H), 7,12 (s, 2H, 2-H), 6,93 (d, 2H, ³J = 7,4 Hz, 6-H), 5,29 (t, 2H, ³J = 5,7 Hz, 2x -OH), 4,50 (d, 4H, ³J = 5,4 Hz, 2x CH₂, 7-H), 3,84 (s, 6H, 2x CH₃, 8-H).

¹³C-NMR, 100 MHz, CDCl₃(TMS):

δ [ppm] = 151,0 (C3), 150,4 (C9), 142,3 (C4), 138,0 (C1), 121,7 (C5), 118,2 (C6), 111,1 (C2), 62,5 (C7), 55,8 (C8).

8.2.7 Bis(4-formyl-2-methoxyphenyl)hexan-1,6-diyl-di-carbamat **4**

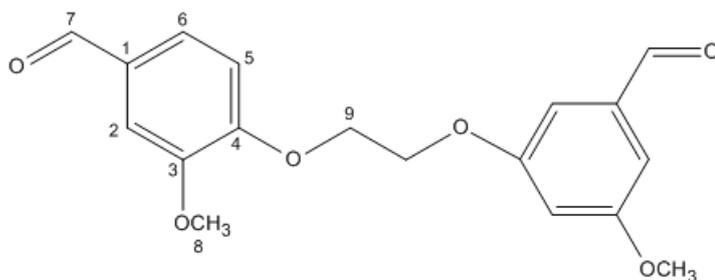


Summenformel: $C_{24}H_{28}N_2O_8$
Mol.-Gewicht: 472,50 g/mol
Schmelzpunkt: 138 °C
Gestalt: farbloser Feststoff

1H -NMR, 400 MHz, $CDCl_3$ (TMS):

δ [ppm] = 9,93 (s, 2 H, H-7); 7,48-7,45 (d, 4 H, H-6, H-5); 7,29-7,28 (s, 2 H, H-2); 5,30 (s, 2 H, N-H); 3,91 (s, 6 H, H-8); 3,31-3,25 (m, 4 H, H-9); 1,61 (s, 4 H, H-10); 1,42 (s, 4 H, H-11).

8.2.8 1,2-Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)-ethan **5**



Summenformel: $C_{18}H_{18}O_6$
Mol.-Gewicht: 330,33 g/mol
Schmelzpunkt: 178 °C
Gestalt: farbloser Feststoff

1H -NMR, 400 MHz, $CDCl_3$, (TMS):

δ [ppm] = 9,87 (s, 2 H, 7-H), 7,46-7,42 (ddd, 4 H, 2-H, 6-H; $^4J_{(H,H)} = 1,6$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 8,1$ Hz), 7,11 (d, 2 H, 5-H, $^3J_{(H,H)} = 8,2$ Hz), 4,55 (s, 4 H, 9-H), 3,92 (s, 6 H, 4-H).

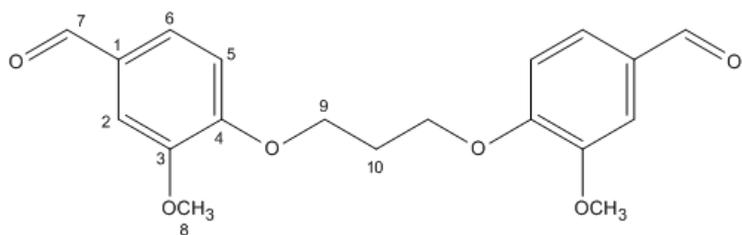
^{13}C -NMR, 100 MHz, $CDCl_3$ (TMS):

δ [ppm] = 191,3 (C7), 153,9 (C3), 150,4 (C4), 131, (C1), 126,9 (C6), 112,8 (C5), 110,0 (C2), 67,8 (C9), 56,5 (C8).

MS (EI, 70 eV):

m/z = ber.: 330.11 g/mol; gef.: 330 g/mol

8.2.9 1,2-Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)-propan 6



Summenformel: C₁₉H₂₀O₆
Mol.-Gewicht: 344,35 g/mol
Schmelzpunkt: 163 °C
R_F-Wert in
CDCl₃/MeOH (9:1): 0,75
Gestalt: farbloser Feststoff

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃, (TMS):

δ [ppm] = 9,87 (s, 2 H, 7-H), 7,58 – 7,60 (d, 2 H, 6-H), 7,48 (s, 2 H, 2-H), 6,87 – 6,89 (d, 2 H, 5-H), 4,24 (t, 2 H, 10-H), 3,84 (s, 6 H, 8-H), 3,83 (s, 6 H, 11-H), 2,32 – 2,38 (m, 4 H, 9-H).

¹³C-NMR, 100 MHz, CDCl₃ (TMS):

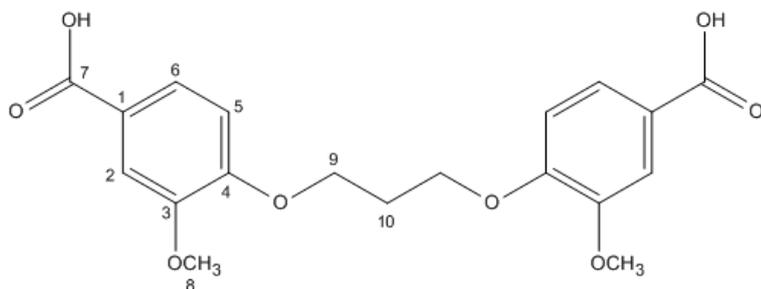
δ [ppm] = 166,95 (C7), 152,34 (C3), 148,95 (C4), 123,56 (C6), 122,83 (C1), 112,83 (C2), 111,80 (C5), 65,44 (C9), 56,06 (C8), 52,08 (C11), 29,02 (C10).

MS (EI, 70 eV):

m/z = ber.: 330.11 g/mol; gef.: 330 g/mol

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 1697 (C=O), 1268 (Ar-O-R).

8.2.10 1,2-Bis(4-carboxyl-2-methoxyphenoxy)-propan 6B



Summenformel: C₁₉H₂₀O₈
Mol.-Gewicht: 376,35 g/mol
Schmelzpunkt: 240-242 °C
Gestalt: farbloser Feststoff

MS (EI, 70 eV):

[m/z]:ber.: 376.12 [M], gef.: 376 [M].

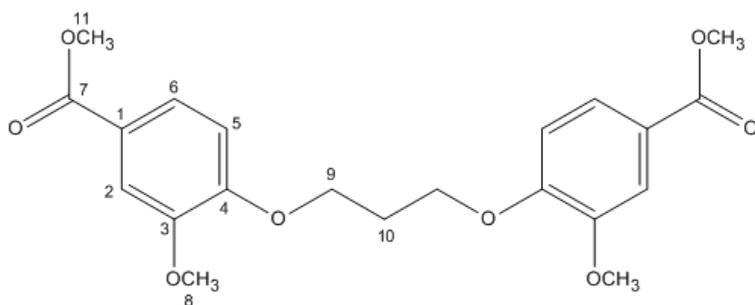
¹H-NMR, 400 MHz, DMSO-d₆:

δ [ppm] = 12,69 (s, 2 H, H-7), 7,53-7,55 (dd, 2 H, H-6), 7,44 (d, 2 H, H-2), 7,07-7,09 (d, 2 H, H-5), 4,19 (t, 4 H, H-9), 3,79 (s, 6 H, H-8), 2,22 (t, 2 H, H-10).

¹³C-NMR, 100 MHz, DMSO-d₆:

δ [ppm] = 167,44 (C7), 152,12 (C3), 148,80 (C4), 123,51 (C6), 123,47 (C1), 114,77 (2), 112,40 (5), 65,31 (C9), 55,86 (C8), 28,84 (C10).

8.2.11 1,2-Bis(4-methoxycarboxy-2-methoxyphenoxy)-propan **6C**



Summenformel: C₂₁H₂₄O₈

Mol.-Gewicht: 404,41 g/mol

Schmelzpunkt: 155,5 °C

Gestalt: farbloser Feststoff

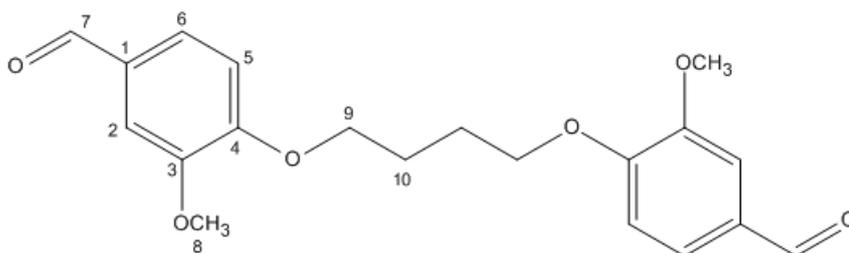
¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃, (TMS):

δ [ppm] = 7,58 – 7,60 (d, 2 H, 6-H), 7,48 (s, 2 H, 2-H), 6,87 – 6,89 (d, 2 H, 5-H), 4,24 (t, 2 H, 10-H), 3,84 (s, 6 H, 8-H), 3,83 (s, 6 H, 11-H), 2,32 – 2,38 (m, 4 H, 9-H).

¹³C-NMR, 100 MHz, CDCl₃ (TMS):

δ [ppm] = 166,95 (C7), 152,34 (C3), 148,95 (C4), 123,56 (C6), 122,83 (C1), 112,83 (C2), 111,80 (C5), 65,44 (C9), 56,06 (C8), 52,08 (C11), 29,02 (C10).

8.2.12 1,2-Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)-butan **7**



Summenformel:

C₂₀H₂₂O₆

Molekulargewicht:

358,376 g/mol

Schmelzpunkt:

160 °C

R_F-Wert in CDCl₃/MeOH (9:1):

0,75

Gestalt:

farbloser Feststoff

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃, (TMS):

δ [ppm] = 9.85 (s, 2 H, H-7), 7.45-7.41 (m, 4 H, H-6, H-5), 7.00-6.98 (m, 2 H, H-2), 4.22 (s, 4 H, H-9), 3.91 (s, 6 H, H-8), 2.12 (s, 4 H, H-10).

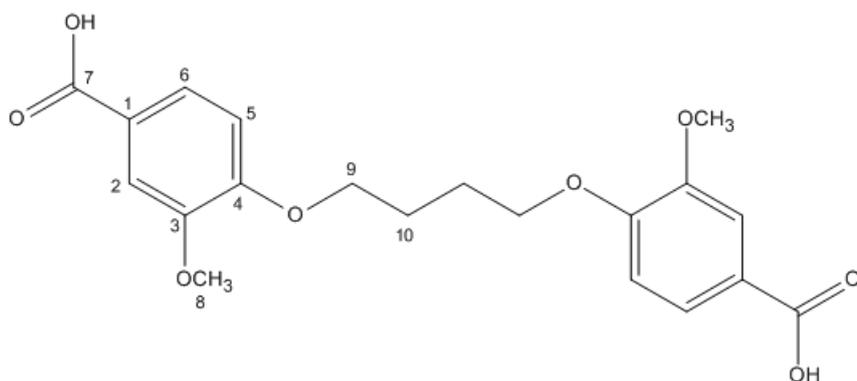
¹³C-NMR, 100 MHz, CDCl₃ (TMS):

δ [ppm] = 191.3 (C7), 153.9 (C3), 150.4 (C4), 131.1 (C1), 126.9 (C6), 112.8 (C5), 110.0 (C2), 67.8 (C9), 56.53 (C8).

MS (EI, 70 eV):

m/z = 358 (21) [M⁺], 207 (100) [M⁺-(C₈H₇O₃)], 179 (6) [M⁺-(C₁₀H₁₁O₃)], 165 (51) [M⁺-(C₁₁H₁₃O₃)], 151 (23) [M⁺-(C₁₂H₁₅O₃)], 55 (88) [M⁺-(C₅H₄O)-(C₁₂H₁₅O₄)].

8.2.13 1,2-Bis(4-carboxyl-2-methoxyphenoxy)-butan **7B**



Summenformel: C₂₀H₂₂O₈

Mol.-Gewicht: 390,376 g/mol

Schmelzpunkt: 242 °C

Gestalt: farbloser Feststoff

¹H-NMR, 400 MHz, DMSO-d₆:

δ [ppm] = 7.57-7.40 (m, 4 H, H-6, H-5), 7.20-7.04 (m, 2 H, H-2), 4.18-4.12 (m, 4 H, H-9), 3.80 (s, 6 H, H-8), 1.92 (s, 4 H, H-10).

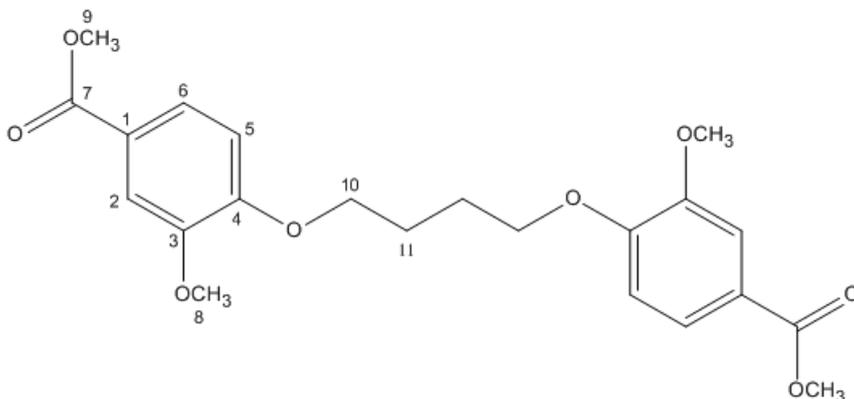
¹³C-NMR, 100 MHz, DMSO-d₆:

167.08 (C7), 151.90 (C4), 148.31 (C3), 123.10 (C6), 111.93 (C2), 111.75 (C5), 67.94 (C9), 55.41 (C8), 25.33 (C10).

MS (EI, 70 eV):

[m/z]:ber.: 390.13 [M], gef.: 390 [M].

8.2.14 Dimethyl-4,4'-[butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(3-methoxybenzoat)
1,2-Bis(4-methoxycarboxy-2-methoxyphenoxy)-butan **7C**



Summenformel: C₂₂H₂₆O₈
Mol.-Gewicht: 418,44 g/mol
Schmelzpunkt: 152 °C
Gestalt: farbloser Feststoff

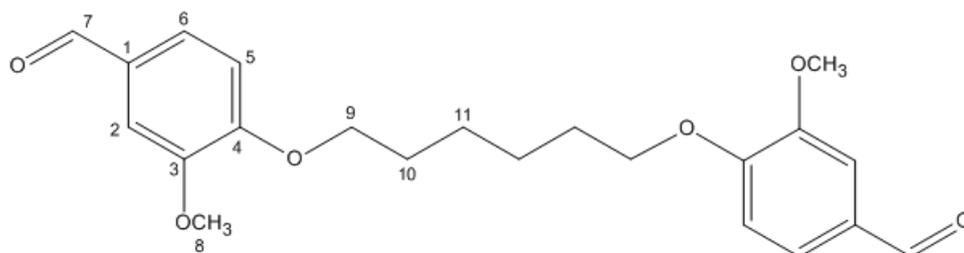
¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃, (TMS):

δ [ppm] = 7,60 – 7,63 (d, 2 H, 6-H), 7,50 (s, 2 H, 2-H), 6,85 – 6,87 (d, 2 H, 5-H), 4,13 – 4,16 (t, 4 H, 10-H), 3,86 (s, 6 H, 8-H), 3,85 (s, 6 H, H-9), 2,03 – 2,09 (m, 4 H, 11-H).

¹³C-NMR, 100 MHz, CDCl₃ (TMS):

δ [ppm] = 167,08 (C7), 152,54 (C3), 148,96 (C4), 123,64 (C6), 122,71 (C1), 112,37 (C2), 111,53 (C5), 68,68 (C10), 56,15 (C8), 52,17 (C9), 25,99 (C11).

8.2.15 1,2-Bis(4-formyl-2-methoxyphenoxy)-hexan **8**



Summenformel: C₂₂H₂₆O₆
Mol.-Gewicht: 386,428 g/mol
Schmelzpunkt: 156 °C
Gestalt: farbloser Feststoff

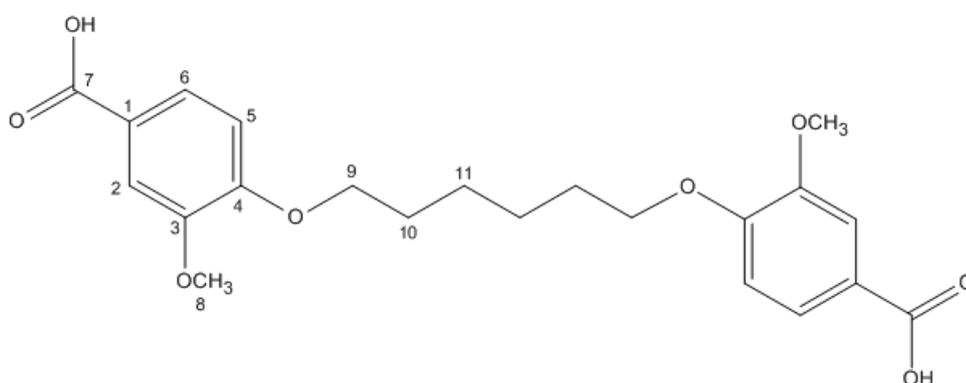
¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (TMS):

δ [ppm] = 9,85 (s, 2H, H-7), 7,45-7,41 (m, 4 H, H-6, H-5), 6,98-6,96 (m, 2 H, H-2), 4,14-4,11 (t, 4 H, H-9), 3,92 (s, 6 H, H-8), 1,94 (m, 4 H, H-10), 1,59 (m, 4 H, H-11).

¹³C-NMR, 100 MHz, CDCl₃ (TMS):

δ [ppm] = 191,3 (C7), 153,9 (C3), 150,4 (C4), 131,1 (C1), 126,9 (C6), 112,8 (C5), 110,0 (C2), 67,8 (C9), 56,53 (C8), 29,10 (C10), 25,92 (C11).

8.2.16 1,2-Bis(4-carboxyl-2-methoxyphenoxy)-hexan **8B**



Summenformel: C₂₂H₂₆O₈

Molekulargewicht: 418,428 g/mol

Schmelzpunkt: 210-215 °C

Gestalt: farbloser Feststoff

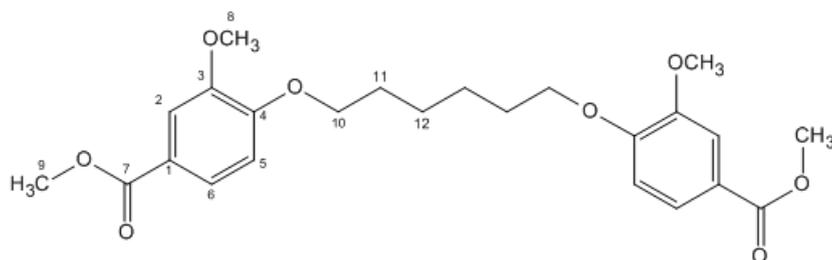
¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (TMS):

δ [ppm] = 7,57-7,40 (m, 4 H, H-6, H-5), 7,20-7,04 (m, 2 H, H-2), 4,18-4,12 (m, 4 H, H-9), 3,80 (s, 6 H, H-8), 1,92 (s, 4 H, H-10), 1,61 (m, 4 H, H-11).

¹³C-NMR, 100 MHz, DMSO-d₆:

167,08 (C7), 151,90 (C4), 148,31 (C3), 123,10 (C6), 111,93 (C2), 111,75 (C5), 67,94 (C9), 55,41 (C8), 29,13 (C10) 25,98 (C11).

8.2.17 1,2-Bis(4-methoxycarboxy-2-methoxyphenoxy)-hexan **8C**



Summenformel:	C ₂₃ H ₂₈ O ₈
Molekulargewicht:	432,46 g/mol
Schmelzpunkt:	131,5°C
Gestalt:	farbloser Feststoff

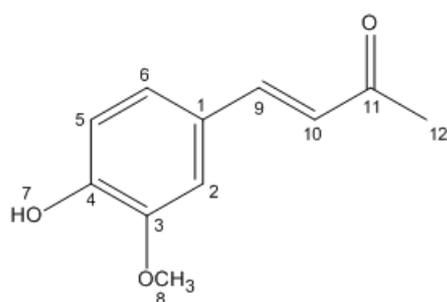
¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (TMS):

δ [ppm] = 7,60 – 7,63 (d, 2 H, 6-H), 7,50 (s, 2 H, 2-H), 6,82 – 6,84 (d, 2 H, 5-H), 4,02 – 4,06 (t, 4 H, 10-H), 3,87 (s, 6 H, 8-H), 3,85 (s, 6 H, H-9), 1,83-1,92 (m, 4 H, 11-H), 1,51 – 1,54 (m, 4 H, H-12).

¹³C-NMR, 100 MHz, CDCl₃ (TMS):

δ [ppm] = 167,05 (C7), 152,65 (C3), 148,95 (C4), 123,64 (C6), 122,57 (C1), 112,39 (C2), 111,50 (C5), 68,88 (C10), 56,17 (C8), 52,12 (C9), 29,06(C11), 25,88 (C12).

8.2.18 Vanillylaceton **9**



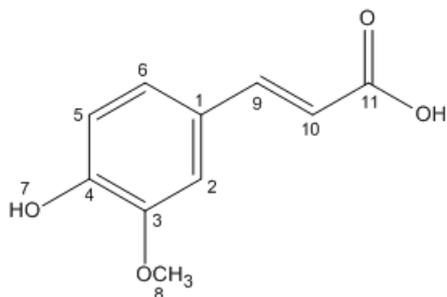
4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-Buten-2-on

Summenformel:	C ₁₁ H ₁₂ O ₃
CAS Nr.:	1080-12-2
Mol.-Gewicht:	192,206 g/mol
Schmelzpunkt:	133,5 °C
Gestalt:	intensiv gelber Feststoff

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (TMS):

7,42 (d, 1 H, H-5); 7,06 (d, 1 H, H-9); 7,03 (s, 1 H, H-2); 6,85 (d, 1 H, H-6); 6,56 (d, 1 H; H-10); 6,05 (s, 1 H, H-7); 3,90 (s, 3 H, H-8) 2,34 (s, 3 H, H-12).

8.2.19 Ferulasäure **10**



Summenformel: C₁₀H₁₀O₄
CAS Nr.: 1135-24-6
Mol.-Gewicht: 194,18 g/mol
Schmelzpunkt: 168,5 °C
Gestalt: hellgelber Feststoff

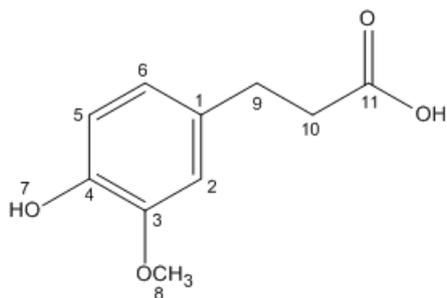
¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (TMS):

δ [ppm] = 12,15 (bs, 1 H, -COOH), 9,58 (s, 1 H, H-7), 7,53-7,49 (d, 1 H, H-9), 7,29 (s, 1 H, H-2), 7,09-7,10 (d, 1 H, H-6), 6,79-6,81 (d, 1 H, H-5), 6,34-6,40 (d, 1 H, H-10), 3,83 (s, 3 H, H-8),

¹³C-NMR in CDCl₃ (TMS), 100 MHz:

δ [ppm] = 168,37 (C11), 149,33 (C4), 148,25 (C5), 144,89 (C9), 126,15 (C1), 123,17 (C2), 115,94 (C10), 115,85 (C3), 111,40 (C6), 56,12 (C8).

8.2.20 Hydroferulasäure **11**



4-Hydroxy-3-methoxybenzenpropansäure

Summenformel: C₁₀H₁₂O₄
CAS Nr.: 1135-23-5
Molekulargewicht: 196,20 g/mol
Schmelzpunkt: 89-90 °C
Gestalt: farbloser Feststoff

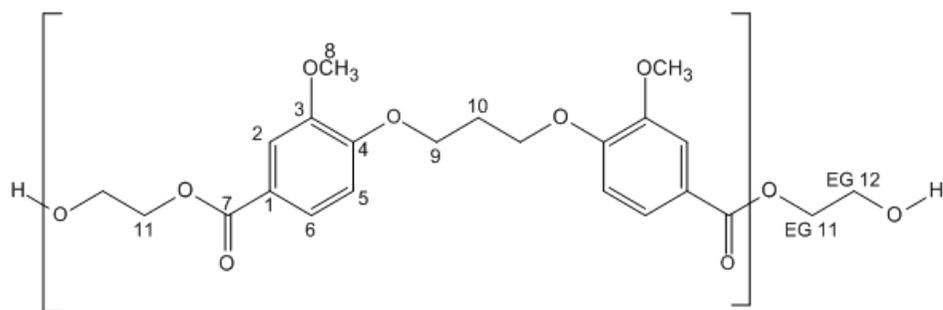
¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (TMS):

δ [ppm] = 12,17 (-COOH) 6,83-6,85 (d, 1 H, H-5), 6,69-6,71 (m, 2 H, H-2, H-6), 5,54 (-OH), 3,86 (s, 3 H, H-8), 2,87-2,91 (t, 2 H, H-9), 2,63-2,67 (t, 2 H, H-10).

¹³C-NMR in CDCl₃ (TMS), 100 MHz:

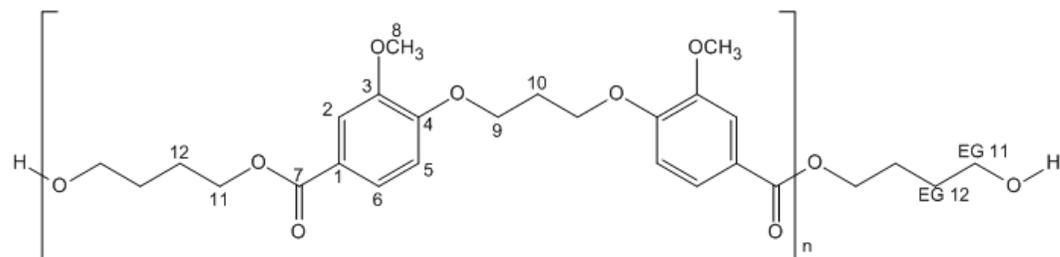
δ [ppm] = 208,69 (C11), 146,60 (C4), 144,00 (C3), 132,91 (C1), 120,76 (C6), 114,54 (C5), 111,21 (C2), 55,91 (C8), 45,57 (C9), 29,50 (C10).

8.2.21 Polyetherester aus 6C und Ethylenglycol



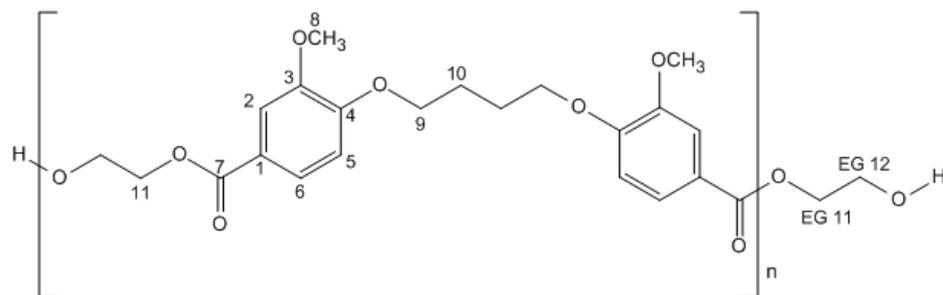
		¹³ C [ppm]	n C	¹ H [ppm]	n H
Quartär	C1	122,60	2	-	0
	C3	152,63	2	-	0
	C4	149,10	2	-	0
	C7	166,26	2	-	0
tertiär	C2	112,62	2	7,53	2
	C5	111,92	2	6,91-6,93	2
	C6	123,82	2	7,65-7,67	2
sekundär	C9	62,74	2	4,62	4
	C10	29,07	1	4,28	4
	C11	65,55	2	2,39	2
primär	C8	56,14	2	3,86	6
EG 11	EG 11	24,77	2	1,93	4
EG 12	EG 12	61,64	2	3,68	4

8.2.22 Polyetherester aus **6C** und 1,4-Butandiol



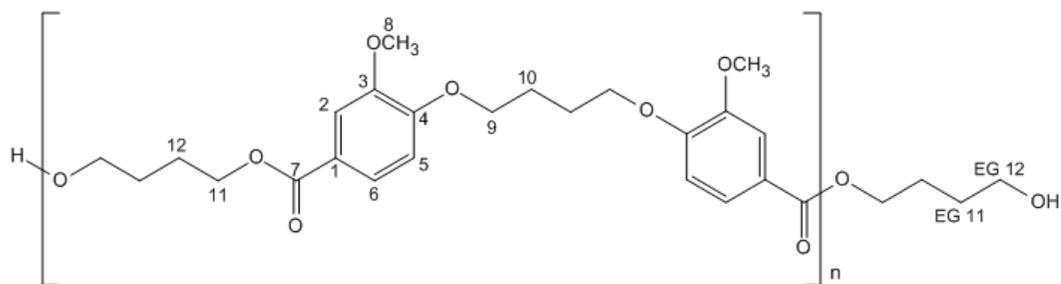
		¹³ C [ppm]	n C	¹ H [ppm]	n H
Quartär	C1	122,33	2	-	0
	C3	152,74	2	-	0
	C4	148,98	2	-	0
	C7	166,29	2	-	0
tertiär	C2	112,47	2	7,53	2
	C5	111,53	2	6,88	2
	C6	123,80	2	7,67	2
sekundär	C9	62,72	2	4,64	4
	C10	25,94	1	4,16	2
	C11	68,65	2	2,07	2
	C12	29,10	2	1,98	2
primär	C8	56,14	2	3,86	6
EG 11		29,13		1,93	
EG 12		62,74		3,68	

8.2.23 Polyetherester aus 7C und Ethylenglycol



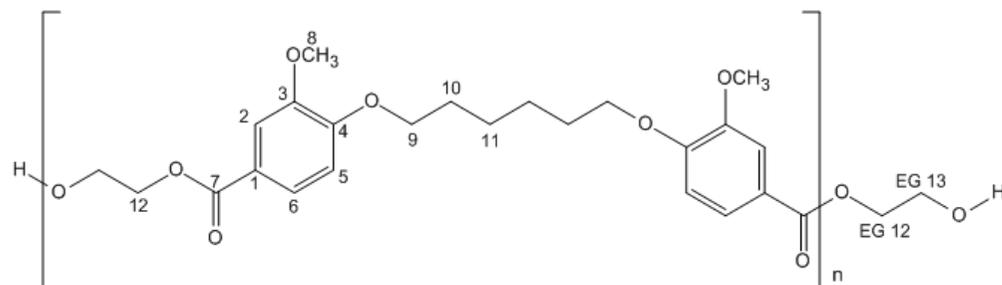
		¹³ C [ppm]	n C	¹ H [ppm]	n H
Quartär	C1	122,33	2		
	C3	152,74	2		
	C4	148,98	2		
	C7	166,29	2		
tertiär	C2	112,47	2	7,53	2
	C5	111,53	2	6,88	2
	C6	123,80	2	7,67	2
sekundär	C9	62,50	2	4,64	4
	C10	25,72	2	4,16	4
	C11	68,65	2	2,07	4
primär	C8	55,81	2	3,86	6
	EG 11	24,79		1,94	
	EG 12	61,63		3,68	

8.2.24 Polyetherester aus 7C und 1,4-Butandiol



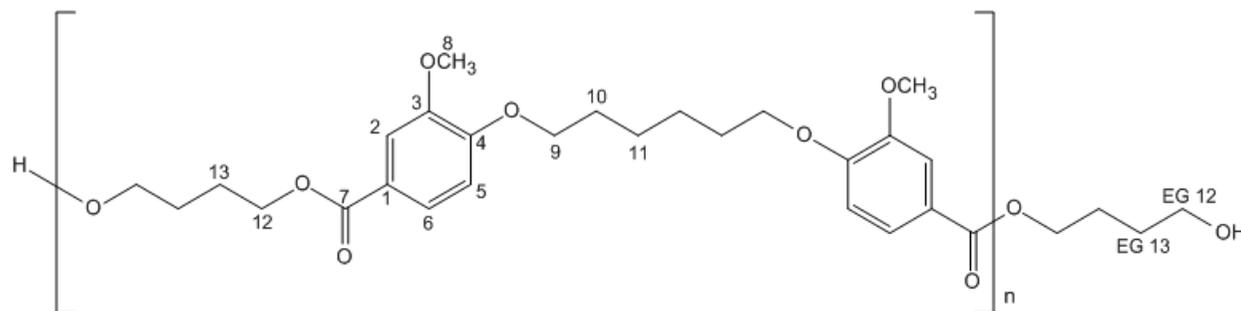
		¹³ C [ppm]	n C	¹ H [ppm]	n H
Quartär	C1	122,72	2		
	C3	152,73	2		
	C4	149,03	2		
	C7	166,58	2		
tertiär	C2	112,48	2	7,53	2
	C5	111,54	2	6,88	2
	C6	123,63	2	7,67	2
sekundär	C9	64,51	2	4,64	4
	C10	25,94	2	4,16	4
	C11	68,95	2	2,07	4
	C12	29,10	2	?	4
primär	C8	56,14	2	3,86	6
	EG 11	-	2	3,72	4
	EG 12	-	2	1,65	4

8.2.25 Polyetherester aus **8C** und Ethylenglycol



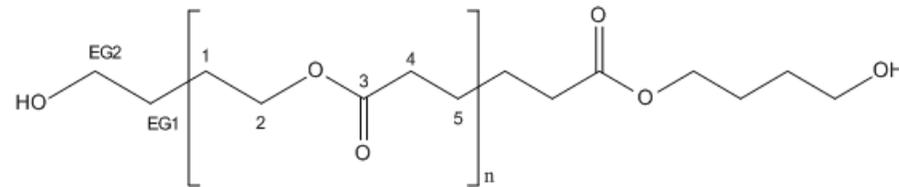
		¹³ C [ppm]	n C	¹ H [ppm]	n H
Quartär	C1	122,74	2		
	C3	152,74	2		
	C4	149,05	2		
	C7	166,54	2		
tertiär	C2	112,52	2	6,87	2
	C5	111,37	2	7,54	2
	C6	123,62	2	7,67	2
sekundär	C9	64,49	2	4,63	4
	C10	29,09	2	4,29	4
	C11	25,80	2	1,93	4
	C12	68,95	2	2,42	4
primär	C8	25,91	2	3,89	6
EG 12		-	4	-	4
EG 13		-	4	3,71	4

8.2.26 Polyetherester aus **8C** und 1,4-Butandiol



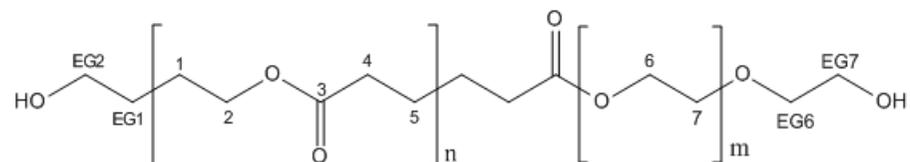
		¹³ C [ppm]	n C	¹ H [ppm]	n H
Quartär	C1	122,74	2		
	C3	152,74	2		
	C4	149,05	2		
	C7	166,54	2		
tertiär	C2	112,52	2	6,87	2
	C5	111,37	2	7,54	2
	C6	123,62	2	7,65	2
sekundär	C9	64,49	2	4,38	4
	C10	29,09	2	1,94	4
	C11	25,80	2	1,57	4
	C12	68,95	2	4,08	4
	C13	25,91	2	1,91	4
primär	C8	56,22	2	3,86	6
	EG 12	29,13	4	1,93	4
	EG 13	62,74	4	3,68	4

8.2.27 Polybutylenadipat



		¹³ C [ppm]	n C	¹ H [ppm]	n H
Quartär sekundär	C3	173,42	1	-	0
	C1	25,42	1	1,70	2
	C2	63,96	1	4,10	2
	C4	33,97	1	2,33	2
	C5	24,49	1	1,66	2
Endgruppen	EG1	-	-	-	-
	EG2	33,36	-	3,67	-

8.2.28 Polybutylenadipat-Polyethylenglycol 600 Blockcopolymer



		¹³ C [ppm]	n C	¹ H [ppm]	n H
Quartär	C3	173,28	1		0
sekundär	C1	25,29	1	1,70	2
	C2	63,96	1	4,10	2
	C4	33,84	1	2,33	2
	C5	24,36	1	1,66	2
	C6	70,55	1	3,65	2
	C7	70,55	1	3,65	2
EG C1	C 1	29,13		2,06	
EG C2	C 2	62,24		3,68	
EG C6	C 6	-		-	
EG C7'	C 7	-		-	

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

AA, A ₂	Monomer mit zwei endständigen Funktionalitäten A
A ₂ B ₂	Polyester aus 2 verschiedenen Monomeren der Funktionalität A ₂ und B ₂
Absol.	Absolutiert
ACN	Acetonitril
Ad.	Additiv
AFM	<i>atomic force microscopy (englisch)</i>
AS	Adipinsäure
BB, B ₂	Monomer mit zwei endständigen Funktionalitäten B
BD	1,4-Butandiol
BF	Biegefestigkeit
Bsp.	Beispiel
bspw.	beispielsweise
CAD	Cinnamalkohol-Dehydrogenasen
CAS	Chemical Abstracts Service
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DIN	Deutsche Industrie Norm
DMF	Dimethylformamid
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribunukleinsäure
DSC	<i>differential scanning calorimetry (englisch)</i>
EA	Ethylacetat
E _A	Aktivierungsenergie
EG	Endgruppe
EGU	Endgruppen-Umsatz
E-Modul	Elastizitäts-Modul
EN	Europäische Norm
et al.	<i>et alii oder et aliae (lateinisch)</i>

EtOH	Ethanol
eq, äq	Äquivalent
F_{\max}	Kraft am Maximum, Maximalkraft
G^*	Komplexer Modul
G''	Speichermodul
G'	Verlustmodul
GPC	Gelpermeationschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HCl	Salzsäure
HH	Hartholz
HV	Haftvermittler
i.A.	Im Allgemeinen
IGATED	<i>inverse gated (decoupling) (englisch)</i>
IR	Infrarot
ISO	Internationale Organisation für Normung
Jh.	Jahrhundert
KA-oil	Mischung aus Cyclohexan und Cyclohexanon
krit.	kritische
kor.	korrigiert
LCC	<i>lignin carbohydrate complex (englisch)</i>
L/D	Länge / Durchmesser Verhältnis
Lit.	Literatur
1M	1 molare Lösung
Max.	Maximal
MA-g-PBA	Maleinsäureanhydrid gefropftes Polybutylenadipat
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrum
1N	1 normale Lösung
n	Anzahl
N_0	Anzahl zum Zeitpunkt 0
N_t	Anzahl zum Zeitpunkt t
NADPH / H^+	Nicotinsäureamid Adenin Dinukleotid Phosphat
ND	Niederschlag
NFK	Naturfaser verstärkter Kunststoff
NMR	<i>nuclear magnetic resonance (englisch)</i>
PBA	Polybutylenadipat
PBAT	Polybutylenadipaterephthalat
PBT	Polybutylenterephthalat
PD	Polydispersität
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyethylenterephthalat

PHFS	Polyhydroferulsäure
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polylactid
Poly	Polymerisation
P_n	Polymerisationsgrad
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R_f	<i>ratio of fronts (englisch)</i>
RT	Raumtemperatur
SAXS	<i>small angle X-ray scattering (englisch)</i>
Seg	Segment
SZ	Säurezahl
$\tan \delta$	Verhältnis von G'' zu G'
TAPPI	<i>Technical Association of Pulp and Paper Industry</i>
TEA	Triethylamin
Th.-Ü.	Thermischer Übergang
TSDME	Terephthalsäuredimethylester
T_g	Glastemperatur
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Schmelztemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
u.U.	unter Umständen
UV	Ultra-Violet
WKI	Wilhelm-Klauditz-Institut
WPC	Wood Plastic Composite
V 1	Versuch 1
VM	Vanillinmonomer
Vol.-%	Volumenprozent
z.T.	zum Teil
XRD	<i>X-ray diffraction (englisch)</i>

9.2 Verwendete Chemikalien und Hölzer

Chemikalie	CAS Nummer	GHS	Cat.	H Sätze	P Sätze
Aceton	67-64-1	F, !	-	EUH066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241,
Acetonitril	75-05-8	F, !	-	H225, H302, H312, H319 H332	P210, P233, P240, P241, P242 P243, P261, P264, P280 P301+312, P302+352, P303+361+353 P304+340
Adipinsäure	124-04-9	!	-	H319	P264, P280, P305+351+338, P337+313
Aktivkohle	7440-05-3	-	-	-	-
1,4 Butandiol	110-63-4	!	-	H302	P264, P301+312, P330, P501
1,4-Dibrombutan	110-52-1	C, T	-	H301, H315, H318, H335	P261, P264, P280, P301+310, P302+352 P304+340, P305+351+338, P321, P330 P332+313, P362, P403+233, P405
1,2-Dibromethan	106-93-4	T, L, N	C 1b	H301, H311, H315, H319 H331, H335, H350, H411	P201, P202, P261, P264, P273, P280 P281, P301+310, P302+352, P304+340 P305+351+338, P308+313, P321, P330 P332+313, P362, P403+233, P405,
1,6-Dibromhexan	629-03-8	T, N	-	H301, H411	P264, P273, P301+310, P321, P330 P391, P405, P501

Chemikalie	CAS Nummer	GHS	Cat.	H Sätze	P Sätze
1,3-Dibrompropan	109-64-8	F, !, N	-	H226 H302, H315, H319, H411	P210 P233, P240, P241, P242, P243, P264 P273, P280, P301+312, P302+352 P303+361+353, P321, PP330, P332+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P501
Chloroform	67-66-3	!, L	C 1b M 2 R 2	H302, H315, H350, H373	P201, P202, P260, P264, P280, P281 P301+312, P302+352, P308+313, P321 P330, P332+313, P362, P405, P501
Chloroform deuteriert	865-49-6	!, L	C 1b M 2 R2	H302, H315, H350, H373	P201, P202, P260, P264
Dichlormethan	75-09-2	L	C 2	H351	P201, P202, P281, P308+313, P405 P501
Diethylether	60-29-7	F, !		EUH019, EUH066, H224 H302, H336	P210, P233, P240, P242, P242, P243 P264, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P330, P370+P378 P403+P235, P501
Dimethylformamid	68-12-2	!, L	R 1b	H321, H319, H332, H360D***	P201, P202, P260, P264, P280, P281 P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P313, P312 P322, P337, P363, P405, P501

Chemikalie	CAS Nummer	GHS	Cat.	H Sätze	P Sätze
Dimethylsulfoxid	67-68-5				
Dimethylsulfoxid deuteriert	2206-27-1	-			
					P210, P220, P234, P264, P273, P280 P302+P352, P305+P351+P338 P321, P332+P313, P337+P313, P362 P391, P410, P411+P235, P420, P501
Dicumylperoxid	80-43-3	F, !, N	-	H242, H315, H319, H411	
					P210, P233, P240, P241, P242, P243 P280, P303+PP361+P353, P370+P378 P403+P235, P501
Ethanol	64-17-5		-	H225	
					P210, P233, P240, P241, P242, P243 P264, P280, P303+PP361+P353 P305+P351+P338, P337+P313 P370+P378, P403+P235, P501
Ethylacetat	141-78-6	F, !	-	H225, H319, H336	
					P210, P233, P240, P241, P242, P243 P260, P264, P280, P301+P312 P301+P330+P331, P303+PP361+P353 P304+P340, P305+P351+P338, P310 P321, P370+P378, P403+P235, P405 P501
Essigsäureanhydrid	108-24-7	F, C, !	-	H226, H302, H314, H332	

Chemikalie	CAS Nummer	GHS	Cat.	H Sätze	P Sätze
Hexamethylen- diisocyanat	822-06-0	T, L	-	H315, H317, H319, H331 H334, H335	P261, P264, P280, P285, P302+P352 P304+P340, P305+P351+P338, P321 P333+P313, P337+P313, P342+P311 P362, P403+P233, P405, P501
n-Hexan	110-54-3	F, !, L, N	R 2	H225, H304, H315, H336 H361f***, H373, H411	P201, P202, P210, P233, P240, P241 P242, P243, P260, P264, P273, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P303+PP361+P353, P308+P313, P321 P331, P332+P313, P370+P378, P391 P403+P235, P405, P501
iso-Propanol	67-63-0	F, !		H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243 P264, P280, P303+P361+P353 P305+P351+P338, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501
Kaliumcarbonat	584-08-7	!		H302, H315, H319, H335	P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501

Chemikalie	CAS Nummer	GHS	Cat.	H Sätze	P Sätze
Kaliumhydroxid	1310-58-3	C, !	-	H302, H314	P260, P264, P280, P301+P312 P301+P330+P331, P303+P361+P353 P304+P340, P305+P351+P338, P310 P321, P405, P501
Maleinsäureanhydrid	108-31-6	C, !, L	-	H302, H314, H317, H334	P260, P264, P280, P285, P301+P312 P301+P330+P331, P302+P352 P303+P361+P353, P304+P340 P305+P351+P338, P310, P321 P333+P313, P342+P311, P405, P501
Magnesiumsulfat	7487-88-9				
MA-g-Polypropylen	k. A.				
Malonsäure	141-82-2	C, !	-	H302, H318, H332	P261, P264, P280, P301+P312 P304+P340, P305+P351+P338 P310, P330, P501
Methanol	67-56-1	F, T, L	-	H225, H301, H311, H331 H370	P210, P240, P241, P242, P243, P260 P280, P301+P310, P302+P352 P303+PP361+P353, P304+P340 P307+P311, P321, P330, P370+P378 P403+P235, P405, P501
Natriumborhydrid	16940-66-2	L	R 1A	H360FD	P201, P202, P281, P308+P313, P405 P501

Chemikalie	CAS Nummer	GHS	Cat.	H Sätze	P Sätze
Natriumcarbonat	24551-51-7	!	-	H319	P264, P280, P305+P351+P338 P337+P313
Natriumchlorid	7647-14-5	-	-	-	-
Natriumchlorit	7758-19-2	T, C, O	-	EUH032, H302, H311, H314	P260, P264, P280, P301+P312 P301+P330+P331, P302+P352 P303+PP361+P353, P304+P340 P305+P351+P338, P310, P321, P405 P501
Natriumhydrogen- carbonat	144-55-8				
Natriumdihydrogen- phosphat	13472-35-0				
Natriumsulfit	7757-83-7				
Natriumhydroxid	1310-73-2	C	-	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331 P303+PP361+P353, P304+P340 P305+P351+P338, P310, P321, P405 P501
Palladium/ Aktivkohle		-			
PEG 300	25322-68-3	-			
PEG 600	25322-68-3	-			

Chemikalie	CAS Nummer	GHS	Cat.	H Sätze	P Sätze
Piperidin	110-89-4	F, C, T		H225, H311, H314, H331	P210, P240, P241, P242, P243, P260 P280, P301+P330+P331, P302+P352 P303+PP361+P353, P304+P340 P305+P351+P338, P310, P321, P370+P378, P403+P233, P403+P235 P405, P501
Pyridin	110-86-1	F, !	-	H225, H302, H312, H332	P210, P233, P240, P241, P242, P243 P261, P364, P280, P301+P312 P302+P352, P303+PP361+P353 P304+P340, P322, P330, P370+P378 P403+P235, P501
Salzsäure 10%	7647-01-0	!	-	H315 H319, H335	P261, P364, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337, P313, P362, P403+P233, P405, P501
Salzsäure konzentriert	7647-01-0	C, !	-	H314, H335	P260, P364, P280, P301+P330+P331 P303+PP361+P353, P304+P340 P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501

Chemikalie	CAS Nummer	GHS	Cat.	H Sätze	P Sätze
Tetrachlorkohlenstoff	56-23-5	T, L	C 2	EUH059, H301, H311, H331 H351, H372, H412	P201, P202, P260, P264, P273, P280, P281, P301+P310, P302+P352 P304+P340, P308+P313, P321, P330, P361, P403+P233, P405, P501
Tetrahydrofuran	109-99-9	F, !	-	EUH019, H225, H319, H335	P210, P240, P241, P242, P243, P260 P264, P280, P303+PP361+P353 P304+P340, P305+P351+P338, P312 P337+P313, P370+P378, P403+P233 P403+P235, P405, P501
Titantetrabutyrat	5593-70-4	F, !	-	H226, H315, H319, H335	P210, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P302+P352, P303+PP361+P353, P304+P340 P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P370+P378 P403+P233, P403+P235, P405, P501
Toluol	108-88-3	F, !, L	R 2	H225, H304, H315, H336 H361d***, H373**	P201, P202, P210, P233, P240, P241 P242, P243, P260, P264, P280, P281 P301+P310, P302+P352 P303+P361+P353, P308+P313 P321, P331, P332+P313, P370+P378 P403+P235, P403+P235, P405, P501

Chemikalie	CAS Nummer	GHS	Cat.	H Sätze	P Sätze
Triethylamin	121-44-8	F, C, !	-	H225, H302, H312, H314 H332	P210, P233, P240, P241, P242, P243 P260, P264, P280, P301+P312 P301+P330+P331, P302+P352 P303+PP361+P353, P304+P340 P305+P351+P338, P310, P321, P370+P378, P403+P235, P405, P501
Triphosgen	32315-10-9	C, T	-	H314 H330	P260, P264, P280, P284, P301+P330+P331, P303+P361+P353 P304+P340, P305+P351+P338, P310 P320, P403+P233, P405, P501
Vanillin	121-33-5	!	-	H302	P264, P301+P312, P330, P501
Vanillinsäure	121-34-6				
Wasserstoff	1333-74-0	F, G	-	H220	P210, P337, P381, P403
Wasserstoffperoxid	7722-84-1	O, C, !	-	H271, H302, H314, H332	P210, P220, P221, P260, P264, P280, P283, P301+P312, P301+P330+P331 P303+PP361+P353, P304+P340 P305+P351+P338, P306+P360, P310, P321, P370+P378, P371+P380+P375, P403+P235, P405, P501

Chemikalie	CAS Nummer	GHS	Cat.	H Sätze	P Sätze
Zinkdichlorid	7646-85-7	C, I, N		H302, H314, H410	P260, P264, P273, 280, P301+P312 P301+P330+P331, P303+PP361+P353 P304+P340, P305+P351+P338, P310 P321, P391, P405, P501
Zinkoxid	1314-13-2	N	-	H410	P273, P391, P501

Tabelle 48: Liste der KMR Stoffe unter Angabe der verwendeten Mengen und Häufigkeiten.

Stoffname (IUPAC)	Cas-Nummer	Menge	Häufigkeit	Kategorie
1,2-Dibromethan	106-93-4			C 1b
Chloroform	67-66-3			C 1b M 2 R 2
Chloroform deuteriert	865-49-6			C 1b M 2 R2
Dichlormethan	75-09-2			C 2
Dimethylformamid	68-12-2			R 1b
n Hexan	110-54-3			R 2
Natriumborhydrid	16940-66-2			R 1a
Tetrachlorkohlenstoff	56-23-5			C 2
Toluol	108-88-3			R 2

Tabelle 49: Eigenschaften der verwendete Holzmehle von JELU.

Jeluxyl von JELU	WEHO 500 V	HAHO Mix
Holzart	Fichtenholzmehl	Buchenholz
Trockenverlust	~ 5,5 %	~ 10%
Schüttgewicht	~ 110 g/L	~ 240 g/L
pH-Wert	~ 5,5	~ 5,5
Farbe	Hellgelb	Hellbraun
Siebrückstände auf Alpine Luftstrahlsieb		
75 µm	~ 90%	
100 µm		
180 µm	~ 30%	~180%
250 µm		~ 40%
300 µm		
500 µm	~ 1%	
1000 µm		Spuren

9.3 Literatur

- 001 Abschlussbericht der Enquete-Kommission; „*Globalisierung der Weltwirtschaft – Herausforderungen und Antworten*“; Deutscher Bundestag: Drucksache 14/9200, 12.06. **2002**.
- 002 Abschlussbericht der Enquete-Kommission; „*Schutz des Menschen und der Umwelt—Ziele und Rahmenbedingungen einer nachhaltig zukunftsverträglichen Entwicklung*“; Deutscher Bundestag: Drucksache 13/11200; 26.06.**1998**.
- 003 Al. Küksal; *Einstufige Synthese von 1,4-Butandiol durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in der Flüssigphase*; Dissertation; **2006**; Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; Erlangen.
- 004 Food and Agriculture Organization of the United Nations FAO; *State of world's forests 2011*; Rome **2011**; Kapitel 1: The state of forest resources – a regional analysis.
- 005 M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson; *Pulp and Paper Chemistry and Technology 1: Wood chemistry and Wood Biotechnology*; **2009**; Walter de Gruyter GmbH & Co KG; Berlin; Kapitel 1.
- 006 Schriftenreihe “Nachwachsende Rohstoffe” Band 28: Studie “*Wood Plastic Composites*” *Holz-Kunststoff Verbundwerkstoffe*; **2006**; nova Institut, Hürth; Landwirtschaftsverlag GmbH Münster.
- 007 Römpp Lexikon online, **2009**; „*Biomasse*“, Dok.-kennung RD-02-01523.
- 008 K. Freudenberg; *Biosynthesis and constitution of lignin*; **1959**; Nature; Vol. 183; S. 1152-1155.
- 009 R. H. Hwang; *A lignification mechanism*; J. Theor. Biol.; **1985**; Vol. 116; S. 21-44.
- 010 F. De Angelis, R. Nicoletti, N. Spreti, F. Veri; *Ein neues In-vitro-Modell der Lignin-Biosynthese*; Angew. Chem; **1999**; Vol. 111 (9); S. 1364-1367.
- 011 A. Bresinsky, C. Körner, J. W. Kadereit, G. Neuhaus, U. Sonnewald; *Strasburger-Lehrbuch der Botanik*; 36. Auflage; **2008**; Spektrum Verlag, Kapitel 5, S. 368ff.
- 012 José C. Rio et al.; *Occurrence of naturally acetylated lignin units*; J. Agric. Food Chem.; **2007**; Vol. 55; S. 5461-5468.
- 013 Fachuang Lu, John Ralph; *Preliminary evidence for sinapyl acetate as a lignin monomer in kenaf*; Chem. Commun.; **2002**; S. 90-92.

- 014 Homepage: biorenew.org; "Lignin"; Artikel vom 12.07.2008: The complex lignin polymer: what can we learn using modern analytical techniques.
- 015 Abreu et al.; *A supramolecular proposal of lignin structure and its relation with the wood properties*; Anais da Academia Brasileira de Ciencias; **2009**; Vol. 81 (1).
- 016 H.-P. Call; Patent DE4137761A1; *Verfahren zur Delignifizierung von lignocellulosehaltigem Material, Bleiche und Behandlung von Abwässern mittels Laccasen mit erweiterter Wirksamkeit*; 19.11.1992.
- 017 E. Sjöström, R. Alén; *Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking*; Springer Series in Wood Science, **1999**; Springer Verlag; Heidelberg & Berlin.
- 018 Karhunen et al.; *Dibenzodioxocins; a novel type of linkage in softwood lignins*; Tetrahedron Lett.; **1995**; Vol. 36 (1); S. 169-170.
- 019 J. Ralph, J. Peng, F. Lu; *Isochroman structures in lignin: a new β -1 Pathway*; Tetrahedron Lett.; **1998**; Vol. 39; S. 4963-4964.
- 020 M. Lawoko, G. Henriksson, G. Gellerstedt; *Characterization of lignin-carbohydrate complexes (LCCs) on spruce wood isolated with two methods*; Holzforschung; **2006**; Vol. 60; S. 156-161.
- 021 J. W. Choi, D.-H. Choi, O. Faix; *Characterization of lignin-carbohydrate linkages in the residual lignins isolated from chemical pulps of spruce and beech wood*; J. wood sci.; **2007**; Vol. 53; S. 309-313.
- 022 S. H. Lee, T. V. Doherty, R. J. Linhardt, J. S. Dordick; *Ionic-liquid mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis*; Biotechnology and Bioengineering; **2009**; Vol. 102 (5); S. 1368-1376.
- 023 T. V. Doherty, M. Mora-Pale, S. E. Foley, R. J. Linhardt and J. S. Dordick; *Ionic liquid solvent properties as predictors of lignocellulose pretreatment efficacy*; Green Chem., **2010**; Vol. 12; S. 1967-1975.
- 024 T. J. Simmons, S. H. Lee, J. Miao, M. Miyauchi, T. J. Park, S. S. Bale, R. Pangule, J. Bult, J. G. Martin, J. S. Dordick, R. J. Linhardt; *Preparation of synthetic wood composites using ionic liquids*; Wood Sci. Technol.; **2011**; Vol. 45; S. 719-733.
- 025 Ulrich Poth; *Polyester und Alkydharze*; Kapitel 1; 1. Auflage, **2005**; Vincentz Network GmbH & Co KG; Hanover.
- 026 H.-G. Elias; *Macromolecules Vol. 2*; **2007**; Wiley-VCH Verlag & Co KGaA; Weinheim.
- 027 P. J. Flory, *Kinetics of condensation polymerization: the reaction of ethylene glycol with succinic acid*; J. Am. Chem. Soc., **1937**; Vol. 59, S. 466-470.

- 028 P. J. Flory; *Kinetics of Polyesterification: A study of the effects of molecular weight and viscosity on reaction rate*; J. Am. Chem. Soc., **1939**; Vol. 61, S. 3334-3340.
- 029 P. J. Flory; *A comparison of esterification and ester interchange kinetics*; J. Am. Chem. Soc.; **1940**; Vol. 62, S. 2261-2264.
- 030 P. J. Flory; *Fundamental principles of condensation polymerization*; Chemical Reviews; **1946**; Vol. 39 (1), S. 137-197.
- 031 S. A. Chen, K. C. Wu; *Kinetics of polyesterification II. foreign acid-catalyzed dibasic acid and glycol systems*; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **1982**; Vol. 20; S. 1819-1831.
- 032 D. Beigzadeh, S. Sajjadi, F. A. Taromi; *Kinetic study of polyesterification: unsaturated Polyesters*; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.; **1995**; Vol. 33; S. 1505-1510.
- 033 C. T. Kuo, A. S. Chen; *Kinetics of polyesterification: adipic acid with ethylene glycol, 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol*; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.; **1989**; Vol. 27, S. 2793-2803.
- 034 A. Fradet, E. Marechal; *Kinetics and mechanisms of polyesterifications I. reactions of diols with diacids*; Adv. Polym. Sci.; **1982**; Vol. 43; S. 51-142.
- 035 Mathias Hill, *Katalysierte Synthese langkettiger Alkylverbindungen*; Diplomarbeit; **2008**; Universität Hamburg.
- 036 W. Sweeny; *Polymerization of dialdehydes by metal alkyls*; J. of Appl. Pol. Chem; **1963**; Vol. 7(6); S. 1983-1989.
- 037 I. Yamaguchi, T. Kimishima, K. Osakada, T. Yamamoto; *Ru and Sm catalyzed polyaddition of dialdehydes to give polyesters. Application of Tishchenko type reactions to polymer synthesis*; J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **1997**; Vol. 35 (7); S. 1265.
- 038 S.-Y. Onozawa, T. Sakakura, M. Tanaka, M. Shiro, *Lanthanoid-catalyzed Tishchenko reaction of mono- or di-aldehydes*; Tetrahedron; **1996**; Vol. 52 (12); S. 4291-4302.
- 039 Bernd Schäfer, *Naturstoffe in der chemischen Industrie*; 1. Aufl.; **2006**; Spektrum Akademischer Verlag; S. 105-116.
- 040 G. Wegener; *Die Rolle des Holzes als Chemierohstoff und Energieträger Teil 3: Wirtschaftliche Aspekte und Rohstoffpotential*; Holz als Roh- und Werkstoff; **1982**; Vol. 40, S. 241-245.
- 041 L. H. Bock, J. K. Anderson; *Linear polyesters derived from Vanillin Acid*; J. of Polym. Sci.; **1955**; Vol. 17; S. 553-558.
- 042 Louis H. Bock, Lewis J. Carlson; US Patent 2694731; *Phenolic ether dialdehydes*; 16.11.1954.

- 043 Lois H. Bock, Shelton Wash; U.S. Patent 274723; *Production of dibasic acids*; 22.11.1955.
- 044 W. Lange und O. Kordsachia, Darstellung und Eigenschaften von aus Vanillin und Syringaaldehyd erhältlichen Polyestern; Holz als Roh- und Werkstoff; **1981**; Vol. 39; 107-112.
- 045 L. Mialon, R. Vanderhenst, A. G. Pemba, S. A. Miller, *Polyalkylenehydroxybenzoates (PAHBs): biorenewable aromatic/aliphatic polyesters from lignin*; Macromol. Rapid Commun.; **2011**; Vol.32(17); k. S. Angabe.
- 046 W. Tischtschenko, Chem. Zentralblatt; **1906**; Vol. 19(29); S. 1309.
- 047 Claudia Schwolow, *Synthese von Polyestern über die Tishchenkoreaktion*; Dissertation; **vors. Ende 2013**, Universität Hamburg.
- 048 Zhenhuan Li, Zhangfeng Qin; *Synthesis of diphenyl carbonate from phenol and carbon dioxide in carbon tetrachloride with zinc halides as catalyst*; J. Molecular Cat. A: Chemical; **2007**; Vol. 264; S. 255-259.
- 049 P. Tundo, F. Trotta, G. Moraglio, F. Ligorati; *Continuous-flow processes under gas-liquid phase-transfer catalysis (GL-PTC) conditions: the reaction of dialkyl carbonates with phenols, alcohols, and mercaptans*; Ind. Eng. Chem. Res.; **1988**; Vol. 27, S. 1565-1571.
- 050 Z. Li, Z. Qin, H. Zhu, J. Wang; *Synthesis of diphenyl carbonate from CO₂, phenoxide and CCl₄ with ZnCl₂ as Catalyst*; Chem. Lett.; **2006**; Vol. 35 (7); S. 784-785.
- 051 M. Matzner, R. P. Kurkijy, R. J. Cotter; *The chemistry of chloroformates*; Chem. Rev.; **1964**, Vol. 64 (6); S. 645-687.
- 052 H. Shi, W. Hu, Y. Sun, *Preparation of chloroformates using bis(trichloromethyl)carbonat*; J. Chem. Res.; **2004**; S. 708-709.
- 053 H. Eckert, B. Forster; *Triphosgen, ein kristalliner Phosgen-Ersatz*; Angw. Chem. **1987**; 99 (9); S. 922-923.
- 054 H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, C.-L. Schultz; *Cyclic polycarbonates by polycondensation of bisphenol A with triphosgen*; Macromolecules; **2004**; Vol. 37; S. 1742-1748.
- 055 A. Simion, C. Simion, T. Kanda, S. Nagashima, Y. Mitoma, T. Yamada, K. Mimura, M. Tashiro; *Synthesis of imines, diimines and macrocyclic diimines as possible ligands, in aqueous solution*; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1; **2001**; S. 2071-2078.
- 056 D. Subhas Bose, A.S. Thompson, M. Smellie, M.D. Berardini, J.a. Hartley, T. C. Jenkins, S. Neidle, D.E. Thurston; *Effect of linker length on DNA-binding affinity, cross-linking efficiency and cytotoxicity of C8-linked pyrrolobenzodiazepine dimers*; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; **1992**; 1518-1520.
- 057 N. V. Mayekar, S. Chattopadhyay, S. K. Nayak; *An efficient synthetic strategy*

- for geometrically pure symmetrical and unsymmetrical hydroxystilbenes via McMurry coupling; Synthesis; 2003; Vol. 13; S. 2041-2046.*
- 058 S. R. Byeon et al.; Ferulic acid and benzothiazole dimmer derivates with high binding affinity to β -amyloid fibrils; **2007**; Bioorg. Med. Chem. Lett.; Vol. 17; S. 4022-4025.
- 059 E. K. Ryu et al.; Curcumin and dehydrozingerone derivates: synthesis, radio-labeling, and evaluation für β -amyloid plaque imaging; J. Med. Chem.; **2006**; Vol. 49; S. 6111-6119.
- 060 T. Brotin, T. Devic, A. Lesage, L. Emsley, A. Collet; Synthesis of deuterium-labeled cryptophane-A and investigation of Xe@cryptophane complexation dynamics by 1D-EXSY NMR experiments; **2001**; Eur. Chem. J.; Vol. 7(7); S. 1561- 1573.
- 061 A. Kamal, N. V. Rao, Facile and efficient Synthesis of the Dimers of DC-81 Antitumour Antibiotics; **1995**; Tetrahedron Lett.; Vol. 36 (24), S. 4299-4302.
- 062 P. S. Maley, R. M. Anderson, D. E. Lewis; *Improved synthesis of C2-symetric 4,4'-, -alkylenedioxy-bis(3-methoxybenzaldehydes)*; **2005**; Synthetic Comm.; Vol. 35; S. 1583-1588.
- 063 C. Reichardt; *Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators*; Chem. Rev.; **1994**; Vol. 94, S. 2319-2358.
- 064 E. Dalcanale, Selective oxidation of aldehydes to carboxylic acids with sodium chlorite-hydrogen peroxide; J. Org. Chem.; **1986**; Vol. 51; S. 567-569.
- 065 Z.-Y. Du, Y.-D. Bao, T. Liu, W. Qiao; L. Ma, Z.-S. Huang, L.-Q. Gu; *Curcumin derivates as potent aldose reductase inhibitors*; Arch. Pharm. Chem. Life Sci.; **2006**; Vol. 339; S. 123-128.
- 066 W. M. Weber, L. A. Hunsaker, S. F. Abcouwer, L. M. Deck* and D. V. Jagt; *Antioxidant activities of curcumin and related enones*; Bioorganic & Medicinal Chem.; **2005**; Vol. 13; 3811-3820.
- 067 G. Liang, X. Li, L. Cheng, S. Yang, X. Wu, E. Studer, E. Gurley, P.B. Hylemon, F. Ye, Y. Li, H. Zhou; *A synthesis and anti-inflammatory activities of mono-carbonyl analogues of curcumin*; Bioorg. & Med. Chem.; **2008**; Vol. 18; S. 1525-1529.
- 068 H. Tang, C. J. Murphy, B. Zhang, Y. Shen, E. A. Van Kirk, W. J. Murdoch, M. Radosz; *Curcumin polymers as anticancer conjugates*; **Biomaterials**; **2010**; Vol. 31 (27); S. 7139-7149.
- 069 C. B. Lin, US Patent 20050129633 - A1; *Vanillin polymers for use in darkening the skin*; Juni **2005**.
- 070 Scifinder im Mai 2010; Chinesisches Journal ohne Zugriff, Information aus Abstract.
- 071 E. Nomura, A. Hosoda, H. Mori and H. Taniguchi; Rapid base-catalyzed decar-

- boxylation and amide-forming reaction of substituted cinnamic acids via microwave heating; *Green Chemistry*; **2005**; Vol. 7; S. 863-866.
- 072 B. Beitzke, V. Handschuh, H. U. Blank; Patent EU, 07 Juni 1985, DE 3422915; *Process for the preparation of cinnamic acids which are optionally substituted in the nucleus*; Bayer AG.
- 073 Homepage des Forschungsprojekts WECOBIS der bayrischen Architektenkammer, Grundstoffe/Kunststoff/Polyester; Abruf März 2011.
- 074 *Plastics – the facts 2010: An analysis of european plastic production: demand and recovery for 2009*; Plastics Europe's Market Research and Statistic Group; **2010**.
- 075 W. Keim; *Kunststoffe – Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*; 1. Aufl.; **2006**; Wiley-VCH Verlag; Weinheim; S. 1f.
- 076 C. Delhomme, D. Weuster-Botz, F. E. Kühn; *Succinic acid from renewable resources as C4 building-block chemical-a review of the catalytic possibilities in aqueous media*; *Green Chemistry*; **2009**; Vol. 11; S. 13-26.
- 077 Homepage der Firma Lops GmbH-Kunststoffe. „Elastomere“; „Polyethylen-terephthalat“; März **2011**.
- 078 Homepage „Beschaffung-Aktuell“; *Recycling Magazin* 2009; PET Flaschen Recycling; Artikel:16537505/29529743/.
- 079 L. H. Bock, US Patent 2.755.273; *Polyesters from hydroxyalkyl ethers of vanillic acid and esters thereof*; 17 Juli **1956**.
- 080 L. H. Bock, US Patent 2.630.454; *Dibasic acids derivatives of vanillic acid*, 03. März **1953**.
- 081 L. H. Bock, J. K. Anderson; *Linear polyester from protocatechuic acid*; *J. Polym. Sci.*; **1958**; Vol. 28; S. 121-127.
- 082 L. H. Bock, US Patent 2.694.271; *Phenolic ether dialdehydes*; 16.11.**1954**.
- 083 L. H. Bock, L. J. Carlson; US Patent 2.694.737; *Phenol ethers*; 16.11.**1954**.
- 084 V. Erä, J. Hannula; *Polyesters from vanillin. synthesis and characterisation*; **1974**; *Paperi ja Pu*, S. 489-496.
- 085 S. Mecking; *Biologisch abbaubare Werkstoffe – Natur oder Petrochemie?*; **2004**; *Angew. Chem.*; Vol. 116; S. 1096-1104.
- 086 W. Beier, *Biologisch Abbaubare Kunststoffe*; August **2009**; Broschüre Bundesumweltamt, Pressestelle Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau-Roßlau.
- 087 E. S. Wilks; *Industrial Polymers Handbook Produkts: Processes, Applications; Vol. 1, Polymerization Processes, Synth. Polym.*; **2001**; Chap. 3.2.

- 088 S. Wydra, B. Hüsing, P. Kukk; *Analyse des Handlungsbedarfs für das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) aus der Leitmarktinitiative (LMI) der EU-Kommission für biobasierte Produkte außerhalb des Energiesektors*; Dezember **2010**; Fraunhofer Institut Karlsruhe.
- 089 T. M. Kurzrock; *Integrierte Reaktivextraktion zur Gewinnung von biotechnologisch hergestellter Bernsteinsäure*; Dissertation **2010**; Technische Universität München.
- 090 T. M. Carole, J. Pellegrino, M. D. Paster; *Opportunities in the industrial bio-based products industry*; Appl. Biochem. & Biotech.; **2004**; Vol. 113-116; S. 871-885.
- 091 J. G. Zeikus á M. K. Jain á P. Elankovan, *Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products*; **1999**; Appl. Microbiol. Biotechnol.; Vol. 51; S. 545-552.
- 092 H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*; 6. Auflage; **2007**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Kapitel 4.
- 093 W. Niu, K. M. Draths, J. W. Frost; *Benzene-free synthesis of adipic acid*; Biotechnol. Prog.; **2002**; Vol.18; S. 201-211.
- 094 P. Ratnasamy, R. Raja; Patent DE 69609940T2; *Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure*; März 2001.
- 095 R. Raja; *Designed nanoporous solids for the green production of vitamins, fine chemical and renewable nylons*; Top Catal.; **2009**; Vol. 52; S. 322-332.
- 096 K. Sato, R. Noyori; *A "green" route to adipic acid: direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide*; Science; **1998**; Vol. 281; S. 1646-1647.
- 097 K. M. Draths, J. W. Frost; *Environmentally compatible synthesis of adipic acid from D-glucose*, J. Am. Chem. Soc.; **1994**; Vol. 116; S. 399-400.
- 098 A. Davis, J. H. Golden, *Thermal rearrangement of diphenyl carbonate*; **1968**; J. Chem. Soc. B; S. 40-45.
- 099 G. W. Ehrenstein, *Faserverbund-Kunststoffe*; 2. Auflage, **2006**: Carl Hanser Verlag; München; Kapitel 1.
- 100 R. Gosselin, D. Rodrigue, B. Riedl; *Injection molding of postconsumer wood-plastic composites I: morphology*; J. Thermoplastic Comp. Mat.; Vol. 19; **2009**; S. 639-657.
- 101 J. Rudloff; *Von der Rezeptur bis zum Formteil*; Kunststoff **2/2009**; Dokumentennummer: KU110035.
- 102 L. M. Matuana; *Recent research developments in wood plastic composites*; **2009**; Journal of Vinyl & Additive Technology; S. 136-138.
- 103 Homepage imaph: imaph.de; Plasmatechnologie; **2011**.

- 104 G. Avramidis, E. Nothnick, H. Militz; W. Viöl, A. Wolkenhauer; *Accelerated curing of PVAc adhesive on plasma-treated wood Veneers*; **2011**; Eur. J. Wood Prod.; Vol. 69; S. 329–332.
- 105 W. Viöl; EU Patent: EP 1233 854 B1; *Method for modifying wooden surfaces by electrical discharges at atmospheric pressure*, **2004**.
- 106 Y. F. Li et al.; *Wood-polymer composites prepared by the in situ polymerization of monomers within wood*; J. Appl. Polym. Sci.; **2010**; Vol. 119; S. 3207-3216.
- 107 M. Hesse, H. Meier, B. Zeh; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Kapitel 4; 7. Auflage; **2005**; Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- 108 G. Reiter, J.-U. Sommer; *Polymer crystallization in quasi-two dimensions. I. experimental results*; **2000**; J. Chem. Phys., Vol. 112 (9); 4376-4383.
- 109 R. Pearce, G. J. Vancso; *Observations of crystallization and melting in poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate) blends by hot-stage atomic-force microscopy*; J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics; **1998**; Vol. 36 (14); S. 2643-2651.
- 110 M. Schultz, M. J. Miles; *AFM study of morphological development during the melt-crystallization of poly(ethylene oxide)*; J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics; **1998**; Vol. 36 (13); S. 2311-2325.
- 111 H. Nitz; *Thermoplastische Compounds auf Basis des nachwachsenden Rohstoffes Lignin*; Dissertation; **2001**; Albert-Ludwigs-Universität Freiburg; Kap. 4.
- 112 Anke Schirp, M. P. Wolcott; *Fungal Degradation of Wood-Plastic Composites and Evaluation Using Dynamic Mechanical Analysis*; J. App. Polym. Sci.; Vol. 99; **2006**; S. 3138–3146.
- 113 P. Clasen; *Synthese und Charakterisierung von Polybutylenadipat*; Diplomarbeit; **2009**; Universität Hamburg.
- 114 C. Exl, E. Ferstl, H. Honig, R. Rogi-Kohlenprath; *Diastereoselective hydrogenations of unsymmetrically substituted aromatics*; Chirality; **1995**; Vol. 7(4); S. 211-218.
- 115 E. N. Hristea, A. T. Balaban et al.; *Reactions of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) with two syringylic phenols or one aroxide derivative*; Eur. J. Org. Chem.; **2009**; Vol. 5; S. 626-634.
- 116 J. Proppe; *Characterization of ultra-high molecular weight poly(1,4-butylene adipate)*; Bachelor thesis; **2011**; Universität Hamburg.
- 117 M. S. Ramachandra, G.V. Subbaraju; *Synthesis and bioactivity of novel caffeic esters from zuggagnia punctata*; J. Asian Nat. Prod. Res.; **2006**; Vol. 8 (8); S. 683-688.
- 118 S. Vishnoi, V. Agrawal and V. K. Kasana; *Synthesis and structure–activity relationships of substituted cinnamic acids and amide analogues: a new class of herbicides*; J. Agric. Food Chem.; **2009**; Vol. 57 (8); S. 3261-3265.

- 119 A. Gaspar, E. Manuela Garrido, M. Esteves, E. Quezada, N. Milhazes, J. Garrido, F. Borges, New insights into the antioxidant activity of hydroxycinnamic acids: synthesis and physicochemical characterization of novel halogenated derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*; **2009**; Vol. 44 (5); S. 2092-2099.
- 120 N. Ullah, K. M. Arafeh; *The first total synthesis of aplysamine 6, an inhibitor of isoprenylcysteine carboxy methyltransferase*; *Tetrahedron Lett.*; **2009**; Vol. 50 (2); S. 158-160.
- 121 J. Dickschat; *Organisches Chemisches Praktikum für Studierende der Biotechnologie*; **2008/2009**; Universität Braunschweig.
- 122 M. Detoisien, F. Pla, A. Gandini, H. Cheradame; *The condensation of lignin model compounds with hexamethylene diisocyanate*; **1985**; *Brit. Polym. J.*; Vol. 17, S. 260-262.
- 123 A. V. Gromyko, K.V. Popov, A. P. Mosoleva, S. A. Streltsov, S. L. Grokhovsky, V. A. Oleinikov, A. L. Zhuze; *DNA sequence-specific ligands: XII. synthesis and cytological dimeric hoechst 33258 molecules*; *Russian J. Bioorg. Chem.*, **2005**, Vol. 31(4), 344-351.
- 124 R. Kumar, A. Mittal, U. Ramachandran; *Design and synthesis of 6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid derivatives as PPAR activators*; *Bioorg. & Med. Chem. Lett.*; **2007**; Vol. 17; S. 4613-4618.
- 125 K. F. Podraza; *Reaction of glyceraldehyde with aryl and alkyl chloroformates*; *J. Heterocyclic Chem.*; **1984**; Vol. 21; S. 1197-1199.
- 126 K. F. Podraza; *Synthesis and thermolysis of aryl hydroxyalkyl carbonates*; *J. Agric. Food Chem.*; **1986**; Vol. 34; S. 475-477.
- 127 J. Smirnova, D. Wöll, W. Pfleiderer, U.E. Steiner; *Synthesis of caged nucleosides with photoremovable protecting groups linked to intramolecular antennae*; *Helvetica Chimica Acta*; **2005**; Vol. 88, S. 891-904.
- 128 Deshmukh et al., *US-Patent Application Publication 2005*, Pub. No.: US 2005/0065361 A1.
- 129 Z. Li, Z. Qin, H. Zhu, J. Wang; *Synthesis of diphenyl carbonate from CO₂, phenoxide and CCl₄ with ZnCl₂ as catalyst*; *Chem. Lett.*; **2006**; Vol. 35 (7); S. 784-785.
- 130 M. Gomberg, H. R. Snow, *The Condensation of carbon Tetrachloride and Phenol: Aurin*; *J. Am. Chem. Soc.*; **1925**; Vol. 47; S. 201-211.
- 131 K. Reimer, F. Tiemann; *Über die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkalischer Lösung*; *Chemische Berichte* 340; S. 1285-1287.
- 132 H. Storz, F. Scheliga, G. A. Luinstra; *Rheological properties of aliphatic polyesters effect of molar mass and Temperature on the visco-elasticity*; vors. Veröffentlichung **2012**.

- 133 P. C. Hiemenz, T. P. Lodge; *Polymer Chemistry*; Kapitel 16.6: *Phenology of entanglement*; **2007**; 2. Aufl. Taylor & Francis Group; New York.
- 134 P. Clasen, F. Krause; **2011**; Poster zum Makromolekularem Kolloquium, Universität Freiburg.
- 135 S.-H. Lee, T. Ohkita, Mechanical and thermal flow properties of wood flour-biodegradable polymer composites; *J. Appl. Polym. Sci.*; **2003**; Vol. 90; S. 1900-1905.
- 136 S. Pilla, S. Gong, E. O'Neill, R. M. Rowell, A. M. Krzysik; *Poly lactide-pine wood fluor composites*; **2008**; *Polym. Engin. & Sci.*; S. 578-587.
- 137 H. R. Kricheldorf; Simultaneous chain-growth and step-growth polymerization-a route to cyclic polymers; **2009**; *Macrom. Rapid Comm.*; Vol. 30(16); S. 1371-1381
- 138 D. J. Brunelle; US Patent: 5661214; *Titanate Esters useful as polymerization initiators for macrocyclic polyester oligomers*; **1997**.
- 139 D. J. Brunelle; *Cyclic oligomer chemistry*; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*; **2007**; Vol. 46(4); S. 1151-1164.
- 140 D. Braun, H. Cherdon, H. Ritter; *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*; **1999**; 1. Auflage; Wiley-VCH Verlag GmbH; Weinheim; Kapitel 4.
- 141 Homepage: umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de; Umweltbundesamt, Presseinformation Nr. 16/2009 „Klimaschutz: Treibhausgasemissionen 2008 auf tiefstem Stand seit 1990. Deutschland erreicht sein Kyoto-Ziel“, 29.03.2009.
- 142 C. Eckert, C. Liotta, A. Ragauskas, J. Hallett, C. Kitchens, E. Hill, L. Draucker; *Tunable solvents for fine chemicals from the biorefinery*; **2007**; *Green Chemistry*; Vol. 9; S. 545-548.
- 143 Y. Pu, N. Jang, A. J. Ragauskas; *Ionic liquid as a green solvent for lignin*; *J. Wood Chem. & Tech.*; **2007**; Vol. 27; S. 23-33.
- 144 I. Kilpeläinen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen, D. S. Argyropoulos; *Dissolution of wood in Ionic Liquids*; *J. Agri. Food Chem.*; **2007**; Vol. 55; S. 9142-9148.

Tag der mündlichen Prüfung:	17. Januar 2012
Vorsitz der Prüfung und erster Prüfer:	Prof. Dr. G. A. Luinstra
Zweiter Prüfer:	Prof. Dr. E. Stahl-Biskup
Dritte Prüferin:	Dr. B. Werner

Franziska Krause
Hammer Baum 24
20537 Hamburg

Eidesstattliche Versicherung zu meiner Dissertation mit dem Titel:

*„Entwicklung von Monomeren aus Vanillin für Polyester sowie
biologisch abbaubarer Polyesterwerkstoffe“*

Sehr geehrte Damen und Herren,

hiermit erkläre ich, dass ich die beigelegte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigelegte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Ort, Datum

Unterschrift