

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Poly(3-hydroxybutyrat) (PHB) Homopolymer, sowie verschiedene Copolymere und Blends mit anderen biologisch abbaubaren Kunststoffen mittels chemisch-physikalischer Methoden in Kombination mit der FT-IR Spektroskopie untersucht. Aus TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen und der 2D Korrelationsanalyse konnte ein leicht abweichender thermischer Zersetzungsprozess für PHB und dessen Copolymere Poly(3-hydroxybutyrat-*co*-3-hydroxyhexanoat) P(HB-*co*-HHx) bzw. Poly(3-hydroxybutyrat-*co*-3-hydroxyvalerat) P(HB-*co*-HV) unter Stickstoff- und Sauerstoff- Atmosphäre gefunden werden. So wurde festgestellt, dass sich das aus dem Abbauprodukt Crotonsäure in Stickstoff-Atmosphäre bei höherer Temperatur entstehende Propen in Sauerstoff-Atmosphäre in einem weiteren Schritt zu CO₂, CO und Wasserstoff zersetzt.

Bei Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) und Poly(milchsäure)(Poly(lactic acid), PLA) wurden vollkommen unterschiedliche Zersetzungsmechanismen in Stickstoff- und Sauerstoff-Atmosphäre detektiert. Unter Stickstoff-Atmosphäre bilden sich beim PCL hauptsächlich 5-Hexensäure sowie CO₂ und CO und bei höherer Temperatur entsteht ϵ -Caprolacton. PLA zersetzt sich dagegen hauptsächlich zu Acetaldehyd, CO₂, CO und Lactid. Zusätzlich wurden geringe Mengen Wasser und Methan detektiert. In Sauerstoff-Atmosphäre „verbrennen“ beide Polymere zu CO₂, CO, Wasser, kurzkettigen Säuren und Aldehyden. Bei höherer Temperatur bildet sich beim PLA wie unter Stickstoff-Atmosphäre ebenfalls Lactid. Polymermischungen von PHB mit PCL, PLA und Polyethylenoxid (PEO) zersetzen sich wie die Homopolymere, wobei zuerst das PHB und anschließend das jeweilige andere Polymer abgebaut wird.

Durch temperaturabhängige FT-IR Messungen konnten eine Reihe von Absorptionsbanden, die charakteristisch für die amorphen und kristallinen Bereiche der verschiedenen Polymere sind, zugeordnet werden. Außerdem wurde mittels Aufheiz- und Abkühlzyklen der Schmelz- bzw. Kristallisationsprozess analysiert. Dieser wich beim Copolymer P(HB-*co*-HHx) (HHx = 12 mol%) erheblich vom PHB Homopolymer ab. Das Homopolymer rekristallisiert beim Aufheizen und hat nach dem Abkühlen eine höhere Kristallinität als zuvor. Die Kristallinität des Copolymers nimmt dagegen beim Aufheizen kontinuierlich bis zum Schmelzen ab. Nach dem Abkühlen hat P(HB-*co*-HHx) eine geringere Kristallinität als vor dem Aufheizen. Das kann damit erklärt werden, dass durch die längeren Seitenketten des Copolymers eine

Ordnung der Polymerketten beim langsamen Abkühlen verhindert wird, was in einer geringeren Kristallinität resultiert.

Kombinierte mechanische und FT-IR spektroskopische, so genannte rheo-optische Untersuchungen, konnten für die stark kristallinen Polymere wie PHB nicht durchgeführt werden. Jedoch ließen sich diese Polymere in Eiswasser, nach Abschrecken aus der Schmelze, mechanisch verstrecken und konnten anschließend mit der FT-IR Polarisationspektroskopie charakterisiert werden. Verschiedene Homopolymere und Copolymere wurden sowohl im mittleren als auch im nahen Infrarotbereich untersucht. Mit einer Ausnahme wurde immer eine positive Orientierung der Polymerketten infolge der Dehnung parallel zur Streckrichtung beobachtet. Die Polymermischung PHB/PLA (für $PLA > PHB$) hingegen, zeigte eine gegenläufige Orientierung der beiden Polymere. Dies kann damit begründet werden, dass sich lamellare, kristalline Strukturen von PHB in einer Matrix aus amorphem PLA befinden. Bei der Verstreckung orientieren sich die PLA-Ketten parallel zur Streckrichtung. Die kristallinen PHB-„Blöcke“ orientieren sich mit der Längsachse der lamellaren Domänen ebenfalls parallel zur Streckrichtung, wobei die Polymerketten dann jedoch senkrecht zur Dehnungsrichtung zu liegen kommen.

Mittels der FT-IR spektroskopischen Bildgebung (Imaging Technik) konnte die Mischbarkeit verschiedener PHB-Blends durch Detektion der unterschiedlichen Phasen bestimmt werden. Dabei wurden Mischungslücken von PHB und PLA bzw. PCL im Bereich von 50 wt.% PHB gefunden. Durch zusätzliche DSC Messungen konnten die Imaging Ergebnisse der Phasenseparation anhand der Bestimmung des Glasübergangspunktes der Polymere abgesichert werden. Streckversuche PHB-reicher Mischungen zeigten schlechte mechanische Eigenschaften, weil sie bereits nach wenigen % Dehnung zum Bruch führten. Die Blends mit PCL- bzw. PLA-Überschuß sind deutlich flexibler und versagen erst nach mehreren 100 % Dehnung. Des Weiteren konnte mittels vorheriger DSC Vergleichsmessungen die räumliche Verteilung der Kristallinität anhand kristallisationsempfindlicher Absorptionsbanden mit der FT-IR Imaging Technik von Filmen an PHB und dem Copolymer P(HB-co-HHx) (HHx = 12 mol%) bestimmt werden.

Erstmalig konnte mit Hilfe der FT-IR Imaging Technik mit polarisierter Strahlung in verstreckten Folien von PHB/PLA (50:50 wt.%) Blends sowohl die Phasenseparation als auch die Anisotropie in den unterschiedlichen Bereichen visualisiert werden.