

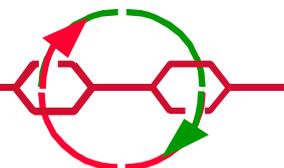


**Technische
Universität
Darmstadt**



**Deutsches
Kunststoff
Institut**

Makromolekulare Chemie Nachwachsender Rohstoffe



Abschlußbericht

Zusammenfassung der Ergebnisse des Unterprojektes zum
Projekt des Bundesministerium für Landwirtschaft und Forsten

Aktenzeichen: 95 NR 159-F

„Saccharosefolgechemie: Teilvorhaben 3: Hydrophobierte Fructooligosaccharide als
Hilfsstoffe für die Kunststoffindustrie“

Bearbeitungszeitraum: 01.07.96 – 30.06.99

Projektleiter:

Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun

Prof. Dr. E. Gruber

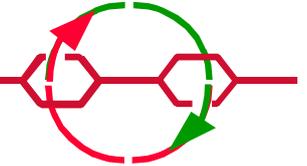


**Technische
Universität
Darmstadt**



**Deutsches
Kunststoff
Institut**

Makromolekulare Chemie Nachwachsender Rohstoffe



**Teil 1: Bericht über die Arbeiten am
Deutschen Kunststoff Institut
(DKI)**

**Teil 2: Bericht über die Arbeiten am
Institut für Makromolekulare
Chemie, Fachgebiet
Nachwachsende Rohstoffe**



**Technische
Universität
Darmstadt**



**Deutsches
Kunststoff
Institut**

**Teil 1: Bericht über die Arbeiten am
Deutschen Kunststoff Institut
(DKI)**

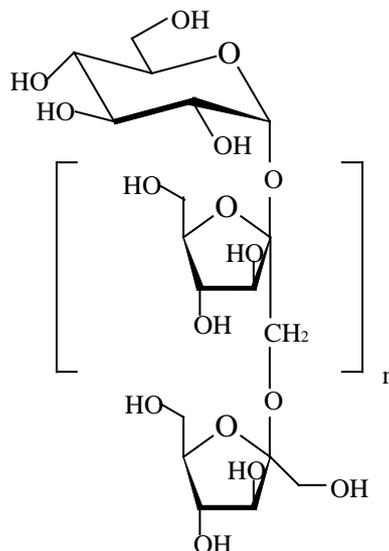
1	EINLEITUNG.....	1
2	INULINDERIVATE ALS TENSIDE.....	2
2.1	TENSIDE	3
2.2	EMULSIONSPOLYMERISATION.....	4
2.3	SYNTHESEN UND MESSMETHODEN.....	6
2.3.1	<i>Synthese der Inulinester</i>	6
2.3.1.1	Synthese der Inulinester mit Carbonsäureanhydriden in Pyridin.....	7
2.3.1.2	Lösungsmittelfreie Synthese der Inulinester im Mikroextruder	8
2.3.2	<i>Bestimmung des Substitutionsgrades</i>	9
2.3.3	<i>Messung der Tensideigenschaften.....</i>	10
2.4	DURCHFÜHRUNG DER EMULSIONSPOLYMERISATION.....	11
2.4.1	<i>Charakterisierung der Latices.....</i>	12
2.5	ERGEBNISSE	13
2.5.1	<i>Synthese und Tensideigenschaften der Inulinester</i>	13
2.5.1.1	Synthese der Inulinester in Pyridin.....	13
2.5.1.2	Synthese der Inulinester im Mikroextruder	16
2.5.2	<i>Emulsionspolymerisationen.....</i>	19
2.5.2.1	Homopolymerisation von Styrol	19
2.5.2.2	Copolymerisation von Styrol und Butadien	21
2.6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	25
2.6.1	<i>Synthese der Inulinester in Pyridin</i>	25
2.6.2	<i>Synthese der Inulinester im Mikroextruder</i>	26
2.6.3	<i>Emulsionspolymerisation von Styrol.....</i>	27
2.6.4	<i>Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butadien mit Redoxsystem als Initiator.....</i>	27
2.6.5	<i>Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butadien mit Kaliumperoxodisulfat als Initiator.....</i>	28
2.7	ZUSAMMENFASSUNG	28
3	INULINESTER ALS WEICHMACHER.....	30
3.1	HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER INULINDERIVATE.....	30
3.1.1	<i>Synthese.....</i>	31
3.1.1.1	Einheitlich substituierte Inulinester	31
3.1.1.2	Aliphatische Mischester	34
3.1.1.3	Inulinether	35
3.1.2	<i>Charakterisierung</i>	37
3.1.2.1	Kernresonanzspektroskopie.....	37
3.1.2.2	Infrarotspektroskopie.....	39
3.1.2.3	MALDI-Massenspektrometrie.....	41
3.1.2.4	Mikroanalyse.....	42
3.1.2.5	Thermogravimetrie.....	43

3.1.2.6	Differentialkalorimetrie.....	45
3.2	MISCHUNGEN DER INULINDERIVATE MIT POLYVINYLCHLORID	49
3.2.1	<i>Herstellung der Mischungen durch Filmgießen.....</i>	49
3.2.2	<i>Charakterisierung der Filme.....</i>	50
3.2.2.1	Polarisationsmikroskopie	50
3.2.2.2	Differentialkalorimetrie.....	52
3.2.3	<i>Mechanische Untersuchungen</i>	56
3.2.4	<i>Ternäre Mischungen mit herkömmlichen Weichmachern und Polyvinylchlorid.....</i>	59
3.3	EXPERIMENTELLER TEIL.....	64
3.4	ZUSAMMENFASSUNG	66
4	LITERATURVERZEICHNIS.....	70

1 Einleitung

Der Forschungsverbund „Saccharosefolgechemie“ beschäftigt sich mit der Frage, wieweit sich auf petrochemischer Basis hergestellte Stoffe durch aus nachwachsenden Rohstoffen erhaltene Produkte auf Saccharosebasis ersetzen lassen. Im vorliegenden Teilprojekt wurde am Beispiel von hydrophobierten Inulinen die Anwendung solcher Produkte als Hilfsstoffe für die Kunststoffindustrie untersucht. Dazu wurde die Eignung hochsubstituierter Inuline als Weichmacher und teilweise hydrophobierter Inuline als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation geprüft. Desweiteren wurden sowohl native als auch modifizierte Inuline hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in der Papierindustrie untersucht.

Inulin ist ein polydisperses β -D-(2,1)-Oligofruktofuranosid, welches am reduzierenden Ende der Hauptkette eine terminale Glucoseeinheit trägt^{1,2)} (Schema 1.1). Untersuchungen haben ergeben, daß in manchen Inulinfractionen auch β -(2,6)-verzweigte Fructoseketten enthalten sind³⁾. Die Sekundärstruktur des Inulins stellt eine Helix dar⁴⁾.



Schema 1.1. Primärstruktur von Inulin

Das in verschiedenen Pflanzen vorkommende Reservekohlenhydrat Inulin wird technisch aus Zichorien (Chikoreewurzeln) gewonnen. Die Jahresproduktion liegt in der Größenordnung von über 100.000 t⁵⁾.

Inulin findet hauptsächlich im Bereich der Lebensmittelindustrie Anwendung. Aufgrund seines geringen Nährwertes wird es bevorzugt als Fett- und Zuckeraustauschstoff in kalorienreduzierten Produkten eingesetzt⁶⁾. Eine weitere Anwendung ergibt sich aus der sauren oder enzymatischen Hydrolyse zu Fruktosesirup⁵⁾.

In der Medizin wird Inulin z.B. zur Püfung der Nierenfunktion (Inulin-Clearance) verwendet oder dient als Trägersubstanz für urogenitale Medikamente^{7,8)}.

Für Inulinderivate sind bislang nur wenige Anwendungen bekannt, die industriell zum Einsatz kommen. So kann Carboxymethylinulin das Kristallwachstum von Calciumcarbonat inhibieren⁹⁾.

2 Inulinderivate als Tenside

Das Oligofructofuranosid Inulin ist als Ausgangsprodukt für die Synthese grenzflächenaktiver Substanzen von Interesse, da es aufgrund seiner Struktur und den daraus resultierenden Eigenschaften Vorteile gegenüber anderen Kohlenhydraten hat. Im Vergleich zur höhermolekularen Stärke weist es eine größere strukturelle Einheitlichkeit auf und im Vergleich zur ebenfalls höhermolekularen Cellulose eine bessere Wasserlöslichkeit, was für den Einsatz als Tensid von großer Bedeutung ist. Gegenüber niedermolekularen Sacchariden, wie z.B. der Saccharose, liegt der Vorteil vor allem in der größeren Variationsmöglichkeit des Substitutionsgrades, da das Inulin mehr Hydroxygruppen pro Molekül aufweist und somit ein niedriger Substitutionsgrad zu erreichen ist.

Als Substitutionsreaktion wurde die Veresterung mit Alkansäureanhydriden gewählt, da hier durch einfache Umsetzung hydrophobe Gruppen in das hydrophile Kohlenhydratgerüst eingeführt werden können. Aus früheren Arbeiten ist bereits bekannt, daß Inulinester mit niedrigem Substitutionsgrad grenzflächenaktive Eigenschaften besitzen¹⁰⁾.