

**Enzymatische Epoxidierung und Untersuchung
von Epoxid-Amin-Reaktionen in wässrigen
Miniemulsionssystemen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

von

Diplom-Chemikerin Melanie Hagenbucher
geboren am 04. Oktober 1983 in Göppingen

Mainz, August 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2009 bis Mai 2012 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz im Arbeitskreis von Prof. Dr. Katharina Landfester angefertigt.

Die Arbeit wurde in Kooperation mit der Henkel AG & Co. KGaA in Düsseldorf durchgeführt.

Dekan: Prof. Dr. Till Opatz
1. Gutachter: Prof. Dr. Katharina Landfester
2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Frey

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Oktober 2012

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation und Überblick.....	1
2 Theorie und Grundlagen	5
2.1 Emulsionen	5
2.1.1 Grenzflächen und Grenzflächenspannung.....	5
2.1.2 Eigenschaften und Klassifizierung von Tensiden	7
2.1.3 Stabilisierung durch Tenside	10
2.1.4 Klassifizierung von Emulsionen.....	13
2.1.5 Herstellung von Miniemulsionen.....	14
2.1.6 Stabilität von Miniemulsionen.....	16
2.1.7 Polymerisation in Emulsion und Miniemulsion	17
2.2 Epoxide	19
2.2.1 Epoxide und deren Reaktionen	19
2.2.2 Darstellung von Epoxiden	20
2.2.3 Epoxidharze.....	23
2.2.3.1 Härtung von Epoxidharzen.....	26
2.2.3.2 Epoxidharzklebstoffe.....	29
2.2.3.3 Wässrige Epoxidharzsysteme	30
2.3 Enzymatische Katalyse	32
2.3.1 Eigenschaften von Enzymen	32
2.3.2 Mechanistische Aspekte der Enzymkatalyse	35
2.3.3 Kinetik einfacher Enzymreaktionen	36
2.3.4 Lipasen.....	38
2.3.5 Lipase-vermittelte Reaktionen.....	40
3 Messmethoden	43
3.1 Gaschromatographie (GC).....	43
3.2 Messung der Oberflächenspannung.....	46
3.2.1 Messung der Oberflächenspannung mittels Blasendrucktensiometer.....	46
3.2.2 Messung der Oberflächenspannung mittels Ringtensiometer nach Du Noüy.....	49
3.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)	50
3.4 Titrimetrische Bestimmung des EEWs in Epoxidverbindungen	50
3.5 Titrimetrische Bestimmung von Aminstickstoffen.....	52
4 Ergebnisse und Diskussion.....	54

4.1 Enzymvermittelte Epoxidierung von Olefinen in wässriger Miniemulsion	54
4.1.1 Prinzip und Mechanismus	54
4.1.2 Variation des Olefins	57
4.1.3 Enzymatische Epoxidierung von Styrol als Modellsubstrat	60
4.1.4 Einfluss der Carbonsäure	63
4.1.4.1 Variation der Kettenlänge der Carbonsäure	63
4.1.4.2 Variation der Säurekonzentration	65
4.1.5 Einfluss des Oxidationsmittels	67
4.1.5.1 Variation der Konzentration des Oxidationsmittels	67
4.1.5.2 Untersuchung der Lipase-Deaktivierung durch das Oxidationsmittel	69
4.1.6 Einfluss der Lipase	70
4.1.6.1 Variation der Lipasekonzentration	70
4.1.6.2 Variation der Lipase	74
4.1.6.3 Einsatz einer immobilisierten Lipase und deren Recycling	75
4.1.7 Einfluss des Tensids	78
4.1.7.1 Variation der Tensidkonzentration	78
4.1.7.2 Variation des Tensids	80
4.1.8 Einfluss des pH-Wertes	83
4.1.9 Optimiertes System	86
4.1.10 Polymerisation von nicht-umgesetzten Styrol	87
4.1.11 Enzymvermittelte Baeyer-Villiger-Oxidation von cyclischen Ketonen	91
4.2 Pseudo-1K-System	94
4.2.1 Prinzip	94
4.2.2 Identifizierung eines geeigneten Aminhärters für das Pseudo-1K-System	96
4.2.2.1 Aufreinigung von Cardolite NX-5454 und Reaktion mit BADGE	98
4.2.2.2 Herstellung von Amin-Miniemulsionen unter Verwendung von Lutensol AT50	104
4.2.2.3 Synthese von Phenalkaminen	107
4.2.3 Epoxy-Tenside	113
4.2.3.1 Epoxy-Tenside basierend auf BADGE und Polyetheramin	113
4.2.3.2 Epoxy-Tenside basierend auf ED-505 und Polyetheramin	120
4.2.4 Epoxid-Miniemulsionen	124
4.2.5 Amin-Miniemulsionen	126
4.2.5.1 Herstellung von Amin-Miniemulsionen basierend auf Epoxy-Tensiden	126
4.2.5.2 Untersuchung der Grenzflächendeaktivierung	129
4.2.5.3 Untersuchung zur Mizellbildung	132
4.2.6 Mischung von Epoxid- und Amin-Miniemulsion	134
5 Experimenteller Teil	140
5.1 Methoden	140
5.1.1 Gaschromatographie (GC)	140
5.1.2 Messung der Oberflächenspannung	140

5.1.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)	141
5.1.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	141
5.1.5 Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)	141
5.1.6 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	141
5.1.7 Viskositätsmessung	142
5.1.8 Reaktionskalorimeter	142
5.1.9 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	142
5.1.10 Dynamisch-mechanische thermische Analyse (DMTA)	142
5.1.11 Hochdruckhomogenisator	142
5.2 Enzymvermittelte Reaktionen	143
5.2.1 Enzymvermittelte Epoxidierung von Olefinen.....	143
5.2.2 Enzymvermittelte Epoxidierung von Olefinen mittels immobilisierter Lipase	144
5.2.3 Polymerisation von Styrol.....	145
5.2.4 Enzymvermittelte Baeyer-Villiger-Oxidation von cyclischen Ketonen.....	146
5.3 Pseudo-1K-System	147
5.3.1 Herstellung von Amin-Miniemulsionen.....	147
5.3.2 Herstellung von Epoxid-Miniemulsionen	147
5.3.3 Synthese von Phenalkaminen	149
5.3.4 Synthese von Epoxy-Tensiden	149
5.3.5 Untersuchung der Filmbildung ausgehend von Epoxid- und Amin-Miniemulsionen	153
5.3.6 Titrimetrische Bestimmung des Epoxidgehalts.....	153
5.3.7 Titrimetrische Bestimmung von Aminstickstoffen	153
5.4 Verwendete Chemikalien.....	154
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	157
7 Abkürzungen und Symbole	162
7.1 Abkürzungen.....	162
7.2 Symbole	164
8 Literatur	166

1 Motivation und Überblick

„Unsere größte Herausforderung im 21. Jahrhundert ist es, die einstweilen noch abstrakt erscheinende Idee einer nachhaltigen Entwicklung zur Realität für alle Menschen dieser Erde zu machen.“ Kofi Annan, ehemaliger Generalsekretär der Vereinten Nationen, auf der Konferenz der Vereinten Nationen über Umwelt und Entwicklung in Rio de Janeiro, 1992.

Vor 20 Jahren verankerten die Vereinten Nationen das Konzept der Nachhaltigkeit als internationales Leitbild. Die Konferenz verdeutlichte, dass Umwelt, wirtschaftliche Entwicklung und soziale Entwicklung nicht mehr vollkommen unabhängig voneinander betrachtet werden können und eine nachhaltige Entwicklung nur durch ein gleichzeitiges und gleichberechtigtes Umsetzen der drei Aspekte erreicht werden kann.

Unser Zeitalter ist geprägt durch stetig neue Technologien und Trends, wobei die Anforderungen an die neu entwickelten Produkte ständig steigen. Diese sollen nicht nur preiswerter und leistungsstärker sein als das Vorgängerprodukt, sondern auch dem Nachhaltigkeitsanspruch gerecht werden. Um die immer höheren Anforderungen unter Berücksichtigung der ökologischen Aspekte zu erfüllen, bedarf es neuer beziehungsweise weiterentwickelter Technologien und Materialien. Zum Beispiel sorgen im Fahrzeugbau technische Innovationen dafür, dass schwere Bauteile durch immer leichtere Materialien ersetzt werden und so Energie in Form von Treibstoff eingespart sowie Emissionen reduziert werden können.^[1] Eine entscheidende Rolle spielen dabei Klebstoffe. Bereits seit 20 Jahren werden im Karosseriebau Schweißnähte mit sogenannten Strukturklebstoffen verstärkt. Diese versteifen die Karosserie erheblich und ermöglichen den Einsatz von dünneren Blechen. Jedoch schützen sie nur bedingt bei Unfällen.^[2] Ein Trend ist hier die Entwicklung von neuen Werkstoffen wie zum Beispiel Polymerschäumen. Diese können als Füllstoffe von dünnwandigen, hohlen Bauteilen dicke Bleche ersetzen und zeigen darüber hinaus eine deutlich verbesserte Crashfestigkeit.

Für die Entwicklung von umweltschonenden und effizienteren Produkten und Prozessen ist es meist von großem Nutzen, sich von der Natur inspirieren zu lassen und beispielsweise Enzyme als Biokatalysatoren einzusetzen. Enzyme sind Proteine mit einer hochkomplexen, dreidimensionalen Struktur, die im lebenden Organismus nahezu alle biochemischen Umsetzungen steuern.^[3] Da sie an das Umfeld lebender

Zellen angepasst sind, zeigen sie ihre höchste Aktivität unter milden Reaktionsbedingungen in einem Temperaturbereich von 20 bis 40 °C und bei Normaldruck.^[4] Dies macht sie gegenüber konventionellen chemischen Katalysatoren weit überlegen, welche oft hohe Temperaturen und Drücke erfordern und zudem teilweise auf umweltbelastenden, giftigen Übergangsmetallkatalysatoren basieren. Darüber hinaus führen Enzyme zu einer vergleichsweise höheren Reaktionsgeschwindigkeit und ermöglichen aufgrund ihrer hohen Aktivität in wässrigem Medium die Umsetzung in einem umweltfreundlichen Medium. Mit Hilfe der Biokatalyse können damit bestehende Herstellungsprozesse umweltschonender sowie mit geringerem Energieaufwand durchgeführt werden und es eröffnen sich außerdem Möglichkeiten für neue Synthesewege und Produkte.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil nachhaltiger Entwicklungen ist die Suche nach neuen Produkten und Prozessen unter Verbesserung der Rohstoffeffizienz. Die Industrie steht der Herausforderung gegenüber, dass fossile Ressourcen, welche die stetig wachsende Nachfrage nach Energie und Grundstoffen bisher noch decken, begrenzt sind. Diese Gegebenheit lässt das Interesse an nachwachsenden Rohstoffen steigen. Von den in Deutschland produzierten Chemikalien basieren derzeit etwa 2.7 Mio. Tonnen (~ 12%) auf nachwachsenden Rohstoffen.^[5] Davon entfallen ungefähr die Hälfte auf Öle und Fette.^[6] Nachwachsende Rohstoffe wurden in den vergangenen Jahren zunehmend für die Synthese von Polymeren eingesetzt und können eine attraktive Alternative zu herkömmlichen Kunststoffen darstellen.^[7] Ein Beispiel ist die Synthese von Polyolen basierend auf Pflanzenölen als Baustein für Polyurethane.^[8] Besonders Rizinusöl ist hierfür geeignet, da in seiner Struktur Hydroxygruppen enthalten sind. Dadurch kann es direkt mit Isocyanaten umgesetzt werden. Polyole können aber auch durch die Epoxidierung von ungesättigten Fettsäuren und Triglyceriden mit anschließender Ringöffnung erhalten werden.^[9] Bereits die epoxidierten Fettderivate an sich sind für eine industrielle Anwendung von großem Interesse, da diese aufgrund der Epoxidfunktion über eine hohe Reaktivität und Polarität verfügen. So können sie beispielsweise mittels Photoinitiation kationisch polymerisiert oder mit polyfunktionalen Verbindungen wie Polyaminen oder Polyolen vernetzt werden.^[10-12]

Seit der Konferenz in Rio de Janeiro vor 20 Jahren hat sich in der chemischen Industrie ein sichtbarer Wertewandel vollzogen und es ist ein deutlich wachsendes Bewusstsein für gesellschaftliches Handeln und Nachhaltigkeit wahrnehmbar. War

dies zunächst durch gesetzliche Vorlagen bedingt, so zeigte sich, dass durch die Erfüllung ökologischer Nachhaltigkeitskriterien zugleich wirtschaftliche Einsparungen erreicht werden können. So sind das verantwortliche Handeln und der gewissenhafte Umgang mit Rohstoffen und Produkten zu einem wesentlichen Leitsatz der chemischen Industrie geworden. Basierend darauf wurde in einer weltweiten Initiative der chemischen Industrie das Programm „Responsible Care“ ins Leben gerufen. „Responsible Care“ strebt an, über die gesetzlichen Anforderungen hinaus eine ständige Verbesserung in den Bereichen Umwelt, Sicherheit und Gesundheit („SHE“, *safety, health and environment*) zu erzielen.^[13] Dies beinhaltet beispielsweise das Ersetzen von VOC-haltigen Lösungsmitteln (*volatile organic compound*) durch alternative, „grüne“ Lösungsmittel wie zum Beispiel Wasser und die damit verbundene Verringerung von Gesundheitsrisiken sowie reduzierte Brand- und Explosionsgefahr. Auch in der Klebstoff- und Lackindustrie zeigt sich ein deutlicher Trend weg von lösemittelhaltigen Systemen hin zu wasserbasierten Systemen. So nimmt der Marktanteil wässriger Produkte seit Jahren kontinuierlich zu.^[14] Da viele der bisher eingesetzten Komponenten wie beispielsweise das von der Industrie häufig verwendete Epoxidharz Bisphenol-A-Diglycidylether nicht wasserlöslich sind und zunächst in Dispersionen überführt werden müssen, ist der Übergang zu wasserbasierten Systemen mit der Entwicklung neuer Formulierungen verbunden. Nahezu alle gängigen Lack- und Klebstoffpolymere sind heute als wässrige Zubereitung erhältlich. Die Wassersysteme reagieren jedoch extrem sensibel auf Änderungen bei Rohstoffen und Additiven, so dass sich stetig neue technologische Herausforderungen ergeben, um die speziellen Anforderungen zu erfüllen.

Ausgehend von den Bemühungen, nachhaltige Aspekte in Forschung und Entwicklung zu integrieren, wird in dieser Arbeit am Beispiel der Epoxid-Chemie gezeigt, dass Reaktionen, welche bisher auf Lösungsmitteln basieren, erfolgreich auf ein wässriges System übertragen werden können. Dies erfolgt unter Verwendung des Miniemulsionsprozesses und wird im ersten Teil der Arbeit anhand der enzymatischen Synthese von Epoxiden gezeigt. Dabei kommen Lipasen als umweltfreundliche Katalysatoren zum Einsatz, die durch ihre hohe Aktivität in wässrigem Milieu für diesen Reaktionstyp besonders geeignet sind. Es wird der Einfluss unterschiedlicher Reaktionsparameter untersucht und basierend darauf die optimalen Bedingungen für die Epoxidierungsreaktion ermittelt. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der

Formulierung von Epoxidharzen in wässriger Miniemulsion. Das Ziel ist es hierbei, in Kombination mit Miniemulsionen basierend auf Aminhärttern ein neues Konzept für wasserbasierte Klebstoffsysteme zu realisieren. Dazu sollen Mischungen aus Epoxid- und Amin-Miniemulsionen hergestellt werden, die als solche im Idealfall stabil sein sollten und deren Aushärtungsreaktion erst durch das Entfernen des Wassers initiiert wird.

2 Theorie und Grundlagen

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen der vorliegenden Arbeit beschrieben werden. Zunächst werden Emulsionen sowie deren Stabilisierung und Techniken zur Herstellung erläutert. Anschließend wird die Verbindungsklasse der Epoxide, insbesondere der Epoxidharze, vorgestellt und auf deren Einsatz in Klebstoffsystemen eingegangen. Zudem wird die enzymvermittelte Katalyse beschrieben, wobei das Augenmerk auf Lipase-katalysierte Reaktionen gerichtet ist.

2.1 Emulsionen

Emulsionen sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. So sind viele Lebensmittel wie beispielsweise Milch, Mayonnaise und Butter, aber auch eine Vielzahl von Kosmetikprodukten stabile Emulsionen. Unter einer Emulsion versteht man ein Gemisch von zwei miteinander nicht vollständig mischbaren Flüssigkeiten. Eine der flüssigen Phasen bildet dabei das Dispersionsmittel (kontinuierliche Phase), in dem die andere Phase in Form feiner Tröpfchen verteilt ist (disperse Phase).^[15] Die meisten Emulsionen bestehen aus Wasser und einem hydrophoben Öl. Je nach Zusammensetzung und Verhältnis der Phasen unterscheidet man zwischen Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W- bzw. direkte Emulsionen) und Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O- bzw. indirekte Emulsionen), wobei deren Eigenschaften jeweils stärker vom Dispersionsmittel geprägt sind.^[16] Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf Zwei-Phasensystemen vom Typ einer O/W-Emulsion.

2.1.1 Grenzflächen und Grenzflächenspannung

Unter einer Grenzfläche versteht man die Phasengrenze zwischen zwei nicht mischbaren Phasen.^[16] Die Grenzfläche zwischen Luft und einer flüssigen bzw. festen Phase wird als Oberfläche bezeichnet. Im Inneren einer Flüssigkeit, wie in Abbildung 1 gezeigt, erfährt ein Molekül aufgrund der Wechselwirkung mit seinen Nachbarmolekülen Anziehungskräfte. Diese sind in alle Richtungen gleichmäßig verteilt und heben sich daher auf. An der Oberfläche verbleibt dagegen eine in das Innere der Flüssigkeit gerichtete Kraft. Dadurch besitzen die Moleküle eine höhere potentielle Energie. Diese zusätzliche Energie bezeichnet man als Oberflächenenergie.^[17] Um einen Zustand minimaler Energie zu erreichen, bilden Flüssigkeiten

stets eine möglichst kleine Grenzfläche aus. Sie nehmen daher eine Kugelform an, da dies geometrisch gesehen die Form ist, bei der das minimale Verhältnis von Oberfläche zu Volumen vorliegt.

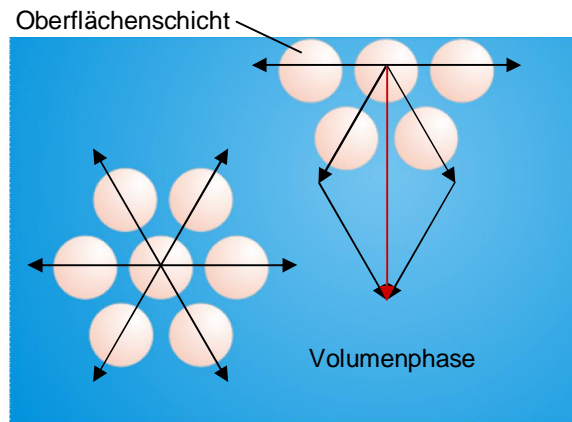


Abbildung 1: Vektorielle Definition der Oberflächenspannung.^[16] Die Oberflächenschicht besitzt im Vergleich zur Volumenphase infolge der angreifenden Wechselwirkungskräfte, symbolisiert durch Vektoren, einen energetisch erhöhten Zustand.

Wird die Oberfläche einer Flüssigkeit vergrößert, müssen Moleküle aus dem Innern in die energiereichere Grenzflächenposition gebracht werden. Die *Gibbs*-Energie des Systems erhöht sich, dementsprechend muss Arbeit verrichtet werden. Die Arbeit dW , die erforderlich ist, um die Grenzfläche A um einen infinitesimalen Betrag dA zu vergrößern, ist proportional zur Grenzflächenspannung γ zwischen den beiden Phasen^[18]:

$$dW = \gamma \cdot dA \quad \text{Gl. 2.1}$$

Ebenso erfordert die Dispergierung zweier flüssiger, nicht mischbarer Phasen Arbeit zur Vergrößerung der Grenzfläche. Je kleiner die Grenzflächenspannung zwischen den zu emulgierenden Phasen ist, desto weniger Arbeit muss aufgebracht werden und desto leichter bildet sich eine Emulsion. Ein Absenken der Grenzflächenspannung und somit eine Erniedrigung der benötigten Energie zur Ausbildung einer Grenzfläche wird durch den Zusatz von grenzflächenaktiven Substanzen, wie z. B. Tenside, welche im folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben werden, ermöglicht.

2.1.2 Eigenschaften und Klassifizierung von Tensiden

Tenside (von lat. „tensio“ = Spannung) sind amphiphile Substanzen, die aus einem hydrophilen Teil (Kopf) und einem hydrophoben bzw. lipophilen Teil (Schwanz) aufgebaut sind (s. Abbildung 2).^[17] Aufgrund ihrer amphiphilen Struktur lagern sie sich an der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Phasen an und bewirken dabei eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung.

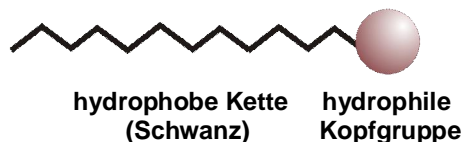


Abbildung 2: Schematische Darstellung der amphiphilen Struktur eines Tensids bestehend aus hydrophiler Kopfgruppe und hydrophobem Schwanz.

Ab einer für jedes Tensid charakteristischen Konzentration in Wasser kommt es zur Bildung von Aggregaten, den sogenannten Mizellen. Hierbei ist die hydrophile Kopfgruppe in Richtung des Wassers orientiert, der hydrophobe Teil sammelt sich im Inneren der Mizelle und ist von der wässrigen Umgebung abgeschirmt.^[19] Die Größe einer solchen Mizelle beträgt typischerweise wenige Nanometer. Die Konzentration, ab der sich Mizellen bilden, wird als kritische Mizellbildungskonzentration (CMC, „critical micelle concentration“) bezeichnet.^[16] Die Bestimmung der CMC kann über die Messung der Oberflächenspannung erfolgen. Abbildung 3 zeigt schematisch die Änderung der Oberflächenspannung einer Tensidlösung in Abhängigkeit der Konzentration. Unterhalb der CMC reichern sich die Tensidmoleküle an der Grenzfläche Luft-Wasser an bzw. sind in der Flüssigkeit molekular gelöst. Durch die Adsorption der Tenside an der Oberfläche sinkt die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration der Tenside. Beim Erreichen der CMC ist die Oberfläche vollständig mit Tensid belegt. Eine Erhöhung der Konzentration hat keinen weiteren Einfluss mehr auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Die Oberflächenspannung nimmt einen annähernd konstanten Wert an. Die CMC lässt sich graphisch aus dem Knick im Kurvenverlauf ermitteln.

In Abhängigkeit der Konzentrationen und ihrer Struktur können Tenside neben der kugelförmigen Mizelle weitere geometrische Aggregatformen annehmen (Stäbchen, Disken etc.).^[16] Die Triebkraft zur Bildung einer Mizelle ist in einer Entropiezunahme des Systems begründet und kann als Prozess der Entsolvatisierung der Tensidmole-

küle angesehen werden. Für eine Mizelle sind weniger Wassermoleküle zur Solvata-tion erforderlich als es für die freien, molekular gelösten Tensidmoleküle der Fall ist. Bei der Mizellbildung entsteht somit „freies“ Wasser und die Entropie des Systems nimmt zu.

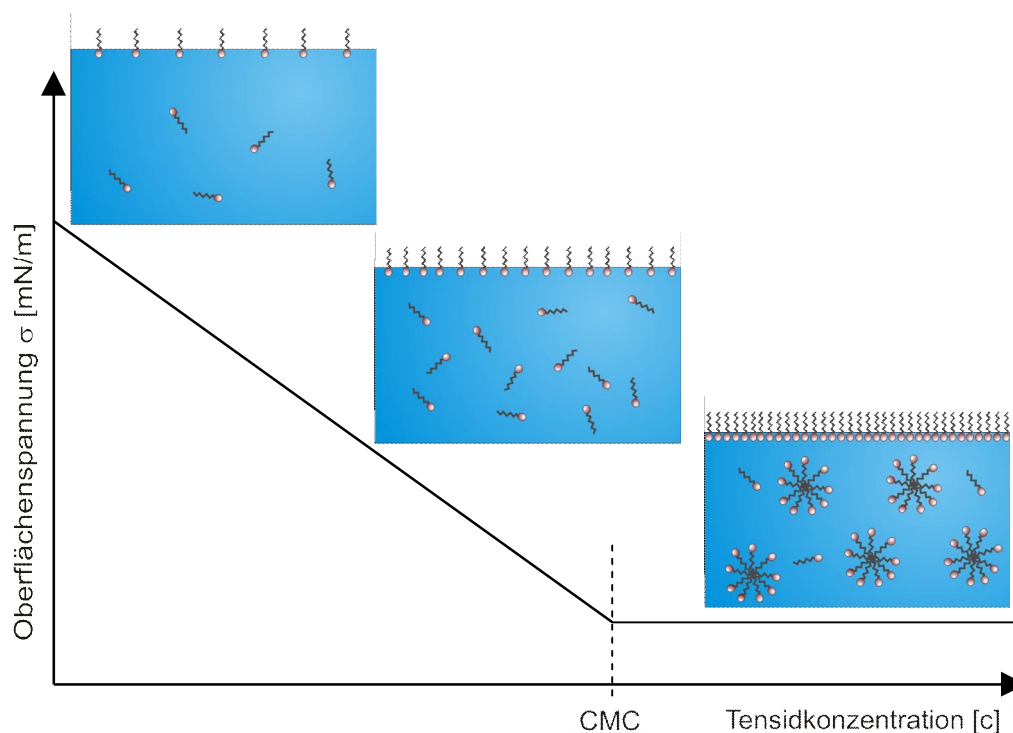


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration. Der Knick im Kurvenverlauf entspricht der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC).^[20]

Tenside lassen sich entsprechend der Kopfgruppe in ionische und nichtionische („Niotenside“) Tenside unterscheiden. Ionische Tenside bestehen aus einer Kohlenstoffkette mit einem geladenen Kopf. Klassische ionische Tenside sind das anionische Natriumdodecylsulfat (SDS) und das kationische Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAB). Einfache nichtionische Tenside basieren meist auf einem aliphatischen Rest als hydrophobem Teil und Polyethylenoxid (PEO) als hydrophilem Teil. Das in dieser Arbeit vorwiegend eingesetzte nichtionische Tensid Lutensol AT50 besteht beispielsweise aus einem mit 50 Ethylenoxideinheiten veretherten C_{16} - und C_{18} -Alkohol. Vergleicht man die CMC-Werte von ionischen und nichtionischen Tensiden bei vergleichbarer hydrophober Gruppe, liegen die Werte der nichtionischen Tenside um etwa ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger als die der ionischen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass ionische Tenside beim Einbau in die Mizelle eine

elektrostatische Abstoßung im Kopfgruppenbereich überwinden müssen. Für eine vertiefende Beschreibung und Diskussion von Tensiden und deren Aggregatbildung sei an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur verwiesen.^[16, 17]

Um das Verhältnis des hydrophoben Anteils im Vergleich zum hydrophilen Anteil in Tensiden zu beschreiben, wurde von *Griffin* 1949 der „Hydrophilic-Lipophilic-Balance“-Wert (HLB-Wert) vorgeschlagen.^[21] Dieser eignet sich besonders für die Charakterisierung von nichtionischen Tensiden. Die aufgestellte Näherung zur Berechnung des HLB-Werts ist durch Gleichung 2.2 wiedergegeben und basiert auf dem Verhältnis der Gesamtmolekülmasse (M_g) zur Molekülmasse des lipophilen Anteils (M_l). Der gewählte Vorfaktor 20 zur Normierung wurde von *Griffin* willkürlich gewählt.

$$HLB = 20 \cdot \left(1 - \frac{M_l}{M_g}\right) \quad \text{Gl. 2.2}$$

Da sich diese Berechnung allerdings als relativ ungenau erwies und nur begrenzt für ionische Tenside angewendet werden kann, modifizierte *Davies* 1957 die Definition des HLB-Wertes.^[22] Nach *Davies* werden die funktionellen Gruppen des Tensids in hydrophile und lipophile Bestandteile kategorisiert. Jeder funktionellen Gruppe ist ein Inkrement zugeordnet und der HLB-Wert ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$HLB = 7 + \text{hydrophile Inkremente} - \text{hydrophobe Inkremente} \quad \text{Gl. 2.3}$$

Die Zahl 7 wurde in die Gleichung aufgenommen, um eine Vergleichbarkeit zu dem von *Griffin* vorgeschlagenen HLB-Wert herzustellen. Tenside mit HLB-Werten zwischen 3 und 8 werden für inverse Emulsionen (W/O-Emulsionen) eingesetzt. Tenside mit HLB-Werten von 8 bis 18 finden Einsatz in direkten Emulsionen (O/W-Emulsionen). Weitere typische Anwendungsbereiche von Tensiden unter Beachtung des HLB-Wertes sind in Tabelle 1 wiedergegeben.^[16]

Tabelle 1: Anwendungsbereiche von Tensiden hinsichtlich des HLB-Wertes.

HLB-Wert	Verwendungszweck
1.5 – 3	Antischaummittel
3 – 8	W/O-Emulgator
7 – 9	Netzmittel
8 – 18	O/W-Emulgator
13 – 15	waschaktive Substanzen
12 – 18	Lösungsvermittler für wässrige Systeme

2.1.3 Stabilisierung durch Tenside

Bei der Herstellung einer Emulsion kommt es infolge der Bildung von feinverteilten Tropfen zu einer Vergrößerung der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. Durch den Einsatz von Tensiden wird die für die Erzeugung der neuen Grenzfläche benötigte Energie drastisch herabgesetzt. Die Tenside diffundieren an die neu geschaffene Grenzfläche und stabilisieren zusätzlich die entstandenen Tröpfchen gegen die sogenannte Koaleszenz. Darunter versteht man ein Zusammenfließen der Tropfen infolge der Kollision der Teilchen.

Die Stabilisierung von Emulsionströpfchen oder Partikeln kann elektrostatisch durch den Einsatz ionischer Tenside erfolgen. Der hydrophobe Schwanz des ionischen Tensids („Ankergruppe“) ragt in die Öltröpfchen hinein. Die hydrophile ionische Kopfgruppe zeigt in die wässrige Phase, wodurch eine geladene Oberfläche erzeugt wird. Diese ist von Gegenionen umhüllt und es resultiert eine neutrale Gesamtladung des Teilchens. Die *Coulomb*-Abstoßung zwischen den diffusen Doppelschichten verhindert eine Annäherung der Tropfen und stabilisiert so die Emulsion (s. Abbildung 4). Die elektrostatische Stabilisierung ist besonders in polaren Medien wie Wasser sehr effektiv. In organischem Lösemittel können die Partikel dagegen nicht ausreichend stabilisiert werden, da ionische Tenside im organischen Medium Kontaktionenpaare bilden und nur geringfügig dissoziiert vorliegen.^[23]

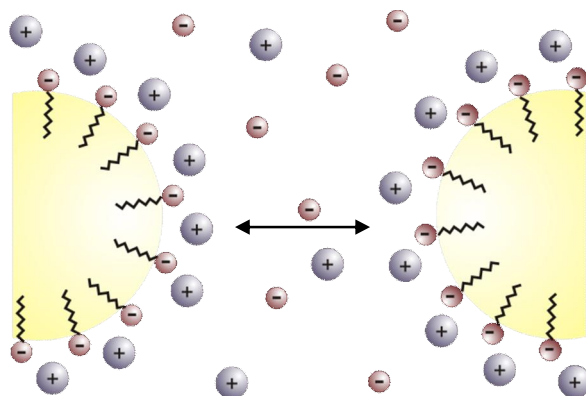


Abbildung 4: Schematische Darstellung der elektrostatischen Stabilisierung von Partikeln durch den Einsatz ionischer Tenside. Es kommt zur Ausbildung einer diffusen Doppelschicht. Die elektrostatische Abstoßung gleichnamiger Ladungen erschwert eine Annäherung der Partikel.

Der Zusammenhang zwischen attraktiven und repulsiven Potentialen von zwei geladenen Teilchen wird durch die DLVO-Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey

und Overbeek beschrieben.^[24, 25] Das Gesamtpotential V setzt sich aus der Summe von drei Einzelpotentialen zusammen: dem elektrostatischen Abstoßungspotential (*Coulomb*-Abstoßung), dem Anziehungspotential (*van der Waals*-Anziehung) und der Kernabstoßung (*Born*-Abstoßung). Daraus resultiert der in Abbildung 5 schematisch dargestellte Potentialverlauf V in Abhängigkeit der Entfernung d der geladenen Teilchen.

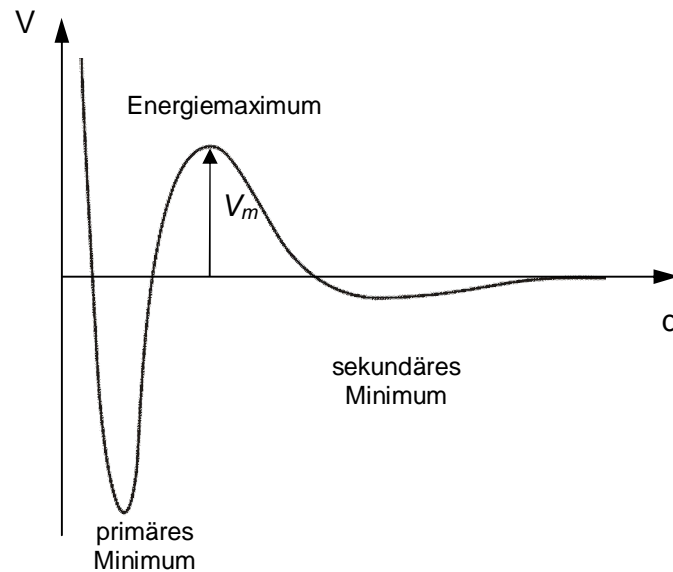


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Verlaufs des Gesamtpotentials V als Funktion des Abstands d für die elektrostatische Stabilisierung geladener Teilchen. Das Energiemaximum führt zu einer Abstoßung der Partikel. Das sekundäre Minimum kann nur in bestimmten Fällen beobachtet werden (weitere Erläuterungen siehe Text).

Zwei geladene Teilchen in unendlichem Abstand d spüren keine Wechselwirkung. Bei Annäherung nehmen die Abstoßungs- und die Anziehungskräfte zu. Ist die elektrostatische Abstoßung größer als die *van der Waals*-Anziehung, resultiert ein positiver Gesamtverlauf und das System ist stabil. Bei Überwindung der Energiebarriere V_m , kommt es zu einer weiteren Annäherung der Partikel und die Teilchen agglomerieren bzw. koagulieren irreversibel. Bei größeren Abständen kann ein sekundäres Minimum auftreten. Dies ist beispielsweise für Niotensid-Systeme häufig der Fall. Bei Teilchen, die sich in diesem Abstand befinden, überwiegt die *van der Waals*-Kraft der abstoßenden Kraft. Die Teilchen agglomerieren reversibel, können aber durch Einwirkung von Scherkräften wie Rühren voneinander getrennt werden. Die Höhe der Energiebarriere V_m ist entscheidend für die Stabilisierung der Teilchen. Ihr Betrag wird durch die Elektrolytkonzentration und die Oberflächenladung

verändert.^[26] Eine niedrige Oberflächenladung bzw. eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt zu einem schnellen Abfall des Potentials in der Doppelschicht. Infolgedessen verringern sich die abstoßenden Wechselwirkungen, was zu einer geringeren bzw. vollständig fehlenden Energiebarriere führt.^[27]

Eine sterische Stabilisierung kann durch die Adsorption von nichtionischen Tensiden, meist Blockcopolymeren, an die Partikeloberfläche erzielt werden. Im Fall einer O/W-Emulsion adsorbiert der hydrophobe Polymerblock an die Partikeloberfläche. Das hydrophile Polymersegment reicht in die wässrige Phase und bildet eine stabilisierende Barriere. Die Abstoßung von sterisch stabilisierten Partikeln ergibt sich aus zwei Arten von Kräften: aus entropischen und osmotischen (s. Abbildung 6). Bei Annäherung der Teilchen wird die Beweglichkeit der Polymersegmente eingeschränkt. Dies führt zu einem Verlust der Bewegungsfreiheitsgrade und dementsprechend zu einer Erniedrigung der Entropie. Die freie *Gibb'sche* Energie erhöht sich und das System reagiert mit einer Abstoßung der Partikel. Gleichzeitig kommt es bei Annäherung im Bereich zwischen den Partikeln zu einer Erhöhung des osmotischen Drucks. Aufgrund der erhöhten Dichte der Polymersegmente werden die Lösemittelmoleküle aus dem Überlappungsbereich in die Lösung gedrängt. Um diesen Druckunterschied auszugleichen, strömt Lösemittel in diesen Bereich nach. Infolgedessen werden die Partikel auseinander getrieben.

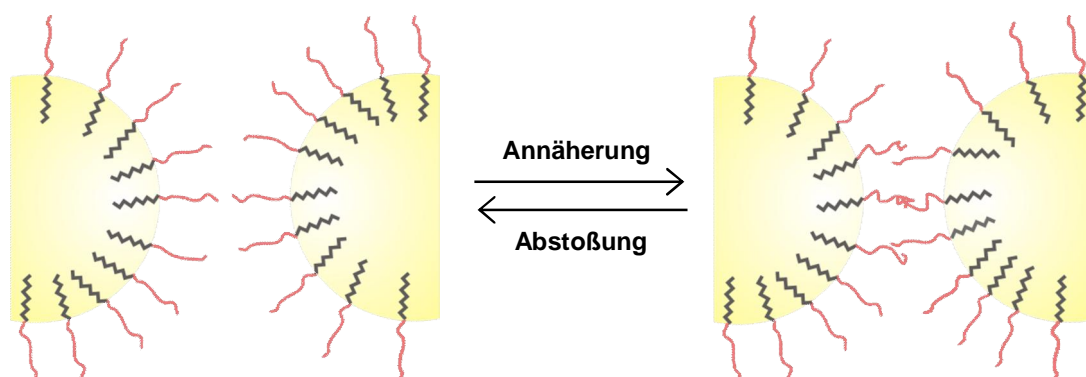


Abbildung 6: Schematische Darstellung der sterischen Stabilisierung von Partikeln durch den Einsatz nichtionischer Tenside. Eine Annäherung der Partikel führt zu einer Senkung der Entropie durch Stauchung der Polymerketten. Zum anderen kommt es zu einer Erhöhung des osmotischen Drucks, welchem durch Einströmen von Lösungsmittel entgegengewirkt wird (nicht in der Abbildung gezeigt). Das System reagiert mit einer Abstoßung der Partikel.

Voraussetzung für eine effektive sterische Stabilisierung ist eine ausreichende

Kettenlänge des hydrophilen Polymerblocks. Zusätzlich muss dieser eine gute Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase aufweisen. Eine schlechte Löslichkeit führt zur Knäuelung der Polymerketten und es kann infolge der *van der Waals*-Anziehung zur Koaleszenz kommen. Einen weiteren wichtigen Parameter stellt die Temperatur dar, da sich diese direkt auf die Güte des Lösemittels auswirkt.^[28]

Im Gegensatz zu einer elektrostatischen Stabilisierung ist die sterische Stabilisierung sehr unempfindlich gegenüber hohen Elektrolytkonzentrationen in der Lösung. Darüber hinaus ist die sterische Stabilisierung auch in organischen Lösemitteln wirksam. Ein weiterer Einsatzbereich, bei dem die Stabilisierung durch nichtionische Tenside von großer Bedeutung ist, sind enzymatische Reaktionen, wie sie in dieser Arbeit beschrieben werden. Werden ionische Tenside wie SDS eingesetzt, wird infolge von Wechselwirkungen zwischen Tensid und Enzym die dreidimensionale Proteinstruktur verändert (Denaturierung). Dadurch geht die Katalyseaktivität des Enzyms verloren.^[29, 30] In Kapitel 2.3 werden Enzyme und deren Einsatz und Wirkweise eingehender beschrieben.

2.1.4 Klassifizierung von Emulsionen

Emulsionen können je nach Teilchengröße, Zusammensetzung und Herstellungsverfahren in drei Klassen unterteilt werden: Makro-, Mikro- und Miniemulsionen.^[16, 31]

Makroemulsionen entstehen durch Einwirkung schwacher Scherkräfte wie Rühren oder Schütteln. Diese Emulsionen werden durch hohe Tensidkonzentrationen häufig weit oberhalb der CMC stabilisiert. Neben den tensidstabilisierten Tropfen befinden sich damit Mizellen in der Emulsion. Die gebildeten Tröpfchen liegen in einem weiten Größenbereich von etwa 1 bis 90 μm vor. Makroemulsionen sind thermodynamisch instabil und führen innerhalb kurzer Zeit zu einer Phasentrennung.

Mikroemulsionen sind dagegen thermodynamisch stabile Systeme, die sich spontan und ohne Zufuhr von Energie bilden. Dies wird durch eine extrem niedrige Grenzflächenspannung im System erreicht. Neben dem Tensid, welches in Konzentrationen weit oberhalb der CMC eingesetzt wird, ist dem Gemisch ein sogenanntes Cotensid zugesetzt. Cotenside sind meist Alkohole mittlerer Kettenlänge wie *n*-Pentanol, die gemeinsam mit dem Tensid die Grenzflächenspannung erniedrigen, selbst aber keine Mizellen ausbilden.^[32, 33] Nach *Kahlweit* wirken Cotenside als Cosolvenzien, die sowohl in der dispersen als auch in der kontinuierlichen Phase eine bessere

Löslichkeit des Tensids hervorrufen.^[34] Die Tröpfchengröße in Mikroemulsionen ist eng in einem Bereich von ca. 5 bis 50 nm verteilt, wodurch sie häufig optisch transparent erscheinen.

In Miniemulsionen, die im folgenden Abschnitt ausführlicher beschrieben werden, werden Tröpfchen mit einer Größe von 30 bis 500 nm erhalten. Die zur Stabilisierung benötigte Tensidmenge ist vergleichsweise gering, so dass sich im System in der Regel keine Mizellen befinden. Durch Zugabe eines osmotischen Reagenzes ist das System zusätzlich stabilisiert. Miniemulsionen sind thermodynamisch metastabil, kinetisch jedoch stabil.

2.1.5 Herstellung von Miniemulsionen

Die Herstellung einer Miniemulsion erfolgt in zwei Schritten und ist schematisch in Abbildung 7 anhand einer direkten Emulsion unter Verwendung von nichtionischen Tensiden dargestellt. Zunächst werden die organische Phase, welche ein osmotisches Reagenz enthält, und die kontinuierliche, wässrige Phase, welche das Tensid beinhaltet, durch Rühren voremulgiert. Diese Präemulsion wird anschließend hohen Scherkräften ausgesetzt und so die Miniemulsion erzeugt. Die Erzeugung hoher Scherkräfte kann beispielsweise durch Einsatz von Ultraschall oder mittels Hochdruckhomogenisator erreicht werden (s. Abbildung 8).

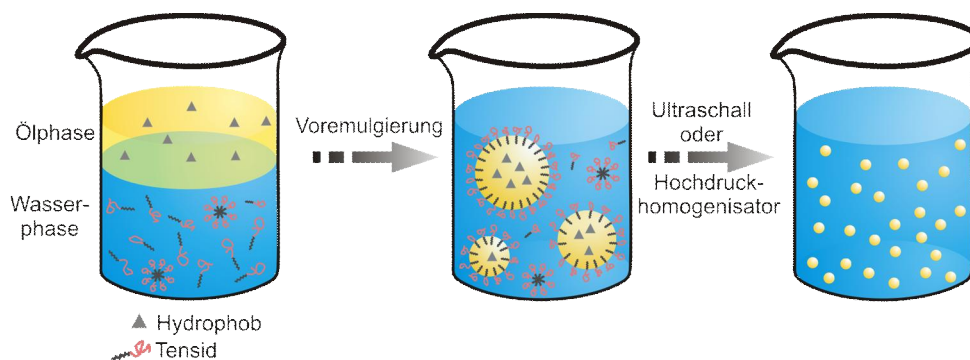


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Herstellung einer Miniemulsion. Die disperse und die kontinuierliche Phase werden durch Rühren voremulgiert. In einem zweiten Schritt wird die Miniemulsion durch Behandlung der Präemulsion mittels Ultraschall bzw. Hochdruckhomogenisator erzeugt.

Bei der Behandlung mit Ultraschallwellen werden Schwingungsfrequenzen von über 20 kHz erzeugt, die zu Kavitationsprozessen in der Probe führen.^[35] Unter Kavitation

versteht man den mehrstufigen Prozess der Bildung von Gas- und Dampfblasen und deren anschließende spontanen Kollabierung in einer Flüssigkeit.^[36] Das Kollabieren der Blasen erzeugt in der Probe sehr hohe Drücke und Temperaturen, wodurch die Emulsionströpfchen zerkleinert werden. Der Prozess wiederholt sich in schneller Folge und es werden zunächst viele kleine Tröpfchen gebildet. Um die neu geschaffenen Tröpfchen zu stabilisieren, muss Tensidadsorption an die neu entstandene Grenzfläche erfolgen. Dafür müssen sich die Tropfen zunächst von den Kavitationsbläschen entfernen.^[37] Untersuchungen haben gezeigt, dass die Tröpfchen anfangs nicht ausreichend durch das Tensid stabilisiert werden und teilweise wieder aggregieren. Erst nach längerer Ultraschalleinwirkung stellt sich durch ständiges Zerteilen und Zusammenfließen der Partikel ein Pseudo-Gleichgewicht ein.^[38] Bei diesem Gleichgewicht ist die vom Tensid maximal zu stabilisierende Grenzfläche erreicht und eine weitere Zufuhr von Scherkräften bewirkt keine Verkleinerung der Tröpfchen mehr. Dieser Zustand wird als kritisch stabilisiert bezeichnet.^[38, 39]



Abbildung 8: Darstellung eines Ultraschallstabs (links) bzw. eines Hochdruckhomogenisators (rechts) zur Erzeugung der für die Herstellung von Miniemulsionen benötigten Scherkräfte.

Bei der Behandlung mittels Hochdruckhomogenisator wird die Präemulsion unter hohem Druck (üblicherweise bis 1000 bar) mehrfach durch den Homogenisierkörper gepresst. In dieser Arbeit wurde ein spezieller Hochdruckhomogenisator, der „Microfluidizer“ der Firma Microfluidics, verwendet. Dieser verfügt über spezielle Interaktionskammern, in denen sich ein Kanal mit fester Geometrie befindet. Je nach Geometrie wird in „Y“-Typ bzw. „Z“-Typ-Interaktionskammer unterschieden (s. Abbildung 9).^[40] Durch die hohe Fließgeschwindigkeit in den Kammern entstehen starke Scherkräfte, die eine Zerkleinerung der Emulsionstropfen bewirken.

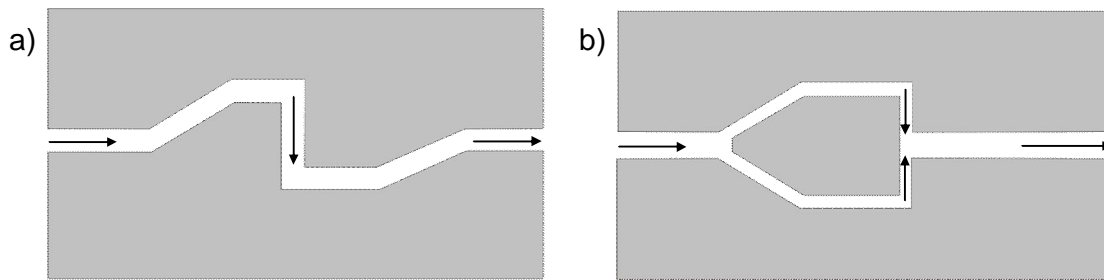


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Interaktionskammern des „Microfluidizers“ von Microfluidics. a) Z-Geometrie, b) Y-Geometrie.

2.1.6 Stabilität von Miniemulsionen

Generell existieren zwei Mechanismen, die zur Destabilisierung einer Emulsion führen: Koaleszenz und *Ostwald*-Reifung. Die Stabilisierung gegen Koaleszenz erfolgt, wie bereits erläutert, elektrostatisch oder sterisch durch den Einsatz von Tensiden. Als *Ostwald*-Reifung wird das Wachsen größerer Tropfen auf Kosten von kleineren durch Diffusionsprozesse zwischen den Tropfen über die Wasserphase bezeichnet.^[41] Ursache für die Interdiffusion ist der *Laplace*-Druck P_L im Inneren der Tropfen, welcher durch Gleichung 2.4 beschrieben wird. Der *Laplace*-Druck ist umgekehrt proportional zum Tröpfchenradius und dementsprechend in kleineren Partikeln höher als in größeren:

$$P_L = \frac{2\gamma_{LL}}{r} \quad \text{Gl. 2.4}$$

mit $P_L = \text{Laplace-Druck [Pa]}$
 $\gamma_{LL} = \text{Grenzflächenspannung zwischen kontinuierlicher und disperser Phase [N/m]}$
 $r = \text{Radius des Tropfen [m]}$

Das Ausmaß der *Ostwald*-Reifung ist insgesamt abhängig von der Partikelgröße, der Polydispersität und der (Teil-)Löslichkeit der dispersen Phase in der kontinuierlichen Phase. Um Miniemulsionstropfen gegen eine *Ostwald*-Reifung zu stabilisieren, wird dem System ein osmotisches Reagenz mit einer extrem niedrigen Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase zugesetzt. Bei direkten Miniemulsionen wird ein sogenanntes Ultrahydrophob verwendet, häufig Hexadekan.^[42, 43] Daneben können weitere Alkane unterschiedlicher Kettenlänge^[44] oder auch fluorierte Verbindungen^[39] eingesetzt werden, ohne dass die Auswahl an Ultrahydrophoben damit beschränkt wäre. Somit kommen zahlreiche weitere Verbindungen in Frage. Prinzipbedingt kommen im

Gegensatz dazu in inversen Miniemulsionen beispielsweise Salze oder Zucker als sogenannte Lipophobe zum Einsatz.^[45, 46] Durch die Zugabe des osmotischen Reagenzes wird in den Tropfen ein osmotischer Druck aufgebaut, der dem *Laplace*-Druck entgegenwirkt. Der osmotische Druck Π wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\Pi = \frac{c \cdot R \cdot T}{M} \quad \text{Gl. 2.5}$$

mit Π = osmotischer Druck [Pa]
 c = Konzentration des osmotischen Reagenzes [mol/L]
 M = molare Masse des osmotischen Reagenzes [g/mol]
 R = allgemeine Gaskonstante [8,314... J/mol·K]
 T = Temperatur [K]

Abbildung 10 veranschaulicht die Stabilisierung gegen die *Ostwald*-Reifung. Bei der Interdiffusion von Substanz von kleineren zu größeren Tropfen über die kontinuierliche Phase kommt es zu einer Aufkonzentration des ultrahydrophoben Reagenz im kleinen Tropfen, wodurch der osmotische Druck ansteigt. Die Diffusion zu den größeren Tropfen wird nur so lange stattfinden, bis der osmotische Druck mit dem *Laplace*-Druck im Gleichgewicht steht. Dies stabilisiert die Miniemulsionströpfchen und hemmt die Interdiffusion durch die kontinuierliche Phase.

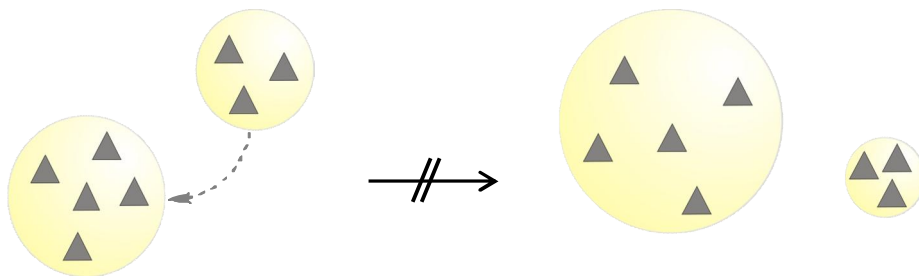


Abbildung 10: Prinzip der Stabilisierung einer Miniemulsion gegen *Ostwald*-Reifung durch Zugabe eines Ultrahydrophobs. Es wird ein osmotischer Druck aufgebaut, welcher der Ostwaldreifung entgegenwirkt.

2.1.7 Polymerisation in Emulsion und Miniemulsion

Miniemulsionströpfchen können näherungsweise als stabile Nanoreaktoren angesehen werden, da die Interdiffusionsprozesse durch das osmotische Reagenz, die niedrige Polydispersität und die Abwesenheit von Mizellen weitgehend unterdrückt

werden.^[31, 47] Dies stellt einen wesentlichen Unterschied der Miniemulsionsmethode zur klassischen (Makro-)Emulsionspolymerisation dar, welche diffusionskontrolliert abläuft.^[48] Bei der Emulsionspolymerisation wird ein hydrophobes Monomer in einer wässrigen Tensidlösung unter Zusatz eines wasserlöslichen Radikalinitiators dispergiert. Ein geringer Teil des Monomers ist innerhalb der Mizellen verteilt. Der weitaus größere Teil des Monomers liegt in Form größerer Tröpfchen vor. Daneben befinden sich einzelne, molekular gelöste Monomer-Moleküle in der wässrigen Phase. Die aus dem Initiator gebildeten Radikale reagieren mit dem in der Wasserphase gelösten Monomer und Oligoradikale werden gebildet. Durch ihre höhere Wasserunlöslichkeit diffundieren diese in die Mizellen oder Monomertröpfchen. Da die Gesamtoberfläche der Mizellen ca. $10^3 - 10^4$ größer ist als die Gesamtoberfläche der Monomertröpfchen, erfolgt die Polymerisation hauptsächlich in den monomergefüllten Mizellen. Die großen Monomertröpfchen dienen als Reservoir und liefern unter permanenter Nachdiffusion Monomer in die entstehenden Latexpartikel nach. Mit fortschreitender Polymerisation wird das Monomer aus den Tropfen aufgebraucht und nach einem Umsatz von 50 - 80% verschwinden diese vollständig. Eine wesentliche Voraussetzung der Monomere ist, dass diese zwar hydrophob sind, jedoch eine merkliche, wenn auch geringe Wasserlöslichkeit besitzen. Diese Begebenheit macht die Emulsionspolymerisation quasi nur für die radikalische Polymerisation geeignet.

Im Gegensatz dazu findet in Miniemulsionen die Nukleation der Teilchen hauptsächlich oder sogar ausschließlich in den Monomertröpfchen statt. Neben wasserlöslichen Initiatoren können ebenso öllösliche Initiatoren eingesetzt werden. Jeder Monomertropfen wird idealerweise unabhängig von allen anderen polymerisiert und die Partikelgröße durch die Tröpfchengröße vor der Polymerisation bestimmt.^[43] Da für eine Polymerisation in Miniemulsion keine Diffusion der Monomere durch die kontinuierliche Phase notwendig ist, lassen sich selbst sehr hydrophobe Monomere wie z. B. Laurylmethacrylat radikalisch polymerisieren.^[49] Auch für eine Copolymerisation von zwei hydrophoben Monomeren ist die Miniemulsionsmethode geeignet und homogene Copolymermaterialien werden erhalten. Ein weiterer Vorteil des Miniemulsionsprozesses ist, dass er nicht auf die radikalische Polymerisation beschränkt ist. So können auch anionische^[50, 51] oder kationische^[52, 53] Polymerisationen in Miniemulsion durchgeführt werden. Ebenso wurden Polyadditionsreaktionen wie die Umsetzung von Epoxidharzen mit unterschiedlichen Diaminen, Dithiolen oder Diolen zum entsprechenden Polymer in Miniemulsion beschrieben.^[54]

Einen anderen Ansatz stellt die Lipase-katalysierte Polymerisation in Miniemulsion dar. Es wurde gezeigt, dass Lacton-Tröpfchen zu Polymerpartikeln mit einem hohem Molekulargewicht umgesetzt werden können.^[55] Da Lipasen in einem organischen Medium eine sehr viel geringere Reaktivität aufweisen, stellt dies eine wesentliche Weiterentwicklung zur enzymatischen Reaktion in Bulk oder Lösung dar. Daneben wurde auch die Veresterung von Monoestern basierend auf Carbonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge (C₇-C₁₂) und primären Alkoholen (C₁-C₅) in wässriger Miniemulsion mit einem Umsatz von ~ 90% erfolgreich durchgeführt.^[56] Aufgrund ihrer amphiphilen Struktur sind Lipasen, wie in Abschnitt 2.3.4 noch genauer beschrieben wird, grenzflächenaktive Katalysatoren. In Miniemulsionen steht dem Enzym durch die geringen Partikelgrößen eine sehr große Reaktionsfläche zur Verfügung, so dass eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass die Lipase-katalysierte Reaktion in Miniemulsion auch auf die Epoxidierung von Olefinen angewendet werden kann und die Miniemulsion ein ideales Medium für diese Reaktion darstellt.

2.2 Epoxide

2.2.1 Epoxide und deren Reaktionen

Epoxide, nach *IUPAC*-Nomenklatur Oxirane genannt, sind dreigliedrige, heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff als Heteroatom. Der C-O-C-Bindungswinkel im Epoxid-Dreiring beträgt 60°, was eine deutliche Abweichung zum tetraedrischen Bindungswinkel von 109.5° darstellt. Die daraus resultierende Ringspannung (~ 105 kJ/mol) und die hohe Polarität der Epoxidgruppe machen Epoxide zu äußerst reaktiven Verbindungen und damit zu einem wertvollen Baustein in der organischen Synthese.^[57] So wird der Epoxidring leicht durch einen nukleophilen Angriff geöffnet, kann Umlagerungsreaktionen eingehen oder mit Reduktionsmitteln umgesetzt werden.^[58-60] Eine weitere wichtige Reaktion stellt die säure- oder basenkatalysierte Polymerisation von Epoxiden dar. Abbildung 11 zeigt einige der möglichen Reaktionen von Epoxiden am Beispiel eines α -Olefins.

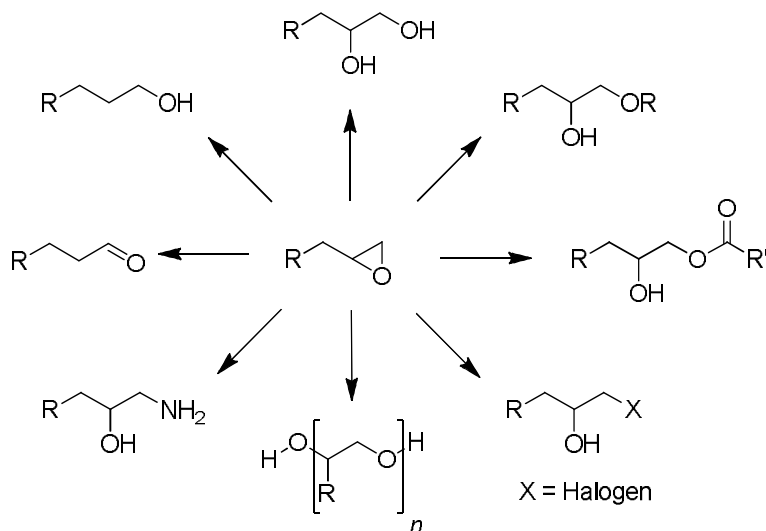


Abbildung 11: Mögliche Reaktionen von Epoxiden am Beispiel eines α -Olefins.

Durch die Vielzahl der Reaktionen stellen Epoxide wichtige organische Intermediate in der Industrie dar, welche in einem breiten Produktspektrum verwendet werden. So werden Epoxide beispielsweise zu Tensiden, Korrosionsschutzmitteln, Additiven in Schmierölen und Textilien verarbeitet und finden darüber hinaus großen Einsatz in der Kosmetik und Pharmazie.^[60] Daneben dienen Epoxide als Ausgangsverbindungen für die sogenannten Epoxidharze. Epoxidharze sind polyfunktionelle Epoxidverbindungen, die in Reaktion mit einem geeigneten Härter zu Duroplasten reagieren. Die daraus erhaltenen Produkte stellen eine äußerst wichtige Klasse innerhalb der Polymermaterialien dar. Auf die Verbindungsklasse der Epoxidharze wird in Abschnitt 2.2.3 näher eingegangen.

2.2.2 Darstellung von Epoxiden

Die Herstellung von Epoxiden erfolgt am einfachsten durch die Oxidation von Alkenen. Als Oxidationsmittel dient molekularer Sauerstoff oder chemisch gebundener Sauerstoff aus Verbindungen wie Percarbonsäuren, Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxiden.

Ethylenoxid, das einfachste Epoxid, wird großtechnisch durch die Reaktion von Ethen mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen und Verwendung eines Silberkatalysators hergestellt.^[61] Die im Labor dominierende Methode für die Herstellung von Epoxiden stellt die *Prilezhaev-* bzw. *Prileschajew-*Epoxidierung dar.^[62] In dieser

Reaktion erfolgt die Oxidation unter Einsatz von Percarbonsäuren. Die gebräuchlichste Percarbonsäure ist *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA), da sie aufgrund ihrer Stabilität kommerziell verfügbar und gut zu handhaben ist. Andere Persäuren wie beispielsweise Perameisensäure oder Peressigsäure werden in *situ* aus der entsprechenden Säure in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid und eines sauren Katalysators hergestellt. Der von *Bartlett* vorgeschlagene und allgemein akzeptierte Mechanismus der *Prilezhaev*-Epoxidierung verläuft über einen fünfgliedrigen Übergangszustand („butterfly transition state“).^[63] In Abbildung 12 ist der Mechanismus am Beispiel der Epoxidierung von Styrol wiedergegeben. Mit Perbenzoesäure als Oxidationsmittel wird Styrol in einer Ausbeute von 70% erhalten.^[64]

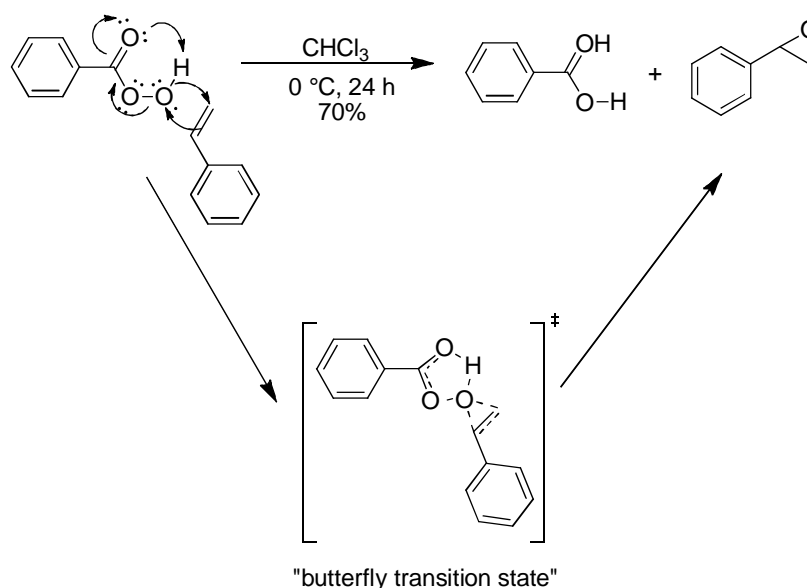


Abbildung 12: Mechanismus der *Prilezhaev*-Epoxidierung nach *Bartlett* am Beispiel von Styrol unter Verwendung von Perbenzoesäure. Die Reaktion verläuft über einen fünfgliedrigen Übergangszustand („butterfly transition state“).

Persäuren sind stark polarisiert, so dass ein Sauerstoff mit positiver Partialladung zur Verfügung steht und die Persäure in einer elektrophilen Addition mit dem Alken reagiert. Im Übergangszustand wird das Sauerstoffatom der Persäure an die π -Bindung des Olefins addiert. Gleichzeitig kommt es zur Übertragung des Wasserstoffatoms auf den Carbonylsauerstoff der Persäure. Neben dem Epoxid bildet sich die entsprechende Carbonsäure. Da die Konfiguration der Olefinsubstituenten während des Übergangszustandes unverändert bleibt und die zwei neuen C-O-Bindungen auf der gleichen Seite der Doppelbindung entstehen, verläuft die Reaktion stereo-

spezifisch: *cis*-Olefine bilden *cis*-Epoxide, *trans*-Olefine werden zu *trans*-Epoxiden.^[65] Die Substituenten an der Doppelbindung des Olefins haben einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Da es sich um eine elektrophile Addition handelt und das Olefin als Nukleophil fungiert, erhöhen elektronenschiebende Gruppen wie Alkylgruppen die Reaktionsgeschwindigkeit. Elektronenziehende Gruppen hingegen haben den gegenteiligen Effekt und hemmen die Reaktion teilweise bzw. vollständig. Mit steigendem Substitutionsgrad an elektronenschiebenden Substituenten erhöht sich die Reaktionsrate, wie Abbildung 13 unter Angabe der relativen Geschwindigkeiten zeigt.^[66] Verglichen mit Olefinen, die zwei Alkylgruppen tragen, reagieren cyclische Olefine schneller; die Substitution einer Phenylgruppe führt zu einer nur geringfügigen Beschleunigung der Reaktion.^[60]

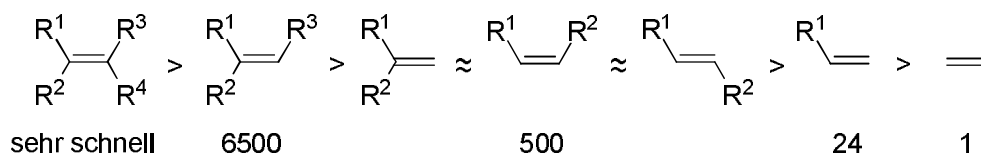


Abbildung 13: Einfluss des Substitutionsgrades an der Doppelbindung des Olefins auf die relative Geschwindigkeit der Epoxidierungsreaktion.^[66]

In Gegenwart von Carbonsäuren und Wasser kommt es zur säurekatalysierten Ringöffnung des Epoxids und vicinale Diole und Mono- bzw. Diester werden gebildet. Aromatische Epoxide wie beispielsweise Styroloxid sind aufgrund des elektronischen Einflusses des aromatischen Rings sehr reaktiv und gehen leicht eine Ringöffnung ein. Auch die Ringöffnung von Cyclohexenoxid ist begünstigt, was auf sterische Effekte des Cyclohexanrings zurückgeführt werden kann. Dagegen ist Cyclooctenoxid äußerst stabil, da die Weiterreaktion der Epoxidgruppe aufgrund der sterischen Hinderung des Ringes gehemmt ist. Ebenso sind terminale Olefine tendenziell stabil gegenüber einer Ringöffnung.^[67]

Großtechnisch etabliert hat sich die *Prilezhaev*-Epoxidierung mit *in situ* hergestellter Perameisensäure oder Peressigsäure. Hauptanwendung ist dabei die Epoxidierung von langkettigen Olefinen,^[68] Polybutadien, natürlichem und synthetischem Gummi und Pflanzenölen wie beispielsweise Sojaöl, welches als Weichmacher und Stabilisator für Polyvinylchlorid (PVC) großen Einsatz findet.^[60]

Eine besondere Variante der Epoxidierung stellt die von *Katsuki* und *Sharpless* beschriebene asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen, die sogenannte

Sharpless-Epoxidierung, dar.^[69] Hierbei werden prochirale Allylalkohole in Gegenwart von Titan(IV)-isopropylat und (+)- bzw. (-)-Diethyltartrat mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidationsmittel enantioselektiv zum entsprechenden Epoxid umgesetzt. Die Enantioselektivität wird durch die Wahl des Diethyltartrat-Enantiomers gesteuert und dabei Selektivitäten von > 90% erzielt. Für seine Arbeiten über chiral katalysierende Oxidationsreaktionen wurde *Sharpless* neben *Knowles* und *Noyori* 2001 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Die Epoxidierung zu Glycidol ausgehend vom einfachsten Edukt, dem Allylalkohol, wird großtechnisch durchgeführt und ist unter dem Namen ARCO-Prozess bekannt.^[70]

2.2.3 Epoxidharze

Als Epoxidharze werden monomere oder oligomere Verbindungen bezeichnet, die mehr als eine Epoxid-Funktion im Molekül tragen. Unter Zugabe von Härtereagentien reagieren sie in Abhängigkeit der Funktionalität der Ausgangsverbindungen und je nach Reaktionsführung zu meist stark vernetzten Polymeren. Ausgehärtete Epoxidharze gehören zur Klasse der Duroplasten. Aufgrund der engmaschigen, dreidimensionalen Vernetzungsstruktur sind diese in der Regel sehr hart (lat. „durus“ = hart), spröde, unlöslich und nicht schmelzbar.^[71] Darüber hinaus zeichnen sie sich als temperatur-, chemikalien- und witterungsbeständig aus und weisen gute mechanische und elektrische Eigenschaften auf.^[72] Dies macht Epoxidharz-Systeme zu bedeutenden Werkstoffen und sie finden unter anderem Einsatz im Bauwesen, in der Luft- und Fahrzeugtechnik, in der Elektrotechnik oder als Klebstoffe.^[73] Die Entwicklung der Epoxidharze begann 1934 mit der Patentanmeldung von *P. Schlack* (I.G. Farben), welcher die Synthese eines auf Bisphenol A und Epichlorhydrin basierenden Epoxidharzes beschrieb.^[74] Der wahre Einsatz der Epoxidharze wurde jedoch erst 1938 durch *P. Castan*, dem Mitarbeiter einer Firma zur Herstellung zahntechnischer Produkte (Firma Gebrüder *de Trey*), erkannt. *Castan* beschreibt in seiner Patentschrift die Aushärtung dieser Harze mit Dicarbonsäureanhydriden, vorzugsweise Phthalsäureanhydrid.^[75] Die Entdeckung, welche ihren Einsatz zunächst in Gießharz für Zahntechniker fand, stellte die Grundlage für den kommerziellen Durchbruch der Epoxidharze Mitte der 40er Jahre dar.^[76] Wie bereits in den frühen Patenten von *Schlack* und *Castan* beschrieben, basieren auch heute noch die von der Industrie am häufigsten eingesetzten Epoxidharze auf Diglycidylethern von

zweiwertigen Phenolen. Dabei wird in 75% der Herstellungsprozesse Bisphenol A als phenolischer Grundbaustein verwendet.^[73] Die Herstellung von Bisphenol-A-Diglycidylether (BADGE) aus Bisphenol A und Epichlorhydrin erfolgt analog dem Reaktionsschema in Abbildung 14.

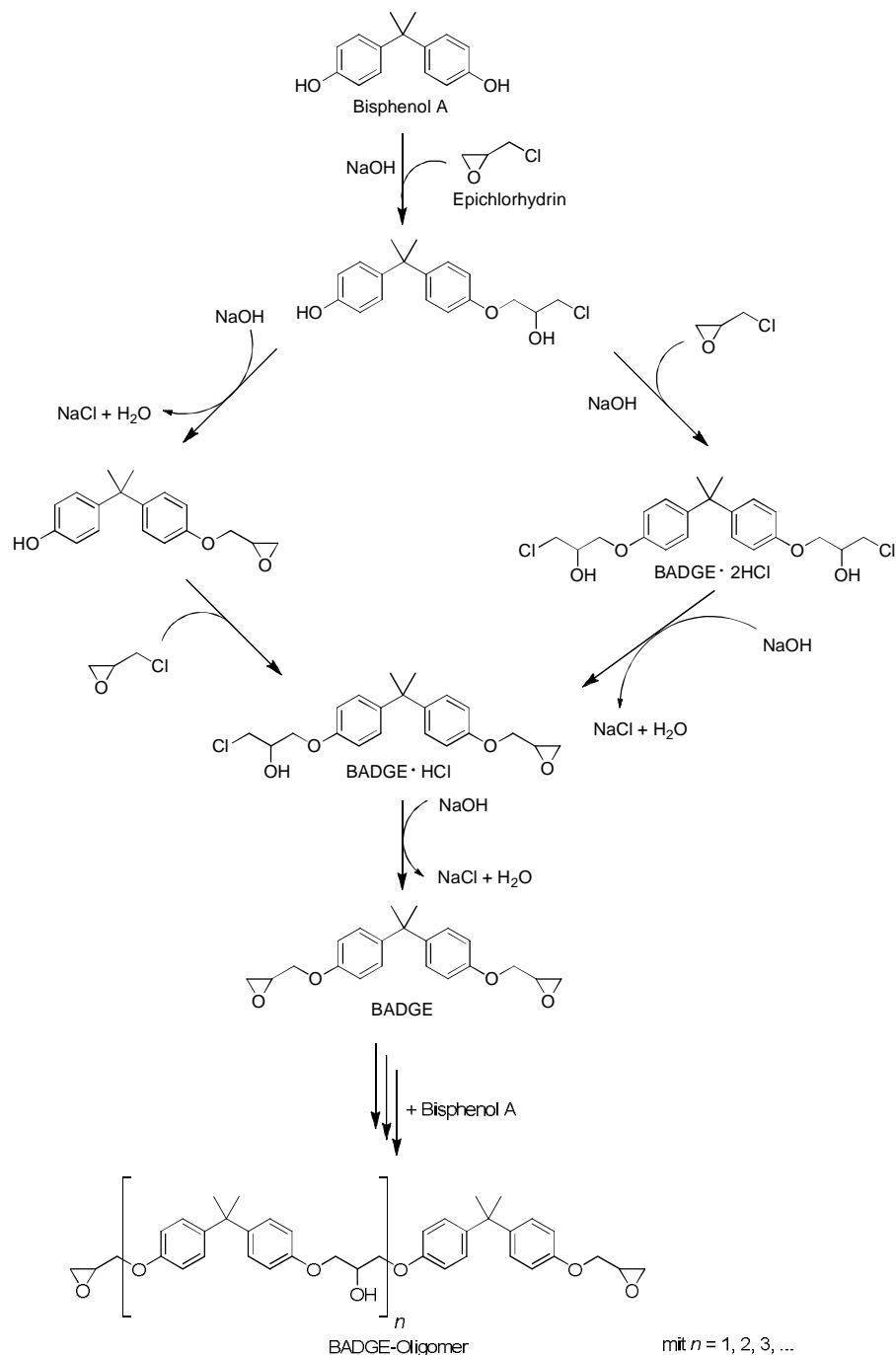


Abbildung 14: Reaktionsschema zur Darstellung von Bisphenol-A-Diglycidylether (BADGE) und Oligomeren aus Bisphenol A und Epichlorhydrin.

Durch eine basenkatalysierte, nukleophile Ringöffnung des Epichlorhydrins durch Bisphenol A kommt es zur Bildung von Chlorhydrin (BADGE · HCl bzw. BADGE · 2HCl). Der Angriff der phenolischen Hydroxygruppe erfolgt dabei bevorzugt am sterisch weniger gehinderten C₁-Atom des Hydrins. Durch HCl-Eliminierung aus den hydrochlorierten Intermediaten mittels NaOH entsteht unter Rekonstruktion der Epoxidringe Bisphenol-A-Diglycidylether.^[77] Die Weiterreaktion des gebildeten bifunktionellen Epoxidharzes mit noch vorhandenem Bisphenol A führt zur Bildung von Oligomeren.

Durch die Einstellung der Stöchiometrie von Bisphenol A und Epichlorhydrin sowie der Reaktionsbedingungen lässt sich gezielt der Polymerisationsgrad von BADGE einstellen. Die erhaltenen Epoxidharze sind je nach mittlerem Polymerisationsgrad flüssig ($n \sim 0.15$ bis 0.5), halbfest ($n \sim 1$) oder fest ($n \sim 2$ bis 35). Das hochreine Monomer-BADGE ($n = 0$), welches ab an einem 5 molaren Überschuss von Epichlorhydrin erhalten wird, ist hingegen ein kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 42 °C und somit für die meisten industriellen Anwendungen nicht geeignet.^[78] Ein in der Industrie weit verbreitetes Standard-Epoxidharz, welches auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wird, besitzt einen mittleren Polymerisationsgrad von $n \sim 0.15$ und ist eine farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von $\eta \sim 13,500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (bei 25 °C).

Eine charakteristische Kenngröße von Epoxidharzen stellt das Epoxidäquivalentgewicht (EEW, „*epoxy equivalent weight*“) dar. Dieses gibt den Zusammenhang zwischen der Epoxidfunktionalität und dem Molekulargewicht an und bezeichnet die Menge an Epoxidharz, die ein Äquivalent Epoxidgruppen besitzt. Das EEW eines Epoxidharzes berechnet sich dementsprechend aus der Molmasse [g/mol] dividiert durch die Epoxidfunktionalität [eq./mol]. Die Bestimmung des EEWs kann, wie in Abschnitt 3.4 ausführlich beschrieben, durch Titration mit Persäure erfolgen.

Epoxidharze mit mehr als zwei Epoxidgruppen pro Molekül können durch die Umsetzung von Novolaken mit Epichlorhydrin hergestellt werden. Diese Novolakglycidylether (sogenannte „NOGE-Harze“) sind in Abbildung 15 dargestellt. Novolake werden durch saure Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd hergestellt. Dadurch, dass die eingesetzten Novolake nicht nur p,p' disubstituiert sind, sondern auch o,p- und o,o'-Anteil enthalten, ist das resultierende Epoxidharz aus verschiedenen Isomeren aufgebaut. Im Gegensatz zu BADGE liegen somit nicht nur lineare Molekülgeometrien vor. Das kleinste NOGE ($n = 0$) ist das technisch wichtige Bisphenol-

nov-F-Diglycidylether (BFDGE), welches im Vergleich zu BADGE eine wesentlich geringere Viskosität besitzt und nicht kristallisiert.

Neben den Bisphenol-basierten Harzen sind auch cycloaliphatische Epoxidharze und aliphatische Glycidylether von großer praktischer Bedeutung. Diese werden beispielsweise in UV-härtenden Systemen eingesetzt. Im Gegensatz zu den Bisphenol-basierten Harzen, welche aufgrund der aromatischen Struktur die UV-Strahlung absorbieren, sind diese gegenüber einer UV-Strahlung stabil.^[79] Darüber hinaus weisen sie bei der UV-Härtung, welche durch kationische Photoinitiatoren katalysiert wird, eine hohe Reaktivität auf.

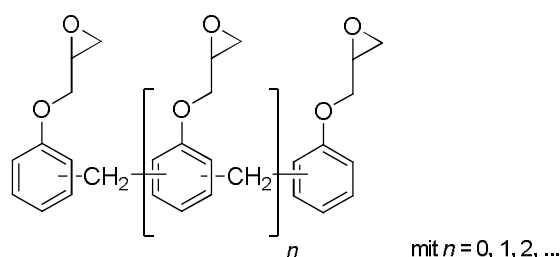


Abbildung 15: Epoxidharz (Novolakglycidylether) auf der Basis von Novolak.

Häufig werden Epoxidharzsysteme zusammen mit niedrigviskosen Verbindungen (~ 10 mPa·s) formuliert. Dabei kommen monofunktionelle Epoxide aus aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen als sogenannte Reaktivverdünner zum Einsatz. Diese werden bei der Härtingsreaktion durch kovalente Anbindung in das entstehende dreidimensionale Netzwerk eingebaut. Allerdings setzen diese die Gesamt-Epoxid-funktionalität der Harzformulierung herab, wodurch sich das EEW erhöht. Infolgedessen wird im Produkt eine geringere Netzwerkdichte erhalten. Besonders in hohen Konzentrationen eingesetzt, mindern sie die chemische Widerstandsfähigkeit sowie die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Produkts. In der Regel werden sie dem System in einer Menge von 7 - 20% bezüglich des Harzes zugefügt, um so einen Kompromiss zwischen dem Optimum an Verarbeitungviskosität und gewünschten Endeigenschaften zu schaffen.^[73]

2.2.3.1 Härtung von Epoxidharzen

Die zur Ausbildung eines räumlichen Netzwerks eingesetzten Härter sind in der Regel polyfunktionale Verbindungen, die in einer stöchiometrischen Polyaddition mit

dem Epoxidharz reagieren. Die am häufigsten genutzten Härter sind Amine und deren Derivate. Des Weiteren kommen Anhydride, Thiole, Isocyanate oder Phenole zum Einsatz. Auch eine katalytische Umsetzung mit beispielsweise tertiären Aminen oder Lewisbasen bzw. -säuren ist möglich. Durch die unterschiedlichen chemischen Naturen und die hohe Strukturvielfalt der Härter in Kombination mit der großen Auswahl an unterschiedlich strukturierten Epoxidharzen können die Eigenschaften des ausgehärteten Produkts gezielt eingestellt werden. Dies spiegelt sich im großen Anwendungsspektrum wider.

Die Untersuchungen von Harz-Härter-Systemen innerhalb dieser Arbeit erfolgen unter Verwendung von Aminhärttern. Daher wird im Folgenden die Härtingsreaktion von Epoxidharzen speziell mit Aminen beschrieben. Abbildung 16 veranschaulicht die Härtingsreaktion und Netzwerkbildung eines Epoxidharzes anhand der Umsetzung mit einem Diamin. Die Reaktivität der Amine gegenüber aromatischen Glycidylethern nimmt mit steigender Nucleophilie (aromatisch < cycloaliphatisch < aliphatisch) zu. Die Nucleophilie wird dabei stark von der Sterik beeinflusst. Primäre Amine sind im Vergleich zu sekundären Aminen reaktiver.

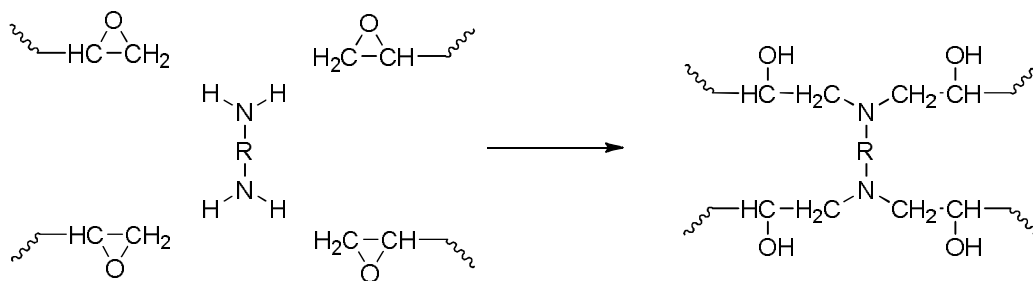


Abbildung 16: Härtingsreaktion eines Epoxidharzes mit einem Diamin unter Ausbildung eines Netzwerkes.

Für Amine ist analog zum EEW der Epoxide das AHEW („*amine hydrogen equivalent weight*“) definiert. Dieses errechnet sich aus dem Molekulargewicht des Härters dividiert durch die Anzahl der reaktiven Amin-Wasserstoffe im Molekül. Das EEW bzw. das AHEW sind insbesondere bei der Verarbeitung von Harz bzw. Härter-Mischungen zweckvoll, bei welchen keine definierten Molekulargewichte, sondern Verteilungen vorliegen. Ermittelt werden kann das AHEW über die Titration des Gehalts an primären und sekundären Aminstickstoffen (s. Abschnitt 3.5). Über das EEW und das AHEW lässt sich dann die für die Harz-Härter-Reaktion jeweils benötigte Substratmenge bestimmen. Die Addition von Amin und Epoxid verläuft stöchi-

ometrisch, so dass folgende Gleichung gilt:

$$m_{A\min} = \frac{AHEW \times m_{\text{Epoxyd}}}{EEW} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Die Eigenschaften des ausgehärteten Produkts (Glastemperatur, E-Modul, Härte, chemische Widerstandsfähigkeit etc.) werden maßgeblich durch die Netzwerkdicke bestimmt. Der Grad der Netzwerkdicke ist von der Funktionalität und dem Molekulargewicht und damit vom EEW bzw. AHEW der Ausgangsverbindungen in der Formulierung abhängig. Je geringer die jeweiligen Äquivalentgewichte der Komponenten sind, desto höher ist die Netzwerkdicke des Produkts, wie Abbildung 17 anschaulich dargestellt.

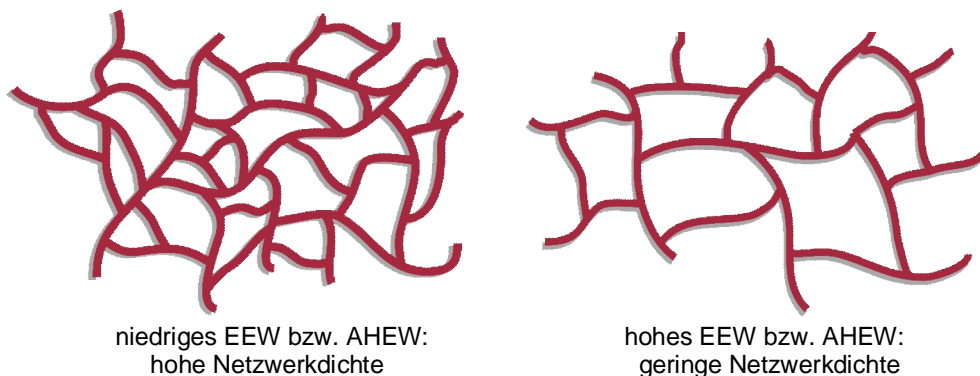


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Einflusses von EEW bzw. AHEW auf die Netzwerkdicke eines ausgehärteten Harz-Härter-Systems. Die Eigenschaften des Systems werden maßgeblich durch den Grad der Netzwerkdicke bestimmt.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit kommt die Härterklasse der Phenalkamine zum Einsatz. Phenalkamine basieren auf Cardanol, einem Bestandteil des Cashew-Schalenöls.^[80] Die Herstellung erfolgt durch die Reaktion mit Formaldehyd und einem aliphatischen Polyamin. Dabei wird über eine *Mannich*-Reaktion eine Aminoalkylgruppe am Ring eingeführt (s. Abbildung 18).^[81]

Phenalkamine sind sehr reaktive Härter, die sich durch eine hohe chemische Beständigkeit und Wasserfestigkeit auszeichnen. So kann eine Aushärtung bei tiefen Temperaturen (< 5 °C) selbst unter Wasser rasch erfolgen. Diese Eigenschaften lassen sich aus der Struktur der Phenalkamine ableiten.^[81] Das aromatische Gerüst gewährleistet chemische Widerstandsfähigkeit. Die sehr hydrophobe Seitenkette führt zu einer hohen Wasserbeständigkeit. Die gute Reaktivität wird durch die phenolische OH-Gruppe unterstützt. Darüber hinaus bewirkt der Polyaminrest eine ausgeprägte Netzwerkdicke im Produkt.

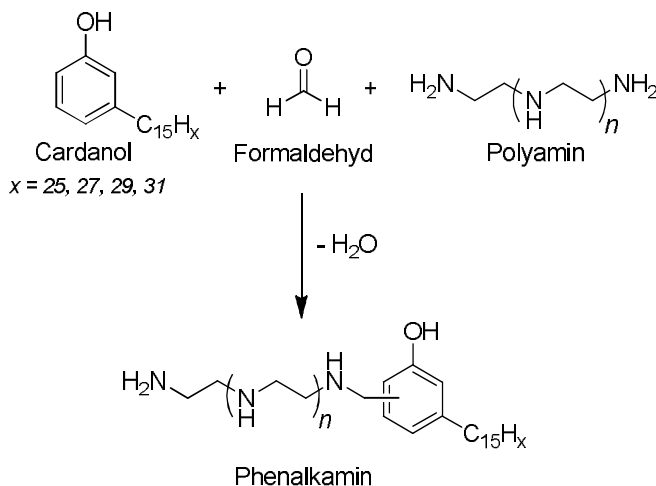


Abbildung 18: Reaktionsschema zur Darstellung von Phenalkaminen aus Cardanol, Formaldehyd und Polyamin über die *Mannich*-Reaktion.

2.2.3.2 Epoxidharzklebstoffe

Ein großes Anwendungsgebiet von Epoxidharzen stellt deren Einsatz in Klebstoffen dar. Epoxidklebstoffe sind seit mehr als 50 Jahren mit einer stetig steigenden Tendenz am Markt präsent. Aufgrund ihres außergewöhnlichen und variablen Eigenschaftsprofils gehören sie innerhalb der Klasse der chemisch härtenden Klebstoffe (sogenannte Reaktionsklebstoffe) zu den am meisten verbreiteten Klebstoffen.^[82] Ihr großer Vorteil ist, dass sie sich für Metallklebungen eignen und auf vielen Kunststoffen eine gute Haftung aufweisen. Außerdem zeichnen sich Epoxide durch einen verhältnismäßig geringen Härtungsschrumpf aus. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die bei der Polymerisation geöffneten Epoxidringe ein größeres Volumen besitzen als die geschlossenen Ringe.^[83]

Grundsätzlich unterscheidet man bei Epoxid-Reaktionsklebstoffen zwischen Zweikomponenten- („2K“) und Einkomponenten- („1K“) Systemen. 1K-Klebstoffe sind Systeme, bei denen die für die Härtungsreaktion benötigten Verbindungen bereits im richtigen Verhältnis vermischt vorliegen. Die Reaktion kann durch Temperaturerhöhung oder einen anderen externen Stimulus wie beispielsweise Luftfeuchtigkeit oder UV-Strahlung initiiert werden. Im Fall der Initiierung mittels Temperaturerhöhung erfolgt die Aushärtung durch ein Katalysatorsystem, welches erst bei höheren Temperaturen wirksam ist, oder durch den Einsatz einer erst bei höherer Temperatur reaktionsfähigen Härterkomponente. Vorzugsweise werden hierbei Carbonsäurean-

hydride, Dicyandiamid oder weitere hochschmelzende aromatische Amine als latente Komponente eingesetzt.^[83] Bei strahlungshärtenden Klebstoffsystemen wird dem Epoxidharz ein Photoinitiator zugefügt, der nach Anregung mit UV-Licht eine kationische Härtingsreaktion auslöst. Als Initiatoren kommen vorwiegend Iodonium- und Sulfoniumsalze zum Einsatz, aus denen Supersäuren generiert werden.^[84] Ein wesentlicher Vorteil der 1K-Systeme ist, dass ein aufwändiger Mischprozess mit eventuellem Dosierungsfehler entfällt. Nachteilig ist der zur Initiierung der Härtingsreaktion notwendige Energieeintrag.

Im Gegensatz dazu bestehen 2K-Epoxidklebstoffe aus einer Harz- und Härter-Komponente, welche räumlich getrennt voneinander vorliegen. Die Aushärtung erfolgt erst bei Kontakt der beiden Verbindungen. Da diese stöchiometrisch verläuft, ist ein möglichst exaktes Mischungsverhältnis erforderlich, da ansonsten kein vollständiger Aufbau zum vernetzten Polymer erfolgt. Eine Erhöhung der Temperaturen bewirkt eine Anhebung der Reaktionsgeschwindigkeit.

2.2.3.3 Wässrige Epoxidharzsysteme

Liegen die Reaktionsverbindungen im Monomierzustand als feste Substanzen beziehungsweise in hoher Viskosität vor, in welchem sie nicht zu einer Reaktion befähigt sind, können sie in einem entsprechenden Lösemittel gelöst werden. Die Reaktion zum ausgehärteten Polymer erfolgt dann bei Trocknung und Verdunstung des Lösemittels. Das wachsende Umweltbewusstsein sowie die gesetzlichen Richtlinien zur maximal erlaubten Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, „*volatile organic compounds*“) führten in den letzten Jahrzehnten zu einem stetig wachsenden Interesse an wässrigen Epoxidharzsystemen.^[85] Die ersten kommerzialisierbaren wässrigen Epoxidharzsysteme wurden in den 60er und 70er Jahren entwickelt.^[86, 87] Neben dem Umweltaspekt gibt es noch eine Reihe weiterer technischer Vorteile, die für den Einsatz von wasserbasierten Systemen sprechen: keine Explosions- oder Brandgefahr, geringe Toxizität, direktes Auftragen auf feuchte Oberflächen etc.^[85] Anwendung finden diese Epoxidharzsysteme beispielsweise in Lacken für Korrosions- und Bautenschutz.

Ein wässriges Epoxidharz-Härter-System besteht aus einer Dispersion des Epoxidharzes, welchem der aminische Härter zugesetzt ist. Die Komponenten werden dabei entweder direkt vor der Anwendung gemischt und dann in Wasser emulgiert oder als

fertige wässrige Produkte verarbeitet.^[88] In den ersten Ansätzen für wässrige 2K-Epoxidharzsysteme wurden flüssige Epoxidharze mit Hilfe von grenzflächenaktiven Molekülen emulgiert und gängige Härterkomponenten wie Polyamidoamine durch Zusatz von Emulgatoren und durch Protonierung wasserlöslich gemacht. Allerdings wiesen diese wässrigen Harzsysteme keine ausreichende Chemikalienbeständigkeit und Wasserfestigkeit auf.^[87] Moderne wässrige Systeme bestehen aus Härtern, die neben des aminischen Reaktanden Hydrophob- und Hydrophilelemente aufweisen. Dies ermöglicht eine Selbstemulgierung des Harzes. Typische Hydrophilelemente sind Polyethylenglykole unterschiedlichen Molekulargewichts. Der hydrophobe Teil basiert auf einer epoxidhaltigen Verbindung. Häufig wird Bisphenol-A-Diglycidylether eingesetzt.

Die Polyaddition zwischen Epoxid und Amin wird durch die Diffusion des Härters in die Harztröpfchen gestartet. Nach Auftragen der Dispersion kommt es parallel zur Aushärtungsreaktion infolge der Wasserverdunstung zur Koaleszenz der Tropfen. Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt steigt dabei die Glas temperatur T_g des Harzsystems an. Die Filmbildung kann vereinfacht als Filmbildung einer Primärdispersion angesehen werden (s. Abbildung 19).

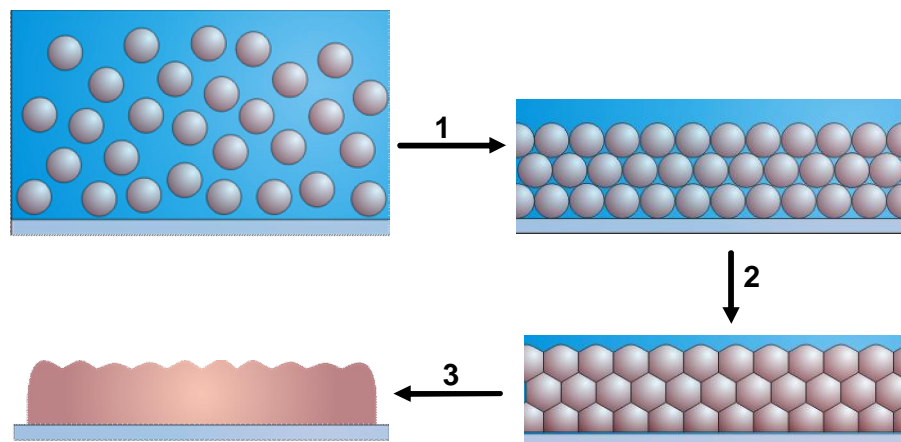


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Filmbildung einer Primärdispersion. Durch das Verdunsten von Wasser nähern sich die Partikel an und es kommt zur Bildung einer dichtesten Kugelpackung (1). Bei weiterem Verdunsten des Wassers werden die Partikel zu rhombischen Dodekaedern mit Sechsecksymmetrie verformt (2), die dann durch Interdiffusion in einen Film übergehen (3).

Durch die Verdunstung des Wassers rücken die Dispersionsteilchen näher zueinander, bis ein kritischer Abstand unterschritten ist. Bei diesem Abstand beginnen die anziehenden *van der Waals*-Kräfte über die abstoßenden Kräfte zu dominieren (Schritt 1). Die Teilchen agglomerieren irreversibel und bilden eine

dichteste Kugelpackung. Durch weiteres Verdunsten von Wasser werden die Teilchen idealisiert zu rhombischen Dodekaedern mit Sechsecksymmetrie deformiert (Schritt 2). Die Interdiffusion der entstehenden Polymerketten führt zu einem Polymerfilm (Schritt 3). In dieser Phase erfolgt der Aufbau der Kohäsion und Adhäsion zwischen den Molekülen und der Substratoberfläche.^[82]

Die Filmbildung von Dispersionsteilchen findet nur oberhalb der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) statt. Liegt die Umgebungstemperatur unterhalb der MFT befinden sich die Polymermoleküle im glasartigen Zustand und können keinen einheitlichen Film bilden. Es entsteht ein rissiger Film bzw. eine weiß-pulvrige Schicht (unterhalb des sogenannten Weißpunktes).^[88] Die MFT liegt in der Regel etwas unterhalb der Glasatemperatur T_g des ausgehärteten Polymers, da das Dispersionswasser eine weichmachende Wirkung hat.^[89]

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Klebstoffsystem zu entwickeln, in welchem die Vorteile eines 1K- und eines 2K-Systems kombiniert werden (ein sogenanntes „Pseudo-1K-System“). Dies soll durch den Einsatz eines wasserbasierten Epoxidharzsystems, welches auf einer Miniemulsion basiert, gelingen. In diesem Pseudo-1K-System liegen Harz und Härter in der Miniemulsion unreaktiert und stabil nebeneinander vor. Erst bei Entfernung des Wassers soll die Filmbildung initiiert werden. Ein Mischen der Komponenten vor Applikation bzw. der Eintrag von Energie zur Initiierung der Reaktion würde somit entfallen.

2.3 Enzymatische Katalyse

2.3.1 Eigenschaften von Enzymen

Enzyme sind hochmolekulare Proteine, die biochemische Reaktionen katalysieren und an nahezu allen wichtigen Stoffwechselreaktionen beteiligt sind. Schätzungen nach existieren in der Natur mehr als 25000 Enzyme. Davon sind bis heute über 3000 Enzyme identifiziert, lediglich ein Zehntel davon ist kommerziell verfügbar.^[90]

Enzyme werden entsprechend der von ihnen katalysierten Reaktion in sechs Enzymklassen eingeteilt:

- Oxidoreduktasen katalysieren Redoxreaktionen
- Transferasen übertragen funktionelle Gruppen (Alkyl, Amino, Phosphat etc.) von einem Substrat auf ein anderes
- Hydrolasen spalten chemische Bindungen unter Einlagerung von Wasser (Ester, Peptide, Ether)
- Lyasen beschleunigen die nichthydrolytische Spaltung kovalenter Bindungen
- Isomerasen katalysieren die Umlagerung von Gruppen innerhalb eines Moleküls
- Ligasen ermöglichen die Knüpfung von Bindungen in energetisch anspruchsvollen Reaktionen. Die dazu benötigte Energie wird durch die Spaltung von energiereichen Verbindungen gewonnen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Enzyme aus der Klasse der Hydrolasen, genauer Lipasen, zum Einsatz kommen.

Als Stoffgruppe der Proteine sind Enzyme aus unterschiedlichen Aminosäuren aufgebaut. Die Reihenfolge, wie diese einzeln aneinander gebunden sind, wird als *Primärstruktur* bezeichnet und ist bei lebenden Organismen genetisch festgelegt. Die räumliche Struktur der Enzyme ergibt sich aus den intramolekularen Wechselwirkungen der Aminosäureketten. Typische natürliche Raumstrukturen sind die α -Helix oder das β -Faltblatt (*Sekundärstruktur*). Die dreidimensionale Anordnung der Polypeptidkette, die *Tertiärstruktur*, wird von den Kräften und Bindungen zwischen den Seitenketten der Aminosäuren bestimmt. Die Stabilisierung erfolgt durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken und Disulfid-Bindungen. Zusätzlich spielen *van der Waals*-Kräfte eine wichtige Rolle. Durch diese Kräfte und Bindungen faltet sich das Protein weiter. Sehr oft bildet sich durch die Wechselwirkung mehrerer Polypeptidketten eine Überstruktur aus (*Quartärstruktur*).^[91]

Im Vergleich zu chemischen Katalysatoren sind Enzyme weitaus effizienter. Die Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen liegt oftmals um den Faktor 10^8 - 10^{12} höher als die der entsprechenden nichtkatalysierten Reaktion und damit weit über dem, was mit chemischen Katalysatoren erreicht werden kann.^[92] Als Konsequenz können Enzyme in sehr viel niedrigeren Konzentrationen eingesetzt werden. Darüber hinaus sind enzymkatalysierte Reaktionen verglichen zu den analogen chemischen Prozessen, welche oft bei hohen Temperaturen und Drücken durchgeführt werden, weniger energieverbrauchend. Ein weiterer Vorteil von Enzymen ist deren Aktivität

unter physiologisch milden Bedingungen. Sie arbeiten vorzugsweise in wässrigem Medium in einem pH-Wert-Bereich von 5 – 9 und bei Temperaturen von 20 - 40 °C.^[4] Ungewünschte Nebenreaktionen wie Zersetzung, Isomerisierung und Umlagerung können dadurch oftmals verhindert werden. Zudem weisen die meisten Enzyme eine hohe Kompatibilität untereinander auf. So lassen sich mehrere Reaktionen in einem System kombinieren und Reaktionsprozesse vereinfachen. Analog zu herkömmlichen Katalysatoren beschleunigen Enzyme eine Reaktion, indem sie die Aktivierungsenergie senken, ohne dabei das thermodynamische Gleichgewicht zu beeinflussen. Prinzipiell können enzymkatalysierte Reaktionen somit in beide Richtungen ablaufen. Als Beispiel seien die Hydrolasen angeführt, die sowohl die Hydrolyse von Estern zu Säure und Alkohol als auch die Rückreaktion, die Veresterung, katalysieren.

Enzyme sind hochselektiv. Aufgrund ihrer komplexen dreidimensionalen Struktur können sie mit einer bestimmten funktionellen Gruppe des Substrats reagieren, ohne andere Funktionalitäten anzugreifen („chemoselektiv“). Zudem zeigen sie eine hohe Regio- und Diastereoselektivität und sind in der Lage, zwischen unterschiedlich lokalisierten funktionellen Gruppen innerhalb eines Substrates zu unterscheiden. Des Weiteren sind sie enantioselektiv. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sie aus chiralen Bausteinen, den Aminosäuren, aufgebaut und somit selbst chiral sind.

Eine Einschränkung bei dem Einsatz von Enzymen als Biokatalysatoren ist, dass Enzyme ihre optimale Aktivität nur in einem verhältnismäßig engen Parameterbereich aufweisen. Auf eine Veränderung des pH-Wertes, der Temperatur oder der Ionenstärke reagieren sie sensitiv und es kann zur Deaktivierung des Enzyms kommen. Läuft eine Reaktion zu langsam ab, lassen sich die Parameter nur geringfügig ändern, um die Reaktion zu beschleunigen. Auch das Reaktionsmedium hat einen starken Einfluss auf die Wirksamkeit des Enzyms. Oftmals zeigen sie nur in Wasser ihre hohe katalytische Aktivität. Der Wechsel zu einem organischen Lösungsmittel ist in der Regel mit einem Aktivitätsverlust von mehreren Größenordnungen verbunden.^[93, 94] Die begrenzte Wasserlöslichkeit vieler organischer Substrate führt somit zu einer weiteren Limitierung in der Verwendung von Enzymen.

2.3.2 Mechanistische Aspekte der Enzymkatalyse

Charakteristisch für die Struktur von Enzymen ist das sogenannte aktive Zentrum, eine strukturierte Einbuchtung im gefalteten Proteinmolekül. An diese Stelle bindet das Substrat an das Enzym und es kommt zur Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes. Die Raumstruktur des aktiven Zentrums bewirkt, dass nur ein strukturell passendes Substrat gebunden werden kann. Die Modellvorstellung dieses „Schlüssel-Schloss-Prinzips“ wurde bereits 1894 von *Fischer* postuliert (s. Abbildung 20 a) und erklärt die bei enzymatischen Reaktionen auftretende Selektivität.^[95] *Fischer* geht dabei von einem starren Bindungsmechanismus aus.

Eine Weiterentwicklung des Prinzips von *Fischer* stellt das 1968 von *Koshland* entwickelte Induced-Fit-Modell dar.^[96] *Koshland* beschreibt darin einen dynamischen Anpassungsmechanismus, nach welchem die Enzyme nicht völlig starr sind, sondern flexible Strukturen angenommen werden. Bei Anbindung des Substrates an das Enzym ändert dieses seine Konformation und nimmt eine zum Substrat komplementäre Form an (s. Abbildung 20 b).

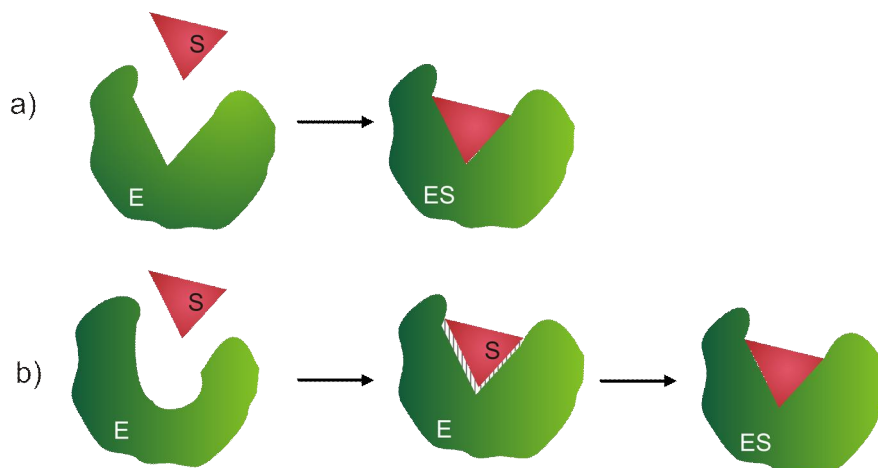


Abbildung 20: Schematische Darstellung des a) Schlüssel-Schloss-Prinzips nach *Fischer*. Das Enzym hat eine zum Substrat komplementäre Gestalt. b) Induced-Fit-Mechanismus nach *Koshland*. Das Enzym verändert seine Form bei Substratbindung. Das aktive Zentrum hat die zum Substrat komplementäre Struktur erst nach dessen Bindung. Darstellung des freien Enzyms (E) und Substrats (S) sowie des Enzym-Substrat-Komplexes (ES).

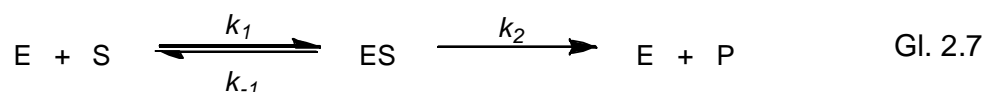
Typische Enzyme, welche eine Reaktion nach diesem Mechanismus katalysieren, sind Lipasen. Auch wenn deren aktives Zentrum eine meist sehr unterschiedliche Struktur zu der des Substrats aufweist, können sie aufgrund des Anpassungsmechanismus die Umsetzung einer großen Vielzahl unterschiedlicher Substrate katalysieren.

lysieren.

Um die hohen Geschwindigkeitsraten bei enzymkatalysierten Reaktionen zu erklären, formulierte *Dewar* die sogenannte „Desolvatations-Theorie“.^[97, 98] Gelangt das Substrat an das aktive Zentrum des Enzyms, werden die dort anwesenden Wassermoleküle aus der Hydrathülle verdrängt und vom Substrat ersetzt. Die Reaktion findet ohne störendes Lösemittel statt und kann formal als Gasphasenreaktion angesehen werden. In Lösung hingegen erschweren vorhandene Wassermoleküle eine Annäherung der Reaktanden. Dies macht begreiflich, dass enzymatische Reaktionen im Allgemeinen wesentlich schneller ablaufen als die analogen chemisch katalysierten Prozesse. Darüber hinaus kann durch das Modell erklärt werden, warum die Katalyse kleiner Substrate oft langsamer verläuft: Kleine Substratmoleküle sind nicht in der Lage, die gesamten Wassermoleküle am aktiven Zentrum zu substituieren.

2.3.3 Kinetik einfacher Enzymreaktionen

Ein Modell zur Kinetik einfacher Enzymreaktionen stellt die *Michaelis-Menten*-Theorie dar.^[99] Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit v und der Substratkonzentration. Die Theorie beruht auf dem von *V. Henri* 1901 postulierten Schema für enzymatische Reaktionen:^[100]



mit E = Enzym
 S = Substrat
 ES = Enzym-Substrat-Komplex
 P = Produkt
 k_n = Geschwindigkeitskonstante

Danach bildet das Enzym E mit dem Substrat S in einem ersten Schritt einen Enzym-Substrat-Komplex ES aus. Dieser steht weiterhin mit den Ausgangsverbindungen im Gleichgewicht und zerfällt in einem zweiten irreversiblen Schritt zu Produkt P und dem ursprünglichen Enzym E . Das Enzym steht für die Umsetzung eines neuen Substratmoleküls zur Verfügung.

Basierend auf dieser Reaktion formulierten *Michaelis* und *Menten* eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit enzymatischer Reaktionen:

$$v = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]} \quad \text{Gl. 2.8}$$

mit v = Reaktionsgeschwindigkeit [mol/(L*s)]
 v_{\max} = maximale Reaktionsgeschwindigkeit [mol/(L*s)]
 $[S]$ = Konzentration des Substrats [mol/L]
 K_M = Michaelis-Menten-Konstante

Die *Michaelis-Menten*-Konstante K_M setzt sich aus mehreren Geschwindigkeitskonstanten zusammen und ist nach Gleichung 2.9 definiert:

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad \text{Gl. 2.9}$$

Trägt man die Reaktionsgeschwindigkeit v gegen die Substratkonzentration $[S]$ auf, ergibt sich eine Hyperbel, die sich für große Substratkonzentrationen asymptotisch dem Grenzwert v_{\max} annähert (s. Abbildung 21).

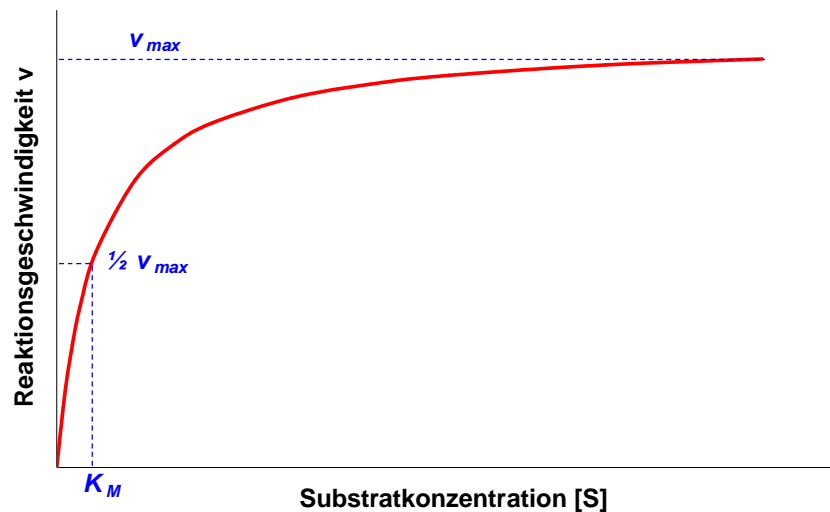


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v von der Substratkonzentration $[S]$ nach *Michaelis* und *Menten* und graphische Bestimmung der *Michaelis-Menten*-Konstanten K_M .

Wie aus dem Kurvenlauf ersichtlich, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Substratkonzentration. Bei niedrigen Konzentrationen erfolgt der Anstieg zunächst näherungsweise linear. Mit steigender Substratkonzentration flacht die Kurve ab und es wird ein Sättigungswert in der Geschwindigkeit erhalten. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit v_{\max} ist erreicht, wenn das Enzym E vollständig mit

Substrat beladen ist. Eine weitere Erhöhung der Substratkonzentration hat keinen weiteren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, da alle aktiven Zentren besetzt sind. Aus dem Diagramm kann zudem die *Michaelis-Menten*-Konstante K_M graphisch ermittelt werden: Sie entspricht der Substrat-Konzentration, bei der die Hälfte der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird.

2.3.4 Lipasen

Lipasen gehören zur Enzymklasse der Hydrolasen. Sie kommen in nahezu jedem Organismus vor und katalysieren die hydrolytische Spaltung von wasserunlöslichen Triacylglyceriden.^[101] Die meisten Lipasen zeigen ihre katalytische Aktivität an der Grenzfläche eines hydrophoben Substrats und einer wässrigen kontinuierlichen Phase.^[102] Dieses Phänomen der „Grenzflächenaktivierung“ konnte durch die Röntgenstrukturanalyse zweier Lipasen aufgeklärt werden.^[103, 104] Es wurde gezeigt, dass Lipasen eine amphiphile Peptideinheit als bewegliches Strukturelement besitzen, welches wie eine Art Deckel (sogenanntes „Lid“) den Zugang zum aktiven Zentrum verbirgt. Erst bei Kontakt mit einer hydrophoben Grenzfläche kommt es entsprechend des Induced-Fit-Mechanismus zu einer Konformationsänderung, welche das Lid öffnet und dem Substrat den Zugang zum aktiven Zentrum ermöglicht.

In der vorliegenden Arbeit kommt im Zuge der enzymvermittelten Reaktionen die Lipase PS aus *Burkholderia cepacia* (ehemals *Pseudomonas cepacia*) zum Einsatz. Deren Struktur und Molekulargewicht konnte 1997 von *Schrag et al.* aufgelöst werden.^[105]

Abbildung 22 zeigt die dreidimensionale Struktur dieser Lipase in offener Konformation, welche die Grenzflächenaktivierung veranschaulicht. Das Molekulargewicht der Lipase beträgt 31131 g/mol. Die dargestellte Oberfläche des Enzyms ist entsprechend der Atome farbig markiert; geladene Sauerstoffatome sind in rot dargestellt, pink entspricht polaren Sauerstoffatomen und Carbonylsauerstoffatomen, Stickstoffatome sind blau markiert, weiß signalisiert hydrophobe Kohlenstoffatome. Die Außenseite der Lipase besteht, wie für wasserlösliche Proteine typisch, überwiegend aus hydrophilen Gruppen. Das aktive Zentrum befindet sich in einer hydrophoben Tasche mit Deckel aus α -Helices. Der Eingang dieser Tasche besitzt eine Größe von 1.0 nm x 1.5 nm und ist etwa 1.5 nm tief. Dieser hydrophobe Teil des Enzyms ermöglicht die Anlagerung an eine hydrophobe Grenzfläche, an der dann die

katalytische Umsetzung erfolgt. Die geöffnete Konformation ist in wässriger Lösung aufgrund des hydrophoben Inneren thermodynamisch ungünstig. Erst bei Anwesenheit einer hydrophoben Grenzschicht ist die offene Form stabilisiert. Die Grenzflächenaktivierung konnte für viele Lipasen beobachtet werden.^[106-108] Daneben gibt es allerdings auch Lipasen wie beispielsweise die Lipase B aus *Candida antarctica* (CALB), die zwar eine amphiphile Deckelstruktur aufweisen, aber keine Grenzfläche benötigen, um katalytisch aktiv zu sein.^[109]

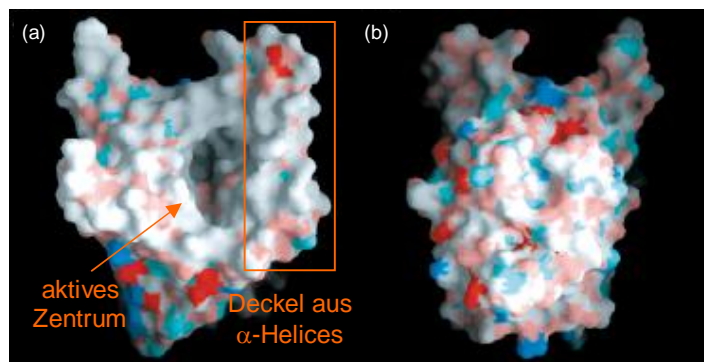


Abbildung 22: Darstellung des aktiven Zentrums der Lipase PS aus *Burkholderia cepacia* in der offenen Konformation.^[105] Die Oberfläche des Enzyms ist entsprechend der Atome farblich markiert: geladene Sauerstoffatome sind rot, polare Sauerstoffatome und Carbonylsauerstoffatome sind pink, Stickstoffatome sind blau und Kohlenstoffatome sind weiß. (a) Direkte Aufsicht auf das aktive Zentrum mit hydrophober Tasche und Deckel aus α -Helices. (b) Rotation des Moleküls aus (a) um 180° um die vertikale Achse.

Allen Lipasen ist gemeinsam, dass sie in ihrem aktiven Zentrum eine katalytische Triade besitzen. Diese besteht in der Regel aus den drei Aminosäuren Serin, Histidin und Asparginsäure.^[110] In einigen Fällen ist die Aminosäure Asparginsäure gegen Glutaminsäure ersetzt.^[111] Im Gegensatz zu Histidin und Asparginsäure bzw. Glutaminsäure ist für die katalytische Wirkung der Lipase nur das Vorhandensein des Serins essentiell. Ein Austausch dieser Aminosäure führt zu einem vollständigen Verlust der Aktivität.^[112, 113] Die katalytische Reaktion verläuft in der Regel als Serin-Hydrolase-Mechanismus ab (s. Abbildung 23).^[114] Die Imidazolgruppe des Histidins erhöht die Nukleophilie des Serin-Restes. Die aufgrund der Protonierung von Histidin entstandene positive Ladung wird durch die Carboxylgruppe des Aspartats stabilisiert. Der Hydroxylrest des Serins greift nukleophil die Carbonylfunktion des Esters an und es kommt zur Bildung eines Acyl-Enzym-Komplexes. Dieser wird im Fall der Esterhydrolyse nukleophil durch Wasser angegriffen. Es wird eine tetraedrische Übergangsstufe durchlaufen und der Komplex anschließend in das entsprechende

Produkt und das wieder freie Enzym gespalten.

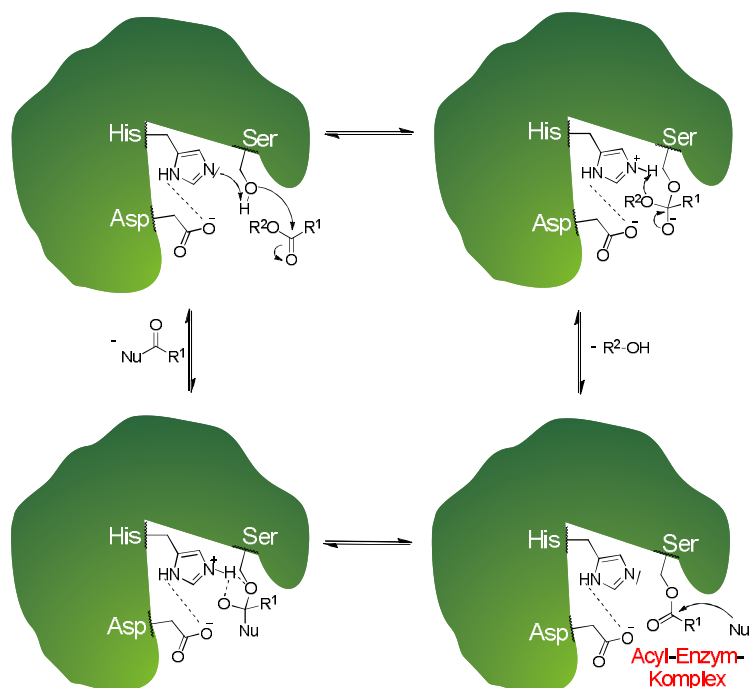


Abbildung 23: Darstellung des Serin-Hydrolase-Mechanismus im aktiven Zentrum einer Lipase. Es kommt zur Bildung eines Acyl-Enzym-Komplexes, der nukleophil angegriffen werden kann.

2.3.5 Lipase-vermittelte Reaktionen

Lipasen sind für die organische Chemie von großem Interesse, da sie im Gegensatz zu den meisten anderen Enzymen in organischen Lösungsmitteln bemerkenswert stabil sind und zudem eine außerordentlich breite Substratspezifität aufweisen: Sie katalysieren die Umsetzung einer großen Zahl aliphatischer, acyclischer, aromatischer und metallorganischer Ester und sind gegenüber racemischen Estern oder Verbindungen mit mehreren Hydroxyfunktionen meist äußerst enantio- bzw. regio-selektiv. Der bei der Katalyse gebildete Acyl-Enzym-Komplex kann die Acylgruppe aber nicht nur auf Hydroxyverbindungen, sondern auch auf andere Nucleophile wie beispielsweise die Thiogruppe eines Thioesters oder auch auf aktivierte Amine übertragen.^[102]

Eine weitere Anwendung unter dem Einsatz von Lipasen wurde 1990 von *Bjorkling et al.* beschrieben.^[115, 116] Diese zeigten, dass Lipasen die Perhydrolyse von Carbonsäure in Gegenwart von Wasserstoffperoxid katalysieren. Die entstandene Per-

carbonsäure wurde als *in situ* gebildetes Oxidationsmittel für die Epoxidierung einfacher Olefine (s. Abbildung 24), wie beispielsweise terminale Olefine oder Cycloolefine, für *Baeyer-Villiger-Oxidationen*^[117, 118] sowie für die Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden eingesetzt.^[115]

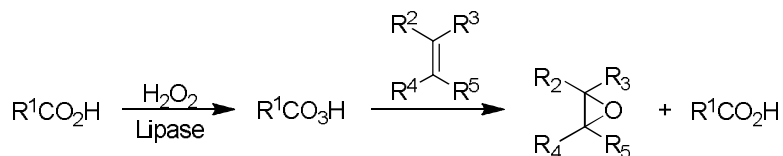


Abbildung 24: Schema der Lipase-vermittelten Perhydrolyse von Carbonsäuren in Gegenwart von Wasserstoffperoxid mit nachfolgender Epoxidierung eines Olefins.

Als effektivste Lipase in Hexan als Lösungsmittel erwies sich *Candida antartica* Lipase B. Diese Lipase, welche aus *Aspergillus*-Pilzen gewonnen wird, besitzt eine hohe Aktivität und Stabilität in Wasser sowie in organischen Lösungsmitteln und ist eine der bekanntesten Lipasen für Anwendungen in der Biokatalyse und im Lebensmittelbereich.^[4, 119] Basierend auf den Arbeiten von *Bjorkling et al.* zeigten *Klaas et al.*, dass auch ungesättigte Fettsäuren im Zuge einer Selbstepoxidierung zum entsprechenden Epoxid umgesetzt werden können.^[120] Dabei übernimmt die Carbonsäure sowohl die Funktion des Percarbonsäurebildners als auch des olefinischen Substrats. Die Umsetzung erfolgt analog zu *Bjorkling et al.* in organischem Medium. Zudem wurde von *Klaas et al.* beobachtet, dass nicht nur ungesättigte Fettsäuren, sondern auch ungesättigte Fettsäureester und Pflanzenöle nach diesem Prinzip zu Persäuren umgesetzt werden können, die dann als Epoxidationsmittel dienen.^[121-123] So konnte unter den milden Reaktionsbedingungen der Lipase-vermittelten Reaktion eine Vielzahl nachwachsender Rohstoffe mit teilweise nahezu vollständigem Umsatz und ausgezeichneten Selektivitäten epoxidiert werden.

Nachteilig an der bis dato durchgeführten enzymkatalysierten Perhydrolyse ist der Einsatz von Wasserstoffperoxid. Da dieses die Lipase deaktiviert, muss die wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung schrittweise zugegeben werden, um hohe Umsätze zu erzielen.^[115] Diesen Nachteil umgingen *Ankudey et al.*, indem sie die Wasserstoffperoxid-Lösung durch einen Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Komplex („UHP“, *urea hydrogen peroxide*) ersetzen.^[124] UHP ermöglicht die kontrollierte Freisetzung von Wasserstoffperoxid und kann dadurch dem Reaktionsgemisch in einem Schritt zugegeben werden, ohne dabei die Lipase sofort zu deaktivieren. Darüber hinaus gewährleistet die wasserfreie Form des Wasserstoffperoxids eine sicherere Hand-

habung und minimiert durch die Abwesenheit von Wasser die unerwünschte Hydrolyse der Epoxidprodukte. Unter Verwendung von UHP in Ethylacetat als Lösungsmittel konnten *Ankudey et al.* eine große Vielzahl an Olefinen (Cycloolefine, aromatische und terminale Olefine) in hohen Ausbeuten umsetzen. So führte beispielsweise die Epoxidierung von Styrol nach einer Reaktionszeit von 33 h zu einem Styroloxid-Umsatz von 81%. Darüber hinaus zeigten sie, dass das eingesetzte Enzym Novozym 435, eine auf Acrylat immobilisierte CALB, bis zu sechsmal ohne merklichen Reaktivitätsverlust wiederverwendet werden kann. Basierend auf dieser Arbeit zeigten *Rios et al.*, dass die auf diese Weise *in situ* hergestellte Persäure auch für eine *Baeyer-Villiger-Oxidation* von Cycloketonen zu Lactonen erfolgreich eingesetzt werden kann (s. Abbildung 25).^[125]

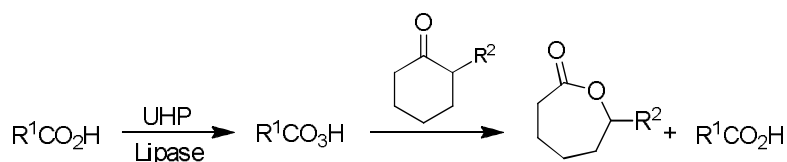


Abbildung 25: Schema der Lipase-vermittelten Perhydrolyse von Carbonsäuren in Gegenwart von Wasserstoffperoxid mit nachfolgender *Baeyer-Villiger-Oxidation* von Cycloketonen.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.7 beschrieben, konnte anhand der enzymatischen Polymerisation von Lacton sowie der Veresterung unterschiedlicher Carbonsäuren und Alkoholen gezeigt werden, dass Lipase-vermittelte Reaktionen äußerst effizient in Miniemulsion ablaufen. In beiden Ansätzen erwies sich die Lipase PS aus *Burkholderia cepacia* als effektivste Lipase.

Die bisher beschriebenen Lipase-vermittelten Perhydrolysen von Carbonsäuren werden in organischem Lösungsmittel durchgeführt. Aufgrund der Grenzflächenaktivierung von Lipasen sollte es möglich sein, diesen Reaktionstyp auf das Miniemulsionssystem zu transferieren und den Prozess mit Wasser als „grünem Lösungsmittel“ umweltfreundlicher zu gestalten. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die enzymvermittelte Epoxidierung von Olefinen in wässriger Miniemulsion unter Verwendung von UHP durchzuführen.

3 Messmethoden

3.1 Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie (GC) ist eine Trennmethode zur qualitativen und quantitativen Analyse von Substanzgemischen, die sich unzersetzt verdampfen lassen.^[126] Die mobile Phase ist dabei ein Gas, die stationäre Phase ist ein poröser, polymerer Feststoff oder eine viskose Flüssigkeit, die als dünner Film auf einem Trägermaterial aufgebracht ist. Im Wesentlichen besteht ein Gaschromatograph aus dem Injektor, der Trägergasversorgung, der Trennsäule, welche sich in einer temperaturprogrammierbaren Ofeneinheit befindetet, dem Detektor und dem Auswertesystem (s. Abbildung 26).

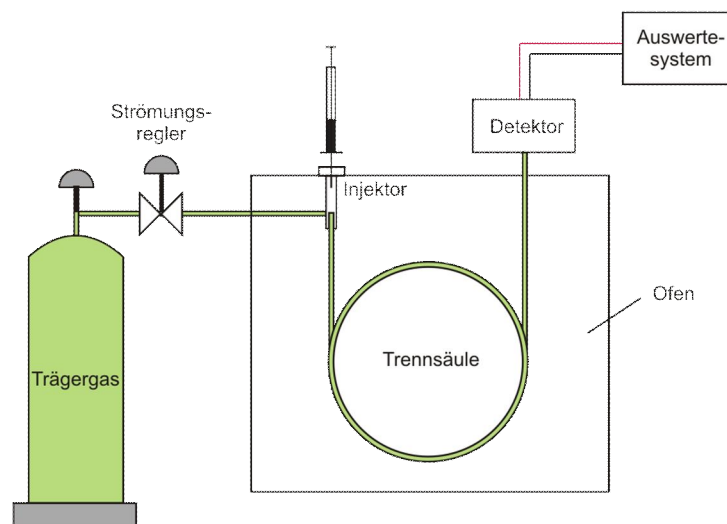


Abbildung 26: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen.

Die im Injektor verdampfte Probensubstanz wird durch das Trägergas, meist Helium, durch die mit der stationären Phase belegte Trennsäule transportiert. Als Säulen werden gepackte Säulen oder Kapillare eingesetzt, wobei das Rohrmaterial aus Metall (vorwiegend Edelstahl) oder Glas sein kann. Die Trennung des Gemisches ergibt sich durch die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der Komponenten zwischen der mobilen und der stationären Phase. Der Anteil des Stoffes, der sich an der stationären Phase befindet, wird vom Trägergasstrom nicht erfasst, wodurch sich eine unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit ergibt und damit eine Trennung der Stoffe erfolgt. Die Qualität der Trennung in die einzelnen Komponenten hängt

von der Art und Häufigkeit der Wechselwirkungen zwischen der Probe und der stationären Phase ab. Diese sind durch die funktionellen Gruppen bzw. die Polarität von Probe und stationärer Phase bestimmt. Darüber hinaus spielen der Dampfdruck und die Löslichkeit der Substanz in den zwei Phasen eine wesentliche Rolle. So haben Verbindungen mit einem hohen Dampfdruck und/oder niedriger Löslichkeit eine nur kurze Aufenthaltsdauer in der stationären Phase.

Nach dem Austritt aus der Säule werden die Komponenten zeitlich getrennt voneinander detektiert. Häufig erfolgt die Detektion unter Verwendung eines Flammenionisations-Detektors (FID), der sich durch eine äußerst hohe Empfindlichkeit gegenüber kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen auszeichnet. Bei einem FID wird das Trägergas mit den aus der GC-Säule getrennten Stoffen in einer Knallgasflamme verbrannt, wobei Ionen gebildet werden. Diese verursachen einen Stromfluss zwischen zwei Elektroden, die oberhalb der Flamme angebracht sind. Der FID detektiert das durch den Stromfluss erzeugte Signal und gibt dieses an das Auswertesystem weiter. Das Auswertesystem trägt die Intensität des Signals in Abhängigkeit der Zeit in einem Chromatogramm auf. Abbildung 27 zeigt beispielhaft ein Chromatogramm, welches bei der enzymatischen Epoxidierung von Styrol erhalten wurde. Die Identifizierung der Komponenten erfolgt über die sogenannte Retentionszeit t_R . Darunter versteht man die Zeit, welche die Substanz benötigt, um die Strecke vom Injektor bis zum Detektor zurückzulegen. Die Konzentration wird aus der Peakfläche ermittelt, die proportional zur Konzentration ist.

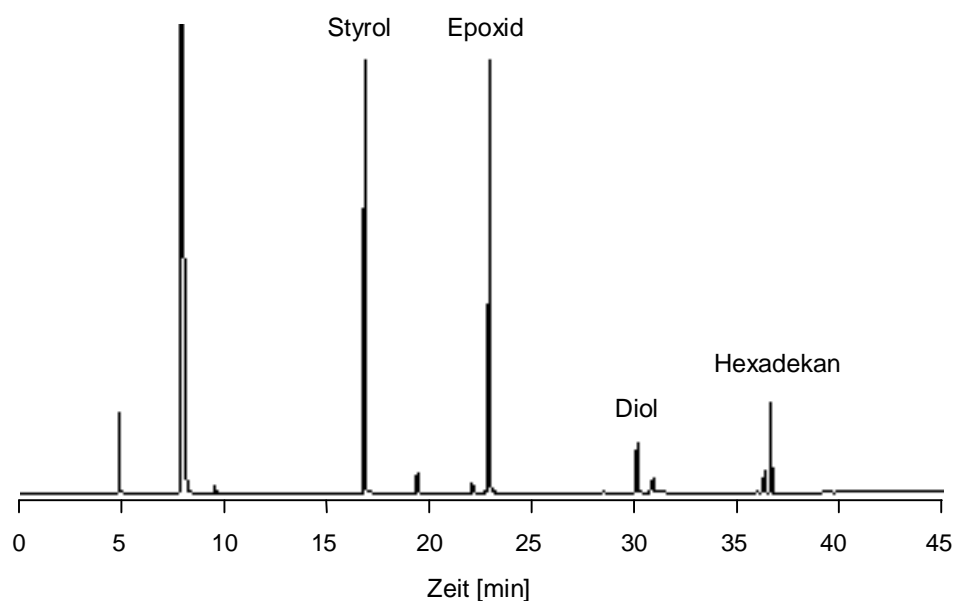


Abbildung 27: Chromatogramm des Reaktionsgemisches der enzymatischen Epoxidierung von Styrol.

Um systematische Fehler bei der quantitativen Bestimmung der Komponenten in der Probe (beispielsweise durch schwankende Injektionsvolumina) zu vermeiden, kann die Methode des internen Standards (IS) angewendet werden. Der interne Standard, welcher im Reaktionsgemisch vorliegt, jedoch nicht an der Reaktion teilnimmt, wird in bekannter Konzentration zur Probe hinzugefügt und dient als relative Bezugsgröße. Ändert der interne Standard während des Verfahrens seine Konzentration, so kann davon ausgegangen werden, dass sich die Konzentration der Komponenten in gleicher Weise verändert.

Bei der GC-Analyse der enzymatischen Epoxidierung in der vorliegenden Arbeit kam als interner Standard Hexadekan zum Einsatz. Der Vorteil der Verwendung von Hexadekan besteht darin, dass dieses in den hergestellten Miniemulsionen als Ultrahydrophob eingesetzt wird und somit bereits im System vorliegt. Für die Kalibrierung wurde von Olefin, Epoxid und Diol eine Serie von Standardlösungen verschiedener Konzentrationen vermessen. Diese Standardlösungen stellen eine Mischung aus der jeweiligen Komponente und dem internen Standard dar, wobei die Konzentration des internen Standards konstant gehalten wurde. Die Relation der Peakfläche der Substanz zum internen Standard wird in einem Diagramm zum Verhältnis der Konzentrationen aufgetragen (s. Kalibriergeraden in Abbildung 28). Aus der Steigung der Kurven lässt sich dann der sogenannte Korrekturfaktor f ermitteln:

$$f = \frac{\text{Fläche}_{IS} \times c_{\text{Substrat}}}{\text{Fläche}_{\text{Substrat}} \times c_{IS}} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Die Konzentrationen von Olefin, Epoxid und Diol im zu analysierenden Reaktionsgemisch können anschließend mit Hilfe folgender Gleichung aus den erhaltenen Peakflächen von Substrat und Internem Standard berechnet werden:

$$c_{\text{Substrat}} = \frac{\text{Fläche}_{\text{Substrat}} \times c_{IS}}{f \times \text{Fläche}_{IS}} \quad \text{Gl. 3.2}$$

Der Umsatz ergibt sich schließlich aus folgender Formel (am Beispiel des Epoxids):

$$\text{Umsatz}(t)_{\text{Epoxid}} = \frac{c(t)_{\text{Epoxid}}}{c(t)_{\text{Olefin}} + c(t)_{\text{Epoxid}} + c(t)_{\text{Diol}}} \quad \text{Gl. 3.3}$$

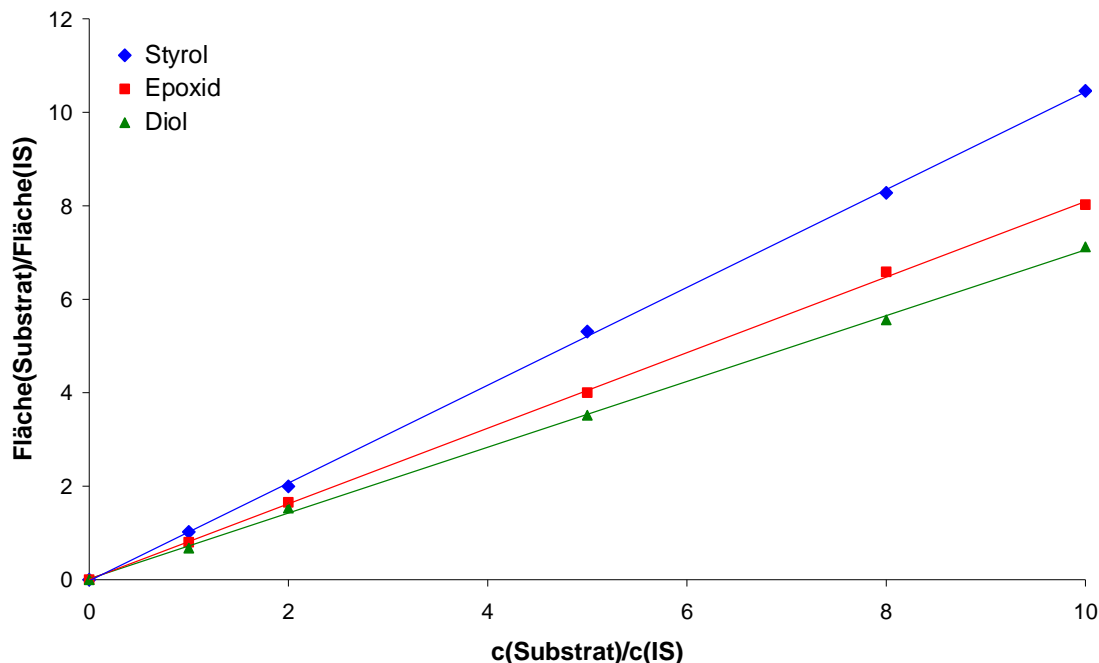


Abbildung 28: Kalibriergeraden für Styrol, Epoxid und Diol für die GC-Analyse der enzymatischen Epoxidierung von Styrol.

3.2 Messung der Oberflächenspannung

Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte in dieser Arbeit zum einen durch die Blasendruckmethode, welche ein Verfahren für die Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung darstellt. Diese Methode gehört damit zu den „dynamischen Messverfahren“, bei denen periodisch eine neue Grenzfläche geschaffen wird, an welche sich die grenzflächenaktiven Substanzen während des Messvorgangs anlagern. Zum anderen wurde die Oberflächenspannung mit Hilfe der Ringmethode nach DuNöuy durchgeführt, die den quasistatischen Verfahren zuzuordnen ist.^[16] Für den theoretischen Hintergrund der Oberflächenspannung sei auf die Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 verwiesen.

3.2.1 Messung der Oberflächenspannung mittels Blasendrucktensiometer

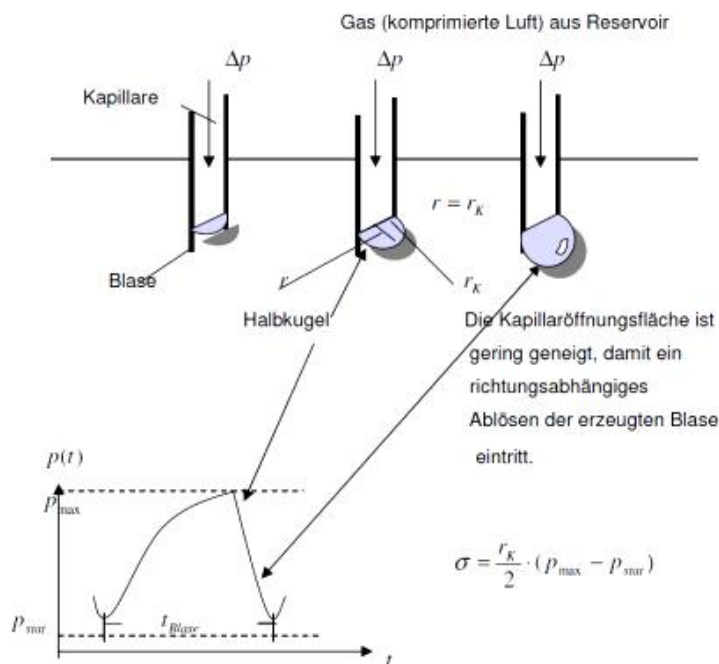
Bei der Blasendruckmethode werden Luftblasen durch eine Kapillare mit dem Radius r in die zu untersuchende Flüssigkeitsprobe eingeleitet und der zum Aufbau der Luftblase benötigte Druck gemessen.^[127] Das Messprinzip eines Blasesentensometers ist in Abbildung 29 schematisch dargestellt. Der anfängliche Gasdruck in der Kapil-

lare übersteigt den hydrodynamischen Druck in der Flüssigkeit, wodurch sich am unteren Ende der Kapillare eine Gasblase ausbildet. Der Radius r der Blase vergrößert sich bis zum Durchmesser der Kapillare bis die Halbkugelform erreicht wird. Bei dieser Halbkugelform erreicht der Blasendruck einen Maximalwert. Die Luftblase reißt ab und steigt in der Flüssigkeit auf. Der zum Blasenaufbau notwendige Druck Δp ist nach der *Young-Laplace*-Gleichung proportional zur Oberflächenspannung σ (vgl. Abschnitt 2.1.6, Gl. 2.4):

$$\sigma = \frac{r_k \cdot \Delta p}{2} \quad \text{Gl. 3.4}$$

mit σ = Oberflächenspannung [N/m]
 Δp = Druck [N/m²]
 r_k = Radius der Kapillare [m]

Der Druck Δp wird vom Blasentensiometer gemessen und in die Oberflächenspannung umgerechnet.



mit σ = Oberflächenspannung [N/m]
 p_{stat} = hydrostatischer Druck [N/m²]
 p_{max} = Maximaldruck [N/m²]
 Δp = Gas aus Druckreservoir [N/m²]
 r = Radius der Blase [m]
 r_k = Radius der Kapillare [m]
 t = Zeit [s]
 t_{Blasen} = Blasenlebensdauer [s]

Abbildung 29: Prinzip der Blasendruckmethode zur Messung der Oberflächenspannung. Die Abbildung ist der Literatur entnommen.^[127]

Einen wichtigen einzustellenden Parameter der Blasendruckmethode stellt die Blasenlebensdauer dar. Damit wird das Zeitintervall von der Entstehung der Blase in der Kapillaröffnung bis zum Abreißen der Blase von der Kapillare bezeichnet. In diesem Zeitraum können die Tensidmoleküle an die Grenzfläche diffundieren. Bei einer kurzen Lebensdauer der Grenzfläche ist nicht die ganze Oberfläche von Tensidmolekülen besetzt (kein Gleichgewichtszustand). Bei ausreichend langer Blasenlebensdauer haben die grenzflächenaktiven Moleküle dagegen Zeit, an der Grenzfläche ein Gleichgewicht auszubilden. Man befindet sich in einem quasistatischen Bereich und die Ergebnisse sind mit den Ergebnissen, die bei einer statischen Methode erhalten werden, vergleichbar. Der Wert der Grenzflächenspannung hängt somit neben der grenzflächenaktiven Wirkung des Tensids an sich auch vom zeitlichen Anlagerungsvermögen der Tenside ab. Als Messgerät wurde das Blasentensiometer „SITA science Line t60“ von *SITA Messtechnik* eingesetzt (s. Abbildung 30). Um quasistatische Bedingungen zu erzielen, wurden die Messungen bei der maximal einzustellenden Blasenlebensdauer von 60 s durchgeführt.

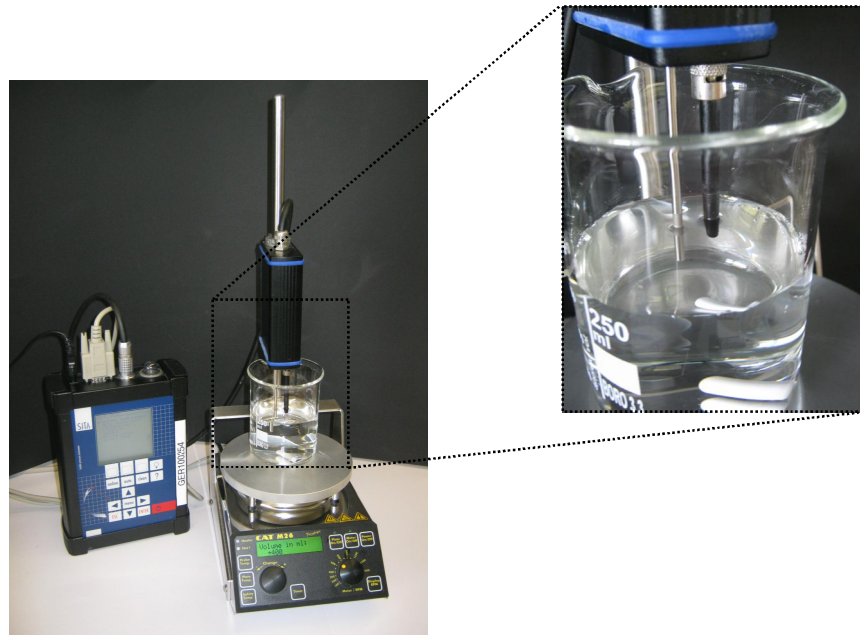


Abbildung 30: Blasentensiometer „SITA science Line t60“.

3.2.2 Messung der Oberflächenspannung mittels Ringtensiometer nach Du Noüy

Die Ringmethode nach Du Noüy beruht auf der Kraftmessung an einem Drahring mit dem Durchmesser d , welcher in die zu untersuchende Flüssigkeit eintaucht und anschließend aus dieser herausgezogen wird.^[128] Dabei bildet sich eine Flüssigkeitslamelle aus (s. Abbildung 31).

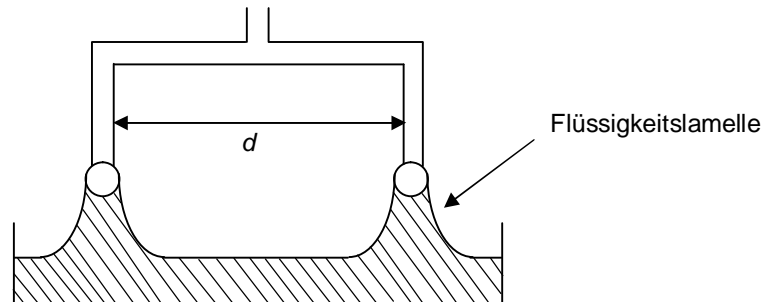


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Ringmethode nach Du Noüy. Gezeigt ist der Querschnitt durch den Ring.

Beim Hochziehen wirkt auf den Ring neben dem hydrostatischen Gewicht der unter ihm hängenden Flüssigkeit diejenige Kraft, die aus der Oberflächenspannung resultiert. Diese Kraft nimmt beim Herausziehen zunächst zu, durchläuft ein Maximum F_{max} und wird kurz vor dem Abreißen wieder geringer. Die Oberflächenspannung σ ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$\sigma = \frac{F_{max}}{2 \cdot d \cdot \pi \cdot f} \quad \text{Gl. 3.5}$$

mit σ = Oberflächenspannung [N/m]
 F_{max} = maximale Kraft [N]
 d = Durchmesser [m]
 f = Korrekturfaktor

Der Faktor 2 kommt dadurch zustande, dass insgesamt 2 neue Oberflächen (Innen- und Außenseite der Flüssigkeitslamelle) geschaffen werden. Die Abweichungen von den idealen Bedingungen werden durch den Korrekturfaktor f berücksichtigt, welcher eine Funktion der Ringgeometrie und der Flüssigkeitsdichte ist.

3.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die dynamische Lichtstreuung, auch Photonenkorrelationsspektroskopie genannt, ist ein häufig angewendetes Verfahren für die Bestimmung von Teilchengrößen und deren Verteilung in kolloidalen Systemen. Aus der Messung erhält man den Diffusionskoeffizienten der Partikel, der einen direkten Schluss auf den hydrodynamischen Radius zulässt.^[129]

Wird eine Probe mit Laserlicht bestrahlt, so wird an den Streuzentren der Partikel das Licht gestreut. Aufgrund der *Brownschen* Molekularbewegung sind die Partikel in ständiger Bewegung, wodurch das gestreute Licht entsprechend des Doppler-Effekts in seiner Frequenz verschoben wird. Die Lichtwellen des Streulichts verschiedener Frequenzen interferieren miteinander, was zu Fluktuationen in der Streuintensität führt. Diese Fluktuationen, welche ein Maß für den Diffusionskoeffizienten der Teilchen sind, werden durch eine Fouriertransformation in Autokorrelationsfunktionen umgewandelt. Unter Einbeziehung der *Stokes-Einstein*-Gleichung lässt sich der hydrodynamische Radius der Partikel mit folgender Gleichung bestimmen:

$$r_H = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad \text{Gl. 3.6}$$

mit r_H = hydrodynamischer Radius [m]
 k_B = Boltzmann-Konstante; $1.38066 \cdot 10^{23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
 T = Temperatur [K]
 η = dynamische Viskosität [Pa·s]
 D = Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}$]

Bei der Messung muss beachtet werden, dass die Probe stark verdünnt ist, da bei relativ konzentrierten Proben eine Mehrfachstreuung an den Partikeln erfolgen kann und die Partikel nicht mehr ungestört diffundieren können.

3.4 Titrimetrische Bestimmung des EEWs in Epoxidverbindungen

Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, stellt das EEW („*epoxy equivalent weight*“) eine wichtige Kenngröße von Epoxidharzen dar. Dieses gibt die Menge an Epoxidharz an, die ein Äquivalent Epoxidgruppen besitzt. Die Bestimmung des EEWs basiert auf der Titration mit Perchlorsäure und ist in der Norm DIN EN ISO 3001 festgelegt. Die

Epoxid-Probe wird dazu mit Tetraethylammoniumbromidlösung versetzt. Durch Zтитrieren von Perchlorsäure kommt es zur Bildung von Bromwasserstoffsäure im äquivalenten Verhältnis (Abbildung 32). Diese reagiert unverzüglich mit den Epoxid-Gruppen zu Bromhydrin. Sind die Epoxid-Gruppen vollständig verbraucht, bewirkt die freie Bromwasserstoffsäure im Reaktionsgemisch eine Farbänderung des eingesetzten Indikators Kristallviolett von violett nach grün.

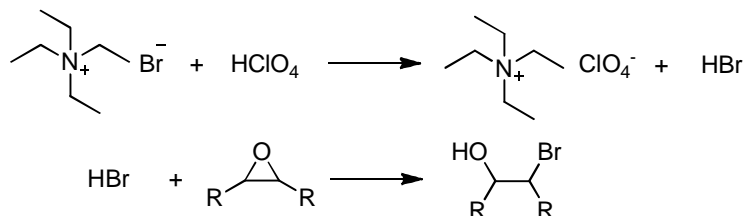


Abbildung 32: Reaktionsschema zur titrimetrischen Bestimmung des EEWs in Epoxidverbindungen: Reaktion von Tetraethylammoniumbromid und Perchlorsäure zu Bromwasserstoffsäure und Weiterreaktion mit Epoxid zu Bromhydrin.

Das EEW der Epoxid-Probe ergibt sich unter Verwendung folgender Gleichung:

$$EEW = \frac{W \times 1000}{V \times M} \quad \text{Gl. 3.7}$$

mit W = Einwaage Epoxid-Probe [g]
 V = verbrauchtes Volumen Perchlorsäure [mL]
 M = Molarität Perchlorsäure [mol/L]

Vorab wird die exakte Molarität der Perchlorsäure ebenfalls titrimetrisch ermittelt. Als Standardreagenz dient eine Kaliumhydrogenphthalat-Lösung in Eisessig, der eingesetzte Indikator ist Kristallviolett. Die Molarität der Perchlorsäure-Lösung ergibt sich gemäß folgender Gleichung:

$$M = \frac{W \times 1000}{204,2 \times V} \quad \text{Gl. 3.8}$$

mit M = Molarität Perchlorsäure [mol/L]
 W = Einwaage Kaliumhydrogenphthalat-Lösung [g]
 V = verbrauchtes Volumen Perchlorsäure [mL]

3.5 Titrimetrische Bestimmung von Aminstickstoffen

Amine können über das AHEW („*amine hydrogen equivalent weight*“) definiert werden (vgl. Abschnitt 2.2.3.1). Dieses gibt das Molekulargewicht pro reaktiven Amin-Wasserstoff an. Unter einem reaktiven Amin-Wasserstoff versteht man die Wasserstoffe, die sich an einer primären bzw. sekundären Amingruppe befinden, da nur diese mit dem Epoxidharz reagieren. Die Kenntnis des AHEWs ist insbesondere bei den in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Aminhärttern nützlich, da diese Amin-Gemische darstellen und damit kein definiertes Molekulargewicht, sondern Verteilungen aufweisen. Um das AHEW in Aminen bzw. Amin-Gemischen zu ermitteln, wird der Gehalt an primärem und sekundärem Aminstickstoff durch potentiometrische Titration bestimmt. Die Ermittlung des Gehalts an Primär- bzw. Sekundär-Aminstickstoff erfolgt durch die Kombination verschiedener Titrations:

- Bestimmung des Primär-Aminstickstoffs:
 - 1) Potentiometrische Titration des Gesamt-Basenstickstoffes;
 - 2) Potentiometrische Titration der Summe aus Sekundär- und Tertiär-Aminstickstoff.

Der Gehalt an Primär-Aminstickstoff ist die Differenz zwischen Gesamt-Basenstickstoff (1) und der Summe aus Sekundär- und Tertiär-Aminstickstoff (2).

- Bestimmung des Sekundär-Aminstickstoffs:
 - 2) Potentiometrische Titration der Summe aus Sekundär- und Tertiär-Aminstickstoff;
 - 3) Potentiometrische Titration des Tertiär-Aminstickstoffes.

Der Gehalt an Sekundär-Aminstickstoff ist die Differenz zwischen der Summe aus Sekundär- und Tertiär-Aminstickstoff (2) und des Tertiär-Aminstickstoffes (3).

Die Titrations sind dabei in der Norm DIN EN 1317:2003-03 festgelegt und basieren auf folgenden Prinzipien:

- 1) Ermittlung des Gesamt-Basenstickstoffes:

Potentiometrische Titration mit Trifluormethansulfonsäure in Eisessig.

2) Ermittlung der Summe aus Sekundär- und Tertiär-Aminstickstoff:

Der Primär-Aminstickstoff wird mit Salicylaldehyd zur Schiffschen Base umgesetzt (s. Abbildung 33). Nur die primären Aminstickstoffe gehen die Reaktion zur Schiffschen Base ein. Nach dieser Derivatisierung wird die Summe aus Sekundär- und Tertiär-Aminstickstoff durch potentiometrische Titration mit Salzsäure-Maßlösung bestimmt.

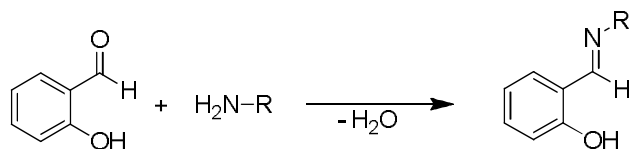


Abbildung 33: Reaktion von Salicylaldehyd und primärem Amin unter Bildung einer Schiffschen Base.

3) Ermittlung des Tertiär-Aminstickstoffs:

Zunächst werden der Primär- und Sekundär-Aminstickstoff mit Essigsäureanhydrid umgesetzt (s. Abbildung 34). Tertiäre Aminstickstoffe gehen keine Reaktion mit dem Anhydrid ein. Der Tertiär-Aminstickstoff wird durch potentiometrische Titration mit Trifluormethansulfonsäure-Maßlösung bestimmt.

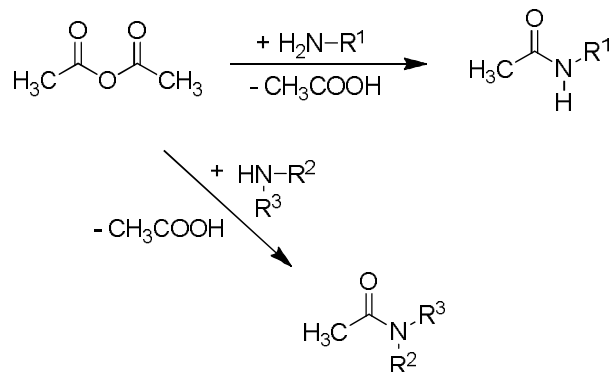


Abbildung 34: Reaktion von Essigsäureanhydrid und primärem bzw. sekundärem Amin zum entsprechenden Amid.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Enzymvermittelte Epoxidierung von Olefinen in wässriger Miniemulsion

Die Lipase-katalysierte Epoxidierung ist in der Literatur bisher ausschließlich als Reaktion in organischem Lösungsmittel beschrieben (vgl. Abschnitt 2.3.5). Wie im Theorieteil erläutert, verlieren Enzyme in nichtwässrigem Medium stark an Aktivität. Bekanntermaßen kommt bei Lipasen hinzu, dass sie grenzflächenaktiv sind und besonders an der Öl-Wasser-Grenzfläche eine hohe katalytische Aktivität aufweisen. Ausgehend davon war das Ziel der vorliegenden Arbeit, diesen Reaktionstyp auf ein wässriges Miniemulsionssystem zu übertragen, welches aufgrund des geringen Tröpfchendurchmessers eine große Grenzfläche zur Verfügung stellt.

4.1.1 Prinzip und Mechanismus

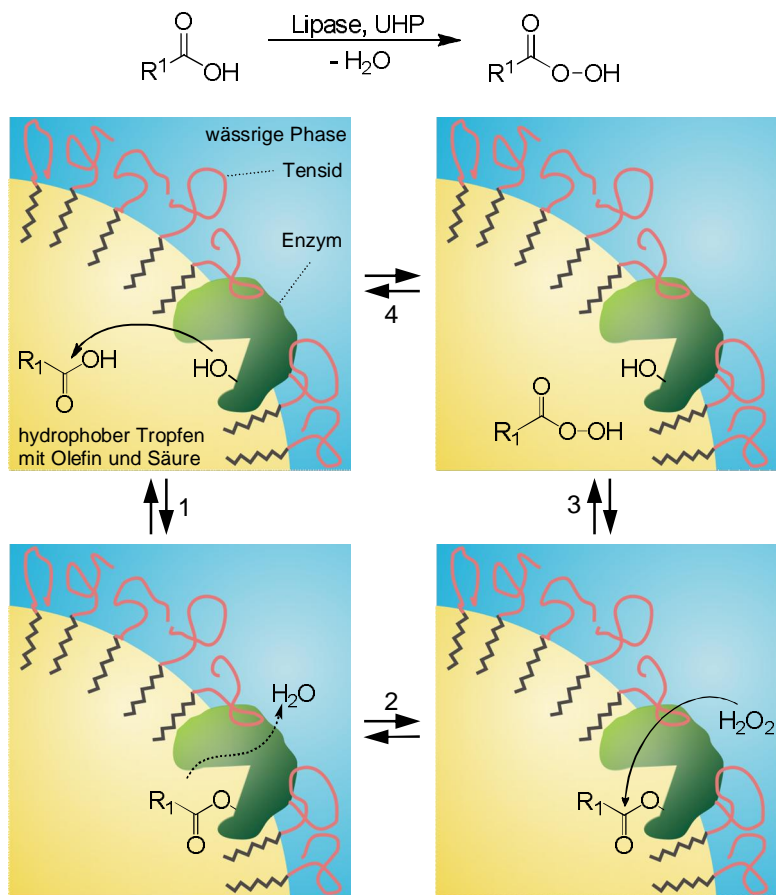
Zunächst sollen verschiedenartige Olefine in Miniemulsion mittels Lipase zum entsprechenden Epoxid umgesetzt werden. Mit Styrol als Modellsubstrat wird anschließend der Einfluss unterschiedlicher Reaktionsparameter untersucht und infolgedessen die optimalen Bedingungen der Epoxidierungsreaktion ermittelt. Die untersuchten Parameter sind hierbei:

- Konzentration und Kettenlänge der Carbonsäure;
- Konzentration des Oxidationsmittels;
- Konzentration und Typ der Lipase;
- Konzentration und Länge der hydrophilen Kette des Tensids;
- pH-Wert.

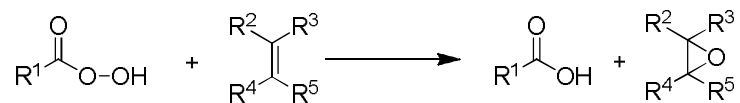
Der Mechanismus der Lipase-katalysierten Epoxidierung kann in zwei Schritte gegliedert werden und ist in Abbildung 35 schematisch dargestellt. Den ersten Schritt („enzymatischer Schritt“) stellt die Lipase-katalysierte Generierung einer Percarbonsäure dar. Der hydrophobe Tropfen besteht aus Olefin und Carbonsäure. Da die Carbonsäure grenzflächenaktiv ist, kann diese sich auch an der Öl-Wasser-Grenzfläche anlagern bzw. ist je nach Hydrophilie in der wässrigen Phase gelöst (vgl. Diskussion in Abschnitt 4.1.4.1 und 4.1.8). Die Stabilisierung der Tropfen erfolgt durch nichtionische Tenside, da ionische Tenside wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben die

Aktivität von Enzymen herabsetzen. Als Oxidationsmittel wird UHP (*urea hydrogen peroxide*), ein Komplex aus Harnstoff und Wasserstoffperoxid^[130, 131], eingesetzt, welches über die Wasserphase zugegeben wird. Die Verwendung von UHP ermöglicht eine kontrollierte Freisetzung des Wasserstoffperoxids, wodurch eine Deaktivierung der Lipase weitgehend verhindert werden kann.^[124]

Schritt 1: Enzymatische Generierung der Percarbonsäure



Schritt 2: Chemische Oxidation des Olefins analog der *Prilezhaev*-Eoxidierung



Schritt 3: Ringöffnung des Epoxids

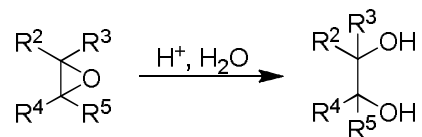


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Lipase-katalysierten Epoxidierung in Miniemulsion. Schritt 1: enzymkatalysierte Generierung der Percarbonsäure. Schritt 2: Epoxidierung des Olefins. Schritt 3: Säurekatalysierte Ringöffnung des Epoxids.

Zunächst kommt es zu einem nukleophilen Angriff der Hydroxylgruppe der Serin-Aminosäure am aktiven Zentrum des Enzyms auf die Carbonsäure (Stufe 1). Es bildet sich ein Acyl-Enzym-Intermediat. Das dabei entstehende Wasser wird aus dem hydrophoben Tropfen in die kontinuierliche wässrige Phase transportiert (Stufe 2). Im Anschluss daran greift das aus dem UHP-Komplex freigesetzte Wasserstoffperoxid das Acyl-Enzym-Intermediat nukleophil an (Stufe 3). Es wird die entsprechende Persäure gebildet. Das aktive Zentrum des Enzyms wird regeneriert und steht für eine weitere Umsetzung zur Verfügung (Stufe 4). In einem zweiten Schritt wird das Olefin durch die *in situ* gebildete Persäure zum entsprechenden Epoxid umgesetzt. In der Reaktion fungieren das Enzym und die Säure als Katalysator. UHP wird in stöchiometrischer Menge benötigt.

Die im Reaktionssystem vorhandene Säure bewirkt in Anwesenheit von Wasser eine Weiterreaktion des Epoxids: infolge einer säurekatalysierten Ringöffnung des Epoxids kommt es zur Bildung des vicinalen Diols. Diese Reaktion zum Diol ist häufig gewünscht, da Diole ein wichtiger Baustein für weitere Umsetzungen sind. So können sie beispielsweise zu Polyurethanen umgesetzt werden. Die Herstellung von Diolen über eine Epoxidierung der Doppelbindung ist in der Literatur insbesondere für nachwachsende Rohstoffe wie Fettsäuren oder Pflanzenöle (z. B. Sonnenblumen- oder Rizinusöl) beschrieben.^[8] In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt jedoch auf der Erzielung eines möglichst hohen Epoxid-Umsatzes mit einem dabei geringen Diol-Anteil. Wie in den folgenden Untersuchungen gezeigt wird, ist das Ausmaß der Ringöffnung stark von verschiedenen Reaktionsparametern abhängig. Die Variation der Parameter ermöglicht es, Einfluss auf die Ringöffnungsreaktion zu nehmen und diese zu minimieren.

Die Herstellung der Olefin-Miniemulsion ist in Abbildung 36 schematisch dargestellt (vgl. Abschnitt 2.1.5, Herstellung von Miniemulsionen). Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen wurden, basierend auf Literaturdaten^[56] und durch Vorversuche, „Standardbedingungen“ festgelegt. Diese Bedingungen sind noch nicht optimiert und werden als Grundlage verwendet, um die idealen Reaktionsparameter und allgemeinen Trends zu ermitteln.

Im Standardansatz besteht die organische Phase aus dem Olefin, einer Carbonsäure (10.0 mol-% bzgl. Olefin) und Hexadekan als Ultrahydrophob (4.0 Gew.-% bzgl. Olefin). Die kontinuierliche Wasserphase ist eine 2.0%-ige Lutensol AT50-Lösung, die das Oxidationsmittel (1.5 eq. UHP bzgl. Olefin) enthält. Das Zwei-Phasen-

Gemisch wird durch Rühren in eine Präemulsion überführt und in einem zweiten Schritt mittels Ultraschall miniemulgiert. Die Epoxidierungsreaktion wird bei 40 °C durch Zugabe von Lipase PS (5.0 Gew.-% bzgl. Olefin) zur kontinuierlichen Wasserphase gestartet.

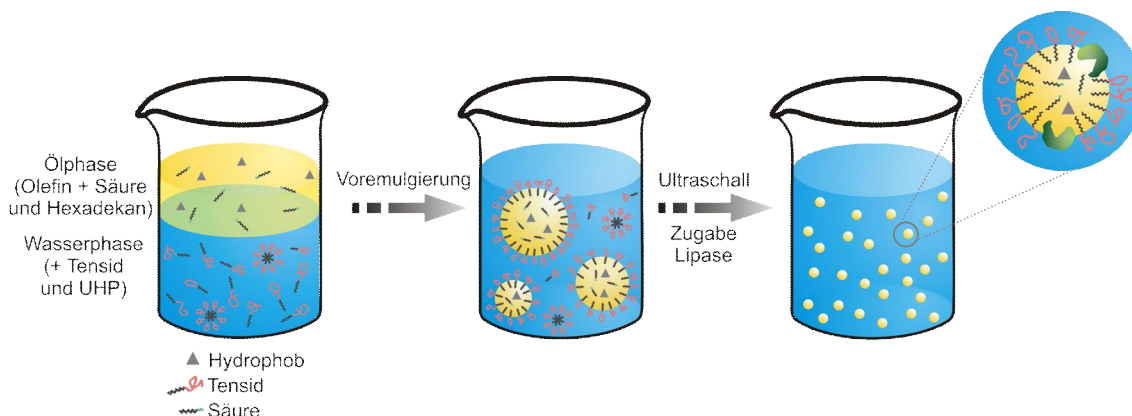


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Lipase-katalysierten Epoxidierung von Olefinen in Miniemulsion. Die disperse und die kontinuierliche Phase werden durch Rühren voremulgiert. Mittels Ultraschall erfolgt die Erzeugung der Miniemulsion. Durch Zugabe der Lipase wird die Reaktion gestartet.

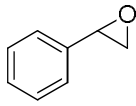
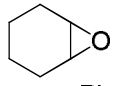
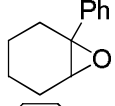
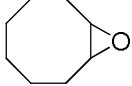
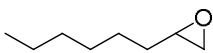
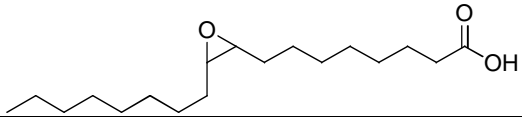
4.1.2 Variation des Olefins

In einer ersten Versuchsreihe wurden Olefine unterschiedlicher Struktur auf ihren Umsatz in der Lipase-katalysierten Epoxidierung untersucht. Neben dem aromatischen Olefin Styrol wurden die cyclischen Olefine Cyclohexen, 1-Phenylcyclohexen und Cycloocten getestet (s. Tabelle 2). Als aliphatisches, terminales Olefin kam 1-Octen zum Einsatz. Außerdem wurde Ölsäure als Beispiel eines nachwachsenden Rohstoffs verwendet. Ölsäure vereint die Olefin- und Säurefunktion in einem Molekül, so dass kein weiterer Zusatz von Säure notwendig ist. Die Verbindung reagiert damit im Zuge einer Selbstepoxidierung.

Die Reaktionsbedingungen wurden analog dem in 4.1.1 beschriebenen Standardansatz gewählt. Wie in Abschnitt 4.1.4.1 noch beschrieben wird, werden mit Dekansäure als Carbonsäure die besten Umsätze erzielt. Im Standardsystem kommt daher diese Säure zum Einsatz.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2: Maximaler Epoxid-Umsatz und entsprechender Diol-Umsatz der eingesetzten Olefine für die enzymvermittelte Epoxidierung unter Standardbedingungen.

Olefin	Epoxid	Zeit ¹ [h]	Umsatz Epoxid [%]	Umsatz Diol ² [%]	Umsatz Epoxid Literatur [%]
Styrol		34	66.5	6.5	81 (33 h) ^[124]
Cyclohexen		42	80.4	6.2	83 (40 h) ^[124]
1-Phenyl- cyclohexen		30	56.6	43.3	100 (28 h) ^[124]
Cycloocten		11	100.0	-	100 (11 h) ^[124]
1-Octen		64	26.0	-	85 (46 h) ^[124]
Ölsäure		24	94.7	-	72 (16 h) ^[120]

¹ maximaler Epoxid-Umsatz

² zum Zeitpunkt des maximalen Epoxid-Umsatzes

Die Reaktionen wurden jeweils über einen Zeitraum von 72 h unter Zuhilfenahme von ¹H-NMR-Spektroskopie beobachtet. Für die Auswertung wurden jeweils die charakteristischen Peaks der H-Atome von Olefin, Epoxid und Diol herangezogen (s. Abbildung 37 am Beispiel von Styrol). Die Integration und relative Betrachtung der Peaks zueinander ermöglicht es, auf den Umsatz zu schließen. Dafür wird das Integral des Epoxids bzw. des Diols durch die Summe aller drei Integrale geteilt.

Neben den erwarteten Peaks sind im Spektrum weitere Signale geringer Intensität zu erkennen (4.30 ppm, 4.75 ppm etc). Diese Verschiebungen sind charakteristisch für Esterbindungen. Wie in Abbildung 38 dargestellt, sind neben der Diol-Bildung weitere Nebenreaktionen möglich: Das entstandene Diol kann mit der vorhandenen Carbonsäure zum Mono- bzw. Diester weiterreagieren. Die Säure ist somit an drei verschiedenen Teilreaktionen beteiligt, wodurch sich ein komplexes Reaktionssystem ergibt. Da der Umsatz von Mono- und Diester vergleichsweise gering ist (jeweils unterhalb 1%), werden diese bei den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

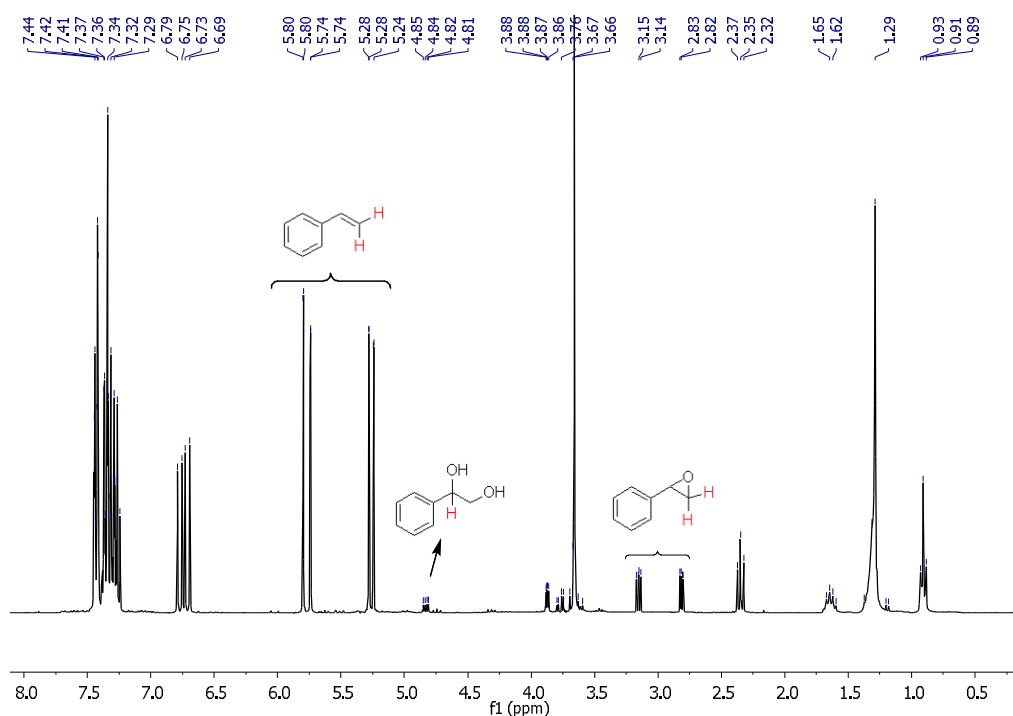


Abbildung 37: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches für die Epoxidierung von Styrol und relevante Peaks zur Auswertung.

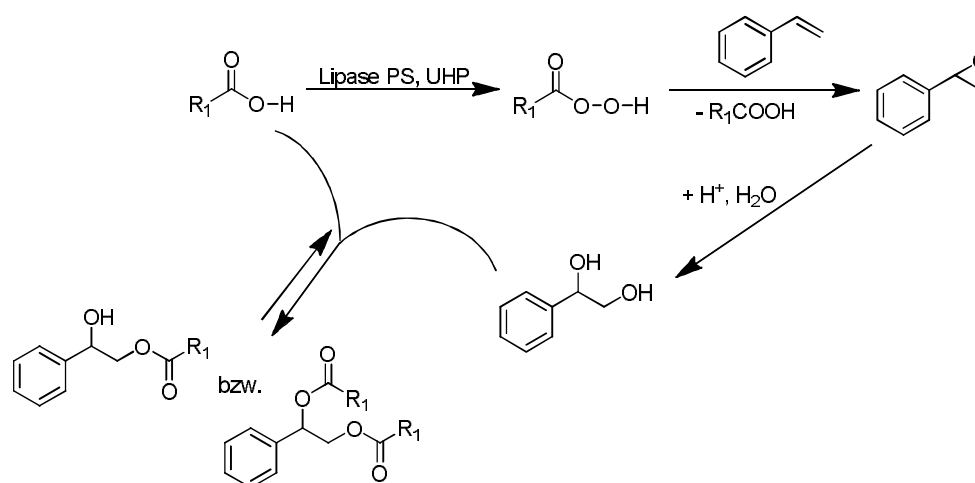


Abbildung 38: Reaktionsschema der enzymvermittelten Epoxidierung von Styrol und Weiterreaktion zum Diol und zum Mono- bzw. Diester.

Der jeweils maximal erzielte Epoxid-Umsatz sowie der entsprechende Diol-Umsatz sind in Tabelle 2 dargestellt. Für einen Vergleich ist der Epoxid-Umsatz aus der Literatur, der bei der enzymkatalysierten Epoxidierung in organischem Medium unter Verwendung von UHP erzielt wurde, mit Angabe der Reaktionsdauer aufgeführt. Für Ölsäure ist bislang nur eine Umsetzung unter dem Einsatz von Wasserstoffperoxid, welches schrittweise zugegeben wird, beschrieben. Als Enzym wurde jeweils Novo-

zym 435 (immobilisierte CALB) eingesetzt. Eine Weiterreaktion zum Diol ist in den Literaturstellen nicht diskutiert.

Die Lipase-katalysierte Epoxidierung von Styrol in wässriger Miniemulsion ergibt einen Epoxid-Umsatz von 66.5%. Somit kann die enzymatische Reaktion, welche in der Literatur bisher lediglich in organischem Lösungsmittel beschrieben ist, erfolgreich auf ein wässriges Heterophasensystem und damit auf ein umweltfreundliches Medium übertragen werden.

Verglichen mit Styrol führt die Reaktion von cycloaliphatischen Olefinen zu höheren Umsätzen. Dies steht in Übereinstimmung damit, dass die Reaktivität eines Olefins mit steigendem Grad an elektronenschiebenden Substituenten (vgl. Abschnitt 2.2.2) zunimmt. Demgemäß wird bei phenylsubstituiertem Cyclohexen ein höherer Gesamtumsatz (nahezu 100%) erzielt. Allerdings begünstigt der Phenylsubstituent die säurekatalysierte Ringöffnung und es wird mehr Epoxid zum Diol umgesetzt. Für Cycloocten ergibt sich ein vollständiger Epoxid-Umsatz ohne Weiterreaktion zum Diol. Dies steht in Einklang damit, dass eine Ringöffnung von Cyclooctanoxid aus sterischen Gründen gehemmt ist. Die Umsätze der cycloaliphatischen Olefine liegen in einem vergleichbaren Bereich mit den Umsätzen aus der Literatur in organischem Medium.

1-Octen als terminales Olefin besitzt eine vergleichsweise geringe Reaktivität. Nach 64 h wird ein maximaler Epoxid-Umsatz von ~ 26% erreicht. Dieser Wert liegt deutlich unter dem in der Referenz beschriebenen Wert in organischem Lösungsmittel.

Die Selbstepoxidierung von Ölsäure in Miniemulsion führt zu einem Umsatz von ~ 95%, wobei keine Weiterreaktion zum Diol erfolgt. Im Vergleich zum Literaturwert, der auf der Epoxidierung von Ölsäure mittels Wasserstoffperoxid beruht, liegt dieser Umsatz deutlich höher. Dies verdeutlicht den Vorteil des eingesetzten UHPs, welches Wasserstoffperoxid auf kontrollierte Weise freisetzt.

4.1.3 Enzymatische Epoxidierung von Styrol als Modellsubstrat

In den folgenden Abschnitten wird anhand von Styrol als Modellsubstrat die enzymkatalysierte Reaktion eingehend analysiert. Styrol wurde deshalb als Modellsystem gewählt, da durch den unvollständigen Umsatz zum einen die Reaktion noch maßgeblich optimiert werden kann. Zum anderen kann Styrol als Monomer in einer nachfolgenden Polymerisation umgesetzt und Epoxid-Polystyrol-

Hybridpartikel hergestellt werden. Hierdurch wird insbesondere der Anteil an flüchtigen organischen Komponenten (VOC-Anteil) im System gesenkt (s. Abschnitt 4.1.10).

Die Ermittlung des Umsatzes in den Untersuchungen basierend auf Styrol erfolgt unter Zuhilfenahme der Gaschromatographie (GC). Diese Analysemethode zeichnet sich im Vergleich zur $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch eine einfachere Durchführung sowie eine leichtere und wesentlich exaktere Auswertung aus. In Abbildung 39 sind exemplarisch drei Chromatogramme, die bei der enzymatischen Epoxidierung von Styrol nach einer Reaktionszeit von 0.5 h, 6 h und 22 h erhalten wurden, gezeigt. Dabei entspricht der Peak bei einer Retentionszeit von $t_R = 16.7$ min dem Styrol, die Peaks bei $t_R = 22.7$ min und $t_R = 29.8$ min repräsentieren das Epoxid bzw. das Diol, die Peaks bei $t_R = 30.7$ min und $t_R = 36.3$ min können der Carbonsäure und dem Hexadekan zugeordnet werden. Man erkennt, dass mit fortschreitender Reaktion der Styrol-Peak abnimmt und der Epoxid- bzw. Diol-Peak ansteigen. Die erhaltenen Flächen wurden, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, in die jeweilige Konzentration umgerechnet und daraus der Umsatz bestimmt. Die Peaks im Bereich $t_R = 19.3$ min und $t_R = 21.9$ min sind auf die Bildung des Mono- bzw. Diesters zurückzuführen, die infolge der Reaktion von Säure und Diol gebildet werden (vgl. Abschnitt 4.1.2).

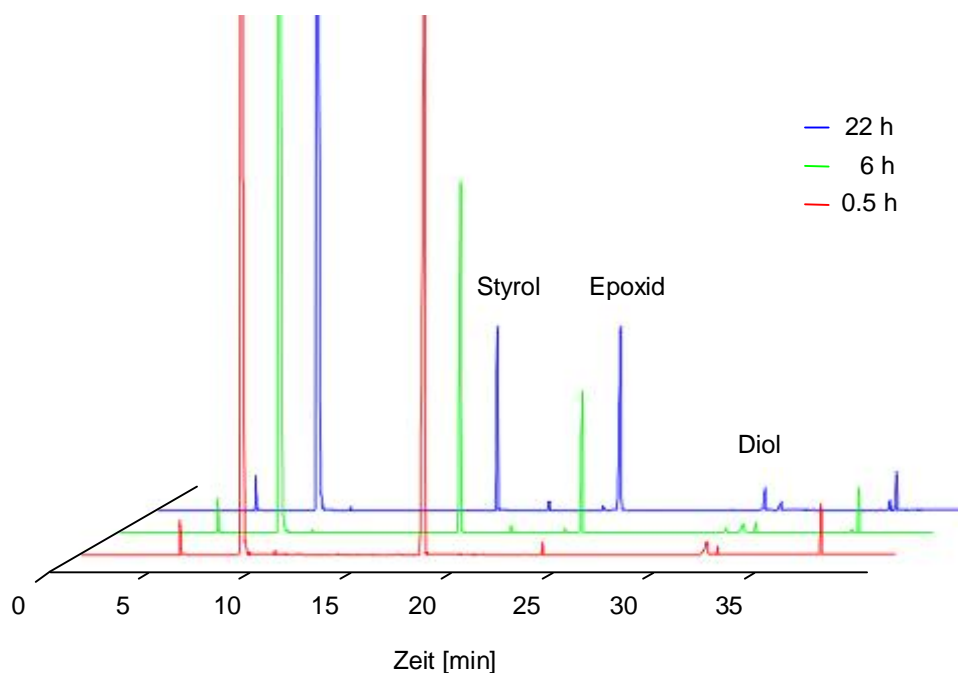


Abbildung 39: Unter Verwendung der Gaschromatographie erhaltene Chromatogramme des Reaktionsgemisches nach 0.5 h, 6 h und 22h für die Epoxidierung von Styrol und relevante Peaks zur Auswertung.

Die mittels GC-Analyse erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Werte, die unter Verwendung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt wurden. Durch das Auftragen des ermittelten Umsatzes gegen die Zeit resultiert die in Abbildung 40 gezeigte Zeit-Umsatz-Kurve. Die Kurve, die dem Epoxid-Umsatz entspricht (schwarze Kurve), steigt zunächst annähernd linear an um bei höheren Umsätzen abzuflachen. Durch die im Reaktionsgemisch vorhandene Säure und den hohen Anteil an Wasser reagiert das Epoxid teilweise zum Diol (roter Kurvenverlauf). Während zunächst die Epoxidierung des Olefins den dominierenden Reaktionsschritt darstellt, überwiegt bei fortschreitender Reaktion die säurekatalysierte Ringöffnung. Infolgedessen nimmt der Epoxid-Umsatz auf Kosten des Diol-Umsatzes ab. Der Gesamtumsatz ist durch den blauen Kurvenverlauf wiedergegeben. Nach einem zunächst linearen Anstieg erreicht dieser nach 34 h einen konstanten Wert. Der maximale Gesamtumsatz der Reaktion beträgt 74.3%.

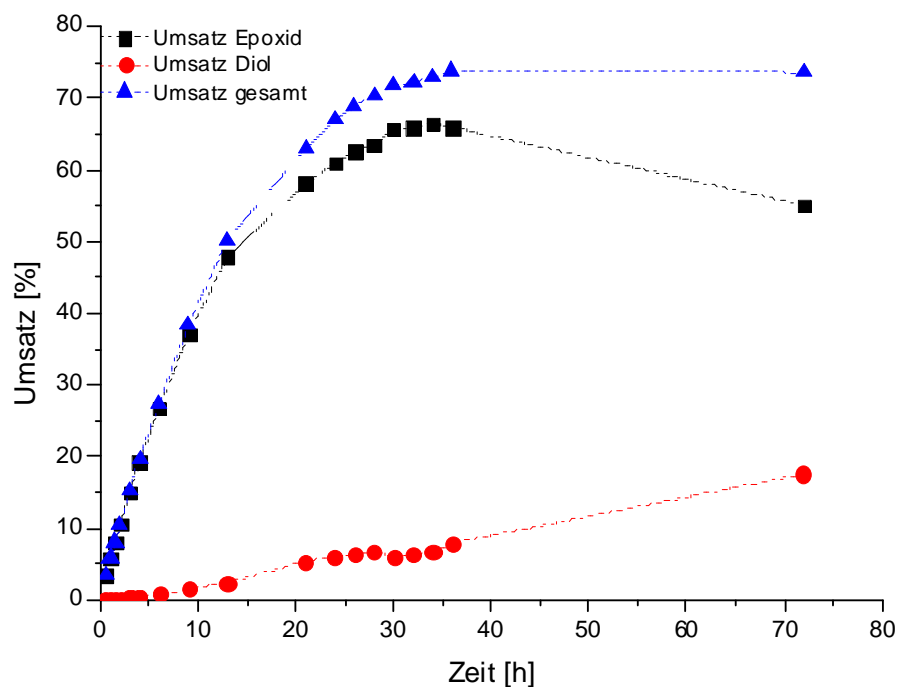


Abbildung 40: Zeit-Umsatz-Kurve für die Epoxidierung von Styrol unter Standardbedingungen. Ausgehend von diesen Standardbedingungen werden im Folgenden die Reaktionsparameter variiert und optimiert. Die Verbindungslinien zwischen den Punkten dienen wie auch in den weiteren Diagrammen nur als optische Hilfestellung.

4.1.4 Einfluss der Carbonsäure

4.1.4.1 Variation der Kettenlänge der Carbonsäure

Um den Einfluss der Kettenlänge der Carbonsäure auf die Epoxidierungsreaktion zu untersuchen, wurde Styrol jeweils mit Carbonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge von C₆ bis C₁₂ unter den Standardbedingungen epoxidiert. Das molare Verhältnis von Carbonsäure zu Olefin wurde dabei konstant bei 10 mol-% gehalten. Abbildung 41 gibt den maximal erzielten Epoxid-Umsatz sowie den entsprechenden Diol-Umsatz der Ansätze wieder. In Tabelle 3 ist zusätzlich der Gesamtumsatz enthalten.

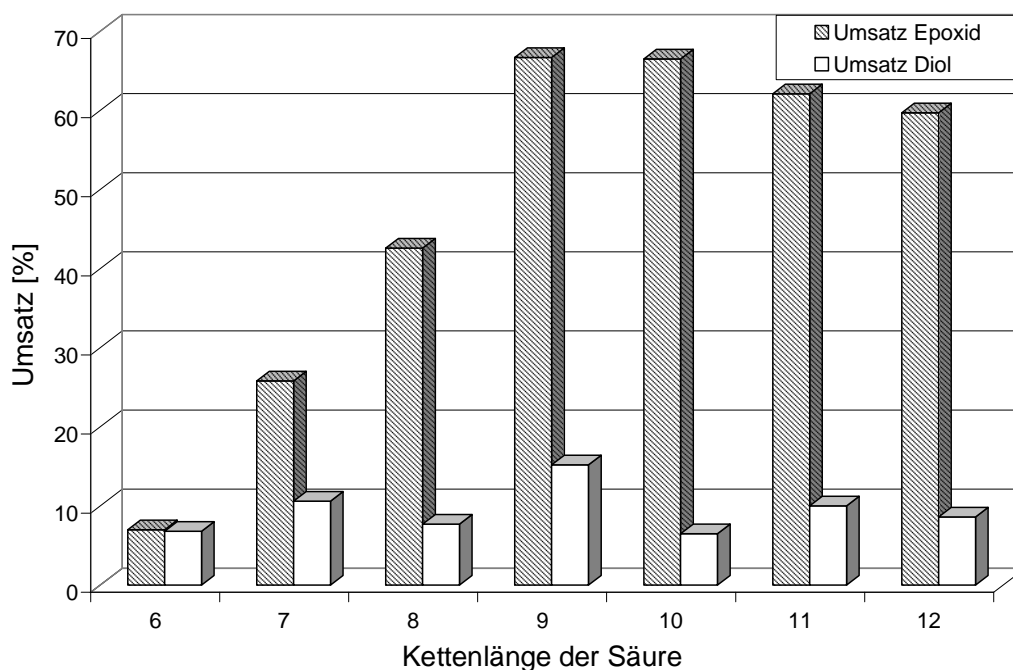


Abbildung 41: Maximaler Epoxid-Umsatz und Diol-Umsatz zum entsprechenden Zeitpunkt für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der Kettenlänge der Säure unter Standardbedingungen.

Es zeigt sich, dass der höchste Epoxid-Umsatz unter Verwendung von Nonansäure und Dekansäure erhalten wird. Dabei ergibt sich im Fall der Nonansäure ein deutlich höherer Diol-Umsatz. Für Säuren mit einer Kettenlänge < C₉ kommt es mit abnehmender Kettenlänge zu einer kontinuierlichen Verringerung des Umsatzes. Der vermutliche Hauptgrund ist die steigende Hydrophile der Säure. Infolge der zunehmenden Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase kommt es zur verstärkten Diffusion aus dem hydrophoben Tropfen in die wässrige Phase. Dadurch steht für die enzymkataly-

sierte Perhydrolyse weniger Säure zur Verfügung und der Epoxid-Umsatz nimmt ab.

Tabelle 3: Maximaler Epoxid-Umsatz, Diol-Umsatz zum entsprechenden Zeitpunkt und Gesamtumsatz für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der Kettenlänge der Säure unter Standardbedingungen.

Säure	Zeit ¹ [h]	Umsatz Epoxid [%]	Umsatz Diol [%]	Gesamt- umsatz ² [%]
2-Ethylhexansäure	72	0.0	0.0	0.0
Hexansäure	16	7.0	6.8	16.0
Heptansäure	20	25.8	10.6	38.8
Octansäure	26	42.6	7.7	53.5
Nonansäure	34	66.7	15.2	91.6
Dekansäure	34	66.5	6.5	74.3
Undekansäure	42	62.1	10.0	72.1
Dodekansäure	42	59.7	8.6	68.9

¹ maximaler Epoxid-Umsatz

² nach 72 h

Ebenso wird ein Absinken des Epoxid-Umsatzes für Kettenlängen $> C_{10}$ beobachtet. Wie in der Literatur beschrieben, weisen Lipasen eine Selektivität bezüglich der Kettenlänge von Carbonsäuren auf, so dass Moleküle mit einer bestimmten Kettenlänge bevorzugt umgesetzt werden.^[132] Die Lipase PS aus *Burkholderia cepacia* setzt laut Literatur bevorzugt Substrate mit einer Kettenlänge von C_8 um. Es wird davon ausgegangen, dass sich diese Selektivität durch die Form, die Größe und die Hydrophobizität der Bindungstasche der Lipase ergibt. Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zeigten, dass durch den Austausch von Aminosäuren im aktiven Zentrum der Lipase unter Erhaltung der katalytischen Triade die Kettenlängenspezifität beeinflusst werden kann. Hieraus wurde gefolgert, dass neben dem geometrischen Faktor besonders die Stabilisierung des Moleküls in der hydrophoben Tasche durch *van der Waals*-Kräfte eine wesentliche Rolle spielt. So ist z. B. unter Verwendung der verzweigten 2-Ethylhexylsäure selbst nach 72 h keine Umsetzung zum Epoxid zu beobachten. Dies ist vermutlich ebenfalls auf die Substratselektivität zurückzuführen. Im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Bevorzugung der Octansäure wird bei der Reaktion in Miniemulsion der höchste Gesamtumsatz für Nonansäure und Decansäure erhalten. Darüber hinaus sind die in Miniemulsion erhaltenen Umsätze für Undekansäure und Dodekansäure höher als für Octansäure. Dies zeigt, dass in Miniemulsion nicht nur die Selektivität der Lipase für einen hohen Umsatz

entscheidend ist, sondern auch das Verteilungsgleichgewicht der Säure im Tropfen, an der Grenzfläche und in der kontinuierlichen Phase eine wesentliche Rolle spielt. Für die weiteren Untersuchungen wird, wie bereits angesprochen, die Dekansäure als Carbonsäure eingesetzt. Einerseits weist diese verglichen mit Nonansäure eine sehr viel geringere Tendenz zur Diolbildung auf. Zum anderen kommt es unter Verwendung von Nonansäure bei der GC-Analyse unter den verwendeten Konfigurationen zu einer Peak-Überlagerung von Säure und Diol, so dass die Bestimmung des Umsatzes erschwert ist.

4.1.4.2 Variation der Säurekonzentration

Für die Untersuchung des Einflusses der Säurekonzentration wurde Styrol unter Verwendung von Dekansäure epoxidiert und dabei unterschiedliche Säurekonzentrationen (1.0 mol-% bis 15 mol-% bezüglich Styrol) eingesetzt. Abbildung 42 zeigt die Zeit-Umsatz-Kurven der verschiedenen Ansätze. Um den Diol-Umsatz zu beschreiben, wurde jeweils das Verhältnis von Diol und Epoxid berechnet und ebenfalls gegen die Zeit aufgetragen. Der Gesamtumsatz ist Tabelle 4 zu entnehmen.

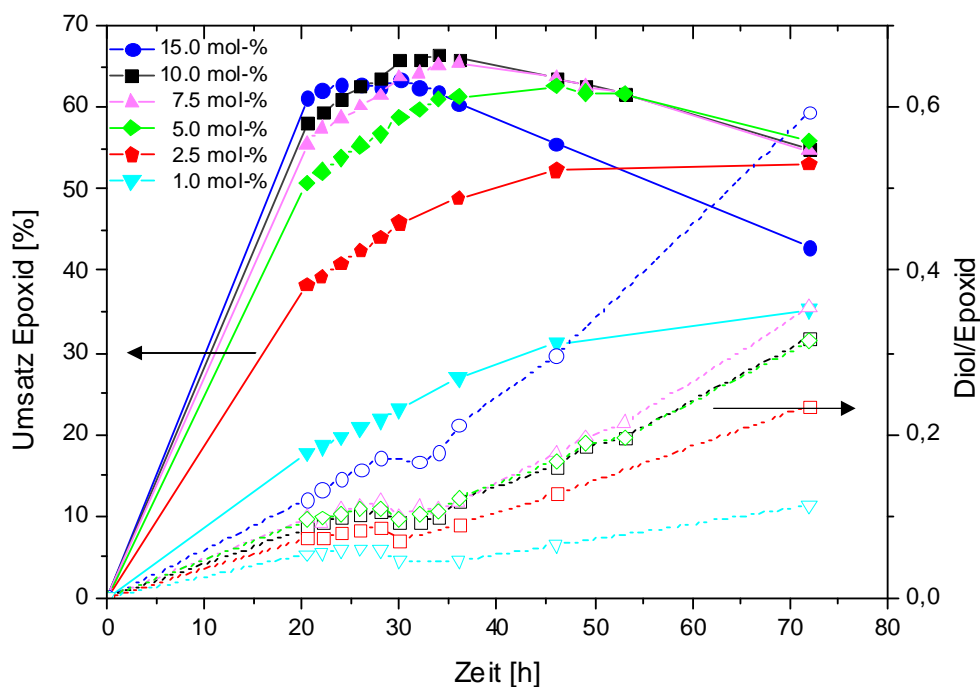


Abbildung 42: Epoxid-Umsatz (kompakte Symbole) und Diol-Epoxid-Verhältnis in Abhängigkeit der Zeit für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der Säurekonzentration unter Standardbedingungen. Der „Standard-Ansatz“ (vgl. Abschnitt 4.1.1) ist in dieser sowie in den entsprechenden nachfolgenden Abbildungen mit schwarzen Symbolen/Linien als Bezugsgröße gezeigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4: Maximaler Epoxid-Umsatz, entsprechendes Diol-Epoxid-Verhältnis und Gesamtumsatz für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der Säurekonzentration unter Standardbedingungen.

Konzentration Säure [mol-%]	Zeit ¹ [h]	Umsatz Epoxid [%]	Diol-Epoxid-Verhältnis ²	Zeit ³ [h]	Gesamtumsatz [%]
15.0	30	63.5	0.168	36	73.3
10.0	34	66.5	0.098	49	74.3
7.5	36	65.4	0.117	49	74.9
5.0	46	62.6	0.167	53	73.9
2.5	72	53.1	0.235	98	67.2
1.0	98	37.8	0.156	120	44.6
0	72	0.0	0.0	72	0.0

¹ maximaler Epoxid-Umsatz

² zum Zeitpunkt des maximalen Epoxid-Umsatzes

³ maximaler Gesamtumsatz

Wie bereits bei der Kurve des Modellansatzes durchlaufen die Kurven, die dem Epoxid-Umsatz entsprechen, ein Maximum und nehmen dann infolge der säurekatalysierten Ringöffnung ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Säurekonzentration zu. Je mehr Säure eingesetzt wird, umso größer ist der Anteil an generierter Persäure im System. Dementsprechend häufiger findet die Epoxidierungsreaktion statt und die Endumsätze werden schneller erreicht. Für Konzentrationen ≥ 5.0 mol-% wird ein vergleichbarer Epoxid- und Gesamtumsatz erzielt, bei geringeren Konzentrationen nimmt der Umsatz deutlich ab.

Wie dem Diagramm zu entnehmen nimmt das Diol-Epoxid-Verhältnis mit steigender Säurekonzentration zu, wobei der Unterschied insbesondere nach langen Reaktionszeiten stark ausgeprägt ist. Durch die erhöhte Säurekonzentration steht im Reaktionsgemisch mehr freie Säure zur Verfügung, die eine hydrolytische Ringöffnung des Epoxid-Rings katalysiert. Die Diol-Epoxid-Verhältnisse zum Zeitpunkt der jeweils maximal erzielten Epoxid-Umsätze in der Tabelle führen zu keinem einheitlichen Trend.

Im Diagramm tritt bei den Kurven des Diol-Epoxid-Umsatzes bei einer Reaktionszeit von ~ 32 h ein Knick auf. Wie zu sehen sein wird, kommt es bei allen durchgeführten Ansätzen in diesem Zeitbereich zu einer Knickbildung. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass bei der enzymatischen Epoxidierung, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben wurde, ein hochkomplexes Reaktionssystem erzeugt wird und das

gebildete Diol mit der Carbonsäure zum Mono- bzw. Diester weiterreagieren kann. Die Säure ist damit in drei Teilreaktionen involviert: Generierung der Persäure, säurekatalysierte Ringöffnung sowie der Esterbildung. Die Abhängigkeit der verschiedenen Reaktionen untereinander könnte zu einem derartigen Verhalten im Diol-Epoxid-Verhältnis führen.

4.1.5 Einfluss des Oxidationsmittels

4.1.5.1 Variation der Konzentration des Oxidationsmittels

Als Oxidationsmittel wird ein Komplex aus Wasserstoffperoxid und Harnstoff (UHP), welcher Wasserstoffperoxid auf kontrollierte Weise freisetzt und damit eine Deaktivierung der Lipase verhindert.^[124] Um den Einfluss des Oxidationsmittels zu untersuchen, wurde Styrol unter Verwendung von UHP mit unterschiedlichen Moläquivalenten (1.10 eq. bis 2.50 eq. bezüglich Styrol) unter Standardbedingungen epoxidiert. Abbildung 43 gibt den erzielten Epoxid-Umsatz in Abhängigkeit der Zeit sowie das Diol-Epoxid-Verhältnis wieder. In Tabelle 5 ist zusätzlich der Gesamtumsatz der Ansätze angegeben.

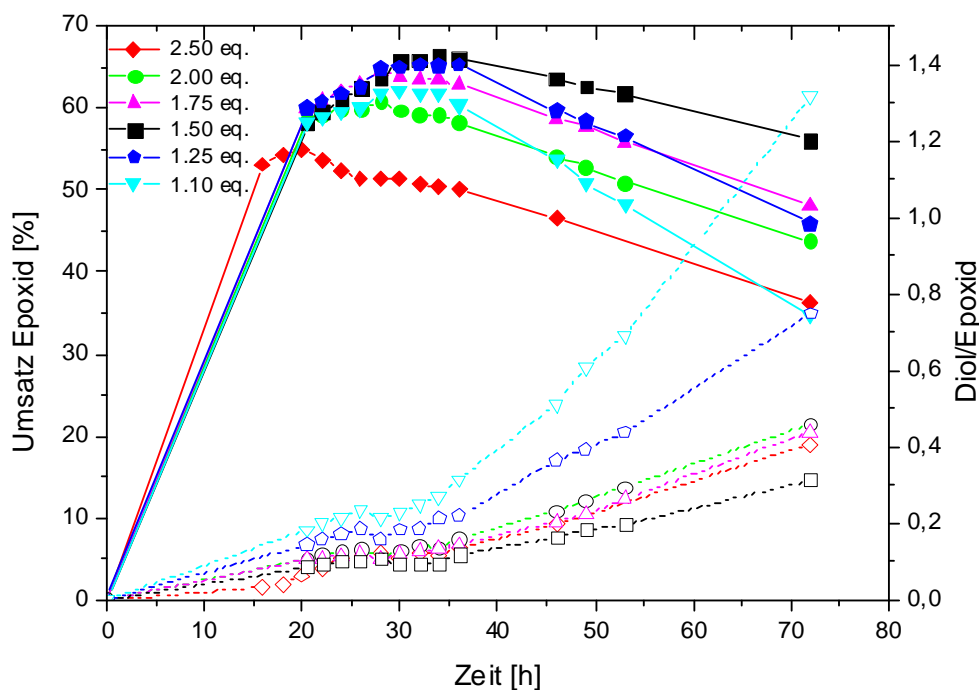


Abbildung 43: Epoxid-Umsatz (kompakte Symbole) und Diol-Epoxid-Verhältnis in Abhängigkeit der Zeit für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der UHP-Konzentration unter Standardbedingungen.

Tabelle 5: Maximaler Epoxid-Umsatz, entsprechendes Diol-Epoxid-Verhältnis und Gesamtumsatz für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der UHP-Konzentration unter Standardbedingungen.

Konzentration UHP [eq.]	Zeit ¹ [h]	Umsatz Epoxid [%]	Diol-Epoxid- Verhältnis ²	Zeit ³ [h]	Gesamt- umsatz [%]
2.50	20	55.0	0.064	20	58.5
2.00	28	60.8	0.110	32	67.7
1.75	28	64.3	0.105	34	72.1
1.50	34	66.5	0.098	49	74.3
1.25	32	65.4	0.186	49	81.6
1.10	30	62.1	0.228	49	81.8
0.0	72	0.0	0.0	72	0.0

¹ maximaler Epoxid-Umsatz

² zum Zeitpunkt des maximalen Epoxid-Umsatzes

³ maximaler Gesamtumsatz

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, nimmt der Epoxid-Umsatz zunächst mit steigender UHP-Konzentration zu. Je mehr UHP im System vorhanden ist, umso öfter findet der nukleophile Angriff auf das Acyl-Enzym-Intermediat und dementsprechend eine Umsetzung zur Persäure statt. Der höchste Epoxid-Umsatz wird bei 1.50 eq. erzielt. Bei höheren Konzentrationen kommt es zu einer Abnahme des Umsatzes. Für den Gesamtumsatz zeigt sich, dass dieser über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich mit zunehmender UHP-Menge abnimmt. Auch die Dauer, nach der dieser Umsatz erreicht wird, nimmt mit höheren Konzentrationen ab. Dieses Ergebnis führt zu der Vermutung, dass das UHP bzw. das im UHP enthaltene Wasserstoffperoxid eine Reaktivitätsabnahme der Lipase bewirkt. Dies wird im nachfolgenden Kapitel untersucht werden.

Dass der Epoxid-Umsatz im Gegensatz zum Gesamtumsatz nicht mit sinkender Konzentration zunimmt, lässt sich aus dem steigenden Diol-Epoxid-Verhältnis erklären. Eine geringere UHP-Konzentration im System bewirkt einen geringeren Persäure-Umsatz und dementsprechend eine höhere Konzentration an freier Säure im Gemisch. Da Carbonsäuren ($pK_s \sim 4$) im Vergleich zur korrespondierenden Percarbonsäure ($pK_s \sim 8$) sehr viel stärkere Säuren sind,^[133] kommt es zu einer erhöhten Öffnung des Epoxidrings.

Die optimale Konzentration des Oxidationsmittels liegt bei dieser Versuchsreihe bei 1.50 eq. Bei dieser Konzentration wird eine ausreichende Aktivität der Lipase gewährleistet und dabei ein geringes Diol-Epoxid-Verhältnis erhalten.

4.1.5.2 Untersuchung der Lipase-Deaktivierung durch das Oxidationsmittel

Um die Deaktivierung der Lipase durch das Oxidationsmittel zu untersuchen, wurde eine Vorreaktion von UHP und Lipase durchgeführt. Dazu wurden das UHP und die Lipase 24 h bei 40 °C in Wasser gelöst und mit dieser Lösung die Styrol-Miniemulsion hergestellt. Die Durchführung der Epoxidierung erfolgte analog zum Standardansatz. Abbildung 44 zeigt die Zeit-Umsatz-Kurve sowie das Diol-Epoxid-Verhältnis (rote Kurve). In Tabelle 6 ist zudem der Gesamtumsatz angegeben. Zum Vergleich dazu wird die Zeit-Umsatz-Kurve des Standardansatzes aufgeführt (schwarze Kurve). Die blaue bzw. rosafarbene Kurve zeigen die Blindproben dieses Versuchs. Dabei wurde UHP bzw. die Lipase 24 h bei 40 °C jeweils in Wasser gelöst, mit diesen Lösungen ebenfalls Miniemulsionen hergestellt und die Reaktion durchgeführt.

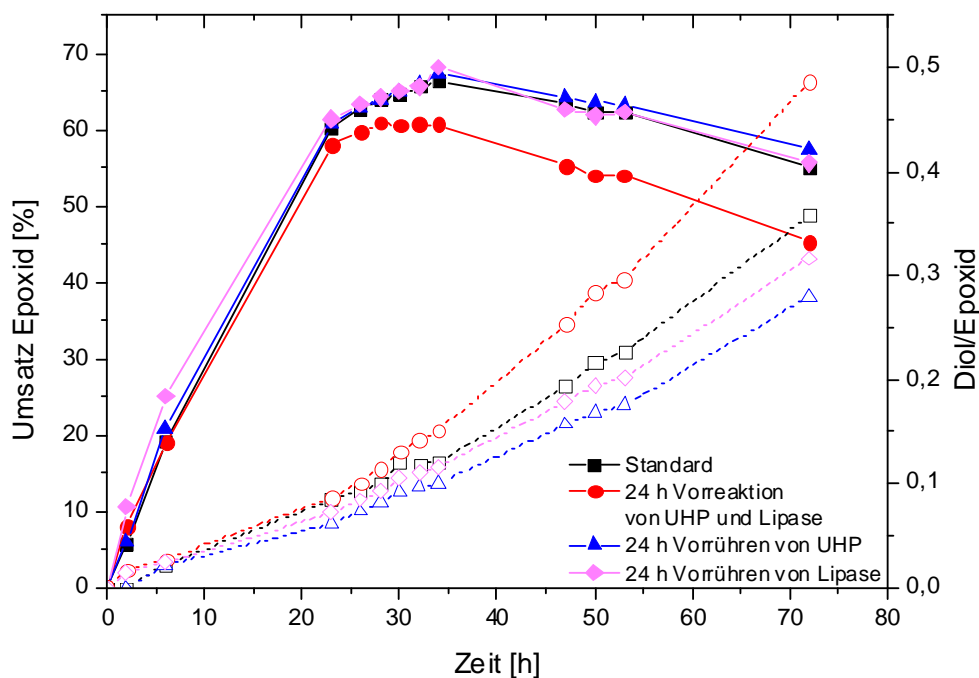


Abbildung 44: Umsatz (kompakte Symbole) und Diol-Epoxid-Verhältnis in Abhängigkeit der Zeit für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Vorreaktion von Lipase und/bzw. UHP unter Standardbedingungen.

Wie der Abbildung sowie der Tabelle zu entnehmen ist, wird im Fall der Vorreaktion ein geringerer Epoxid- und Gesamtumsatz bei einem vergleichsweise höheren Diol-Epoxid-Verhältnis erzielt. Die Ansätze, in denen UHP und Lipase alleine in Wasser gelöst wurden, ergaben keine Einbuße im Umsatz und zeigen außerdem die gute

Reproduzierbarkeit des Reaktionssystems. Es findet somit eine Reaktivitätsminderung durch das UHP statt. Dementsprechend führt der Ansatz der Vorreaktion zu einem höheren Diol-Epoxid-Verhältnis, da mehr freie Säure im System zur Verfügung steht, welche die hydrolytische Ringöffnung katalysiert.

Tabelle 6: Maximaler Epoxid-Umsatz, entsprechendes Diol-Epoxid-Verhältnis und Gesamtumsatz für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Vorreaktion von Lipase und/bzw. UHP unter Standardbedingungen.

Ansatz	Zeit ¹ [h]	Umsatz Epoxid [%]	Diol-Epoxid- Verhältnis ²	Zeit ³ [h]	Gesamt- umsatz [%]
Standard	34	66.5	0.098	49	74.3
24 h Vorreaktion UHP + Lipase	34	60.8	0.151	50	70.0
24 h Vorrühren von UHP	34	67.2	0.101	50	74.4
24 h Vorrühren von Lipase	34	68.1	0.117	50	73.9

¹ maximaler Epoxid-Umsatz

² zum Zeitpunkt des maximalen Epoxid-Umsatzes

³ maximaler Gesamtumsatz

4.1.6 Einfluss der Lipase

4.1.6.1 Variation der Lipasekonzentration

Für die Untersuchung des Einflusses der Lipasekonzentration wurde Styrol mit unterschiedlichen Mengen an Lipase PS (1.0 Gew.-% bis 5.0 Gew.-% bezüglich Styrol) umgesetzt und die Reaktion über einen Zeitraum von 72 h beobachtet. Die erhaltene Zeit-Umsatz-Kurve der verschiedenen Ansätze sowie das jeweilige Diol-Epoxid-Verhältnis sind in Abbildung 45 wiedergegeben. In Tabelle 7 ist zusätzlich der Gesamtumsatz angegeben. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Reaktion zusätzlich bei den Enzymkonzentrationen 7.5 Gew.-% und 10.0 Gew.-% durchgeführt. Die ermittelten Umsätze sind ebenfalls Tabelle 7 zu entnehmen.

Analog zu den bisher durchgeführten Reaktionen erkennt man einen zunächst annähernd linearen Anstieg der Kurve des Epoxid-Umsatzes, welcher nach Durchlaufen eines Maximums infolge der Diolbildung wieder abnimmt. Mit zunehmender

Enzymkonzentration nehmen die Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Epoxid-Umsatz und der Gesamtumsatz zu. Die Kurve, die der höchsten Lipase-Konzentration entspricht, erreicht nach 49 h den maximalen Gesamtumsatz (74.3%). Im Fall der geringsten Konzentration ist der Endumsatz nach 56 h erreicht (38.5%). Erwartungsgemäß sollte für unterschiedliche Enzymkonzentrationen der gleiche Endumsatz erzielt werden und sich die Ansätze lediglich in den Reaktionsgeschwindigkeiten unterscheiden. Dass geringere Enzymkonzentrationen jedoch zu einem niedrigeren Gesamtumsatz führen, ist ein weiteres Anzeichen dafür, dass das Enzym keine konstante Aktivität über den gesamten Reaktionszeitraum aufweist und eine allmähliche Deaktivierung durch das UHP stattfindet.

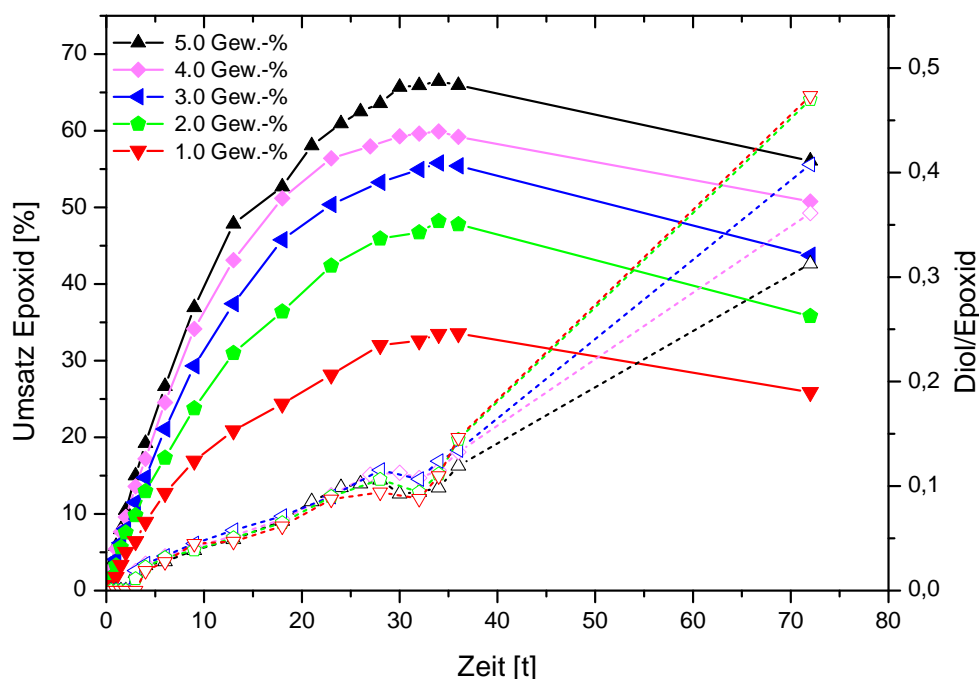


Abbildung 45: Epoxid-Umsatz (kompakte Symbole) und Diol-Epoxid-Verhältnis in Abhängigkeit der Zeit für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der Lipase-Konzentration unter Standardbedingungen.

Das Diol-Epoxid-Verhältnis nimmt mit steigender Enzymkonzentration ab. Durch die erhöhte Enzymkonzentration steht im Reaktionsgemisch weniger freie Säure zur Verfügung. Dementsprechend wird verhältnismäßig weniger Epoxid infolge der Säurekatalyse zum Diol umgesetzt.

Die Durchführung der Reaktion bei den Enzymkonzentrationen 7.5 Gew.-% und 10.0 Gew.-% zeigt, dass die weitere Erhöhung der Enzymkonzentration zu einem nur

geringfügig höheren Epoxid- bzw. Gesamtumsatz führt, der Anteil an Diol jedoch ansteigt. Der Epoxid-Umsatz lässt sich somit nicht beliebig erhöhen und das beste Resultat bezüglich Epoxid- und Diol-Umsatz wird bei einer Konzentration von 5.0 Gew.-% erreicht.

Tabelle 7: Maximaler Epoxid-Umsatz, entsprechendes Diol-Epoxid-Verhältnis und Gesamtumsatz für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der Lipase-Konzentration unter Standardbedingungen.

Konzentration Lipase PS [Gew.-%]	Zeit ¹ [h]	Umsatz Epoxid [%]	Diol-Epoxid- Verhältnis ²	Zeit ³ [h]	Gesamt- umsatz [%]
10.0	32	68.8	0.138	36	78.6
7.5	32	66.1	0.144	36	78.2
5.0	34	66.5	0.098	49	74.3
4.0	34	59.9	0.115	48	72.2
3.0	34	55.8	0.124	51	67.2
2.0	34	48.2	0.111	53	54.7
1.0	36	33.6	0.146	56	38.5
0.0	72	0.0	0.0	72	0.0

¹ maximaler Epoxid-Umsatz

² zum Zeitpunkt des maximalen Epoxid-Umsatzes

³ maximaler Gesamtumsatz

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Ansätze können über die Anfangssteigung der Zeit-Umsatz-Kurven genauer analysiert werden. Für deren Ermittlung wurde der Epoxid-Umsatz des Reaktionszeitraums von 0 – 2 h in einem weiteren Diagramm gegen die Zeit aufgetragen und durch diese Kurven jeweils eine Ausgleichsgerade mit Schnittpunkt durch den Nullpunkt gezogen (s. Abbildung 46). Die jeweilige Steigung der Geraden ist in Tabelle 8 angegeben.

Es ist zu erkennen, dass die Anfangssteigung und somit die Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Enzymkonzentration zunimmt. Je mehr Enzym bei der Reaktion eingesetzt wird, umso mehr Grenzfläche ist durch das Enzym besetzt. Entsprechend häufiger kommt es zur Generierung der Persäure und dementsprechend häufiger findet eine Epoxidierung der Olefine statt.

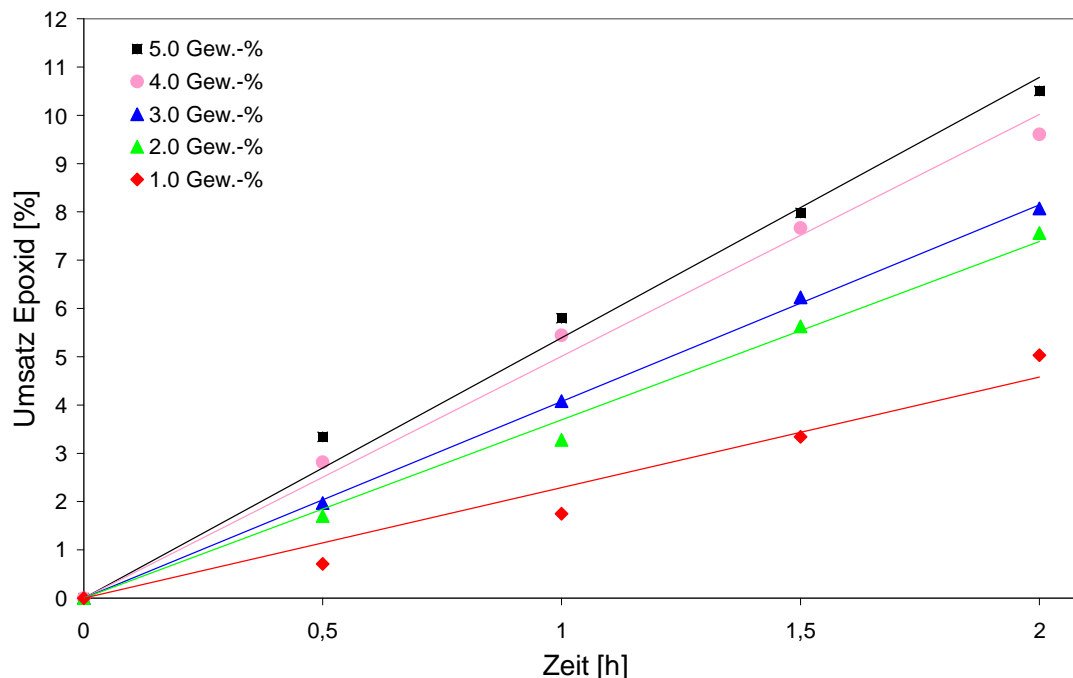


Abbildung 46: Anfangssteigung der linearisierten Zeit-Umsatz-Kurven der enzymvermittelten Epoxidierung von Styrol bei Variation der Enzymkonzentration aus Abbildung 45.

Tabelle 8: Die aus Abbildung 46 ermittelte Anfangssteigung für die unterschiedlichen Enzymkonzentrationen.

Enzymkonzentration [Gew.-%]	Anfangssteigung [h ⁻¹]
5.0	5.39
4.0	5.01
3.0	4.07
2.0	3.69
1.0	2.29

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich der Gesamtoberfläche der Tropfen in der Miniemulsion mit der Gesamtoberfläche des Enzyms interessant. Dadurch können Rückschlüsse gezogen werden, in welchem Ausmaß die Grenzfläche mit Enzym belegt ist. Die Gesamtpartikeloberfläche berechnet sich aus der Teilchengröße und dem Feststoffgehalt der dispersen Phase. Bei der mittels DLS gemessenen Teilchengröße von 222 nm ergibt sich im Standardansatz eine Gesamtpartikeloberfläche von $3.94 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2/\text{g}$ (bezogen auf die Gesamtmenge, Feststoffgehalt: 20%). Ausgehend von der Lipase-Konzentration wurde die jeweilige Gesamtoberfläche der Lipase bestimmt. Dabei wurde für die Lipase eine Oberfläche von

37.5 nm² angenommen. Dieser Wert basiert auf der Annahme, dass die Enzymoberfläche, die sich an den Partikel anlagert, kreisförmig ist. Der Wert des Radius wurde der Literatur entnommen, in welcher die Abstände der Aminosäuren des Enzyms beschrieben werden ($r \sim 3.45 \text{ nm}$).^[105] Die berechneten Werte sind Tabelle 9 zu entnehmen.

Man erkennt, dass für alle Enzymkonzentrationen die Gesamtfläche des Enzyms deutlich höher liegt als die in der Miniemulsion vorliegende Grenzfläche. Demzufolge befindet sich für alle Konzentrationen ausreichend Enzym im System. Dass sich dennoch ein wesentlicher Unterschied bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatzes ergibt, kann damit erklärt werden, dass die Adsorption des Enzyms als dynamischer Vorgang angenommen werden kann. Die Lipase befindet sich dabei in einem dynamischen Gleichgewicht aus der kontinuierlichen Phase an die Grenzfläche und umgekehrt. Je mehr Enzym vorliegt, umso höher ist der an der Grenzfläche befindliche Anteil des Enzyms im zeitlichen Mittel. Dementsprechend häufiger findet eine Umsetzung der Säure pro Zeiteinheit statt bzw. umso höher ist die Reaktionsgeschwindigkeit, zumindest zu Beginn der Reaktion.

Tabelle 9: Berechnete Gesamtoberfläche der Lipase pro Gramm Ansatz (FG: 20%) für die unterschiedlichen Konzentrationen bei der enzymvermittelten Epoxidierung von Styrol unter Standardbedingungen.

Konzentration Lipase PS [Gew.-%]	Gesamtoberfläche der Lipase* [nm ²]
5.0	$1.15 \cdot 10^{21}$
4.0	$9.21 \cdot 10^{20}$
3.0	$6.93 \cdot 10^{20}$
2.0	$4.60 \cdot 10^{20}$
1.0	$2.30 \cdot 10^{20}$

* Definition im Text

4.1.6.2 Variation der Lipase

In einer weiteren Versuchsreihe wurden verschiedene Lipasen auf ihre Aktivität in der Epoxidierungsreaktion von Styrol getestet (s. Tabelle 10). Neben der Lipase PS kamen *Candida antarctica* Lipase A (CALA) und Lipase B (CALB) sowie *Candida rugosa* Lipase mit einer Konzentration von 5.0 Gew.-% zum Einsatz. Leider sind die vom Hersteller angegebenen Lipase-Aktivitäten untereinander nicht vergleichbar, da die

Hydrolyseaktivitäten der Enzyme mit unterschiedlichen Substraten getestet wurden (s. Liste der verwendeten Enzyme Abschnitt 5.4).

Der höchste Epoxid-Umsatz wurde für die Lipase PS erzielt. Die Verwendung von CALA und CALB führte jeweils zu einem verhältnismäßig hohen Anteil an Diol. Dies lässt vermuten, dass diese Lipasen weniger aktiv sind als Lipase PS und mehr freie Säure im System vorliegt. Im Fall von *Candida rugosa* Lipase wurde eine vergleichsweise geringe Aktivität für die Epoxidierung von Styrol beobachtet.

Tabelle 10: Maximaler Epoxid-Umsatz und entsprechender Diol-Umsatz für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol mit Lipasen unterschiedlicher Herkunft unter Standardbedingungen.

Lipase	Zeit ¹ [h]	Umsatz Epoxid [%]	Umsatz Diol ² [%]
Lipase PS aus <i>Burkholderia cepacia</i>	34	66.5	6.5
Lipase aus <i>Candida antarticta</i> (CALA)	28	59.1	16.7
Lipase aus <i>Candida antarticta</i> (CALB)	24	57.0	12.8
Lipase aus <i>Candida rugosa</i>	20	15.4	8.3

¹ maximaler Epoxid-Umsatz

² zum Zeitpunkt des maximalen Epoxid-Umsatzes

Des Weiteren wurde eine Vielzahl weiterer Lipasen getestet: Lipase aus *Rhizopus arrhizus*, Lipase aus *Penicillium roqueforti*, Lipase aus *Pseudomonas fluorescens*, Lipase aus *Rhizopus oryzae*, Lipase aus *Rhizomucor miehei*, Lipase aus der Schweinepankreas. Diese führten jedoch innerhalb des untersuchten Zeitraums von 72 h allesamt zu keiner Umsetzung des Olefins.

4.1.6.3 Einsatz einer immobilisierten Lipase und deren Recycling

Die bisher in der Arbeit eingesetzte Lipase PS liegt in der wässrigen Miniemulsion homogen gelöst vor und kann dementsprechend nur unter großem Aufwand nach der Reaktion abgetrennt werden. Aus ökonomischer Sicht ist es wünschenswert, ein Enzym einzusetzen, welches nach der Reaktion vom Reaktionsmedium abgetrennt und wiederholt eingesetzt werden könnte. Dies kann durch Enzyme, welche auf einem Träger immobilisiert sind, ermöglicht werden. Eine in der Biokatalyse häufig eingesetzte immobilisierte Lipase stellt, wie bereits im Theorieteil angesprochen, Novozym 435 dar. Dabei handelt es sich um die Lipase B aus *Candida antarctica*, die

elektrostatisch an einen Träger auf der Basis von Polymethylacrylat gebunden ist. Dieses Enzym kam auch bei den bisher durchgeführten enzymatischen Epoxidierungen von Olefinen in organischem Medium zum Einsatz. *Ankudey et al.* zeigten dabei am Beispiel von Phenylcyclohexen, dass die immobilisierte Lipase bei der Epoxidierung in Ethylacetat bis zu sechs Mal ohne wesentlichen Aktivitätsverlust recycelt werden kann.^[124]

Die Epoxidierung von Styrol in Miniemulsion mit Novozym 435 erfolgte analog der bisher durchgeführten Versuchsbedingungen mit Lipase PS. Die eingesetzte Enzymmenge entspricht dabei der von *Ankudey et al.* in der Literatur angegebenen Menge (50 mg pro 1 mmol Olefin, entspricht in Bezug auf Styrol 50 Gew.-%). Abbildung 47 gibt den maximalen Epoxid-Umsatz der Reaktion wieder. Dieser beträgt nach einer Reaktionszeit von 30 h 60.9%. Der Gesamtumsatz liegt bei 69.0%. Auch hier ist ein direkter Vergleich des Umsatzes von Lipase PS und Novozym 435 nicht möglich, da die vom Hersteller angegebenen Hydrolyseaktivitäten (s. Liste Abschnitt 5.4) nicht aufeinander übertragbar sind.

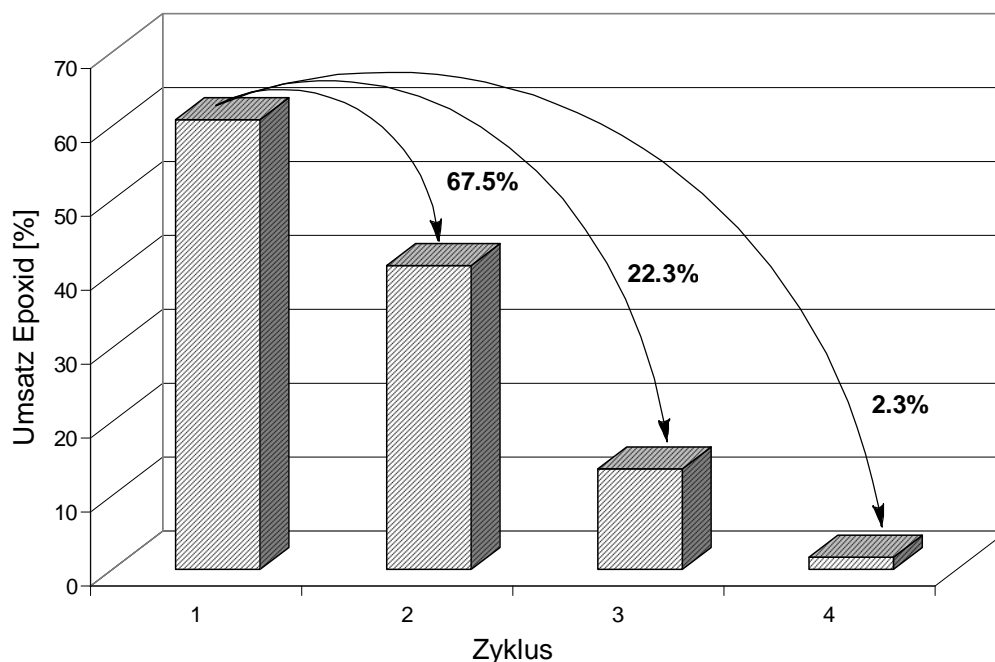


Abbildung 47: Maximaler Epoxid-Umsatz für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol unter Verwendung einer immobilisierten Lipase für die aufeinander folgenden Recycling-Zyklen und Angabe der prozentualen Abnahme des Umsatzes.

Um das Recycling der Lipase zu untersuchen, wurde die Lipase nach vollständiger Reaktion mittels Nutsche von der Miniemulsion abgetrennt und fünfmal mit demi-

neralisiertem Wasser gewaschen, was relativ „harten“ Bedingungen entspricht. Anschließend wurde die Epoxidierungsreaktion erneut mit der recycelten Lipase durchgeführt. Es zeigte sich, dass bei einem erneuten Einsatz der Lipase ein Epoxid-Umsatz von 41.1% erhalten wurde. Dies entspricht 67.5% des ursprünglichen Umsatzes. Nach einem zweiten Recycling wurden 22.3% des Anfangsumsatzes erzielt. Ein erneutes Aufreinigen der Lipase führte zu einem Umsatz von 2.3% bezüglich des Anfangsumsatzes. Die Ergebnisse zeigen eine teilweise Recycling-Fähigkeit des Enzyms. Es sei darauf hingewiesen, dass der Waschprozess unter verhältnismäßig harten Bedingungen durchgeführt wurde, so dass die Recycling-Fähigkeit nur in begrenztem Maße bewertet werden kann.

Die Versuchsreihe zeigt, dass die bisher in organischem Lösungsmittel trägervermittelte enzymatische Reaktion erfolgreich auf ein wässriges Heterophasensystem übertragen werden kann. Dies ist insofern bemerkenswert als das bisher in wässrigen Heterophasensystemen lediglich molekular gelöste Lipasen zur Verwendung gekommen sind. Die Verwendung solcher „homogen“ gelöster Lipasen ist schlüssig, da die wesentlichen Reaktionsschritte an der Tröpfchenoberfläche stattfinden. Beim Einsatz von immobilisierten Enzymen in Miniemulsion kann man folglich auch von einer heterogenen Katalyse sprechen, bei der die wesentlichen Katalyseschritte in einem Drei-Phasen-Gebiet zwischen Träger, kontinuierlicher Phase und Tröpfchen stattfinden.

Abschließend wurde untersucht, ob die Aktivitätsabnahme der immobilisierten Lipase auf den Waschprozess infolge einer Desorption vom Träger zurückzuführen ist. Der desorbierte Teil könnte beim Aufreinigungsprozess nicht wiedergewonnen werden. Die immobilisierte Lipase wurde dazu 24 h bei 40 °C in Wasser gerührt und das Wasser anschließend mittels Nutsche entfernt. Eine Epoxidierung unter dem Einsatz des Trägermaterials mit „Rest“-Enzym ergab einen Epoxid-Umsatz von 60.3%. Das Waschen der Lipase führt somit zu keiner signifikanten Desorption der Lipase vom Träger. Möglicherweise findet allerdings während der Reaktion im Heterophasensystem eine Desorption statt und der in der wässrigen Phase vorliegende desorbierte Anteil wird durch das Waschen entfernt. Denkbar ist auch, dass das UHP eine Deaktivierung des Enzyms bewirkt.

4.1.7 Einfluss des Tensids

4.1.7.1 Variation der Tensidkonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Tensidkonzentration wurde die Epoxidierungsreaktion von Styrol mit unterschiedlichen Mengen an Tensid Lutensol AT50 (0.5 Gew.-% bis 5.0 Gew.-%) durchgeführt. In Abbildung 48 sind die erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurven sowie das jeweilige Diol-Epoxid-Verhältnis aufgetragen. Es zeigt sich, dass mit einer Erhöhung der Tensid-Konzentration der Epoxid-Umsatz abnimmt und dabei das Diol-Epoxid-Verhältnis ansteigt. Obwohl die getesteten Konzentrationen in einem sehr engen Konzentrationsbereich liegen, weichen die erhaltenen Umsätze stark voneinander ab. Dies ist ein weiterer deutlicher Beleg dafür, dass die Grenzfläche und die hohe Komplexität des Systems die Reaktion maßgeblich beeinflussen.

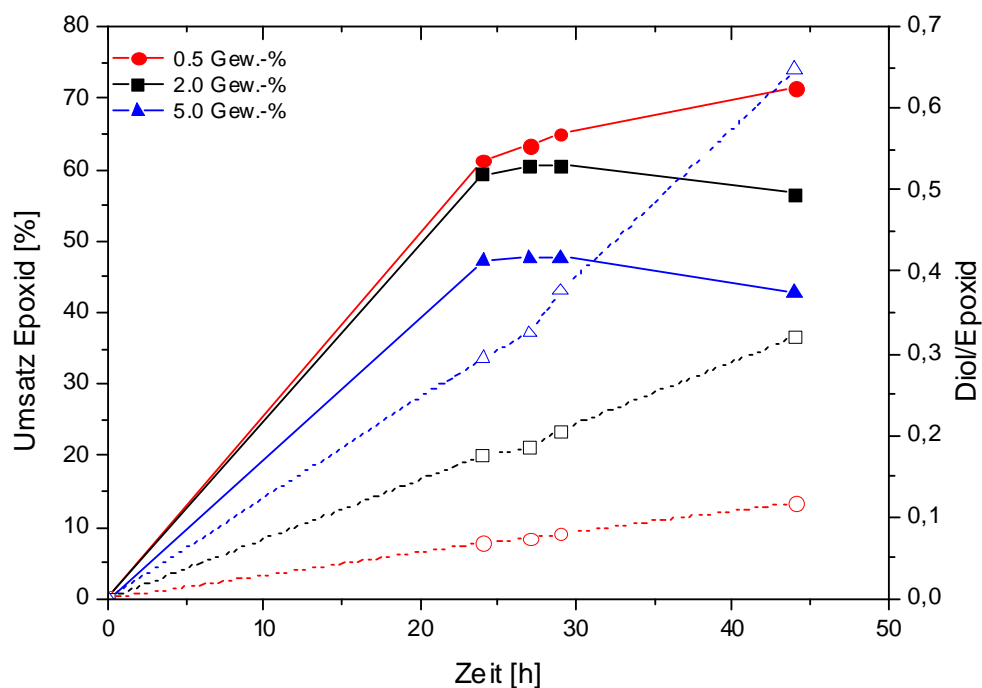


Abbildung 48: Epoxid-Umsatz (kompakte Symbole) und Diol-Epoxid-Verhältnis in Abhängigkeit der Zeit für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der Tensid-Konzentration unter Standardbedingungen.

Eine Kenngröße, um den Einfluss der Tensidkonzentration eingehender beurteilen zu können, ist die Grenzfläche, die durch ein Tensidmolekül stabilisiert wird. Um diese

zu bestimmen, wurde zunächst die Teilchengröße der hergestellten Miniemulsionen mittels DLS bestimmt (s. Tabelle 11). Erwartungsgemäß nimmt die Teilchengröße mit ansteigender Tensidkonzentration zu. Aus der Partikelgröße und der eingesetzten Olefin-Konzentration lässt sich die Gesamtgrenzfläche pro Gramm Ansatz und infolgedessen die mittlere Grenzfläche pro Tensidmolekül rechnerisch abschätzen. Die Werte beziehen sich dabei auf einen Feststoffgehalt von 20%.

Die Berechnung ergibt wie erwartet, dass die Fläche pro Tensidmolekül mit abnehmender Konzentration größer wird. Abbildung 49 stellt diesen Sachverhalt schematisch dar. Ein plausibler Erklärungsansatz für den geringeren Umsatz bei hohen Tensidkonzentrationen ist, dass die Wasser-Öl-Grenzfläche infolge der hohen Tensidbelegung für die Lipase nicht mehr frei zugänglich ist. Das aktive Zentrum der Lipase gelangt nur schwer an die Grenzfläche, wodurch weniger Persäure generiert wird. Die Geschwindigkeit und der Umsatz der Epoxidierungsreaktion nehmen ab. Zusätzlich steigt der Diol-Umsatz durch die höhere Konzentration an freier Säure.

Tabelle 11: Partikelgröße, Gesamtgrenzfläche pro Gramm Ansatz (FG: 20%) und Grenzfläche pro Tensidmolekül für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der Konzentration von Lutensol AT50 unter Standardbedingungen.

Konzentration Lutensol AT50	0.5 Gew.-%	2.0 Gew.-%	5.0 Gew.-%
Partikelgröße [nm]	353	222	145
Grenzfläche gesamt [nm ²]	2.47·10 ¹⁸	3.94·10 ¹⁸	6.03·10 ¹⁸
Grenzfläche/Tensidmolekül [nm ² /Tensid]	3.04	1.21	0.74

In Abschnitt 4.1.6.1 wurde die Gesamtoberfläche der Lipase für verschiedene Konzentrationen berechnet. Bei der Standardkonzentration von 5.0 Gew.-% bzgl. des Olefins beträgt diese $1.15 \cdot 10^{21} \text{ nm}^2$. Der Vergleich mit der jeweils berechneten Gesamtgrenzfläche aus Tabelle 11 zeigt, dass die Gesamtoberfläche der Lipase in allen Fällen deutlich größer ist. Wie in Abschnitt 4.1.6.1 erläutert, wird die Adsorption des Enzyms an der Grenzfläche als dynamischer Vorgang angenommen. In diesem Zusammenhang wurde festgehalten, dass die Umsetzung der Persäure ansteigt, je mehr Enzym pro Grenzfläche vorliegt. Wie die Ergebnisse dieser Versuchsreihe darlegen, wirkt eine hohe Tensid-Belegungsichte an der Oberfläche der Generie-

zung der Persäure entgegen und ein höherer Enzymanteil pro Grenzfläche bewirkt keine Umsatzsteigerung.

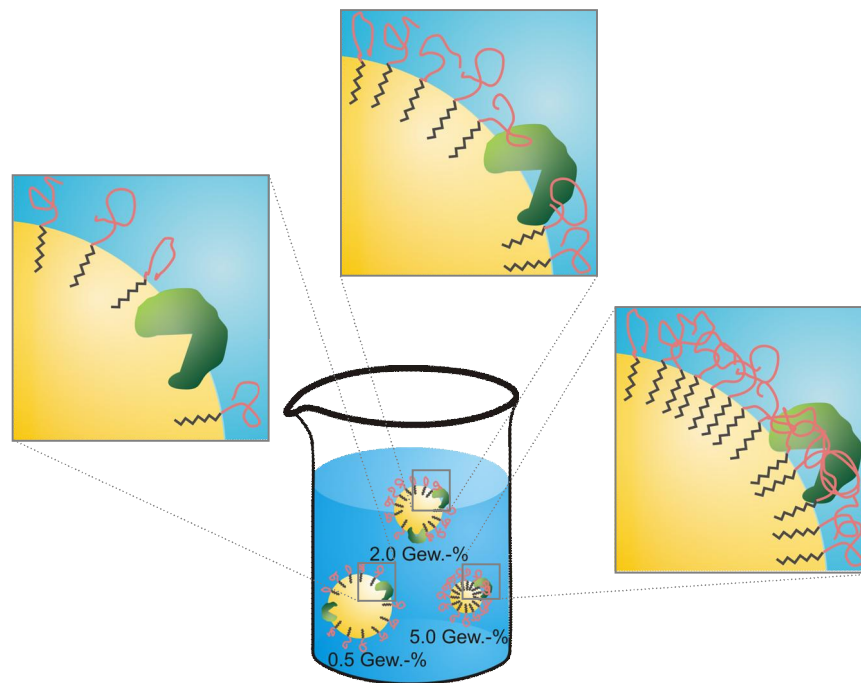


Abbildung 49: Schematische Darstellung der erschwerten Zugänglichkeit für die Lipase an die Partikeloberfläche bei Erhöhung der Tensidkonzentration und dadurch erhöhte Tensid-Belagungsdichte an der Grenzfläche der Tröpfchen.

4.1.7.2 Variation des Tensids

In der folgenden Untersuchung wurde der Einfluss der Polyethylenoxid (PEO)-Kettenlänge des Tensids auf den Umsatz der Epoxidierungsreaktion getestet. Hierbei kamen verschiedene Lutensol AT („LuAT“-) Typen zum Einsatz: Lutensol AT25, Lutensol AT50 und Lutensol AT80. Die Zahl in der Tensidbezeichnung gibt dabei die mittlere Anzahl der PEO-Einheiten pro Tensidmolekül wieder. Es wurden jeweils Miniemulsionen mit einer Tensidkonzentration von 2.0 Gew.-% bzgl. der Wasserphase hergestellt und die Reaktion unter Standardbedingungen durchgeführt. Abbildung 50 gibt den Epoxid-Umsatz sowie das Diol-Epoxid-Verhältnis der Ansätze wieder. Es ist zu erkennen, dass der Epoxid-Umsatz mit zunehmender PEO-Kettenlänge signifikant abnimmt und das Diol-Epoxid-Verhältnis deutlich ansteigt.

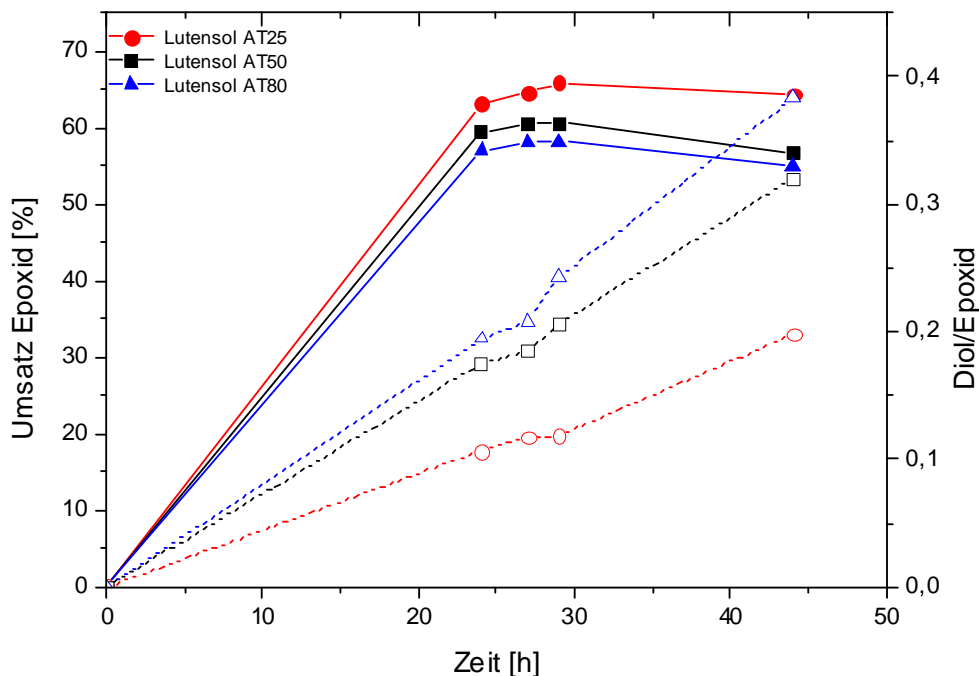


Abbildung 50: Epoxid-Umsatz (kompakte Symbole) und Diol-Epoxid-Verhältnis in Abhängigkeit der Zeit für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der Kettenlänge des Tensids unter Standardbedingungen.

Auch dieses Resultat ist auf eine Abschirmung der Öl-Wasser-Grenzfläche zurückzuführen und wird gesondert in Abbildung 51 veranschaulicht. Je länger die hydrophile PEO-Kette ist, desto mehr Raum beansprucht diese an der Partikeloberfläche. Der Zugang an die Grenzfläche für die Lipase ist erschwert. Es wird weniger Persäure generiert und der Epoxid-Umsatz nimmt ab. Infolge der höheren Konzentration an freier Säure im System nimmt gleichzeitiger verhältnismäßiger Diol-Umsatz zu.

Analog zu Lutensol AT50 wurden die Tensidkonzentrationen von Lutensol AT25 und Lutensol AT80 variiert (0.5 Gew.-% bis 5.0 Gew.-%). Tabelle 12 stellt zusammenfassend für alle Ansätze den Epoxid-Umsatz und das entsprechende Diol-Epoxid-Verhältnis nach einer Reaktionszeit von 44 h dar. Der Vergleich bestätigt den Trend der bisherigen Untersuchungen des Tensideinflusses: Infolge der geringeren Oberflächenabschirmung steigt der Epoxid-Umsatz mit abnehmender Tensidkonzentration und abnehmender Länge des hydrophilen Tensid-Restes. Die Konzentration hat dabei einen stärkeren Einfluss verglichen mit der Kettenlänge. Das Diol-Epoxid-Verhältnis nimmt auf entgegengesetzte Weise ab. Es muss beachtet werden, dass die Konzentration bzw. die Kettenlänge des Tensids nicht zu gering gewählt werden darf. Unter Verwendung von Lutensol AT25 bei einer Konzentration von 0.5 Gew.-%

kommt es aufgrund einer unzureichenden kolloidalen Stabilisierung innerhalb von 1 h nach Reaktionsstart zu einer Phasentrennung. Der höchste Epoxid-Umsatz wird unter Verwendung von Lutensol AT50 bei einer Konzentration von 0.5 Gew.-% erzielt.

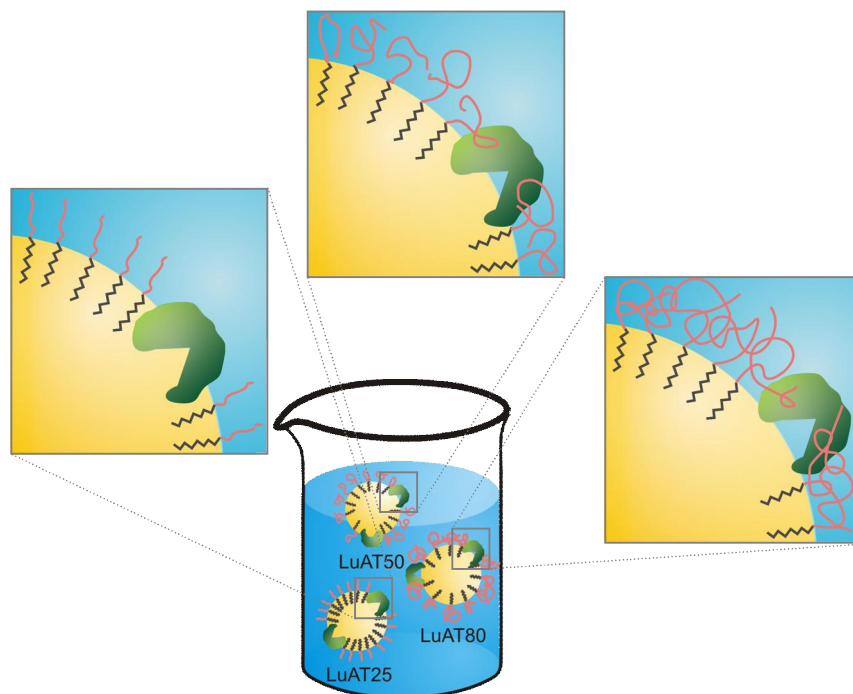


Abbildung 51: Schematische Darstellung der erschweren Zugänglichkeit für die Lipase an die Partikeloberfläche durch den hydrophilen Rest von Lutensol AT.

Tabelle 12: Maximaler Epoxidumsatz und entsprechendes Diol-Epoxid-Verhältnis nach einer Reaktionszeit von 44 h für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation der Kettenlänge und der Konzentration des Tensids unter Standardbedingungen.

Lutensol AT-Typ		Konzentration Lutensol AT		
		0.5 Gew.-%	2.0 Gew.-%	5.0 Gew.-%
Lutensol AT25	Umsatz Epoxid [%]	- instabil nach 1 h	64.4	40.6
	entsprechendes Diol-Epoxid-Verhältnis	-	0.200	0.465
Lutensol AT50	Umsatz Epoxid [%]	71.4	56.6	42.9
	entsprechendes Diol-Epoxid-Verhältnis	0.117	0.320	0.648
Lutensol AT80	Umsatz Epoxid [%]	69.9	54.9	25.9
	entsprechendes Diol-Epoxid-Verhältnis	0.144	0.383	1.291

4.1.8 Einfluss des pH-Wertes

Wie in Abschnitt 4.1.4.2 beschrieben, wird der Verlauf der Epoxidierungsreaktion sowie der Neben- bzw. Sekundärreaktionen zu Diol und Ester stark von der Säurekonzentration beeinflusst. Eine wesentliche Rolle in diesem Zusammenhang spielt der pH-Wert des Systems. Um den Zusammenhang zwischen pH-Wert und Epoxid-Umsatz im Styrol-Standardssystem zu untersuchen, wurde dieser über eine Reaktionszeit von 72 h gemessen. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 52 in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Zusätzlich sind die Zeit-Umsatz-Kurven für die Epoxid- und Diol-Bildung angegeben. Der pH-Wert nimmt über den gesamten beobachteten Reaktionszeitraum kontinuierlich zu. Der Anfangs-pH-Wert liegt bei ~ 4.6 und erreicht nach 72 h einen Wert von ~ 6.8 . Besonders zu Beginn der Reaktion ($t \leq 10$ h) ist der Anstieg des pH-Wertes stark ausgeprägt.

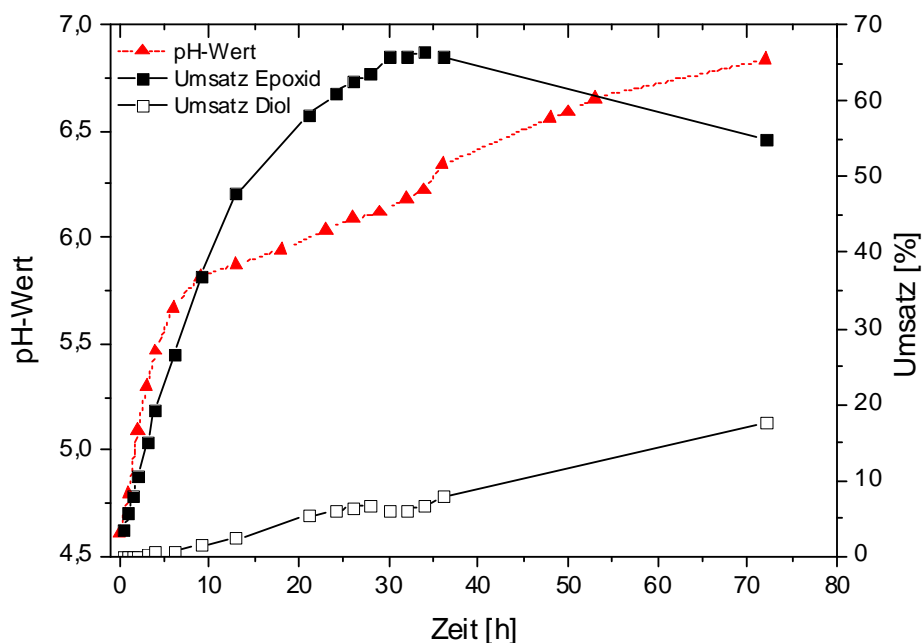


Abbildung 52: pH-Wert sowie Epoxid- und Diol-Umsatz in Abhängigkeit der Zeit für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol unter Standardbedingungen.

Die Zunahme des pH-Wertes ist wahrscheinlich auf die Bildung der Persäure während der Epoxidierungsreaktion zurückzuführen. Persäuren besitzen im Vergleich zu ihrer korrespondierenden Carbonsäure einen um vier Größenordnungen höheren pK_s -Wert.^[133] Je mehr Persäure und dementsprechend weniger Carbonsäure sich im

Reaktionssystem befindet, desto höher ist der pH-Wert. Ein weiterer Faktor ist die Weiterreaktion der Säure zum Mono- bzw. Diester (vgl. Abschnitt 4.1.2). Dadurch nimmt die Säurekonzentration im System ab, was ebenfalls zu einer Erhöhung des pH-Werts führt.

Auffallend neben dem starken Anstieg des pH-Wertes im Anfangsbereich ist eine sprunghafte Zunahme bei 34 h. Dies ist der Zeitraum, in welchem der maximale Epoxid-Umsatz erhalten wird und in welchem der Knick im Diol-Umsatz erkennbar ist. Möglicherweise wirken sich auch hier die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten der Säure auf das System aus und es besteht ein Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der Knickbildung.

Wie bereits im theoretischen Teil beschrieben (vgl. Abschnitt 2.3.1), weisen Enzyme ihre größte Aktivität unter physiologisch milden Bedingungen in einem pH-Wert-Bereich von 5.0 – 9.0 auf. Das pH-Optimum der Lipase PS liegt insbesondere bei 7.0 – 8.0.^[134] In einer weiteren Versuchsreihe wurde daher untersucht, ob und in welchem Ausmaß der pH-Wert die Epoxidierungsreaktion beeinflusst. Dazu wurde der Anfangs-pH-Wert von 4.6 in der Standard-Miniemulsion in verschiedenen Ansätzen schrittweise mit Natronlauge (1 M) auf pH 7.0 erhöht und die Epoxidierungsreaktion bei 40 °C gestartet. Die erzielten Epoxid-Umsätze mit dem entsprechenden Diol-Epoxid-Verhältnis sind in Abbildung 53 wiedergegeben. Es zeigte sich, dass der höchste Epoxid-Umsatz bei einem Anfangs-pH-Wert von 7.0 erzielt wird. Dies steht in Übereinstimmung mit der hohen Aktivität von Enzymen im neutralen pH-Bereich.

Das geringste Diol-Epoxid-Verhältnis wird ebenfalls bei einem Anfangs-pH-Wert von 7.0 erhalten. Da die Diol-Bildung durch eine Säurekatalyse initiiert wird, nimmt diese bei steigendem pH-Wert ab. Darüber hinaus übt ein zweiter Faktor Einfluss auf die säurekatalysierte Ringöffnung aus: Ein steigender pH-Wert führt zu einer erhöhten Dissoziation der Carbonsäure. Dadurch wird der hydrophile Charakter der Säure verstärkt. Während sich die undissoziierten Säuremoleküle hauptsächlich in der organischen Phase befinden, liegt die deprotonierte Form vorwiegend in der wässrigen Phase vor.^[135] Dies ist in Abbildung 54 anschaulich dargestellt. Durch die amphiphile Struktur der Säure lagert sich diese auch an der Grenzfläche an. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Säurekonzentration in der wässrigen Phase zu und es steht weniger Säure, welche die Öffnung des Epoxidrings katalysiert, zur Verfügung.

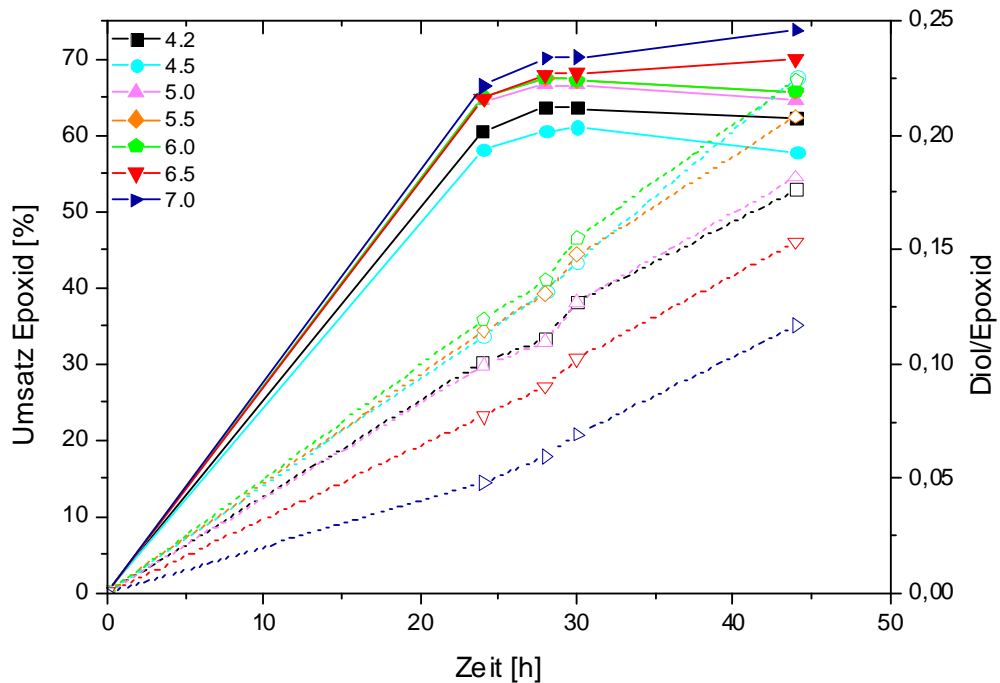


Abbildung 53: Epoxid-Umsatz (kompakte Symbole) und Diol-Epoxid-Verhältnis in Abhängigkeit der Zeit für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol bei Variation des Anfangs-pH-Wertes unter Standardbedingungen.

Erwartungsgemäß sollte sich die geringere Konzentration der Säure im hydrophoben Tropfen ebenso auf den Epoxid-Umsatz auswirken. Wahrscheinlich gleicht die hohe Aktivität der Lipase im neutralen Medium die geringere Konzentration der Säure aus, so dass bei einem pH-Wert von 7.0 ein hoher Epoxid-Umsatz mit einem vergleichsweise geringen Diol-Anteil erhalten wird.

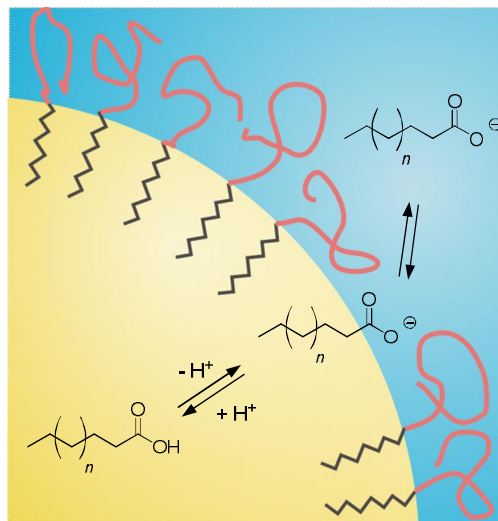


Abbildung 54: Schema der Lokalisierung der Säure im Tropfen, an der Grenzfläche bzw. in der wässrigen Phase infolge der pH-abhängigen Deprotonierung der Säure.

4.1.9 Optimiertes System

Nachdem in den vorhergehenden Untersuchungen die unterschiedlichen Parameter variiert und die jeweils optimalen Reaktionsbedingungen der enzymkatalysierten Epoxidierung von Styrol ermittelt wurden, wurde der Standard-Ansatz unter optimierten Bedingungen durchgeführt. Ziel war es hierbei, einen möglichst hohen Epoxid-Umsatz bei einem vergleichsweise geringen Diol-Umsatz zu erhalten. Die im Standard-Ansatz eingesetzten Konzentrationen von Dekansäure, Oxidationsmittel und Lipase PS erwiesen sich in den Untersuchungen als die idealen Konzentrationen, so dass diese im optimierten Ansatz in der gleichen Menge eingesetzt werden. Dagegen zeigte sich, dass eine geringere Konzentration Lutensol AT50 sowie ein höherer Anfangs-pH-Wert den Epoxid-Umsatz ansteigen lassen und dabei eine Verringerung des Diol-Epoxid-Verhältnisses bewirken. Abbildung 55 zeigt den Epoxid-Umsatz und das Diol-Epoxid-Verhältnis dieser unter optimierten Bedingungen durchgeführten Lipase-katalysierten Epoxidierung von Styrol sowie die Kurve, die dem Standardansatz entspricht. In Tabelle 13 ist zusätzlich der Gesamtumsatz angegeben.

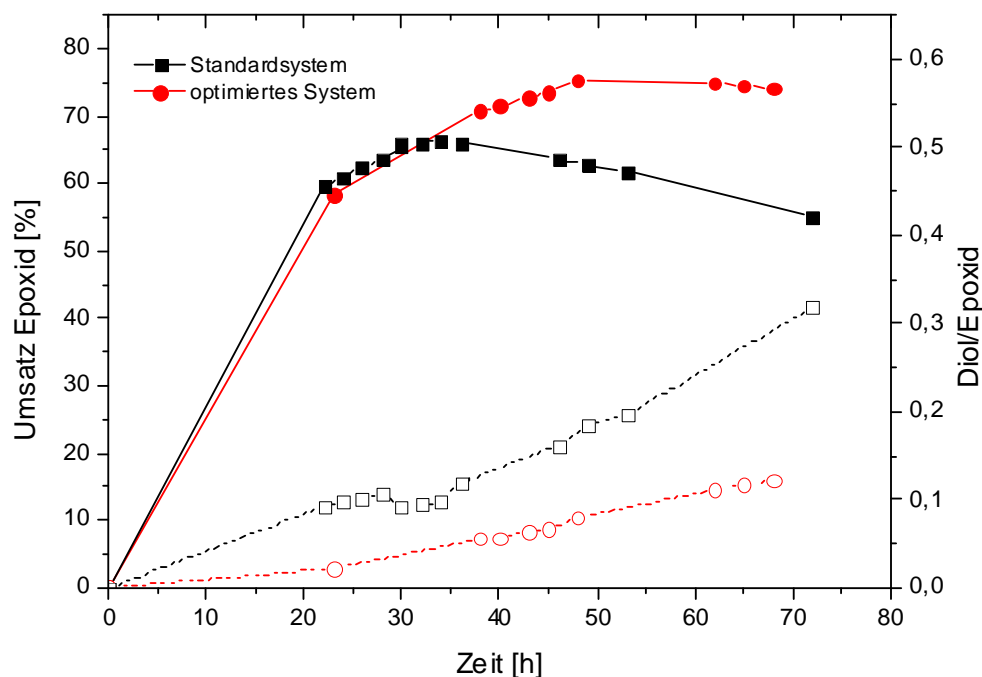


Abbildung 55: Epoxid-Umsatz (kompakte Symbole) und Diol-Epoxid-Verhältnis in Abhängigkeit der Zeit für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol unter optimierten bzw. Standardbedingungen.

Es zeigt sich, dass unter den optimierten Bedingungen eine deutliche Steigerung des Epoxid- und Gesamtumsatzes erzielt wird. Der bisher erzielte maximale Epoxid-Umsatz konnte von 66.5% auf 75.3% erhöht werden. Allerdings verlängert sich die Reaktionszeit, bis dieser Umsatz erhalten wird. Der Gesamtumsatz beträgt 83.3%. Ebenso konnte das Diol-Epoxid-Verhältnis deutlich verringert werden.

Tabelle 13: Maximaler Epoxid-Umsatz, entsprechendes Diol-Epoxid-Verhältnis und Gesamtumsatz für die enzymvermittelte Epoxidierung von Styrol unter optimierten bzw. Standardbedingungen.

	Zeit ¹ [h]	Epoxid- Umsatz [%]	Diol-Epoxid- Verhältnis ²	Zeit ³ [h]	Gesamt- umsatz [%]
optimiertes System	48	75.3	0.080	65	83.3
Standardsystem	34	66.5	0.098	49	74.3

¹ maximaler Epoxid-Umsatz

² zum Zeitpunkt des maximalen Epoxid-Umsatzes

³ maximaler Gesamtumsatz

4.1.10 Polymerisation von nicht-umgesetzten Styrol

Bei der enzymvermittelten Epoxidierung von Styrol unter optimierten Bedingungen liegt nach der Reaktion noch unumgesetztes Styrol vor (~ 17%). Da es wünschenswert ist, ein System mit einem möglichst geringen VOC-Anteil zu erhalten, soll das restliche Styrol in einer nachfolgenden Polymerisation zu Polystyrol umgesetzt werden (s. Abbildung 56).

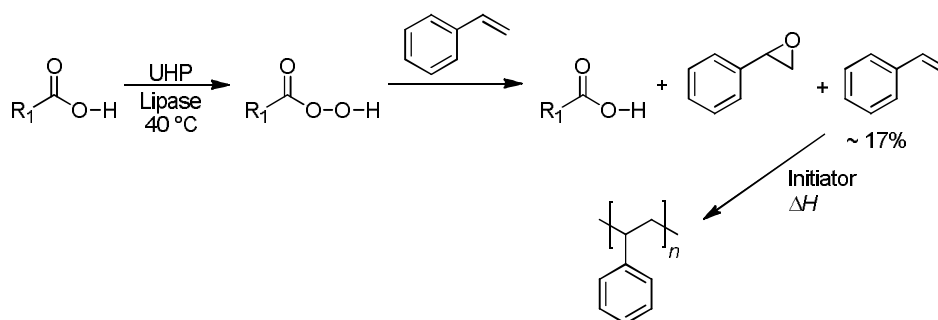


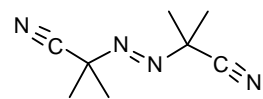
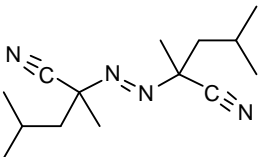
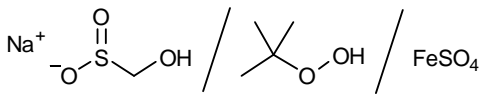
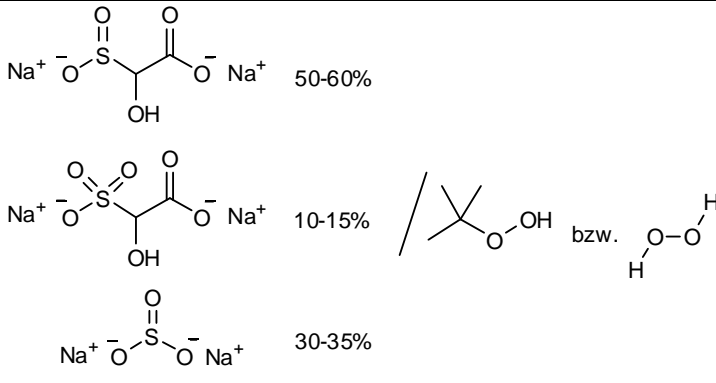
Abbildung 56: Reaktionsschema zur enzymvermittelten Epoxidierung von Styrol mit nachfolgender Polymerisation des nicht umgesetzten Styrols.

Für die Polymerisation wurden verschiedene Initiatorsysteme getestet (s. Tabelle 14): Kaliumperoxodisulfat (KPS), die Azoinitiatoren Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) und

4 Ergebnisse und Diskussion

Azo-bis-(2,4-dimethylvaleronitril) („V-65“ von Wako) sowie drei unterschiedliche Redox-Initiatorsysteme. Die Redox-Systeme basieren auf dem Reduktionsmittel Natriumformaldehydsulfoxylat (SFS) bzw. „Brüggolit FF6“, welches sich aus drei reduzierenden Komponenten zusammensetzt (s. Tabelle 14).^[136] Die Kombination der drei Verbindungen führt dabei zu einer gesteigerten Reaktivität. Als Oxidationsmittel dient *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) bzw. Wasserstoffperoxid. Insbesondere Wasserstoffperoxid ist hierbei von großem Interesse, da sich durch das eingesetzte UHP bereits Wasserstoffperoxid im Reaktionsgemisch befindet. Bei Verwendung von SFS wird FeSO₄ in katalytischen Mengen benötigt.

Tabelle 14: Übersicht der eingesetzten Initiatorsysteme.

Initiatorsystem	Struktur
AIBN	
V-65	
SFS/TBHP/FeSO ₄ (kat.)	
Brüggolit FF6/ TBHP bzw. H ₂ O ₂	

Um die Eignung der Initiatorsysteme zu überprüfen, wurde die Polymerisation zunächst ohne die Epoxidierungs-Komponenten Dekansäure, UHP und Lipase durchgeführt. Die Herstellung der Miniemulsion erfolgte analog den Bedingungen des Standard-Ansatzes. Ebenso entsprach die Menge an Styrol, Hexadekan und Lutem-

sol AT50 den Werten des Standardansatzes. Tabelle 15 gibt eine Übersicht über die jeweils eingesetzte Initiator-Konzentration, die Temperatur, bei der die Polymerisation durchgeführt wurde, sowie die Reaktionsdauer. Außerdem ist deren Eignung in den verschiedenen untersuchten Styrol-Systemen (symbolisch durch Plus- und Minuszeichen) angegeben. KPS als wasserlöslicher Initiator wurde dem Reaktionsgemisch nach dem Miniemulsionsprozess zugefügt. Die hydrophoben Azoinitiatoren wurden vor der Miniemulgierung zur organischen Phase gegeben. Im Fall der Redox-Initiatoren wurde FeSO_4 (falls verwendet) zur hergestellten Miniemulsion zugegeben und das Reduktions- und Oxidationsmittel über einen Zeitraum von 2 h zudosiert. Der Verlauf der Polymerisation wurde durch Messung des Feststoffgehalts überprüft. Die Analyse des Feststoffgehalts ergab, dass unter Verwendung aller Initiatorsysteme Styrol vollständig zu Polystyrol umgesetzt wird.

Tabelle 15: Übersicht der untersuchten Initiatorsysteme mit Angabe der eingesetzten Konzentration, der Polymerisationstemperatur und der Reaktionszeit sowie deren Eignung für die verschiedenen Reaktionssysteme. Ein grünes „Plus“ kennzeichnet hierbei eine vollständige Polymerisation, „O“ bezieht sich auf eine unvollständige Reaktion, ein rotes „Minus“ bedeutet, dass keine Polymerisation von Styrol erfolgt.

Reaktions- system	Initiatorsystem						
	KPS	SFS/TBHP/ FeSO_4	Brüggolit FF6/TBHP	Brüggolit FF6/ H_2O_2	AIBN	V-65	
Konzentration bzgl. Styrol [Gew.-%]	2.0	1.0/1.5/0.1	2.1/1.0	2.1/2.0	2.5	4.0	
$T_{\text{Polymerisation}}$ [°C]	65	62	40	40	72	60	
$T_{\text{Polymerisation}}$ [h]	3	4	4	4	3.5	3	
Styrol	+	+	+	+	+	+	
Styrol + UHP	o	-	-	-	o	+	
Styrol + UHP + Säure + Lipase						+	

In einem nächsten Schritt wurde dem Reaktionssystem UHP zugefügt. Es zeigte sich jedoch, dass in Anwesenheit von UHP mit den Redox-Systemen keine Umsetzung des Styrols bzw. bei Einsatz von KPS und AIBN nur eine unvollständige Umsetzung (75.0% bzw. 69.4% Umsatz) erfolgte. Lediglich unter Verwendung von relativ hohen Initiator Mengen an V-65 konnte Styrol nahezu vollständig zu Polystyrol umgesetzt werden. Der mit Hilfe von GC ermittelte Restmonomergehalt betrug dabei 2.6%. Dass AIBN verglichen mit V-65 zu einer geringeren Umsetzung des Styrols führt, kann wahrscheinlich mit der höheren Hydrophilie und einem dementsprechend höheren Anteil des Initiators in der wässrigen Phase begründet werden. In der wässrigen

Phase befindet sich das Oxidationsmittel UHP, welches die gebildeten Radikale oxidiert. Diese stehen dadurch nicht mehr für eine Initiierung der Polymerisation zur Verfügung.

Unter Verwendung von V-65 wurde nun die Epoxidierung von Styrol mit nachfolgender Polymerisation analog des Reaktionsschemas aus Abbildung 56 durchgeführt. Im ersten Schritt wurde Styrol unter Standardbedingungen bei 40 °C epoxidiert. Wiederum wurde der hydrophobe Initiator vor dem Miniemulsionsprozess der organischen Phase zugefügt. Nach Erreichen des maximalen Epoxid-Umsatzes wurde die Reaktion unter Zugabe von SDS abgebrochen und die Polymerisation durch eine Erhöhung der Temperatur auf 60 °C gestartet.

Um die optimale Initiatorkonzentration zu ermitteln, wurde der Initiator in verschiedenen Mengen eingesetzt (20.0 Gew.-% bis 0.1 Gew.-%) und die Reaktion mittels GC jeweils auf ihren Restmonomeregehalt untersucht. Abbildung 57 gibt den erhaltenen Restmonomeregehalt in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration wieder. Dabei zeigte sich, dass selbst unter Verwendung einer geringen V-65-Konzentration von 0.1 Gew.-% eine nahezu vollständige Reaktion von Styrol zu Polystyrol erzielt wird (Restmonomeregehalt: 1.1%).

Mit dem Azoinitiator V-65 konnte somit ein geeigneter Initiator identifiziert werden, der es ermöglicht, Styrol, welches bei der enzymvermittelten Reaktion nicht vollständig epoxidiert wurde, in einer nachfolgenden Polymerisation umzusetzen.

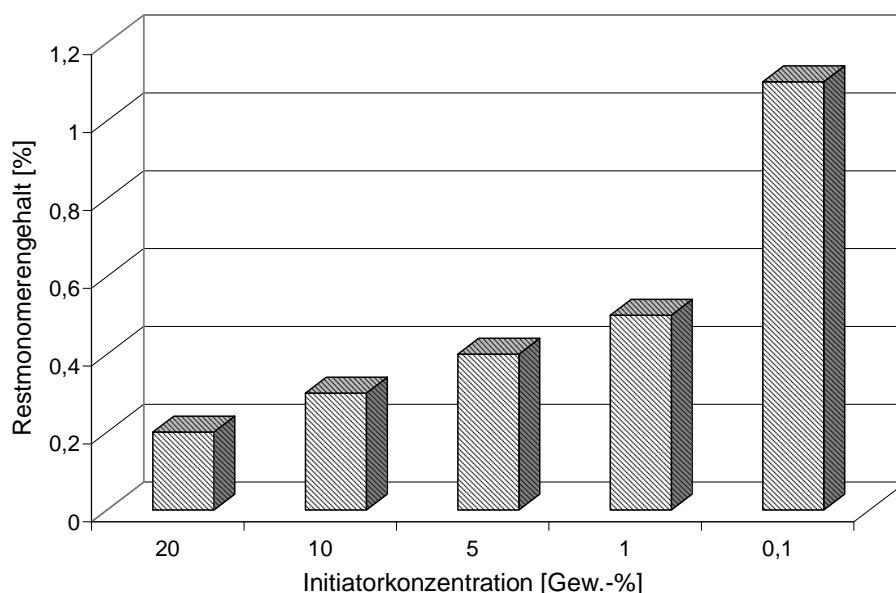


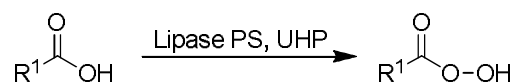
Abbildung 57: Restmonomeregehalt in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration für die Polymerisation von Styrol als Nachfolgereaktion der enzymvermittelten Epoxidierung von Styrol.

4.1.11 Enzymvermittelte *Baeyer-Villiger-Oxidation* von cyclischen Ketonen

Wie bereits im Theorieteil angesprochen (vgl. Kapitel 2.3.5), kann die mittels Lipase-Katalyse erzeugte Persäure nicht nur für Epoxidierungsreaktionen eingesetzt werden, sondern eignet sich auch für eine *Baeyer-Villiger-Oxidation* von cyclischen Ketonen (s. Reaktionsschema Abbildung 58).^[125] Im Folgenden soll untersucht werden, ob dieser Reaktionstyp ebenfalls erfolgreich auf ein Miniemulsionssystem übertragen werden kann.

Analog zur Epoxidierung kann die Lipase-katalysierte Oxidation von Cycloketonen in zwei Schritten gegliedert werden. In einem ersten „enzymatischen Schritt“ wird unter Verwendung von UHP als Oxidationsmittel die Persäure generiert, welche in einem zweiten chemischen Schritt das Cycloketon zum entsprechenden Lacton oxidiert.

Schritt 1: Enzymatische Generierung der Percarbonsäure



Schritt 2: Chemische Oxidation des Cycloketons (*Baeyer-Villiger-Oxidation*)

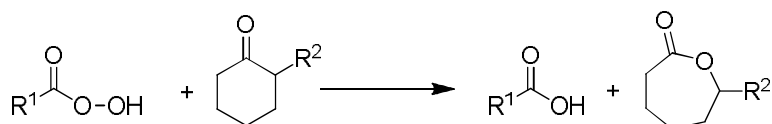


Abbildung 58: Reaktionsschema der enzymvermittelten *Baeyer-Villiger-Oxidation* von cyclischen Ketonen. Schritt 1: enzymkatalysierte Generierung der Percarbonsäure. Schritt 2: *Baeyer-Villiger-Oxidation* und Regenerierung der Säure.

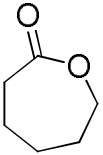
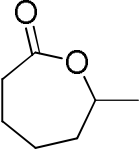
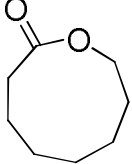
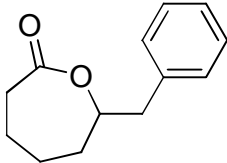
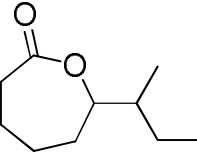
Die Durchführung der enzymkatalysierten *Baeyer-Villiger-Oxidation* erfolgte analog zur enzymkatalysierten Epoxidierung von Olefinen: Zu einer Lösung bestehend aus Cycloketon, Dekansäure (10.0 mol-% bzgl. Keton) und Hexadecan (4.0 Gew.-% bzgl. Keton) wurde eine 2%-ige Lutensol AT50-Lösung, die mit UHP (1.50 eq.) versetzt war, gegeben und das Zwei-Phasensystem 1 h unter Rühren vorhomogenisiert. Die Makroemulsion wurde mittels Ultraschall-Behandlung miniemulgiert. Durch Zugabe von Lipase PS (5.0 Gew.-% bzgl. des Ketons) wurde die Reaktion bei 40 °C gestartet. Diese Reaktionsbedingungen entsprechen weitgehend den Bedingungen des Standard-Ansatzes der enzymatischen Epoxidierung (vgl. Abschnitt 4.1.1).

Tabelle 16 gibt eine Übersicht der bei der Reaktion eingesetzten cyclischen Ketone.

Die Herstellung von Miniemulsionen unter Verwendung von Cyclohexanon und 2-Methylcyclohexanon führte dabei jeweils zu einem instabilen System und es erfolgte innerhalb kurzer Zeit eine Phasenseparation. Dies ist wahrscheinlich auf eine zu hohe Wasserlöslichkeit der Ketone zurückzuführen.

Durch den Einsatz des hydrophoberen Cyclooctanons resultierte eine stabile Miniemulsion. Aufgrund des Schmelzpunktes der Substanz (39 - 41 °C) wurde die Reaktion bei 50 °C durchgeführt und über einen Zeitraum von 72 h mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auf ihren Umsatz untersucht. Es ist bekannt und in der Literatur beschrieben, dass die *Baeyer-Villiger*-Oxidation von Cyclooctanon nur in geringem Maß stattfindet und anstelle dessen eine Oxidation zur Octandisäure erfolgt.^[137] Die NMR-Analyse ergab jedoch, dass nach 72 h das Edukt unverändert vorliegt und weder eine Umsetzung zum Lacton noch zur Octandisäure abläuft.

Tabelle 16: Übersicht der bei der enzymvermittelten *Baeyer-Villiger*-Oxidation eingesetzten cyclischen Ketone sowie der jeweilige Lacton-Umsatz.

Keton	Lacton	Miniemulsion stabil?	Lacton-Umsatz [%]
Cyclohexanon		nein	-
2-Methyl-cyclohexanon		nein	-
Cyclooctanon ¹		ja	-
2-Benzyl-cyclohexanon		ja	73.7 (5 d)
2-sec-Butyl-cyclohexanon		ja	36.7 (7 d)

¹ Reaktion bei 50 °C

Unter Verwendung der hydrophoberen Cycloketone 2-Benzylcyclohexanon und 2-sec-Butylcyclohexanon wurde dagegen eine Oxidation zum entsprechenden Lacton beobachtet. Die *Baeyer-Villiger*-Oxidation von 2-Benzylcyclohexanon führte nach einer Reaktionsdauer von 5 Tagen zu einem Lacton-Umsatz von 73.7%. Für 2-sec-Butylcyclohexanon wurde nach 7 Tagen einen Umsatz von 36.7% erhalten. Die geringere Ausbeute bei einer vergleichsweise längeren Reaktionszeit ist dabei wahrscheinlich auf den größeren sterischen Rest des Substituenten in α -Position zurückzuführen.

Unter Verwendung von ausreichend hydrophoben Cycloketonen konnte damit erstmals die *Baeyer-Villiger*-Oxidation unter den milden Reaktionsbedingungen einer Lipase-katalysierten Reaktion in Miniemulsion erfolgreich durchgeführt werden.

4.2 Pseudo-1K-System

Epoxid-Klebstoffe werden wie in Abschnitt 2.2.3.2 beschrieben in Einkomponenten („1K“)- und Zweikomponenten („2K“)- Systeme unterschieden. In 1K-Systemen liegen die Reaktionspartner im richtigen Verhältnis vermischt vor, so dass ein aufwändiger Mischprozess vor der Anwendung entfällt. Die Aktivierung der Härtingsreaktion erfolgt durch die Zufuhr von Energie wie beispielsweise Wärme. Bei 2K-Systemen dagegen werden das Epoxidharz und die Härterkomponente, beispielsweise ein Amin, getrennt voneinander gelagert. Da dieses System äußerst reaktiv ist, beginnt die Aushärtungsreaktion, sobald die Komponenten miteinander in Kontakt gebracht werden. 2K-Systeme zeichnen sich durch eine schnelle, kontrollierte Aushärtung aus. Erstrebenswert ist es, ein sogenanntes „Pseudo-1K-System“ zu konzipieren, welches die Vorteile von 1- und 2-komponentigen Klebstoffen kombiniert. Dies soll in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines wässrigen Miniemulsionssystems erreicht werden.

4.2.1 Prinzip

Die Herangehensweise und das Prinzip des Pseudo-1K-Systems sind in Abbildung 59 veranschaulicht. Die Basis für ein effektives Pseudo-1K-System stellt die Herstellung von stabilen Epoxidharz- bzw. Aminhärter-Miniemulsionen dar. Um stabile Miniemulsionen herzustellen, müssen die Verbindungen ausreichend hydrophob sein und sollten keine zu hohe Viskosität aufweisen. Als Epoxidharz-Komponente eignet sich daher das in der Industrie als Standard eingesetzte Bisphenol-A-Diglycidylether („BADGE“) mit einem mittleren Polymerisationsgrad von $n \sim 0.15$ (vgl. Abschnitt 2.2.3). Eine wesentliche Anforderung an die Härtingskomponente stellt eine hohe Reaktivität gegenüber dem Epoxidharz dar. Darüber hinaus sollte diese, um eine hohe Netzwerkdichte im Produkt zu erzielen, ein möglichst geringes AHEW („*amine hydrogen equivalent weight*“) besitzen und polyfunktional sein. Zunächst soll deshalb ein geeigneter Aminhärter identifiziert werden, der diese Eigenschaften aufweist.

Die Epoxid- und Amin-Miniemulsionen werden getrennt voneinander hergestellt und in einem nachfolgenden Schritt miteinander gemischt. Da in Miniemulsionen eine Interdiffusion der Substrate durch die wässrige Phase weitgehend unterdrückt ist (vgl. Nanoreaktorkonzept in Abschnitt 2.1.6 und 2.1.7), sollten die Harz- und Härter-

Tröpfchen in einer solchen Miniemulsionsmischung im Idealfall stabil sein und nicht miteinander reagieren. Die Aushärtungsreaktion kann anschließend durch das Entfernen des Wassers initiiert werden, da es dabei analog des in Abschnitt 2.2.3.3 beschriebenen Mechanismus zur Filmbildung und somit zu einer Interdiffusion der ursprünglichen Partikel kommt. Die ursprüngliche Partikelidentität und somit das Nanoreaktorkonzept werden während der Verfilmung aufgegeben, wodurch die Zweikomponenten-Reaktion gestartet wird.

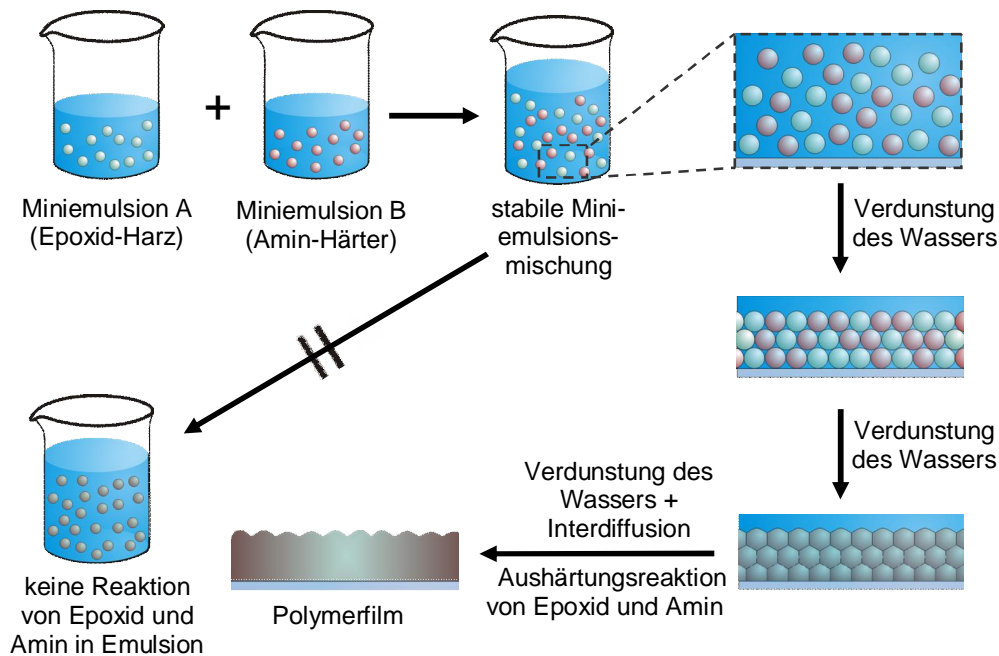


Abbildung 59: Schematische Darstellung des Prinzips des Pseudo-1K-Systems. Eine Mischung aus Harz- und Härter-Miniemulsion ist im Idealfall stabil, weil eine chemische Reaktion zwischen den beiden Komponenten in Emulsion durch das Nanoreaktorkonzept unterdrückt wird. Erst bei Entfernen des Wassers kommt es zur Bildung eines Films und somit zur Aushärtung.

Die Untersuchungen zum Pseudo-1K-System lassen sich in folgende Schritte gliedern:

- Identifizierung eines geeigneten Aminhärterers;
- Herstellung von stabilen Epoxidharz- bzw. Aminhärter-Miniemulsionen;
- Mischen von Epoxid- und Amin-Miniemulsion sowie Untersuchung der Stabilität des Systems gegenüber einer vorzeitigen Reaktion und der Filmbildung.

Darüber hinaus wurden ausgehend von einem Epoxidharz und einem Polyetheramin verschiedenartige „Epoxy-Tenside“ synthetisiert und unter Verwendung dieser weitere Epoxid- und Amin-Miniemulsionen hergestellt. Der Einsatz von Epoxy-Tensiden soll in Amin-Miniemulsionen neben der Stabilisierung eine Grenzflächendeaktivierung der Partikel bewirken (s. Abschnitt 4.2.3). Dadurch sollen die Partikel im Pseudo-1K-System zusätzlich gegenüber einer vorzeitigen Reaktion mit den Epoxid-Tröpfchen geschützt werden.

4.2.2 Identifizierung eines geeigneten Aminhärters für das Pseudo-1K-System

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, muss die Härterkomponente über eine hohe Hydrophobizität verfügen. Dies ist zum einen Voraussetzung, um stabile Miniemulsionen herstellen zu können. Zum anderen kann nur so im Pseudo-1K-System gewährleistet werden, dass das Amin nicht übermäßig aus dem Tropfen in die wässrige Phase diffundiert und vorzeitig mit den Epoxid-Tröpfchen reagiert. Zunächst wurden daher verschiedene Aminhärtter auf ihre Hydrophobizität getestet. Hierbei kamen folgende Härter-Verbindungsklassen zum Einsatz (s. Abbildung 60):

- Amidopolyamine, welche sich von einer Fettsäure und einem Polyamin ableiten;
- Fettsäure-Polyamide, die aus dimerisierten Fettsäuren (meist 9,11- bzw. 9,12-Linolsäure) und einem Polyamin hergestellt werden;
- Phenalkamine, welche aus Cardanol, Formaldehyd und einem Polyamin synthetisiert werden (vgl. Abschnitt 2.2.3.1).

Häufig sind die dabei eingesetzten Polyamine aliphatische Polyamine wie Diethylentriamin („DETA“), Triethylentetramin („TETA“) oder Tetraethylenpentamin („TEPA“). Tabelle 17 zeigt eine Auswahl der untersuchten Aminhärtter mit Angabe des AHEWs, der Viskosität sowie dem enthaltenen Polyamin (soweit bekannt). Die Tabelle zeigt, dass Fettsäure-Polyamide eine vergleichsweise hohe Viskosität aufweisen. Amidamine sowie ein Teil der Phenalkamine besitzen das geringste AHEW.

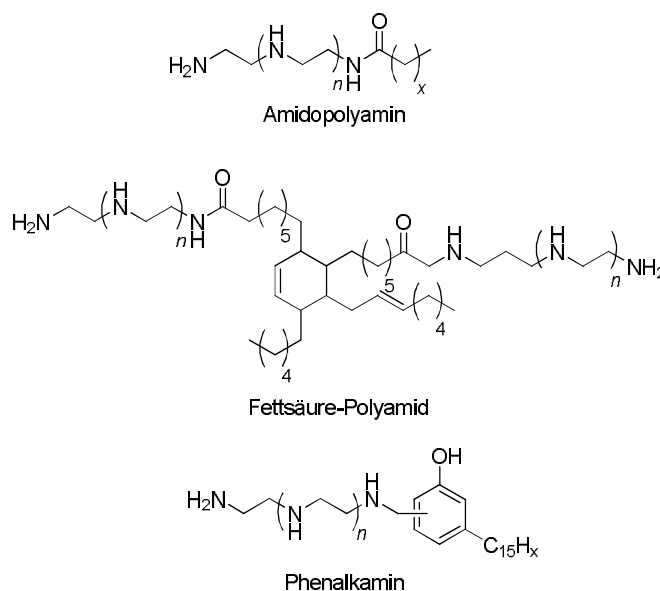


Abbildung 60: Struktur der untersuchten Aminhärter für das Pseudo-1K-System.

Tabelle 17: Übersicht der untersuchten Aminhärter mit Angabe der Polyamin-Komponente, des AHEWs, der Viskosität und des Trübungsverhaltens bei deren Lösen in Wasser.

Verbindungs- klasse	Aminhärter	Art des Polyamins	AHEW [g/eq.]	η^* [mPa·s]	Test auf Wasserlöslichkeit
Amidopolyamin	Epikure 350	TEPA	95	580	starke Trübung
	Epikure 3072	TEPA/DETA	65	594	starke Trübung
Fettsäure- Polyamid	Ancamid 351 A	TETA	100	27400	starke Trübung
	Epikure 3125	TETA	338	9625 (40 °C)	starke Trübung
	Epikure 3140	TETA	375	3540 (40 °C)	starke Trübung
Phenalkamine	Cardolite NC-540	DETA	81	4030	starke Trübung
	Cardolite LX-5509	k. A.	125	8200	schwache Trübung
	Cardolite NC-557	1,2-Diaminoethan/ DETA	95	4380	starke Trübung
	Cardolite NX-5454	k. A.	133	1530	nahezu ungelöst

* soweit nicht anders angegeben bei 25 °C

Um die Hydrophobizität der verschiedenen Aminhärter zu überprüfen, wurden diese in einer einfachen Voruntersuchung jeweils in Wasser „gelöst“ (10%-ige Lösung) und

anhand der Trübung auf die Wasserlöslichkeit geschlossen. Es zeigte sich, dass lediglich das Phenalkamin „Cardolite NX-5454“ nahezu ungelöst in Wasser vorliegt. In allen anderen untersuchten Systemen kam es zu einer Trübung der Lösung (s. Tabelle 17). Abbildung 61 zeigt die hergestellten Lösungen am Beispiel verschiedener Phenalkamine („Cardolites“).



Abbildung 61: Einfache Voruntersuchung zur Wasserlöslichkeit von Aminhärtern durch „Lösen“ der Härter in Wasser (10 Gew.-%). Cardolite NX-5454 (linkes Glas) weist die geringste Wasserlöslichkeit auf. In allen anderen getesteten Systemen erfolgte eine Trübung der Lösung.

Cardolite NX-5454 zeichnet sich neben der geringen Wasserlöslichkeit durch ein verhältnismäßig geringes AHEW und eine niedrige Viskosität aus und erfüllt somit wesentliche Grundvoraussetzungen eines Aminhärters für das Pseudo-1K-System.

4.2.2.1 Aufreinigung von Cardolite NX-5454 und Reaktion mit BADGE

Um die Eignung des Phenalkamins Cardolite NX-5454 im Pseudo-1K-System eingehender zu überprüfen, wurde dessen Reaktionsverhalten und die Filmbildung mit dem Epoxidharz BADGE untersucht. Zu analysierende Parameter der Filmbildung sind die Filmhärte, die Verarbeitungszeit bei der Anwendung, die bei der Reaktion freiwerdende Wärme sowie die Glasstemperatur T_g des hergestellten Films.

Für einen Einsatz von Cardolite NX-5454 im Pseudo-1K-System ist es wichtig, dass der Aminhärters keine Löslichkeit in Wasser aufweist. In dem von *Cardolite* bezogenen Phenalkamin-Produkt befindet sich allerdings noch ein kleiner Anteil an wasserlöslichen, niedermolekularen Polyaminverbindungen. Um diese vollständig zu entfernen, wurde das Phenalkamin vor dessen Einsatz mittels Extraktion aufgereinigt. Dazu wurde das Phenalkamin in Diethylether gelöst (20%-ige Lösung, 100 mL), mit

200 mL demineralisiertem Wasser extrahiert und die wässrige Phase auf ihren Feststoffgehalt getestet. Nach fünfmaligem Waschen war die Wasserphase praktisch frei von wasserlöslichen Verbindungen, das heißt, es wurde gravimetrisch ein Feststoff-Rückstand von < 0.1% ermittelt. Die Ausbeute nach der Aufreinigung betrug 91.7%. Wie in Abschnitt 2.2.3 bzw. 2.2.3.1 erläutert, kann die für die Reaktion von Epoxidharz und Härter benötigte Substratmenge über das EEW („*epoxy equivalent weight*“) des Epoxidharzes bzw. dem AHEW des Aminhärters berechnet werden. Das in der Untersuchung eingesetzte BADGE „DER331“ besitzt ein EEW im Bereich von 182 bis 192 g/eq. Dieser Wert wurde mit Hilfe von Titration mit Perchlorsäure (vgl. Abschnitt 3.4) bestätigt (gemessener Wert 186.8 g/eq.).

Für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Cardolite NX-5454 ist vom Hersteller ein AHEW von 133 g/eq. angegeben. Das AHEW des aufgereinigten Produkts sowie des Rohprodukts wurden mittels Titration des Gehalts an Aminstickstoff bestimmt (vgl. Abschnitt 3.5). Tabelle 18 gibt den jeweils ermittelten Gehalt an primären und sekundären Aminstickstoffen wieder. Aus diesen Werten lässt sich dann das AHEW berechnen.

Es zeigt sich, dass für das aufgereinigte NX-5454 ein höheres AHEW resultiert. Dies ist auf die Abtrennung der niedermolekularen und somit stärker wasserlöslichen Amine zurückzuführen, welche ein vergleichsweise geringeres AHEW besitzen. Der Wert des Rohprodukts liegt etwas oberhalb des vom Hersteller angegebenen Werts. Möglicherweise ist im Verlauf der Untersuchungen ein Teil der flüchtigen Polyamine mit der Zeit entwichen, was ein Anstieg des AHEWs zur Folge hat.

Tabelle 18: Mit Hilfe von potentiometrischer Titration ermittelter Gehalt an primärem und sekundärem Amin und das daraus errechnete AHEW von Cardolite NX-5454 (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt).

	Gehalt an primärem Amin	Gehalt an sekundärem Amin	AHEW
NX-5454 Rohprodukt	4.0 Gew.-%	2.4 Gew.-%	144 g/eq.
NX-5454 aufgereinigtes Produkt	1.7 Gew.-%	1.5 Gew.-%	222 g/eq.

Für die Untersuchung der Filmbildung von Epoxidharz und Härter wurden DER331 und Cardolite NX-5454 (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt) im Verhältnis EEW:AHEW 1:1 gemischt und 24 h bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Für eine vollständige Aushärtung wurden die Filme anschließend für 2 h bei 60 °C und weitere 6 h bei 150 °C gehärtet. Die erhaltenen Filme sind in Abbildung 62 darge-

stellt.

Ein Vergleich der beiden Filme mit Hilfe eines Spatel-Tests ergab, dass der Film basierend auf dem Rohprodukt vergleichsweise härter ist. Dies kann ebenfalls auf das geringere AHEW des Rohprodukts zurückgeführt werden, welches einen direkten Einfluss auf die Netzwerkdicke im ausgehärteten Film hat. Wie in Abschnitt 2.2.3.1 beschrieben, ist die Netzwerkdicke des Produkts umso höher, je kleiner das Äquivalentgewicht ist (vgl. Abbildung 17).

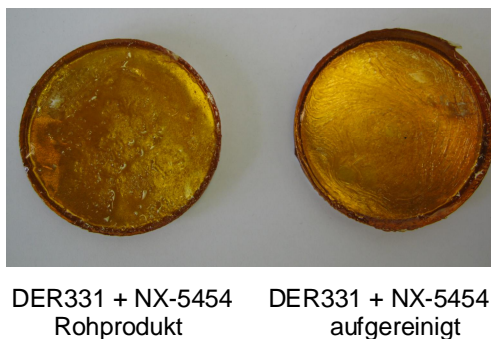


Abbildung 62: Hergestellte Filme aus der Reaktion von DER331 und Cardolite NX-5454 (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt).

Ein wichtiges Charakteristikum von Klebstoffsystemen ist deren maximale Verarbeitungszeit, welche im 2K-System durch die Reaktionsgeschwindigkeit von Epoxidharz und Härter bestimmt ist. Eine Kontrollgröße stellt hierbei die Topfzeit dar. Diese entspricht der Zeitspanne, in der das Material nach Anmischen der beiden Komponenten verarbeitet werden kann. Die Topfzeit wird durch die Messung der Viskosität bei Raumtemperatur ermittelt. Nach DIN EN 14022 ist sie diejenige Zeit, bei der die Viskosität den doppelten Wert der Anfangsviskosität erreicht hat. Für die Ermittlung der Topfzeit wurden DER331 und Cardolite NX-5454 (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt) im Verhältnis EEW:AHEW 1:1 vermischt und die Viskosität unter Verwendung eines Platte-Platte-Viskosimeters in Abhängigkeit der Zeit bestimmt (s. Abbildung 63).

Für das System basierend auf dem Rohprodukt und DER331 ergibt sich eine Topfzeit von 12.4 min. Die Topfzeit des aufgereinigten NX-5454 mit DER331 beträgt 14.2 min und liegt damit etwas höher. Dieser Unterschied lässt sich wiederum mit den im aufgereinigten Produkt abgetrennten niedermolekularen Polyaminverbindungen begründen, welche im Vergleich zum hochmolekularen Phenalkamin eine höhere Reaktionsfähigkeit gegenüber DER331 besitzen. Zudem zeigen die mittels

Titration gemessenen Gehalte an primärem und sekundärem Amin (vgl. Tabelle 18), dass durch die Aufreinigung anteilmäßig mehr primäre Amine verglichen mit sekundären Aminen entfernt werden. Diese reagieren bekanntermaßen sehr viel schneller mit Epoxiden^[73] und bewirken dementsprechend eine geringere Topfzeit.

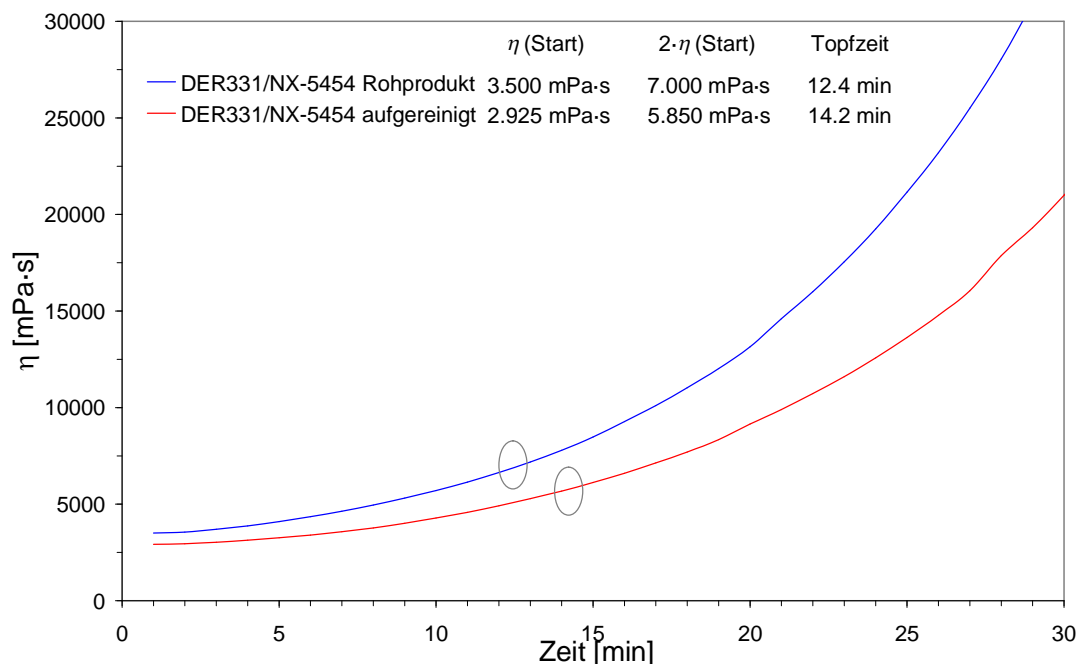


Abbildung 63: Viskosität in Abhängigkeit der Zeit und Ermittlung der Topfzeit für der Reaktion von DER331 und Cardolite NX-5454 (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt). Nach DIN EN 14022 ist die Topfzeit diejenige Zeit, nach der die Viskosität bei Raumtemperatur den doppelten Wert der Anfangsviskosität erreicht hat.

Die Härtung von Epoxid und Amin ist infolge der Öffnung des Epoxidrings eine exotherme Reaktion (vgl. Abschnitt 2.2.1). Für die Messung der Änderung der Enthalpie ΔH wurde die Reaktion von DER331 und Cardolite NX-5454 (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt) mittels DSC in einem Temperaturbereich von -90 bis 200 °C verfolgt (s. Abbildung 64). Dazu wurden Epoxid und Amin vor der Messung gekühlt und getrennt voneinander in Tiegel und Deckel eingewogen (EEW:AHEW 1:1). Dies soll eine vorzeitige Reaktion der Komponenten verhindern. Die Komponenten wurden erst unmittelbar vor der Messung durch Zusammensetzen und Andrücken von Deckel und Tiegel in Kontakt gebracht und in die vorgekühlte DSC (-90 °C) eingesetzt. Die jeweils gemessene Enthalpieänderung ist in Tabelle 19 angegeben.

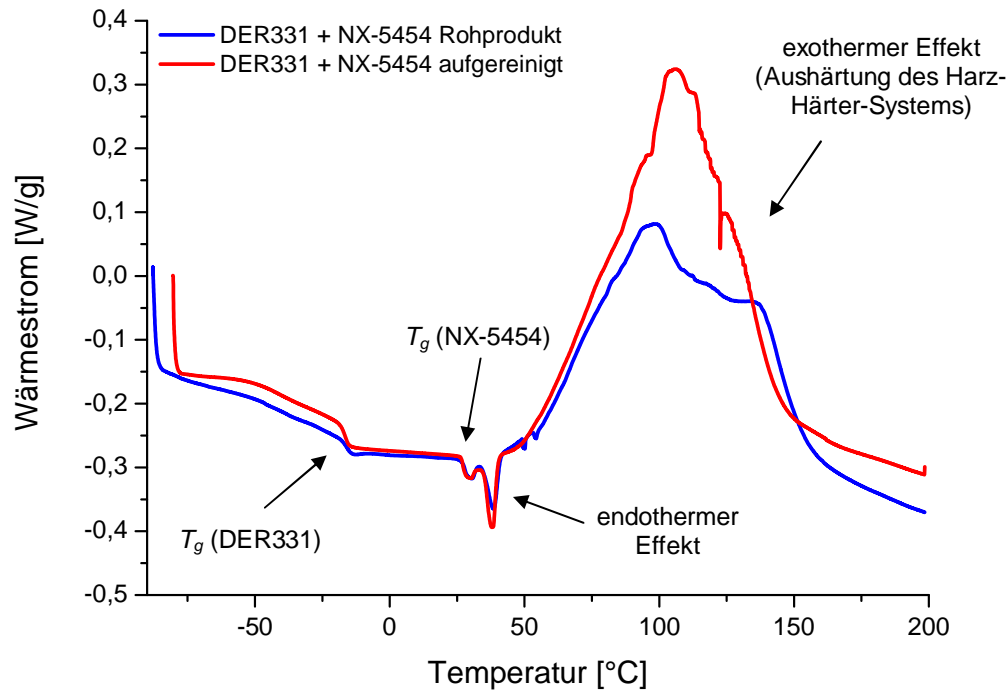


Abbildung 64: DSC-Analyse des Systems DER331 und Cardolite NX-5454 (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt) für die Bestimmung der Änderung der Reaktionsenthalpie.

Tabelle 19: Die mittels DSC bei der Reaktion von DER331 und Cardolite NX-5454 (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt) ermittelte Änderung der Reaktionsenthalpie.

	ΔH [J/g]	ΔH [J/g Epoxid]
DER331+ NX-5454 Rohprodukt	202	346
DER331+ NX-5454 aufg. Produkt	163	357

Die DSC-Analyse zeigt, dass bei der Reaktion des Epoxid-Amin-Addukts basierend auf dem Rohprodukt vergleichsweise mehr Wärme frei wird. Dies kommt dadurch zustande, dass sich die angegebene Wärmemenge auf ein Gramm Epoxid-Amin-Probe bezieht. Im Rohprodukt-System befindet sich infolge des höheren AHEWs des Rohprodukts ein höherer Epoxid-Anteil. Dies kann über folgende Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen AHEW, EEW und Einwaage der Verbindungen beschreibt, veranschaulicht werden (vgl. Abschnitt 2.2.3.1).

$$m_{\text{Epoxid}} = \frac{EEW \times m_{\text{Amin}}}{AHEW} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Für einen direkten Vergleich von Rohprodukt und aufgereinigtem Produkt wurde daher die Änderung der Enthalpie pro Gramm Epoxidharz berechnet (s. Tabelle 19). Die ermittelten Werte liegen für beide Systeme in einem vergleichbaren Bereich.

In den erhaltenen DSC-Kurven sind darüber hinaus die Glasübergänge der Edukte zu erkennen. Der Glasübergang bei -17 °C entspricht dem ungehärteten Epoxidharz DER331. Die Glasktemperatur von Cardolite NX-5454 beträgt sowohl für das Rohprodukt als auch für das aufgereinigte Produkt 28 °C . Im Bereich von 35 bis 45 °C ist ein endothermer Schmelzpeak zu erkennen, der dem DER331 zuzuordnen ist. Offensichtlich ist es bei der Probenvorbereitung beim Abkühlen auf -90 °C zu einer partiellen Kristallisation des Epoxidharzes gekommen.

Um die Glasktemperatur der ausgehärteten Systeme zu ermitteln, wurde eine dynamisch-mechanische thermische Analyse (DMTA) der Epoxid-Amin-Filme durchgeführt und der Speicher- bzw. Verlustmodul in einem Temperaturbereich von -100 bis 200 °C gemessen. Der Speichermodul E' stellt die Steifigkeit eines viskoelastischen Stoffes dar. Der Verlustmodul E'' kennzeichnet die umgewandelte Energie (z. B. in Wärme) und ist ein Maß für die bei einer Schwingung nicht wiedergewinnbare, umgewandelte Schwingungsenergie. Die Glasktemperatur T_g lässt sich aus dem Maximum der Kurve des Verlustmoduls ablesen. Für die Messung wurden Filme analog zu den Filmen aus Abbildung 62 hergestellt. Um sicher zu stellen, dass die Filme vollständig ausgehärtet sind, wurden diese einem Postcuring (4 h bei 200 °C) unterzogen. Die Änderung des Speichermoduls E' bzw. des Verlustmoduls E'' der Systeme in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 65 dargestellt.

Für das Epoxid-Amin-System basierend auf dem Rohprodukt wird ein T_g von 70 °C erhalten. Der T_g des Systems des aufgereinigten Produkts liegt bei 57 °C . Die im Rohprodukt vorhandenen niedermolekularen Aminverbindungen führen zu einer höheren Vernetzung des Produkts. Dementsprechend liegt der T_g des Rohprodukt-Systems oberhalb der Glasktemperatur des aufgereinigten Systems. Ebenso steigt mit höherer Vernetzung die Steifigkeit des Systems, was sich im Speichermodul E' widerspiegelt. Das Speichermodul E' ist bei 25 °C nahezu identisch.

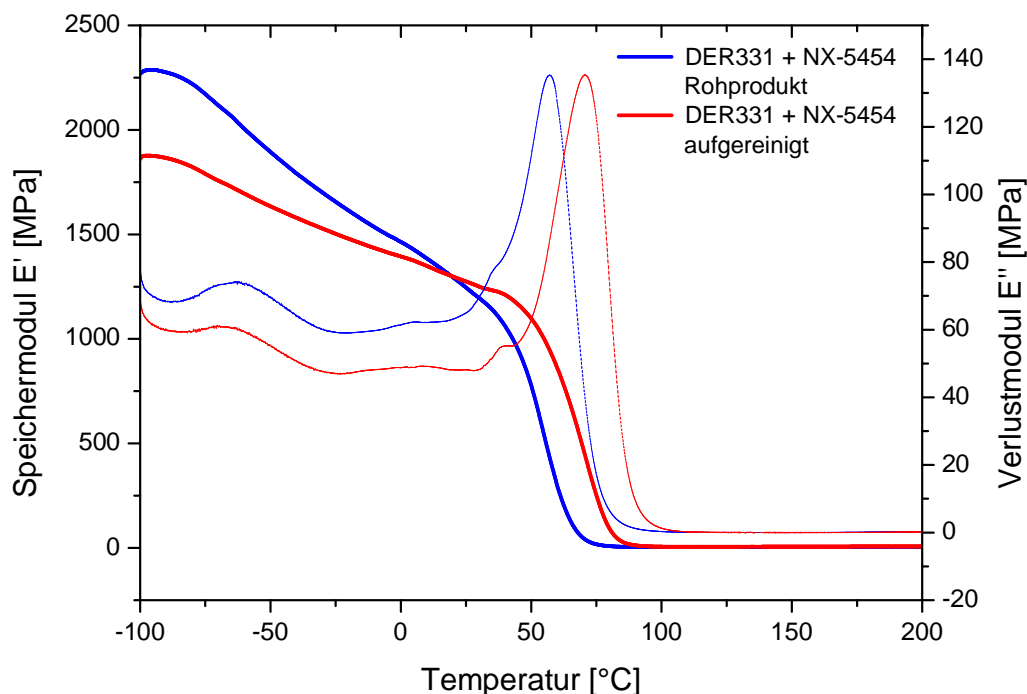


Abbildung 65: DMTA-Analyse des ausgehärteten Epoxy-Amin-Systems basierend auf DER331 und Cardolite NX-5454 (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt) für die Bestimmung des Speichermoduls E' und des Verlustmoduls E'' (gestrichelte Linie) sowie der Glastemperatur.

Die Untersuchungen zur Reaktion von DER331 und Cardolite NX-5454 legen dar, dass sowohl das Rohprodukt als auch das aufgereinigte Produkt eine hohe Reaktivität gegenüber dem Epoxidharz DER331 aufweisen und geringe Topfzeiten erhalten werden. Darüber hinaus verdeutlichen die Ergebnisse, dass das Entfernen der niedermolekularen Amine bei der Aufreinigung einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften und das Reaktionsverhalten des Härters hat.

4.2.2.2 Herstellung von Amin-Miniemulsionen unter Verwendung von Lutensol AT50

In einer weiteren Versuchsreihe wurde getestet, ob unter Verwendung des Aminhärters Cardolite NX-5454 stabile Miniemulsionen hergestellt werden können. Eines der Hauptkriterien für den Miniemulsionsprozess ist die Viskosität, die einen direkten Einfluss auf die Partikelgröße und die Stabilität hat und nicht zu hoch sein darf. Ein Richtwert ist eine maximale Viskosität von etwas 200 mPa·s.^[138] Um diese Viskosität

zu erreichen, soll die Miniemulgierung bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, da die Viskosität vieler Substanzen bei zunehmender Temperatur abnimmt. Für die Ermittlung der Temperatur, bei der Cardolite NX-5454 eine Viskosität von $\eta = 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ aufweist, wurde die Viskosität von Rohprodukt und aufgereinigtem Produkt in Abhängigkeit der Temperatur in einem Bereich von 20 bis 90 °C unter Verwendung eines Platte-Platte-Viskosimeters gemessen. Erwartungsgemäß zeigte sich bei der Messung, dass die Viskosität des aufgereinigten Produkts infolge der Abtrennung der niedermolekularen Komponenten vergleichsweise höher ist (s. Tabelle 20). Die Viskosität wird im Fall des Rohprodukts bei 51 °C, für das aufgereinigte Produkt bei 58 °C erreicht. Für den Miniemulsionsprozess wurde daher eine Temperatur von 70 °C gewählt. Die Viskosität der beiden Verbindungen bei 70 °C ist ebenfalls der Tabelle 20 zu entnehmen.

Tabelle 20: Viskosität von Cardolite NX-5454 (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt) bei 25 °C und 70 °C sowie die Temperatur, bei der die Verbindungen jeweils eine Viskosität von $\eta = 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ aufweisen.

	η (25 °C) [mPa·s]	η (70 °C) [mPa·s]	T ($\eta = 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) [°C]
NX-5454 Rohprodukt	1530	77	51
NX-5454 aufgereinigtes Produkt	2080	107	58

Die Amin-Miniemulsionen wurden zunächst unter Verwendung des nichtionischen Tensids Lutensol AT50 hergestellt, welches bereits bei der enzymatischen Epoxidierung eingesetzt wurde. Im Gegensatz zu den Olefin-Miniemulsionen der enzymatischen Epoxidierung ist bei den Miniemulsionen basierend auf NX-5454 der Einsatz eines zusätzlichen Ultrahydrophobs nicht zwingend notwendig, da das Amin, welches sich aus verschiedenen, teils unbekanntenen Komponenten zusammensetzt, eine ausreichend hohe Hydrophobizität besitzt. Der Miniemulsionsprozess erfolgt aufgrund der vergleichsweise hohen Viskosität der Amine unter Verwendung eines Hochdruckhomogenisators (vgl. Abschnitt 2.1.5).

Für die Herstellung der Miniemulsion wurden 25 g Cardolite NX-5454 zu einer 75 g wässrigen Lutensol AT50-Lösung (1.7 Gew.-%) gegeben und das Zwei-Phasen-System 3 min mittels Ultraturrax vorhomogenisiert (13,000 U/min). Anschließend wurde die Präemulsion im Hochdruckhomogenisator bei 70 °C und ca. 11,000 Psi miniemulgiert (4 Durchgänge). Tabelle 21 gibt die mittels DLS gemessenen Partikel-

größen der Miniemulsionen von Rohprodukt und aufgereinigtem Produkt wieder. Um den Feststoffgehalt zu erhöhen wurde nach dem Miniemulsionsprozess ein Teil des Wassers mittels Rotationsverdampfer entfernt und der anfängliche Feststoffgehalt von 25% auf 40% erhöht. Die gemessenen Partikelgrößen sind ebenfalls der Tabelle 21 zu entnehmen.

Tabelle 21: Partikelgrößen der mit Cardolite NX-5454 (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt) hergestellten Miniemulsionen unter Verwendung von Lutensol AT50 bei einem Feststoffgehalt von 25% (nach Herstellung) bzw. 40% (nach teilweise Entfernen von H₂O). Herstellungstemperatur: 70 °C.

	NX-5454 RP + LuAT50	NX-5454 aufgereinigt + LuAT50
α (Tensid) bzgl. H ₂ O-Phase [Gew.-%]	1.7	1.7
Partikelgröße FG ~ 25%	<i>Gauss</i>	<i>Gauss</i>
d_v [nm]	237	337
Standardabweichung [%]	19.1	19.3
χ^2	0.31	3.27
Partikelgröße FG ~ 40%	<i>Gauss</i>	<i>Gauss</i>
d_v [nm]	239	342
Standardabweichung [%]	17.9	24.9
χ^2	1.10	0.89

Es zeigte sich, dass unter Verwendung von Cardolite NX-5454 sowohl mit dem Rohprodukt als auch mit dem aufgereinigten Produkt stabile Miniemulsionen resultieren. Der Einsatz des Rohprodukts führt dabei zu kleineren Partikeln, was überwiegend auf die geringere Viskosität zurückgeführt werden kann. Trotz Erhöhung des Feststoffgehalts auf 40% wurden vergleichbare Partikelgrößen zu den Miniemulsionen mit 25%-igem Feststoffgehalt erhalten.

Damit erfüllt Cardolite NX-5454 alle wesentlichen Grundvoraussetzungen eines Aminhärter für einen Einsatz im Pseudo-1K-System: Es ist reaktiv gegenüber BADGE, besitzt ein geringes AHEW und ist ausreichend hydrophob. Zusätzlich weist es eine vergleichsweise niedrige Viskosität auf, so dass stabile Miniemulsionen ohne die Verwendung von Hilfslösemitteln hergestellt werden können.

Da sich im Aminhärter, wie eingangs diskutiert, keine wasserlöslichen, niedermolekularen Komponenten befinden dürfen, weil diese zu einer frühzeitigen Reaktion mit dem Epoxidharz führen würden, ist das Rohprodukt von NX-5454 für das Pseudo-1K-System nicht geeignet. Die weitergehenden Untersuchungen erfolgen daher mit

aufgereinigtem Cardolite NX-5454.

4.2.2.3 Synthese von Phenalkaminen

Mit Cardolite NX-5454 konnte ein idealer Aminhärter für das Pseudo-1K-System identifiziert werden. Nachteilig an dem von *Cardolite* bezogenen Phenalkamin ist jedoch, dass die Zusammensetzung, insbesondere das Polyamin, auf welchem die Verbindung basiert, nicht bekannt ist. Ziel ist es daher, ein für das Pseudo-1K-System geeignetes Phenalkamin zu synthetisieren. Wie in Abschnitt 2.2.3.1 beschrieben, werden Phenalkamine ausgehend von Cardanol, welches aus der Schale des Cashew-Kerns gewonnen wird, hergestellt. Cardanol ist ein Gemisch aus verschiedenen Phenolderivaten mit jeweils einer C₁₅-Kohlenstoffkette in *meta*-Stellung, welche sich im Grad der Ungesättigtheit unterscheiden (s. Abbildung 66).^[139] Darüber hinaus weist es zu einem geringen Anteil von < 1 Gew.-% Cardol (zusätzliche OH-Gruppe in *meta*-Position), C₁₃- und C₁₇-Alkylphenole sowie unbekanntes, polymeres Material auf.

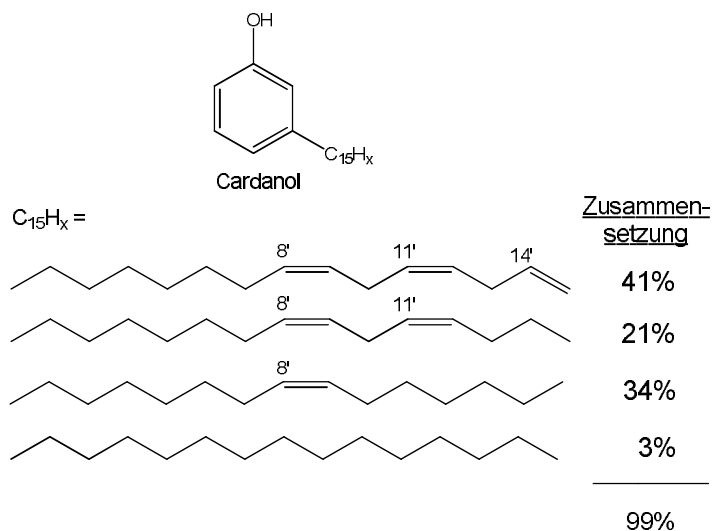


Abbildung 66: Zusammensetzung von Cardanol.

Die Herstellung von Phenalkaminen verläuft über eine *Mannich*-Kondensation unter Verwendung von Formaldehyd und Polyamin (s. Abbildung 67).^[140] Als Polyamine wurden in der vorliegenden Arbeit die aliphatischen Polyamine TETA, DETA und EDA (Ethylendiamin) sowie das aromatische Diamin *m*-Xylendiamin (*m*-XDA) eingesetzt.

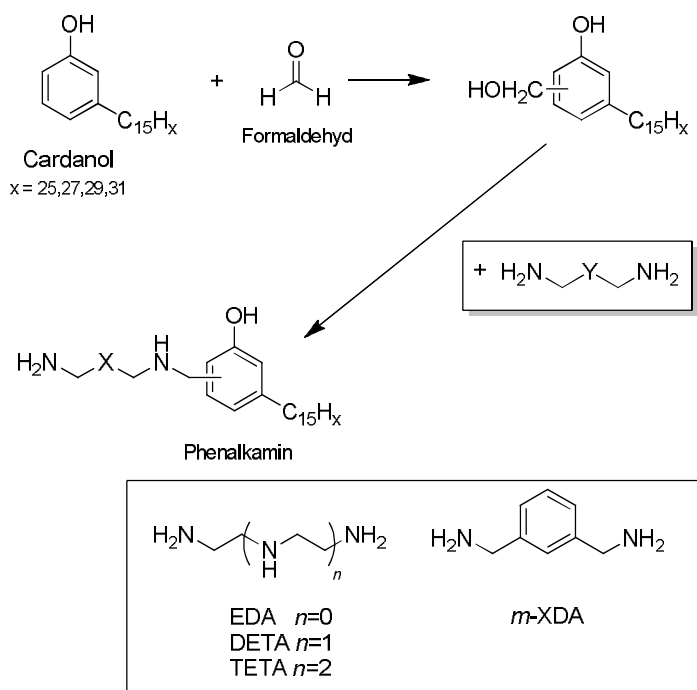


Abbildung 67: Reaktionsschema der Synthese von Phenalkaminen und Struktur der eingesetzten Amine.

Für die Reaktion wurden Cardanol (0.33 mol) und das jeweilige Amin (0.5 mol) in Toluol gelöst und auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde Paraformaldehyd (0.53 mol) schrittweise zugegeben, die Temperatur auf 120 °C erhöht und das Gemisch für ungefähr eine Stunde reagieren gelassen. Das bei der Reaktion entstandene Wasser, welches mit Toluol ein azeotropisches Gemisch bildet, wurde mit Hilfe eines Wasserabscheiders vom Reaktionsgemisch abgetrennt. Nach vollendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Das Reaktionsprodukt war in jedem der vier durchgeführten Ansätze eine braun-viskose Flüssigkeit.

Für die Herstellung von stabilen Miniemulsionen und für das spätere Pseudo-1K-System müssen die synthetisierten Aminhärter eine hohe Hydrophobizität aufweisen. In einem Schnelltest wurde daher die Wasserlöslichkeit der Produkte untersucht. Dazu wurden diese in Diethylether gelöst (20 Gew.-%) die doppelte Menge an Wasser zugegeben und das Zwei-Phasen-System kurz geschüttelt. Abbildung 68 zeigt die verschiedenen Systeme.

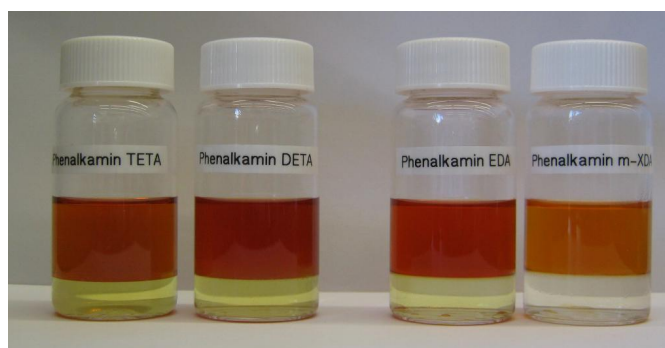


Abbildung 68: Schnelltest zur Untersuchung der Wasserlöslichkeit der vier synthetisierten Phenalkamine.

Die Wasserphase der Phenalkamine basierend auf TETA, DETA und EDA zeigt eine gelbliche Färbung. Die Intensität der Gelbfärbung nimmt in der Reihenfolge EDA < DETA < TETA zu. Dies lässt sich auf die Anzahl der sekundären Amingruppen in der Polyaminstruktur zurückführen: Je höher der Anteil an sekundären Amingruppen ist, umso höher ist die Wasserlöslichkeit. Die Wasserphase im Fall des *m*-XDA-Phenalkamins ist klar, was auf eine geringe Wasserlöslichkeit schließen lässt. Unter den hergestellten Aminhärttern ist somit das Phenalkamin basierend auf *m*-XDA der geeignete Kandidat für einen Einsatz im Pseudo-1K-System.

Um nicht umgesetztes *m*-XDA aus dem Produktgemisch zu entfernen, wurde das Phenalkamin nach der Reaktion in Diethylether gelöst und mittels Extraktion mit Wasser aufgereinigt (vgl. Aufreinigung von NX-5454, Abschnitt 4.2.2.1). Die Ausbeute nach der Aufreinigung betrug 89.3%.

Die Charakterisierung erfolgte zum einen mittels IR-Spektroskopie, zum anderen unter Verwendung von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. In Abbildung 69 ist das IR-Spektrum des Rohprodukts und des aufgereinigten Produkts dargestellt. Tabelle 22 enthält zusätzlich eine Auflistung der zugehörigen Schwingungen. Die für das Phenalkamin charakteristischen Absorptionen der *Mannich*-Struktur liegen bei 2850 bis 3000 cm^{-1} ($\text{C-H}_{\text{Alkyl}}$) und 1269 cm^{-1} ($\text{C-N}_{\text{aliphatisch}}$). Der Vergleich der beiden Spektren zeigt, dass das aufgereinigte Produkt (rote Kurve) im Frequenzbereich 700 bis 900 cm^{-1} , in welchem auch die C-N- und C-H-Bindungen vom Edukt *m*-XDA absorbieren, Signale geringerer Intensität aufweist. Dies weist darauf hin, dass durch die Aufreinigung nicht umgesetztes *m*-XDA entfernt werden konnte.

4 Ergebnisse und Diskussion

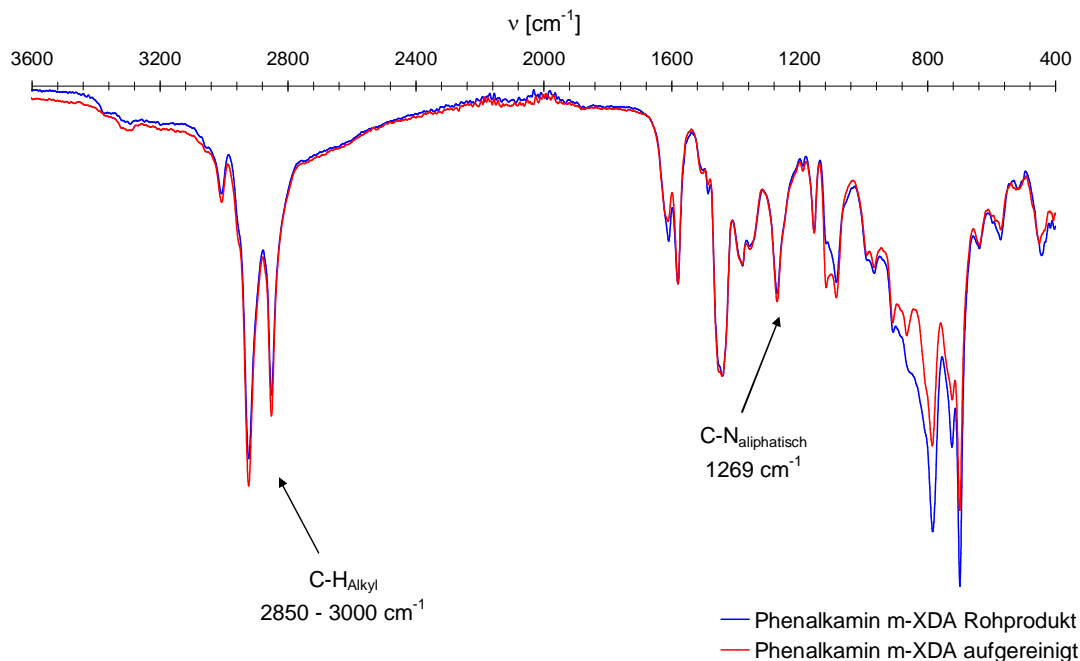


Abbildung 69: IR-Spektrum des hergestellten Phenalkamins basierend auf *m*-XDA (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt).

Tabelle 22: Zuordnung der Banden im IR-Spektrum des Phenalkamins basierend auf *m*-XDA (vgl. Abbildung 69).

ν [cm^{-1}]	Art der Schwingung	Bindung
3288	Valenzschwingung	$\text{O-H}_{\text{Alkohol}}$, N-H_{Amin}
3003	Valenzschwingung	$\text{C-H}_{\text{aromatisch}}$
2922	Valenzschwingung	$\text{C-H}_{\text{Alkyl}}$
2850	Valenzschwingung	$\text{C-H}_{\text{Alkyl}}$
1579	Valenz- und Deformationsschwingung	C=C konjugiert, aromatisch, $\text{N-H}_{\text{Deformation}}$
1439	Deformationsschwingung	C-H_2
1269	Valenzschwingung	$\text{C-O}_{\text{Alkohol}}$
1082	Valenzschwingung	$\text{C-N}_{\text{Amine}}$
781	Deformationsschwingung	N-H , C-H_2

Das aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist Abbildung 70 zu entnehmen. Charakteristisch für die stattgefundene *Mannich*-Reaktion ist der Peak im Bereich 3.5 bis 4.0 ppm. Dieser entspricht der Methylen-Bindung ($\text{Ph-CH}_2\text{N}$). Die elektrophile Substitution an Phenolen führt infolge der höheren Elektronendichte zu einer Substitution in *ortho*- und *para*-Stellung. Aufgrund des sterischen Kohlenwasserstoffrestes

in *meta*-Position erfolgt die Substitution bevorzugt in *ortho*-6-Position.^[141]

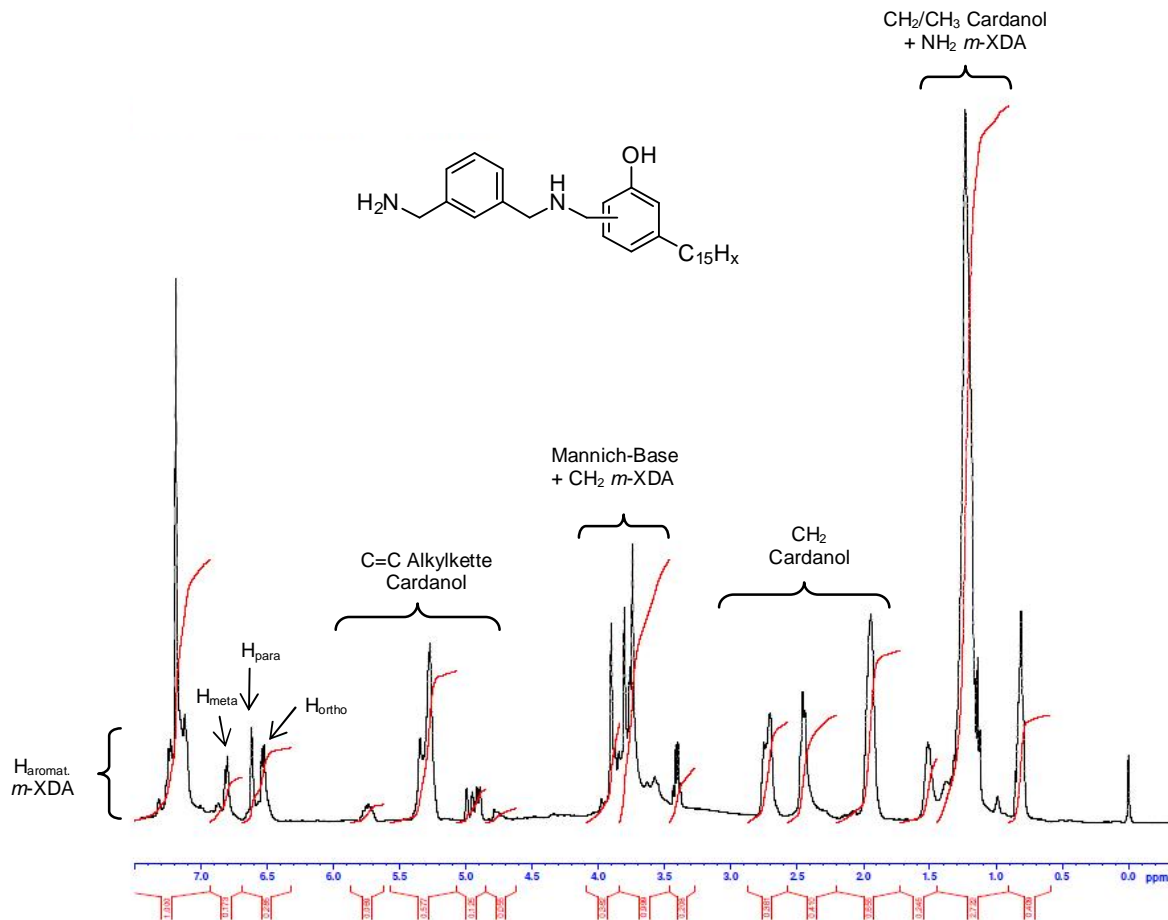


Abbildung 70: ¹H-NMR-Spektrum des hergestellten Phenalkamins basierend auf Cardanol und *m*-XDA (aufgereinigtes Produkt).

Um die Eignung des synthetisierten Phenalkamins für das Pseudo-1K-System zu untersuchen, wurde analog zu Cardolite NX-5454 die Viskosität von Rohprodukt und aufgereinigtem Produkt, deren AHEW sowie die Verarbeitungszeit („Topfzeit“) bei der Reaktion mit dem Epoxidharz DER331 ermittelt. Die gemessenen Werte sind Tabelle 23 zu entnehmen. Die Bestimmung des AHEWs ergibt für das Rohprodukt einen Wert von 98 g/eq. Für das aufgereinigte Produkt wird ein AHEW von 137 g/eq gemessen. Dies steht im Einklang damit, dass im aufgereinigten Produkt das niedermolekulare *m*-XDA abgetrennt wurde.

Die Topfzeit bei Reaktion mit DER331 liegt für das Rohprodukt bei 37 min und ist erwartungsgemäß geringer als der Wert, der unter Verwendung des aufgereinigten Phenalkamins (45 min) erhalten wurde. Diese Werte, die etwas oberhalb der

4 Ergebnisse und Diskussion

entsprechenden Werte von Cardolite NX-5454 liegen (vgl. Abschnitt 4.2.2.1), zeigen, dass das selbst hergestellte Phenalkamin ebenfalls eine hohe Reaktivität gegenüber DER331 aufweist.

Tabelle 23: AHEW, und Viskosität des hergestellten Phenalkamins basierend auf *m*-XDA (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt) sowie die Topfzeit bei Reaktion mit DER331.

	Rohprodukt	aufgereinigtes Produkt
AHEW [g/eq.]	98	137
η (70 °C) [mPa·s]	194	395
Topfzeit bei Reaktion mit DER331 [min]	37	45

Für die Herstellung von Miniemulsionen ist die Viskosität ein entscheidender Parameter. Die ermittelte Viskosität des Rohprodukts bei 70 °C beträgt 194 mPas, die des aufgereinigten Härters bei 395 mPas. Aufgrund der relativ hohen Viskosität erfolgte der Miniemulsionsprozess in Ethylacetat. Dazu wurde das Phenalkamin in Ethylacetat verdünnt (50 Gew.-%), diese Lösung zur kontinuierlichen Phase gegeben und der Miniemulsionsprozess bei 50 °C durchgeführt. Der Feststoffgehalt in Bezug auf die Wasserphase betrug dabei 25%. Als Tensid kam wie bereits für Cardolite NX-5454 Lutensol AT50 zum Einsatz. Nach der Herstellung wurde das Ethylacetat mittels Rotationsverdampfer entfernt. Tabelle 24 zeigt, dass stabile Miniemulsionen mit einer geringen Partikelgrößenverteilung erhalten werden. Die Partikelgrößen sind im Fall des Rohprodukts geringer, was vermutlich teilweise auf die Viskosität zurückgeführt werden kann. Zudem ist es denkbar, dass die im Rohprodukt vorhandenen niedermolekularen Amine zum Teil tensidische Eigenschaften aufweisen und so die Miniemulsionströpfchen effektiver stabilisiert werden.

Tabelle 24: Zusammensetzung und Partikelgrößen der mit dem Phenalkamin *m*-XDA (Rohprodukt und aufgereinigtes Produkt) in Ethylacetat hergestellten Miniemulsionen unter Verwendung des Tensids Lutensol AT50. FG bei Herstellung: 25%.

	Phenalkamin <i>m</i> -XDA RP	Phenalkamin <i>m</i> -XDA aufg.
c (Tensid) bzgl. H ₂ O-Phase [Gew.-%]	1.7	1.7
Partikelgröße FG ~ 25%	G	G
d_v [nm]	178.0	254.0
Standardabweichung [%]	22.4	13.8
χ^2	0.78	0.45

Mit den Phenalkaminen basierend auf *m*-XDA konnten Aminhärter synthetisiert werden, die ebenso wie das Cardolite NX-5454 gute Voraussetzungen für einen Einsatz im Pseudo-1K-System haben. Durch die hohe Hydrophobizität und der relativ geringen Viskosität werden stabile Miniemulsionen erzeugt. Darüber hinaus zeigen sie eine hohe Reaktivität mit dem Epoxidharz DER331.

4.2.3 Epoxy-Tenside

4.2.3.1 Epoxy-Tenside basierend auf BADGE und Polyetheramin

Für die Stabilisierung der Miniemulsionen im Pseudo-1K-System wurden ausgehend von Epoxidharz DER331 und verschiedenen Polyetheraminen („L100“, „L200“ und „L300“) polymerisierbare bzw. reaktive Epoxy-Tenside synthetisiert (s. Abbildung 71). Diese sollen, wie in Abschnitt 4.2.5 noch eingehender beschrieben wird, neben ihrer stabilisierenden Wirkung eine Grenzflächendeaktivierung der Amin-Partikel bewirken (s. Abbildung 72). Die Idee ist hierbei, dass die Tenside mit den Amin-Gruppen an der Partikeloberfläche reagieren, wodurch eine dünne „Schützhülle“ mit hohem Vernetzungsgrad erzeugt wird. Durch die Vernetzung an der Oberfläche ist diese „reaktiv abgesättigt“ und es wird zudem eine Diffusionsbarriere aufgebaut. Infolgedessen sind die Amin-Partikel im Pseudo-1K-System noch wirksamer vor einer vorzeitigen Reaktion mit den Epoxid-Tröpfchen geschützt.

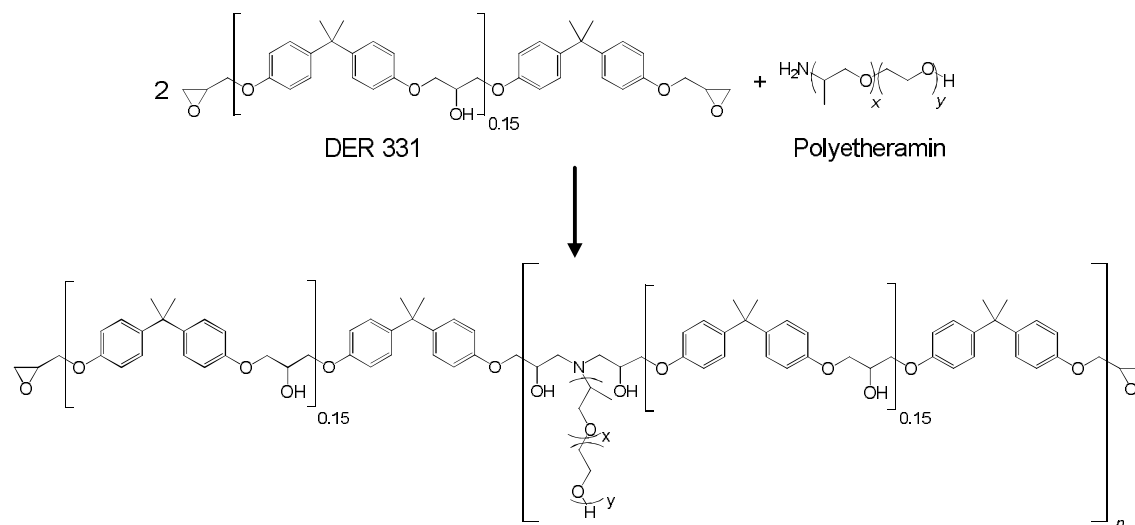


Abbildung 71: Reaktionsschema zur Synthese von Epoxy-Tensiden basierend auf dem Epoxidharz DER331 und Polyetheramin. Der Oligomeren-Anteil im Tensid lässt sich über das Verhältnis von Epoxidharz und Polyetheramin steuern.

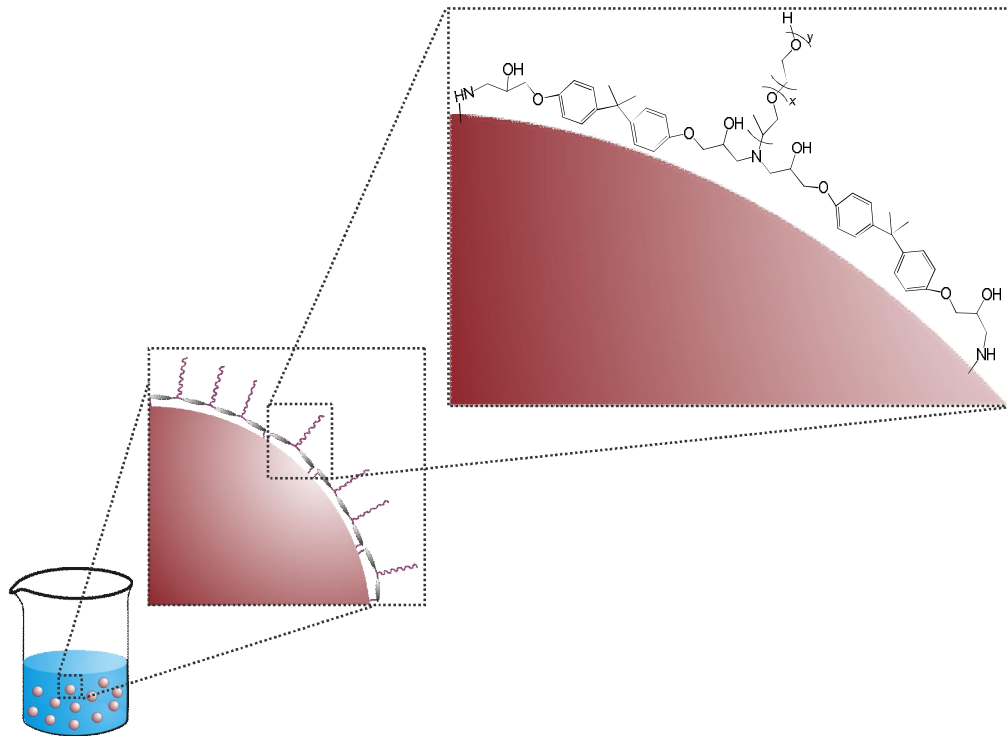


Abbildung 72: Schematische Darstellung der Grenzflächendeaktivierung von Amin-Partikeln mit einem Epoxy-Tensid basierend auf DER331 und Polyetheramin. Durch die Reaktion der Epoxid-Gruppen des Tensids mit den Amin-Gruppen an der Partikeloberfläche wird eine dünne Schicht erzeugt, welche die Partikel im Pseudo-1K-System zusätzlich vor einer vorzeitigen Reaktion mit den Epoxy-Tröpfchen schützt.

Tabelle 25 zeigt die Zusammensetzung der verwendeten Polyetheramine, welche auf Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten basieren, sowie deren Molekulargewicht und das jeweilige AHEW. Die Polyetheramine verfügen über zwei aktive Amin-Wasserstoffatome, weshalb die Reaktion von Epoxidharz und Amin im Verhältnis 2:1 durchgeführt wird. Über das Verhältnis lässt sich insbesondere der Anteil an Oligomer im Epoxy-Tensid steuern. Je höher dieses gewählt ist, umso geringer ist der Oligomeren-Anteil. Dies wird in Abschnitt 4.2.3.2 ausführlicher beschrieben. Die Synthese, welche auf einer von *Huver et al.* in einem Patent beschriebenen Reaktion angelehnt ist, erfolgte bei 130 °C für 3 h.^[142]

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 25: Zusammensetzung der verwendeten monoamin-funktionalen Polyetheramine basierend auf PPO-PEO-Copolymeren für die Synthese von reaktiven Epoxy-Tensiden.

Polyetheramin	PPO/PEO (x/y)	Molekulargewicht [g/mol]	AHEW [g/eq.]
L100	3/19	1000	500
L200	2/42	2000	1000
L300	8/58	3000	1500

Die erhaltenen Epoxy-Tensid-Produkte wurden jeweils mit Hilfe von Gel-Permeations-Chromatographie analysiert. Abbildung 73 gibt beispielhaft das Chromatogramm des Epoxy-Tensids basierend auf DER331 und Polyetheramin L200 wieder. Man erkennt, dass sich neben dem „Tensid-Monomer“ weitere Oligomere gebildet haben. Darüber hinaus liegt unumgesetztes DER331 im Reaktionsgemisch vor.

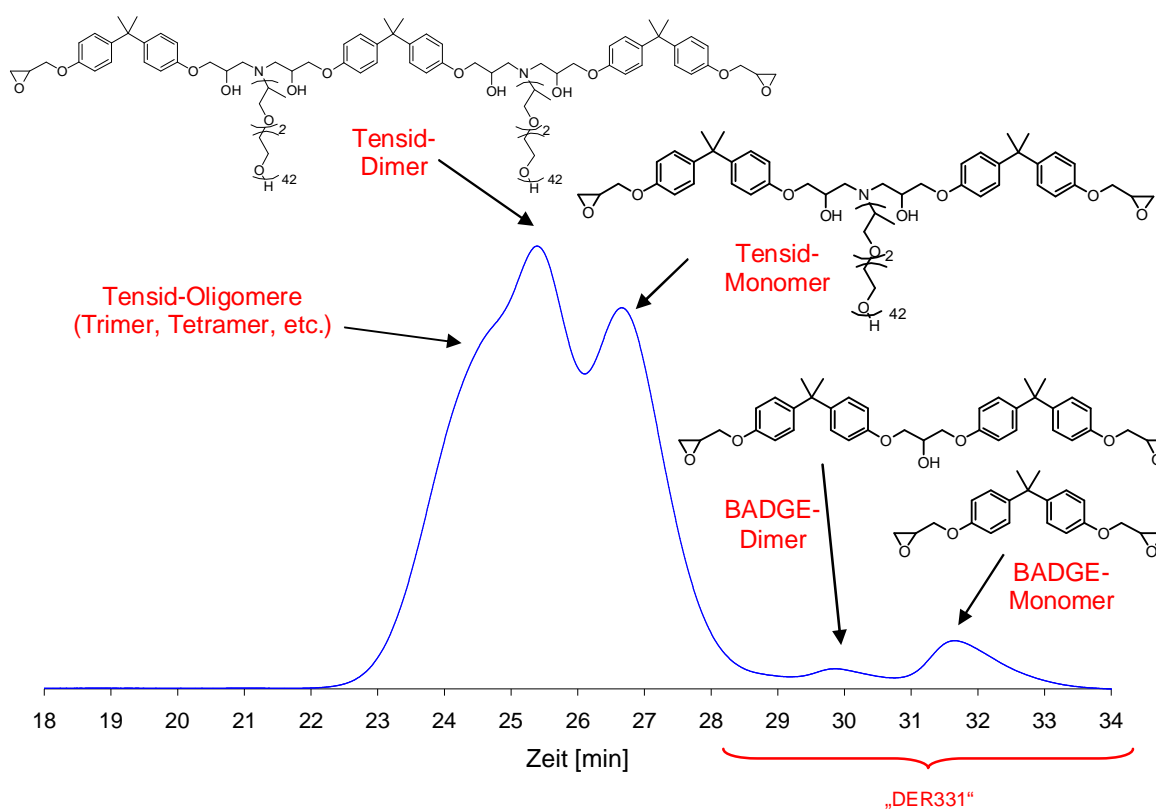


Abbildung 73: Das mittels GPC erhaltene Chromatogramm des synthetisierten Epoxy-Tensids basierend auf DER331 und L200. Bei der Synthese kommt es zur Bildung von Oligomeren. Darüber hinaus ist im Produktgemisch Edukt DER331 enthalten. Die gezeigten Strukturen der Epoxy-Tenside sind für eine übersichtlichere Darstellung vereinfacht mit dem BADGE-Monomer gezeichnet.

Von den hergestellten Epoxy-Tensiden wurde jeweils durch Titration mit Perchlorsäure das EEW bestimmt. Die für die verschiedenen Epoxy-Tenside ermittelten EEW-Werte sowie das theoretische EEW sind in Tabelle 26 wiedergegeben. Darüber hinaus wurde der HLB-Wert für das Tensid-Monomer, -Dimer und -Trimer berechnet (vgl. Gl. 2.2 in Abschnitt 2.1.2). Erwartungsgemäß erhöht sich das EEW der Epoxy-Tenside mit zunehmender Kettenlänge des Polyetheramins. Die erhaltenen EEW-Werte liegen dabei systematisch leicht unterhalb des theoretisch berechneten EEW-Wertes. Dies ist wahrscheinlich auf die im Polyetheramin vorhandene Aminogruppe zurückzuführen. Diese geht mit der bei der Titration eingesetzten Perchlorsäure eine Säure-Base-Reaktion ein. Damit steht die Perchlorsäure nicht mehr vollständig für die Titrationsreaktion zur Verfügung und es werden niedrigere EEW-Werte gemessen. Der HLB-Wert der synthetisierten Epoxy-Tenside liegt in einem Bereich von 9 bis 15. Dies weist auf einen vorwiegend hydrophilen Charakter hin und macht die Tenside für einen Einsatz in einem O/W-System geeignet (vgl. Tabelle 1, Abschnitt 2.1.2) Die HLB-Werte nehmen analog zum EEW in der Reihenfolge L100 < L200 < L300 zu. Ebenso bewirkt ein höherer Polymerisationsgrad des Epoxy-Tensids eine Zunahme des HLB-Wertes.

Tabelle 26: Das mittels Titration bestimmte EEW für die Epoxy-Tenside basierend auf DER331 und verschiedenen Polyetheraminen, das theoretische EEW sowie der HLB-Wert des jeweiligen Epoxy-Tensid-Monomers, -Dimers und -Trimers.

	DER331:L100 2:1	DER331:L200 2:1	DER331:L300 2:1
EEW [g/eq.]	605	1055	1305
EEW_{theoretisch} [g/eq.]	687	1228	1687
HLB-Wert (Monomer)	9.5	13.4	13.6
HLB-Wert (Dimer)	10.7	14.4	14.3
HLB-Wert (Trimer)	11.1	14.8	14.6

Um das Epoxy-Tensid-Monomer von dem im Produktgemisch noch vorhandenen Edukt DER331 und den Tensid-Oligomeren abzutrennen, wurden zwei verschiedene Aufreinigungsmethoden angewendet: Zum einen eine Extraktion der wässrigen Tensid-Lösung mit Diethylether, in welchem DER331 löslich, das Epoxy-Tensid dagegen nahezu unlöslich ist. Zum anderen wurde das Tensid in Diethylether

„gelöst“ und die Diethyletherphase abfiltriert.

Die Aufreinigung sowie die nachfolgenden Untersuchungen wurden unter Verwendung des Epoxy-Tensids basierend auf DER331 und L200 (2:1) durchgeführt. Auch bei den in Abschnitt 4.2.4 bzw. 4.2.5 beschriebenen Epoxid- bzw. Amin-Miniemulsionen kam dieses Tensid zum Einsatz und wird im Folgenden als „Standard-Epoxy-Tensid“ bezeichnet.

Für die Extraktion wurden 5 g Epoxy-Tensid in 30 mL Wasser gelöst und jeweils dreimal mit 60 mL Diethylether extrahiert. Die mittels GPC erhaltene Molverteilungskurve des Produkts der wässrigen Phase zeigt, dass das Epoxid DER331 vollständig abgetrennt werden kann (grüne Kurve in Abbildung 74).

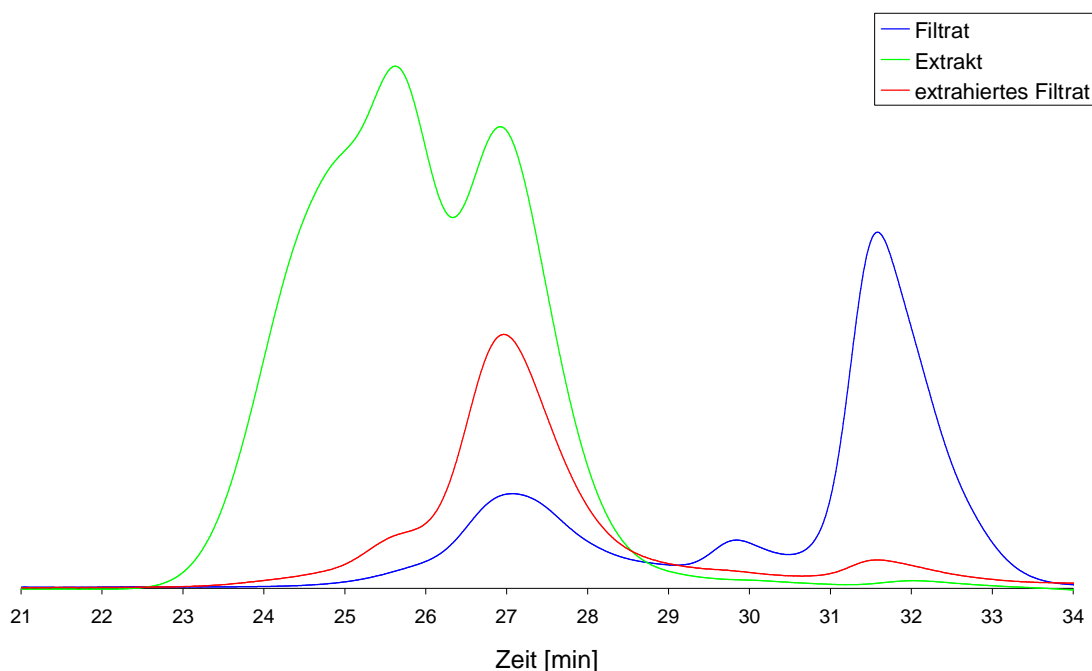


Abbildung 74: Überlagerung der unter Verwendung von GPC erhaltenen Chromatogramme des mittels Extraktion, Filtration bzw. Kombination aus Extraktion und Filtration aufgereinigten Epoxy-Tensids basierend auf DER331 und L200 (2:1).

Für die Filtration wurden 10 g des Epoxy-Tensid-Produktgemisches in 75 mL Diethylether „gelöst“ und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Diethyletherphase wurde anschließend mittels Nutsche abgetrennt. Die GPC-Analyse der Diethyletherphase nach Abtrennung des Diethylethers ergibt, dass diese neben dem Edukt DER331 nur noch einen geringen Anteil an Tensid-Monomer aufweist (blaue Kurve in Abbildung 74).

Um reines Tensid-Monomer zu erhalten, wurde daher das Diethylether-Filtrat mit der

jeweils doppelten Menge an demineralisiertem Wasser dreimal extrahiert und die vereinten wässrigen Phasen nach der Abtrennung des Wassers wiederum mittels GPC analysiert. Die rote Molverteilungskurve in Abbildung 74 zeigt, dass durch die Kombination aus Extraktion und Filtration nahezu reines Epoxy-Tensid mit einem geringen Anteil an Oligomer (s. Schulter in roter Kurve) und DER331 gewonnen werden kann.

Die Messung des EEWs für das Gemisch aus Monomer und Oligomer (grüne Kurve) ergibt einen Wert von 2982 g/eq. Für das aufgereinigte Monomer (rote Kurve) wurde ein EEW von 1475 g/eq. gemessen. Dieser Wert, der oberhalb des in Tabelle 26 angegebenen theoretischen EEW liegt, bestätigt die GPC-Analyse, dass neben dem Epoxy-Tensid-Monomer ein geringer Anteil an Oligomer vorliegt. Darüber hinaus wurde die Struktur des aufgereinigten Monomers mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert, wobei die erhaltenen Signale im erwarteten Bereich liegen (vgl. Abschnitt 5.3.4, experimenteller Teil).

Die Ermittlung der kritischen Mizellbildungskonzentration („CMC“) des Standard-Epoxy-Tensids erfolgte unter Verwendung eines Blasendrucktensiometers (vgl. Abschnitt 3.2.1). Dieses Verfahren basiert auf der Messung der dynamischen Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und zeichnet sich im Vergleich zur Messung der statischen Oberflächenspannung unter Verwendung eines Ringtensiometers durch eine deutlich einfachere Durchführbarkeit aus. Insbesondere für Miniemulsionen, bei denen Tröpfchen über einen Hochscherprozess erzeugt werden, ist die dynamische Grenzflächenspannung prinzipiell relevanter als die statische Grenzflächenspannung im Gleichgewicht über einen langen Zeitraum.

Einen wichtigen Parameter bei der Blasendruckmethode stellt die Blasenlebensdauer dar. Ist diese ausreichend hoch, gelangt man in einen quasistatischen Bereich und die Ergebnisse sind mit den Ergebnissen einer statischen Methode annähernd vergleichbar. Die maximal einzustellende Lebensdauer des in dieser Arbeit verwendeten Blasendrucktensiometers „SITA Science Line t60“ beträgt 60 s (vgl. Abschnitt 3.2.1). Alle durchgeführten Messungen wurden bei dieser Blasenlebensdauer durchgeführt. Als Epoxy-Tensid kam das mittels Extraktion aufgereinigte Tensid (Gemisch aus Monomer und Oligomer) zum Einsatz. Abbildung 75 zeigt die gemessene Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration und die daraus ermittelte CMC (38 mg/L).

Zum Vergleich wurde die Oberflächenspannung mittels Ringmethode nach Du Noüy

4 Ergebnisse und Diskussion

bestimmt (blaue Kurve in Abbildung 75). Diese Messung ergibt eine CMC von 13 mg/L und liegt damit in der gleichen Größenordnung. Vergleicht man jedoch die Oberflächenspannungswerte der beiden Methoden bei niedrigen Konzentrationen, so weichen diese deutlich voneinander ab. Lediglich bei Konzentrationen oberhalb der CMC wurden ähnliche Werte festgestellt.

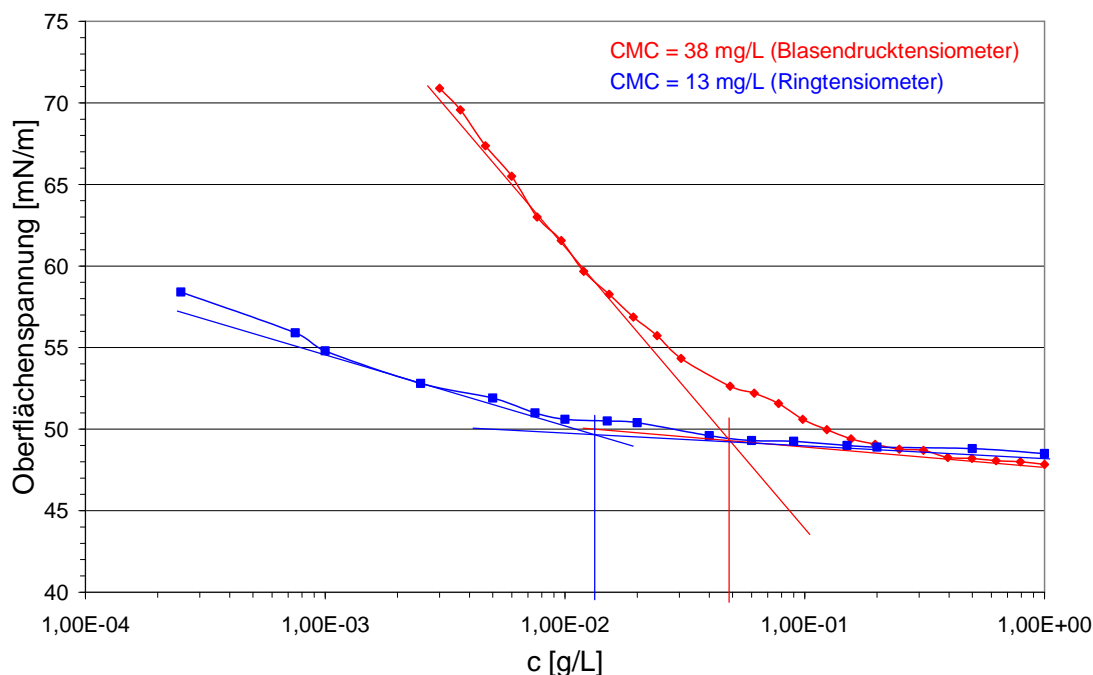


Abbildung 75: Bestimmung der CMC des Epoxy-Tensids basierend auf DER331 und L200 (2:1) unter Verwendung eines Ring- bzw. Blasendrucktensiometers.

Der Vergleich der Methoden lässt darauf schließen, dass bei einer geringen Tensidkonzentration und damit einer geringen lokalen Konzentration im Bereich der entstehenden Blase die maximale Blasenlebensdauer von 60 s wahrscheinlich nicht ausreichend ist für eine vollständige Diffusion der Tenside an die entstehende Blase. Es bildet sich kein Gleichgewicht an der Oberfläche der Blase. Diese Beobachtung lässt sich im Wesentlichen durch das hohe Molekulargewicht der Tenside und der damit verbundenen langsameren Diffusionsgeschwindigkeit erklären. Bei hohen Tensidkonzentrationen befindet sich dagegen ausreichend Tensid im Bereich der gebildeten Blase. Während der Lebensdauer von 60 s kann damit eine Gleichgewichtseinstellung erfolgen. Man befindet sich im quasistatischen Bereich und die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Werten, die bei einer statischen Methode erhalten werden.

Zusätzlich wurden unter Verwendung des Blasendrucktensiometers die CMC-Werte

4 Ergebnisse und Diskussion

der Epoxy-Tenside basierend auf DER331 und L100 bzw. L300 bestimmt. Diese sind in Tabelle 27 mit der Grenzflächenspannung bei der CMC sowie den erhaltenen Werten des Standard-Tensids zusammengefasst. Der Vergleich zeigt, dass die CMC in der Reihenfolge L100, L200, L300 und somit mit einem steigenden HLB-Wert leicht abnimmt. Rein theoretisch wäre in hochreinen Systemen das umgekehrte Verhalten zu erwarten. Insgesamt ist jedoch bekannt, dass die CMC für Niotenside nur relativ schwach von der Anzahl der EO-Wiederholungseinheiten abhängig ist.^[17]

Tabelle 27: CMC und Wert der Oberflächenspannung bei der CMC für die Epoxy-Tenside basierend auf DER331 und verschiedenen Polyetheraminen. Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte dabei unter Verwendung der Blasendruckmethode bzw. der Ringmethode.

	DER331:L200 ¹ 2:1	DER331:L200 ² 2:1	DER331:L100 ¹ 2:1	DER331:L300 ¹ 2:1
CMC [mg/L]	38	13	74	33
Oberflächenspannung bei CMC [mN/m]	52.6	50.5	48.2	50.1

¹ Messung mittels Blasendrucktensiometer

² Messung mittels Ringtensiometer

4.2.3.2 Epoxy-Tenside basierend auf ED-505 und Polyetheramin

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Epoxy-Tenside mit einer höheren Funktionalität und einem damit geringeren EEW hergestellt. Der Begriff Funktionalität bezieht sich - wie auch im weiteren Verlauf der Arbeit - auf die Epoxid-Funktionalität. Der Einsatz von höherfunktionalisierten Epoxy-Tensiden soll bei der später durchgeführten Grenzflächendeaktivierung der Amin-Partikel (vgl. 4.2.5) infolge der höheren Vernetzung zu einer ausgeprägteren Grenzflächendeaktivierung führen. Als Epoxidharz wurde das trifunktionelle Epoxidharz „ED-505“ (Trimethylolpropan-Triglycidylether) eingesetzt (s. Abbildung 76), welches wie BADGE ein Glycidylether ist. Das EEW von ED-505 wurde mit Hilfe von Titration ermittelt, wobei ein Wert von 154.3 g/eq. erhalten wurde.

Die Synthese des höherfunktionellen Epoxy-Tensids erfolgte unter Verwendung des Polyetheramins L200 im Verhältnis 2:1 und wurde analog zu den Reaktionsbedingungen des Epoxy-Tensids basierend auf DER331 durchgeführt. Die titrimetrische Bestimmung des EEWs des synthetisierten Tensids ergab einen Wert von 695.7 g/eq. (theoretischer Wert: 752.2 g/eq.). Die Abweichung kann dabei wiederum auf das im Tensid vorhandene Amin zurückgeführt werden.

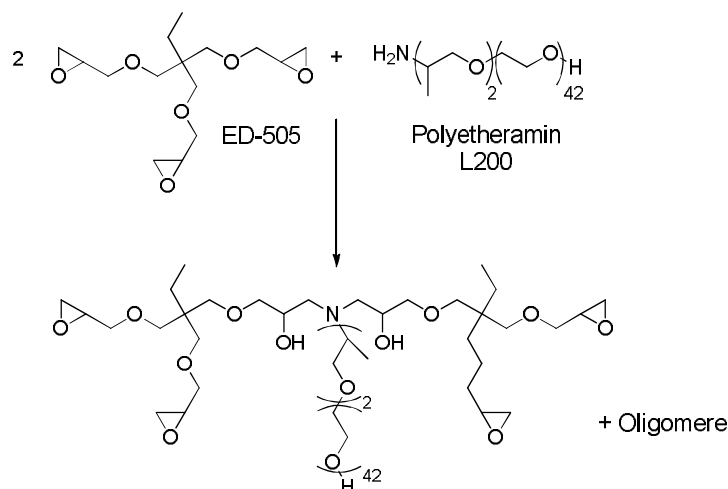


Abbildung 76: Reaktionsschema zur Synthese des höherfunktionellen Epoxy-Tensids basierend auf ED-505 und Polyetheramin L200. Über das Verhältnis von Epoxidharz und Polyetheramin lässt sich der Oligomeren-Anteil im Tensid steuern.

Das unter Verwendung von GPC erhaltene Chromatogramm des Produkts ist in Abbildung 77 wiedergegeben (blaue Kurve). Zum Vergleich ist die Molverteilungskurve des Edukts ED-505 aufgeführt (graue Kurve). Die Analyse zeigt, dass bei der Synthese ebenfalls ein Produktgemisch aus Epoxy-Tensid-Monomer, Oligomeren und Edukt ED-505 resultiert. Für die Aufreinigung des Epoxy-Tensids wurde analog zu Abschnitt 4.2.3.1 zunächst eine Filtration des Epoxy-Tensids „gelöst“ in Diethylether durchgeführt und anschließend die Diethyletherphase dreimal mit demineralisiertem Wasser extrahiert. Auch bei dem höherfunktionellen Epoxy-Tensid konnte so eine weitgehende Abtrennung von Edukt und Oligomeren erzielt werden (s. orange-farbene Kurve).

Für eine möglichst effektive Stabilisierung und Grenzflächendeaktivierung der Partikel wurden in einer weiteren Serie Epoxy-Tenside basierend auf ED-505 und Polyetheramin mit einem niedrigeren Verhältnis von 4:3 hergestellt. Wie bereits in Abschnitt 4.2.3.1 erwähnt, wird durch die Variation des Verhältnisses von Epoxidharz und Polyetheramin der Oligomeren-Anteil beeinflusst. Eine Senkung des Verhältnisses des Tensids bewirkt dabei einen höheren Oligomerenanteil. Im Idealfall wird beim Verhältnis von 4:3 überwiegend das Epoxy-Tensid-Trimer erhalten (s. Abbildung 78).

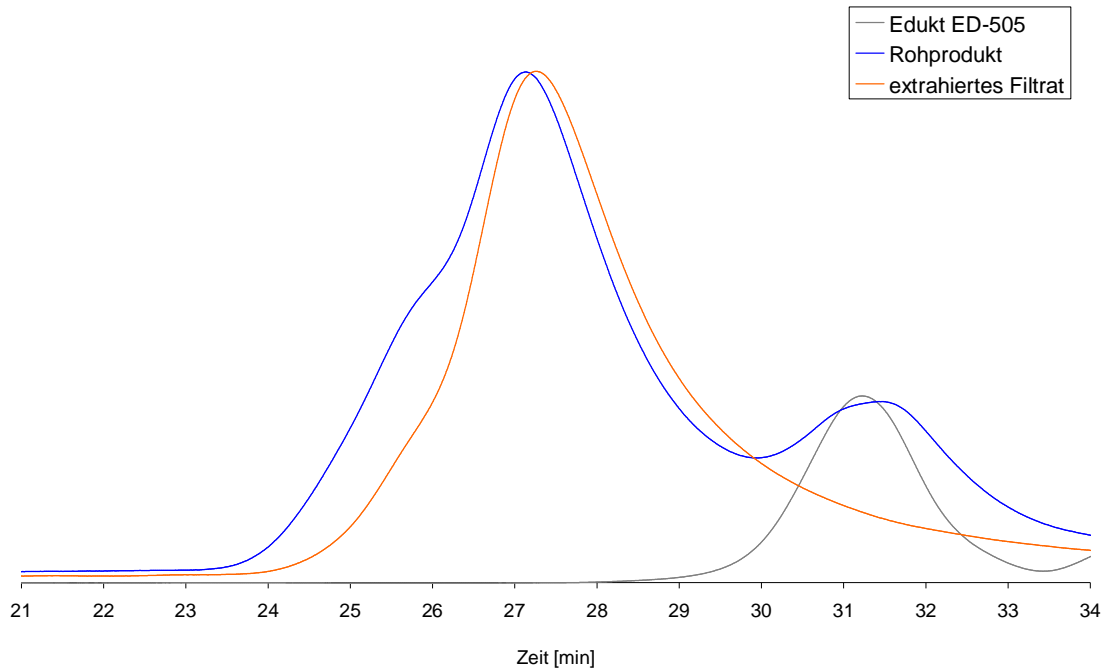


Abbildung 77: Überlagerung der unter Verwendung von GPC erhaltenen Chromatogramme des Epoxy-Tensids basierend auf ED-505 und L200 (2:1), des mittels Extraktion und Filtration aufgereinigten Epoxy-Tensids sowie dem Edukt ED-505.

Wie aus Abbildung 78 zu erkennen, führt die Erhöhung des Polymerisationsgrades in höherfunktionellen Epoxy-Tensiden zu einer Erhöhung der Epoxid-Funktionalität. Dementsprechend kann bei Amin-Miniemulsionen eine stärkere Epoxid-Amin-Vernetzung an der Grenzfläche erreicht werden. Dadurch sind die Partikel im späteren Pseudo-1K-System infolge einer erhöhten Grenzflächendeaktivierung gegenüber einer vorzeitigen Reaktion mit den Epoxid-Tröpfchen effektiver stabilisiert.

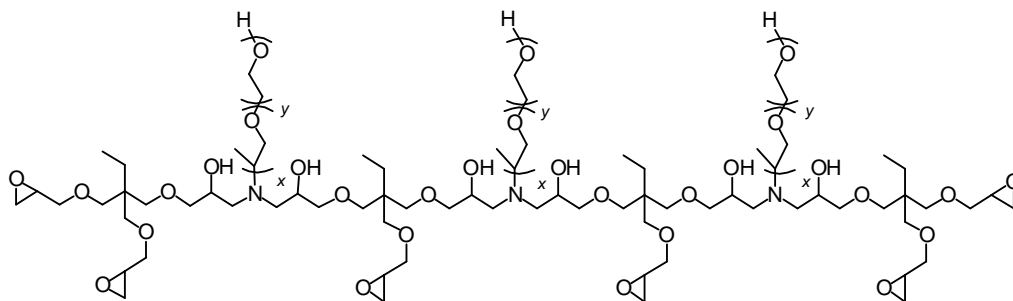


Abbildung 78: Schematische Darstellung der Grenzflächendeaktivierung von Amin-Partikeln durch ein „Epoxy-Tensid-Trimer“ basierend auf ED-505 und Polyetheramin.

Neben dem bisher verwendeten L200 kam darüber hinaus L100 zum Einsatz. Die Verwendung von L100 soll abermals zu einer höheren Grenzflächendeaktivierung führen. Der Gedanke hierbei ist, dass möglicherweise der lange PPO/PEO-Rest des Tensids basierend auf L200 durch den erhöhten Raumbedarf an der Grenzfläche die Reaktion des Tensids an der Amin-Partikeloberfläche erschwert. Die wesentlich kürzere PPO/PEO-Kette vermindert diese sterische Hinderung. Da jedoch die Kettenlänge des L100 eventuell für eine effektive Stabilisierung der Partikel nicht ausreichend lang ist, werden zusätzlich Epoxy-Tenside synthetisiert, die sowohl L100 als auch L200 enthalten. Tabelle 28 gibt eine Übersicht der Zusammensetzung der hergestellten Epoxy-Tenside. Von diesen wurde jeweils der theoretische HLB-Wert berechnet und unter Verwendung der Blasendruckmethode die CMC der Tenside ermittelt (s. Tabelle 28). Erwartungsgemäß erhöht sich der HLB-Wert mit zunehmendem Anteil an L200. Die Messung der CMC ergibt dagegen keinen einheitlichen Trend. Hierbei sei erwähnt, dass aus der systematischen Untersuchung von herkömmlichen Alkyl-basierten PEO-haltigen Niotensiden bekannt ist, dass die CMC stark auf kleine Änderungen des hydrophoben Anteils reagiert. Da bei der vorliegenden Syntheseroute naturgemäß Oligomergemische mit variablen hydrophoben Kopfgruppen erhalten werden, kann der uneinheitliche Trend vermutlich hierauf zurückgeführt werden. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die Werte in einer vergleichbaren Größenordnung liegen. Die Werte der Oberflächenspannung bei der CMC steigen mit größer werdendem HLB-Wert an.

Tabelle 28: Übersicht der hergestellten Epoxy-Tenside basierend auf ED-505 und L100 bzw. L200 mit Angabe des errechneten des HLB-Wertes sowie der mittels Blasentensiometers bestimmten CMC und die Oberflächenspannung bei der CMC.

Verhältnis ED-505:L100:L200	2:0:1	4:3:0	4:2:1	4:1:2	4:0:3
HLB-Wert	12.8	10.5	12.0	13.0	13.8
CMC [mg/L]	34	202	122	216	156
Oberflächenspannung bei CMC [mN/m]	47.6	49.2	49.9	51.9	52.9

Der Einfluss des Oligomerenanteils auf die CMC kann durch den Vergleich der Tenside basierend auf ED-505 und L200 im Verhältnis 2:1 bzw. 4:3 gezeigt werden. Ein geringerer Oligomerenanteil, wie er für das Tensid im Verhältnis 2:1 der Fall ist, führt zu einer deutlich geringeren CMC. Darüber hinaus wird eine sehr viel geringere

Oberflächenspannung gemessen.

Zudem wurden die synthetisierten Epoxy-Tenside mittels GPC analysiert. Die erhaltenen Chromatogramme sind dem experimentellen Teil zu entnehmen (s. Abschnitt 5.3.4). Erwartungsgemäß nimmt das Molekulargewicht mit steigendem Anteil an Polyetheramin L200 zu.

Unter Verwendung der in diesem Abschnitt hergestellten Tenside werden im Folgenden Epoxid- und Amin-Miniemulsionen hergestellt. In den Epoxid-Miniemulsionen wird dabei das Standard-Epoxy-Tensid basierend auf DER331 und L200 (2:1) zum Einsatz kommen. Bei den Amin-Miniemulsionen, in welchen die Epoxy-Tenside zusätzlich zur Stabilisierung der Partikel eine Grenzflächendeaktivierung bewirken sollen, werden darüber hinaus die Tenside basierend auf ED-505 und L200 bzw. L100 verwendet.

4.2.4 Epoxid-Miniemulsionen

Die Herstellung von Epoxid-Miniemulsionen basierend auf DER331 erfolgt aufgrund der vergleichsweise hohen Viskosität des Epoxids (13,500 mPa·s bei 25 °C) in Ethylacetat. Dazu wurden 25 g Epoxidharz in 12.5 g Ethylacetat gelöst und zu 75 g wässriger Tensidlösung gegeben. Als Tenside wurden Lutensol AT50 bzw. das synthetisierte Standard-Epoxy-Tensid basierend auf DER331 und L200 (2:1) verwendet. Das Gemisch wurde zunächst 3 min mittels Ultraturrax vorhomogenisiert (13,000 U/min) und anschließend in einem Hochdruckhomogenisator bei ca. 11,000 Psi miniemulgiert (4 Durchgänge, Temperatur: 50 °C). Nach dem Miniemulsionsprozess wurde das Ethylacetat vorsichtig mittels Rotationsverdampfer entfernt.

Um die jeweils ideale Tensidkonzentration zu ermitteln, wurden Epoxid-Miniemulsionen bei verschiedenen Tensidkonzentrationen (0.7 Gew.-% bis 3.3 Gew.-% bzgl. der wässrigen Phase) hergestellt. Unter einer idealen Konzentration wird hierbei die Konzentration verstanden, bei der verhältnismäßig kleine Partikel bei einer möglichst geringen Tensidkonzentration erhalten werden. Abbildung 79 stellt die unter Verwendung von Lutensol AT50 bzw. Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1) erhaltenen Partikelgrößen dar. Die entsprechenden Standardabweichungen und X^2 -Werte sind im experimentellen Teil (s. Abschnitt 5.3.2) aufgelistet.

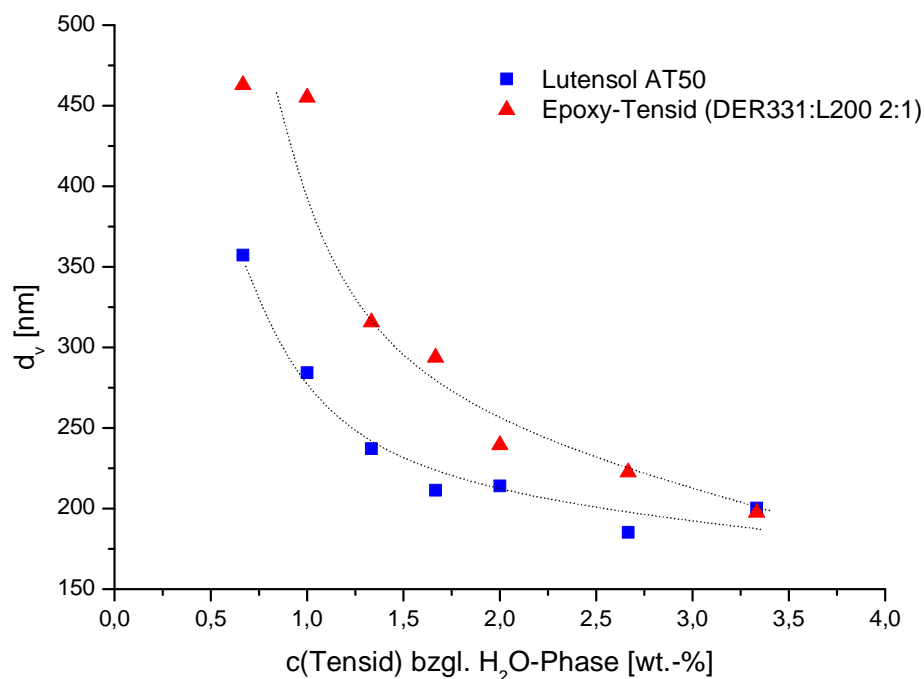


Abbildung 79: Teilchengröße in Abhängigkeit der Tensidkonzentration für die mit DER331 in Ethylacetat hergestellten Miniemulsionen unter Verwendung von Lutensol AT50 bzw. Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1). Feststoffgehalt: 25%.

Sowohl unter Verwendung von Lutensol AT50 als auch mit dem synthetisierten Epoxy-Tensid konnten stabile Miniemulsionen mit kleinen Partikeln bei einer monomodalen Verteilung erhalten werden. Die Partikelgröße nimmt dabei erwartungsgemäß mit zunehmender Tensidkonzentration ab. Im Fall von Lutensol AT50 wird eine ideale Tensidkonzentration von 1,0 Gew.-% bzgl. der Wasserphase ermittelt, für das Epoxy-Tensid eine ideale Konzentration von 1,3 Gew.-%.

Um beide Tenside zu vergleichen, wurde jeweils das Verhältnis von PEO-Gruppen zum gesamten Molekulargewicht berechnet (s. Tabelle 29). Ausgehend von diesem Faktor wurde die Epoxy-Tensid-Konzentration ermittelt, die einer Lutensol AT50-Konzentration von 1,0 Gew.-% entspricht. Diese liegt bei 1,3 Gew.-%. Der Vergleich der Partikelgrößen bei diesen Konzentrationen zeigt, dass unter Verwendung des Epoxy-Tensids etwas größere Partikel resultieren.

Tabelle 29: Verhältnis der PEO-Gruppen zum Gesamtmolekulargewicht für Lutensol AT50 und Epoxy-Tensid sowie die Teilchengröße der mit DER331 hergestellten Miniemulsionen bei vergleichbarer Konzentration bezüglich des Verhältnisses.

	Lutensol AT50	Epoxy-Tensid DER331:L200 (2:1)
$M_w(\text{PEO-Gruppe})/$ $M_w(\text{gesamt})$	0.897	0.692
d_v [nm]	284 (1.0 Gew.-%)	315 (1.3 Gew.-%)

4.2.5 Amin-Miniemulsionen

4.2.5.1 Herstellung von Amin-Miniemulsionen basierend auf Epoxy-Tensiden

Wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, konnte mit der Verbindungsklasse der Phenalkamine Aminhärter identifiziert werden, die die Grundvoraussetzungen für einen Einsatz im Pseudo-1K-System erfüllen. Dabei zeigte sich, dass sowohl mit dem kommerziellen Cardolite NX-5454 als auch mit dem synthetisierten Phenalkamin basierend auf m-XDA unter Verwendung des Tensids Lutensol AT50 (1.7 Gew.-% bzgl. H₂O-Phase) stabile Miniemulsionen erhalten werden.

Für eine erhöhte Stabilität im Pseudo-1K-System wurden in Abschnitt 4.2.3 basierend auf dem Epoxidharz DER331 bzw. ED-505 und einem Polyetheramin Epoxy-Tenside synthetisiert, welche sich hinsichtlich ihrer Epoxidfunktionalität unterscheiden. Darüber hinaus wurden unter Verwendung von ED-505 durch Variation des Verhältnisses an Epoxid und Polyetheramin Epoxy-Tenside mit einem höheren Oligomeren-Anteil hergestellt. Neben L200 kam dabei das kürzerkettige Polyetheramin L100 zum Einsatz. Die Epoxy-Tenside sollen in Amin-Miniemulsionen eine Grenzflächendeaktivierung der Partikeloberfläche bewirken, wobei eine höhere Funktionalität und ein höherer Oligomeranteil im Idealfall zu einer stärkeren Grenzflächendeaktivierung führen. Ausgehend von diesen Epoxy-Tensiden wurden Amin-Miniemulsionen hergestellt und deren Stabilität sowie der Einfluss der Tenside auf eine mögliche Grenzflächendeaktivierung untersucht. Die Untersuchungen basierten dabei auf dem Phenalkamin Cardolite NX-5454. Da für einen Einsatz im Pseudo-1K-System der Härter nicht wasserlöslich sein darf, wurden die Versuche unter Verwendung des aufgereinigten Härters durchgeführt.

Bei der Herstellung der Miniemulsionen basierend auf dem Epoxidharz bzw. dem synthetisierten Phenalkamin (vgl. Abschnitt 4.2.4 bzw. 4.2.2.3) wurde gezeigt, dass

durch vorheriges Lösen der relativ viskosen Verbindungen in Ethylacetat (50 Gew.-%) stabile Miniemulsionen mit geringen Partikelgrößen erhalten werden. Dabei diene das Ethylacetat als reines Hilfsmittel, welches nach erfolgter Miniemulgierung durch vorsichtiges Verdampfen aus der Emulsion entfernt wurde. In einer ersten Versuchsreihe wurde dieser Ansatz auf die Amin-Miniemulsion übertragen und untersucht, wie sich die Verminderung der Viskosität durch den Einsatz von Ethylacetat auf die Stabilität und Partikelgröße der hergestellten Miniemulsion auswirkt. Analog zu den Epoxid-Miniemulsionen wurden unter Verwendung von Lutensol AT50 und dem Standard-Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1) Amin-Miniemulsionen hergestellt und die Tensid-Konzentration variiert. Dazu wurden 25 g des aufgereinigten NX-5454 vor dem Miniemulsionsprozess jeweils in Ethylacetat gelöst (50 Gew.-%) und diese Lösung zur kontinuierlichen Phase (75 g Wasser mit entsprechendem Tensid) hinzu gegeben. Das Gemisch wurde zunächst mittels Ultraturrax emulgiert und der Miniemulsionsprozess unter Verwendung eines Hochdruckhomogenisators bei 50 °C (4 Durchgänge) durchgeführt. Das Ethylacetat wurde anschließend unter Verwendung eines Rotationsverdampfers entfernt. Die mittels DLS gemessenen Partikelgrößen in Abhängigkeit der Tensidkonzentration sind in Abbildung 80 aufgetragen. Tabelle 32 (s. Abschnitt 5.2.1) enthält darüber hinaus die jeweils entsprechende Standardabweichung sowie den χ^2 -Wert.

Die Versuchsreihe zeigt, dass sowohl mit Lutensol AT50 als auch mit dem Standard-Epoxy-Tensid stabile Miniemulsionen mit einer monomodalen Partikelgrößenverteilung erhalten werden. Die Partikelgröße nimmt dabei mit zunehmender Tensidkonzentration ab. Wie bereits bei den Epoxid-Miniemulsionen führt der Einsatz von Lutensol AT50 im Vergleich zu den Systemen basierend auf Epoxy-Tensid zu kleineren Partikelgrößen, wobei die Partikel in den Amin-Miniemulsionen bei gleicher Tensidkonzentration jeweils größer sind als in den entsprechenden Epoxid-Miniemulsionen. Ein Vergleich zu den Miniemulsionen, in welchen das Amin vor dem Miniemulsionsprozess nicht verdünnt wurde (vgl. Abschnitt 4.2.2.2), ergibt, dass das Lösen in Ethylacetat, unter anderem infolge der Viskositätsverringerung, zu kleineren Partikeln führt. Daher erfolgt die Herstellung der Miniemulsionen für das Pseudo-1K-System im Folgenden für alle Systeme unter dem Einsatz von Ethylacetat.

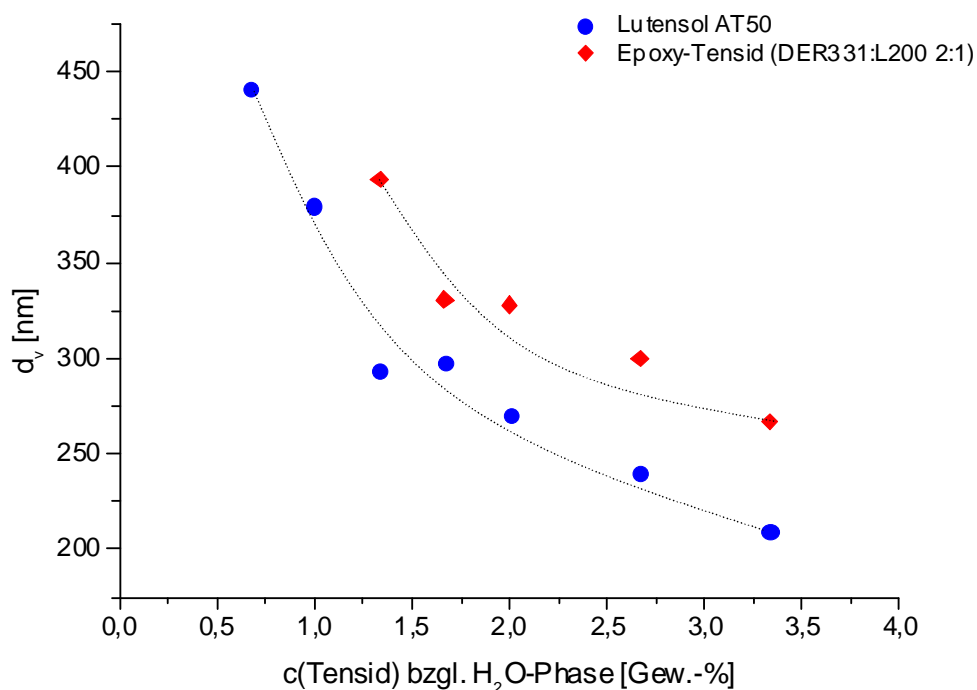


Abbildung 80: Teilchengröße in Abhängigkeit der Tensidkonzentration für die mit aufgereinigtem NX-5454 hergestellten Miniemulsionen unter Verwendung von Lutensol AT50 bzw. Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1). Feststoffgehalt: 25%.

Um den Einfluss der Funktionalität, des Polymerisationsgrads und der Kettenlänge des Tensids auf die Stabilität der Amin-Miniemulsion zu untersuchen, wurde unter Verwendung der in Abschnitt 4.2.3.2 synthetisierten Epoxy-Tenside basierend auf ED-505 ebenfalls Miniemulsionen hergestellt. Die Durchführung erfolgte analog zu den Miniemulsionen basierend auf Lutensol AT50 und Standard-Epoxy-Tensid. Für einen direkten Vergleich wurde die Tensidkonzentration in den Systemen so gewählt, dass das Verhältnis der Gewichtsmenge an PEO zur dispersen Phase jeweils identisch ist (s. Tabelle 30). Je größer der Anteil an L100 im Tensid ist, desto höher ist die einzusetzende Tensidmenge. Die erhaltenen Partikelgrößen mit Standardabweichung und X^2 -Werten sind Tabelle 30 zu entnehmen.

In allen hergestellten Miniemulsionen wurden geringe Partikelgrößen mit einer monomodalen Verteilung erhalten. Die Partikelgrößen liegen dabei in einem vergleichbaren Bereich mit der Tendenz, dass die Größe mit zunehmendem L200-Anteil abnimmt. Dies ist auf die längere PEO-Kette des L200 zurückzuführen, welche eine effektivere sterische Stabilisierung bewirkt. Ein Vergleich der Tenside basierend auf

ED-505 und L200 bei unterschiedlichem Verhältnis zeigt, dass das Verhältnis von 4:3 und damit ein höherer Oligomerenanteil im Tensid zu einer geringfügig besseren Stabilisierung führt. Wie in Abschnitt 4.2.3.2 erläutert, steigt die Epoxid-Funktionalität des Tensids mit einer Erhöhung des Polymerisationsgrades. Dadurch ergeben sich mehr Möglichkeiten für eine kovalente Reaktion mit den Amin-Gruppen an der Partikeloberfläche und der Vernetzungsgrad nimmt zu. Zudem ermöglicht das höhere Molekulargewicht der Oligomere eine stärkere Physisorption an die Oberfläche. Dadurch können die im Hochscherprozess erzeugten Partikel effektiver stabilisiert werden und es resultieren vergleichsweise kleinere Partikel.

Tabelle 30: Partikelgrößen der mit aufgereinigtem NX-5454 in Ethylacetat hergestellten Miniemulsionen unter Verwendung der Epoxy-Tenside basierend auf ED-505 und L100 bzw. L200 bei 50 °C. Feststoffgehalt: 25%.

NX-5454 + Epoxy-Tensid basierend auf ED-505 und L100 bzw. L200					
Verhältnis ED-505:L200:L100	2:1:0	4:3:0	4:2:1	4:1:2	4:0:3
α (Tensid) bzgl. H ₂ O-Phase [Gew.-%]	3,33	3,95	3,45	3,18	3,00
Partikelgröße d_v [nm]	G 274	G 288	G 265	G 256	G 254
Std. Abw. [%]	31.0	34.0	34.2	32.2	34.0
χ^2	4.67	3.70	0.60	9.51	5.78

4.2.5.2 Untersuchung der Grenzflächendeaktivierung

Nachdem gezeigt wurde, dass unter Verwendung der synthetisierten Epoxy-Tenside stabile Amin-Miniemulsionen hergestellt werden können, gilt es zu prüfen, ob die Epoxy-Tenside eine Grenzflächendeaktivierung der Amin-Partikel bewirken und darüber hinaus die Epoxid-Funktionalität bzw. der Oligomerenanteil des Tensids einen Einfluss auf das Ausmaß der Grenzflächendeaktivierung haben. Für die Untersuchung wurden verschiedene Analysemethoden herangezogen:

- IR-Spektroskopie;
- Mikrokalorimetrie;
- GPC.

Die Analyse mittels IR-Spektroskopie erfolgte basierend auf einer Amin-Miniemulsion mit Standard-Epoxy-Tensid (3.3 Gew.-% bzgl. wässriger Phase, Feststoffgehalt: 25%). Bei der Reaktion von Epoxy-Tensid und Amin-Gruppe an der Partikeloberfläche entstehen infolge der Ringöffnung der Epoxid-Gruppe des Tensids Hydroxylgruppen sowie C-N-Bindungen. Diese führen im IR-Spektrum zu charakteristischen Schwingungsbanden bei 1085 cm^{-1} bzw. $3300 - 3500\text{ cm}^{-1}$. Darüber hinaus sollte im Spektrum im Fall einer Reaktion die typische C-O-Valenzschwingung des Epoxids bei 935 cm^{-1} verschwinden. Das erhaltene IR-Spektrum ist in Abbildung 81 wiedergegeben.

Die Messung führt zu folgender Schwierigkeit: Da das System auf einer wässrigen Miniemulsion basiert, kommt es zu einer Überlagerung der Signale mit den charakteristischen Signalen der OH-Bindung des Wassers. Im Wellenzahlenbereich, in dem die C-O-Bindung absorbiert, ist eine kleine Schulter zu erkennen. Da jedoch die PEO- und PPO-Gruppen ebenfalls auf C-O-Bindungen basieren, kann über dieses Signal keine Analyse erfolgen. Ebenso ist ein schwaches Signal, welches der C-N-Bindung zuzuordnen ist, erkennbar. Allerdings enthält auch das Epoxy-Tensid an sich eine C-N-Bindung. Somit kann auch über dieses Signal keine Aussage darüber getroffen werden, ob tatsächlich eine Reaktion von Epoxy-Tensid und Amin stattgefunden hat.

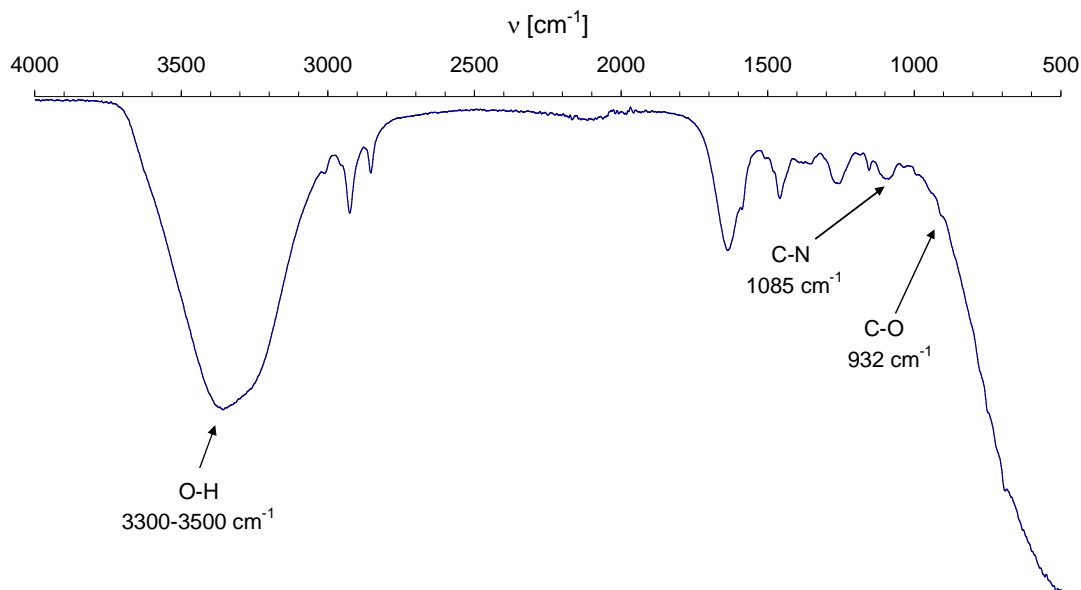


Abbildung 81: IR-Spektrum der Miniemulsion basierend auf Cardolite NX-5454 aufgereinigt unter Verwendung des Standard-Epoxy-Tensids (DER331 und L200 (2:1), 3.3 Gew.-%).

Eine weitere Herangehensweise stellte die thermische Analyse unter Verwendung eines Mikrokalorimeters dar. Die Reaktion von Epoxy-Tensid und Amin ist aufgrund der Ringöffnung der Epoxid-Gruppe eine stark exotherme Reaktion und sollte durch die Messung der Reaktionsenthalpie verfolgbar sein. Dazu wurde das Standard-Epoxy-Tensid in demineralisiertem Wasser gelöst (10%-ige Lösung) und mit einer Amin-Miniemulsion, welche durch Lutensol AT50 stabilisiert war (1.7 Gew.-% bzgl. H₂O-Phase, Feststoffgehalt 25%), unmittelbar vor der mikrokalorimetrischen Messung bei Raumtemperatur vermischt. Diese Probe wurde in das Mikrokalorimeter gestellt und die Messung gestartet. Als problematisch erwies sich dabei, dass die im Gerät herrschende Temperatur zunächst ein Gleichgewicht erreichen muss, bevor die Messung startet. Dies dauert nach Einsetzen der Probe etwa fünf Minuten. Die nach dem Erreichen des Gleichgewichts gestartete Messung ergab, dass im Reaktionsgemisch im beobachteten Zeitraum von 24 h keine Änderung des Wärmestroms erfolgte, entweder, weil es zu keiner Reaktion von Tensid und Amin kam oder, weil die Reaktion innerhalb der ersten fünf Minuten stattfand, wodurch diese nicht registriert werden konnte. Da die Epoxidgruppen eine hohe Reaktivität aufweisen, ist es durchaus denkbar, dass der nukleophile Angriff der Amine auf den Ring unmittelbar nach dem Mischen abläuft. Die niedrigste einzustellende Temperatur des verwendeten Reaktionskalorimeters μ RC von *Thermal Hazard Technology* liegt bei 25 °C. Damit ist es nicht möglich, die Reaktion von Amin und Epoxy-Tensid durch ein vorgeschaltetes Kühlen des Reaktionsgemisches zu verzögern.

Auch das Zutitrieren der Epoxy-Tensid-Lösung zur Amin-Miniemulsion, welche im Mikrokalorimeter vorgelegt wurde, führte zu keinem aussagekräftigen Ergebnis, da das Mischen im Mikrokalorimeter ebenfalls eine Änderung der Reaktionsenthalpie bewirkt und es zu einer Überlagerung der Wärmesignale kommt. Unter Verwendung der Mikrokalorimetrie kann somit ebenfalls keine Bewertung der Grenzflächendeaktivierung erfolgen.

Eine weitere Analyse erfolgte mittels GPC. Die Idee war es hierbei, dass die Zunahme des Molekulargewichts infolge der Reaktion von Epoxy-Tensid und Amin in der erhaltenen Molverteilungskurve im Chromatogramm zu erkennen ist. Dafür wurde die Miniemulsion basierend auf aufgereinigtem Cardolite NX-5454 und Standard-Epoxy-Tensid (3.3 Gew.-% bzgl. H₂O-Phase, FG: 25%) in THF gelöst und die Probe chromatographiert. Für einen Vergleich wurde ein Chromatogramm des aufgerei-

nigten NX-5454 erstellt. In beiden Chromatogrammen wird ein identisches Signal bei einer identischen Retentionszeit erhalten ($t_R = 32.5$ min, apparentes M_W : 367 g/mol). Würde es zu keiner Reaktion kommen, müsste im Bereich von 24 bis 28 min das Signal des Epoxy-Tensids (vgl. GPC-Analyse Abschnitt 4.2.3.1) erkennbar sein. Im Chromatogramm ist bei dieser Retentionszeit ein verschwindend kleines Signal zu erkennen, was jedoch auch ein Rauschen sein kann. Da das Epoxy-Tensid im Vergleich zu Cardolite NX-5454 in einer sehr viel geringeren Konzentration eingesetzt wurde (10 Gew.-% Tensid bzgl. NX-5454), würde dieses, wenn die Reaktion nicht abläuft, zu einem nur geringen Signal führen. Die GPC-Untersuchung erlaubt es somit auch nicht, eine eindeutige Aussage zu treffen.

Wie die Untersuchungen zeigen, ist es mit den bis dahin eingesetzten Analysemethoden nicht möglich, die Grenzflächendeaktivierung zu beweisen. Ein weiteres Verfahren, welches Aufschluss über die Grenzflächendeaktivierung geben soll, stellt die Analyse der Filmbildung basierend auf Mischungen von Epoxid- und Amin-Miniemulsionen dar und wird in Abschnitt 4.2.6 untersucht und erläutert.

4.2.5.3 Untersuchung zur Mizellbildung

Wie bereits erwähnt wurde, muss für die Erzeugung eines langfristig stabilen Pseudo-1K-Systems eine effektive Diffusionshemmung gewährleistet werden, da eine andauernde Diffusion zu einem vorzeitigen Abreagieren von Epoxid- und Amin-Komponente führt. Um dies zu verhindern, müssen folgende zwei Bedingungen erfüllt sein:

- 1) Amin- und Epoxid-Verbindung dürfen nicht wasserlöslich sein;
- 2) es dürfen keine Mizellen im System vorliegen.

Die Untersuchung einer möglichen Mizellbildung erfolgte durch die Messung der Oberflächenspannung in den hergestellten Epoxid- und Amin-Miniemulsionen. Dabei wurde von den Miniemulsionen basierend auf dem Standard-Epoxy-Tensid (vgl. Abschnitt 4.2.4, Abbildung 79 und 4.2.5.1, Abbildung 80) ausgegangen und jeweils unter Verwendung eines Ringtensiometers die Oberflächenspannung bestimmt. Abbildung 82 gibt die erhaltenen Werte der Epoxid- und Amin-Miniemulsionen in

Abhängigkeit der Tensid-Konzentration wieder.

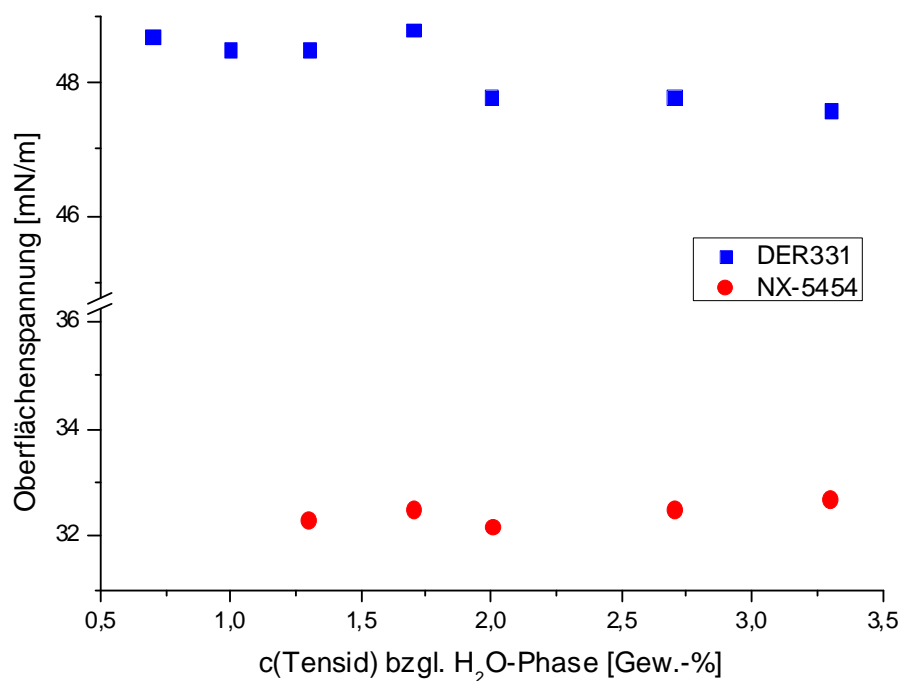


Abbildung 82: Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration bzgl. H₂O für die Miniemulsionen basierend auf DER331 bzw. aufgereinigtem NX-5454 unter Verwendung des Epoxy-Tensids basierend auf DER331:L200 2:1.

Sowohl für die Miniemulsionen basierend auf DER331 als auch für NX-5454 werden unabhängig von der Tensidkonzentration jeweils vergleichbare Werte der Oberflächenspannung beobachtet. Im Fall der Epoxid-Miniemulsionen liegt die Oberflächenspannung bei ~ 48 mN/m. Der Wert ist vergleichbar mit der Oberflächenspannung einer Epoxy-Tensid-Lösung bei Konzentrationen oberhalb der CMC (vgl. Abbildung 75) und spricht für die Ausbildung von Mizellen. Bei geringen Tensidkonzentrationen ($c \leq 1.7$ Gew.-%) wurden höhere Werte in der Oberflächenspannung nachgewiesen. Eventuell ist bei diesen Konzentrationen das Tensid vollständig an die Partikeloberfläche adsorbiert und es liegen noch keine Mizellen vor. Um auszuschließen, dass sich Mizellen im System befinden, müssen die Tensidkonzentration in den Miniemulsionen weiter reduziert werden. Dies ist jedoch nur schwer möglich, da bereits bei der kleinstgewählten Konzentration von 0.7 Gew.-% relativ große Partikel erhalten werden (463 nm).

Die Miniemulsionen basierend auf NX-5454 ergeben eine Oberflächenspannung von 32 bis 33 mN/m. Die Oberflächenspannung in Epoxy-Tensid-Lösungen oberhalb der

CMC liegt bei ~ 48 mN/m und damit deutlich höher. Offensichtlich ist der Aminhärter Cardolite NX-5454 grenzflächenaktiv. Die Messung der Oberflächenspannung in einer übersättigten wässrigen Lösung von NX-5454 bestätigt die Vermutung. Für den Test wurde das Amin in demineralisiertem Wasser „gelöst“ (Feststoffgehalt 25%, analog zu den hergestellten Miniemulsionen), das Gemisch über Nacht gerührt und anschließend die Oberflächenspannung des Systems bestimmt. Dabei wurde ein Wert von 32.5 mN/m gemessen. Das Phenalkamin ist somit grenzflächenaktiv, was durch die tensidartige Struktur mit hydrophober Kohlenwasserstoffkette und polarem Polyaminrest (s. Abbildung 60) begründet werden kann.

Analog dazu wurde das synthetisierte Phenalkamin basierend auf m-XDA auf seine Grenzflächenaktivität getestet. Die Messung der Oberflächenspannung der übersättigten Lösung ergab einen Wert von 38.1 mN/m. Auch wenn die Oberflächenspannung höher ist als der Wert, der im Fall von Cardolite NX-5454 erhalten wurde, ist auch dieses Phenalkamin deutlich grenzflächenaktiv.

Wie zu Beginn des Abschnitts erläutert wurde, kann das Pseudo-1K-System nur stabil sein, wenn gewährleistet ist, dass die Komponenten nicht wasserlöslich sind und keine Mizellen vorliegen. Nur wenn eine effektive Diffusionshemmung vorliegt, kann eine vorzeitige Reaktion der Epoxid- und Amin-Tröpfchen ausgeschlossen werden. Die Grenzflächenspannungsmessungen zeigen jedoch, dass in den Miniemulsionen Mizellen vorliegen und darüber hinaus das Amin grenzflächenaktiv ist. Demzufolge wird es nicht möglich sein, basierend auf diesen Miniemulsionen ein langfristig diffusionsgehemmtes, stabiles Pseudo-1K-System zu erzeugen.

Die Suche nach einem geeigneten Aminhärter für das Pseudo-1K-System wird sich als schwer gestalten: Zwar gibt es Amin-Verbindungen, die trotz des hydrophoben Restes und der polaren Amingruppe nicht grenzflächenaktiv sind, eine denkbare Verbindungsklasse sind dabei aminterminierte Polymere. Problematisch ist allerdings, dass diese ein sehr hohes AHEW besitzen und nicht ausreichend reaktiv bzw. unverträglich gegenüber Epoxidharzen sind.

4.2.6 Mischung von Epoxid- und Amin-Miniemulsion

Die Messungen der Oberflächenspannung in Abschnitt 4.2.5.3 zeigten, dass die Voraussetzung für ein stabiles Pseudo-1K-System nicht gegeben ist. Dennoch gilt es

zu untersuchen, ob durch die durchgeführte Grenzflächendeaktivierung der Amin-Partikel die Reaktion von Amin und Epoxid verzögert werden kann und sich ein Unterschied in der Stabilität des Pseudo-1K-Systems ergibt. Zunächst wurden hierfür Mischungen aus Epoxid- und Amin-Miniemulsionen hergestellt. Aus diesen wurde in einem zweiten Schritt Filme gebildet. Die Analyse der Filmbildung ermöglicht eine Bewertung der Stabilität des Pseudo-1K-Systems. Kommt es zu einer vorzeitigen Reaktion von Epoxid und Amin, wird anstelle des erwarteten Films ein Pulver erhalten, da die Aushärtung bereits in den Partikeln stattgefunden hat. Dagegen wird in Systemen, in denen Epoxid und Amin noch nicht reagiert haben, die Reaktion erst durch die Trocknung und das Entfernen des Wassers initiiert. Es resultiert ein Film.

Als Epoxid-Miniemulsion dient das System basierend auf dem Standard-Epoxy-Tensid. Der Vorteil beim Einsatz von Epoxy-Tensid gegenüber Lutensol AT50 besteht darin, dass dieses aufgrund der vorhandenen Epoxid-Gruppen an der Härtingsreaktion teilnimmt und in das entstehende Netzwerk eingebaut wird. Als Konzentration des Tensids wurde die in Abschnitt 4.2.4 ermittelte „ideale“ Konzentration von 1.3 Gew.-% gewählt.

Im Fall der Amin-Miniemulsion kamen Systeme basierend auf unterschiedlichen Epoxy-Tensiden zum Einsatz: das Standard-Epoxy-Tensid (DER331 und L200, 2:1), das höherfunktionelle Tensid aus ED-505 und L200 (2:1) sowie das Tensid aus ED-505 und L100 (4:3), welches einen höheren Oligomerenanteil aufweist und zusätzlich einen kürzeren hydrophilen Rest besitzt. Es wird erwartet, dass die Grenzflächendeaktivierung und infolgedessen die Stabilität des Pseudo-1K-Systems mit steigender Funktionalität, einem höheren Polymerisationsgrad und einer kürzeren hydrophilen Kette zunimmt. Darüber hinaus wurde die Miniemulsion ausgehend von Lutensol AT50 verwendet, bei welcher keine Grenzflächendeaktivierung der Oberfläche erfolgt. Abbildung 83 gibt eine Übersicht der hergestellten Miniemulsionsmischungen.

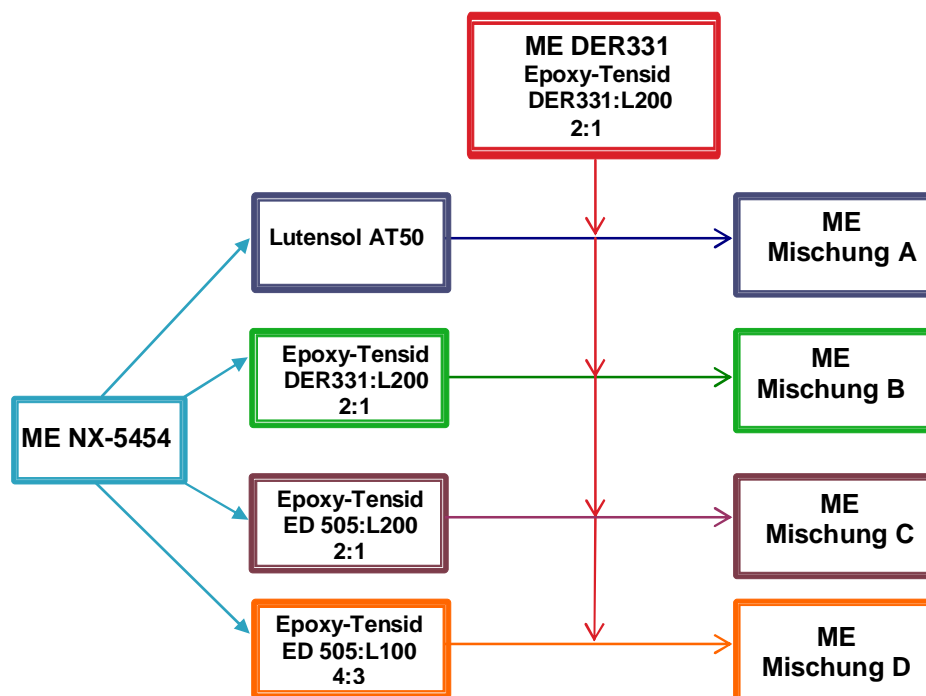


Abbildung 83: Übersicht über die hergestellten Mischungen aus Epoxid- und Amin-Miniemulsionen unter Verwendung von Lutensol AT50 bzw. verschiedener Epoxy-Tenside.

Die „ideale“ Tensid-Konzentration in den Amin-Miniemulsionen wurde ebenfalls durch Erstellen einer Konzentrationsreihe bestimmt (Konzentrationsreihen für das Standard-Epoxy-Tensid und Lutensol AT50 s. Abschnitt 4.2.5.1). Tabelle 31 gibt eine Übersicht der eingesetzten Miniemulsionen mit Angabe der ermittelten „idealen“ Konzentration, der Partikelgröße sowie der Standardabweichung und dem χ^2 -Wert. Der Feststoffgehalt betrug jeweils 25%.

Das Mischen der Miniemulsionen erfolgte im Verhältnis EEW:AHEW 1:0.8. Dieses Verhältnis wurde gewählt, da Untersuchungen wie beispielsweise von *Huntsman Advanced Materials* zeigen, dass ein Unterschuss der Amin-Komponente im Vergleich zu Systemen mit stöchiometrischem Verhältnis zu einer verbesserten Chemikalienbeständigkeit und einem verstärkten Korrosionsschutz führen.^[143] Erklärt werden kann dies damit, dass die Mobilität der Härungskomponenten mit einem steigenden Vernetzungsgrad eingeschränkt wird und ein vollständiger Umsatz in der Regel nicht erzielt werden kann. Infolgedessen liegt unumgesetztes Substrat im Produkt vor, welches die Eigenschaften negativ beeinflusst.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 31: Partikelgrößen der mit aufgereinigtem NX-5454 bzw. DER331 in Ethylacetat hergestellten Miniemulsionen unter Verwendung von Lutensol AT50 bzw. verschiedenen Epoxy-Tensiden bei 50 °C für die Herstellung von Miniemulsionsmischungen. Feststoffgehalt: 25%.

	NX-5454 + LuAT50	NX-5454 + Epoxy-Tensid DER331:L200 2:1	NX-5454 + Epoxy-Tensid ED-505:L200 2:1	NX-5454 + Epoxy-Tensid ED505:L100 4:3	DER331 + Epoxy-Tensid DER331:L200 2:1
c(Tensid) bzgl. H ₂ O- Phase [Gew.-%]	1.3	1.7	2.7	3.3	1.3
Partikelgröße d_v [nm]	G 294	G 331	G 302	G 351	G 315
Std. Abw. [%]	24.9	33.0	24.5	31.2	21.7
χ^2	1.12	0.97	0.91	0.46	0.78

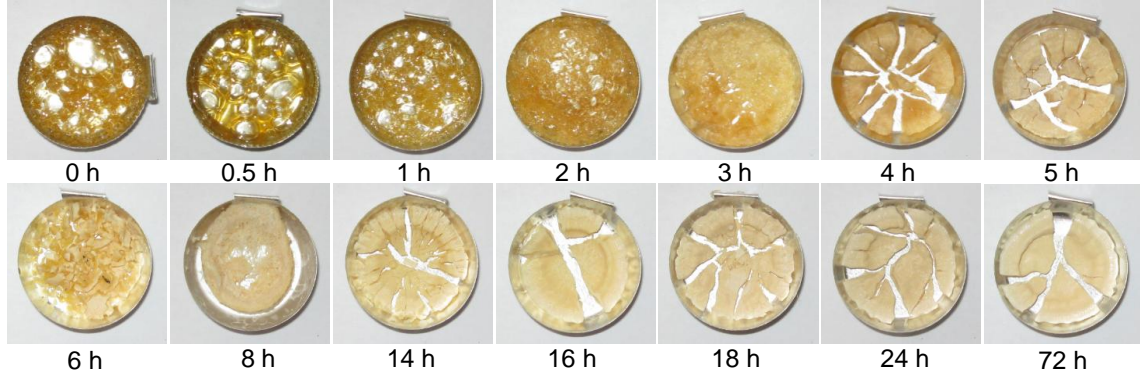
Die Filmbildung der Miniemulsionsmischungen erfolgte mittels Gefriertrocknung. Um zu prüfen, ob und wie lange die vier verschiedenen Systeme stabil sind, wurde nach bestimmten Zeitabständen jeweils eine Probe entnommen und die entsprechenden Filme hergestellt. Durch den unterschiedlichen Grad der Grenzflächendeaktivierung sollte die Pulverbildung infolge der vorzeitigen Reaktion in den Systemen nach unterschiedlichen Zeitpunkten erhalten werden. Abbildung 84 zeigt die gebildeten Filme der vier Miniemulsionsmischungen in Abhängigkeit der Lagerzeit.

In allen vier Mischungen kommt es zunächst zur Bildung von Filmen. Mit fortschreitender Lagerzeit werden die Filme jeweils brüchig, um schließlich ein Pulver zu bilden. Der Vergleich der verschiedenen Systeme zeigt, dass bei allen vier Miniemulsionsmischungen zu vergleichbaren Zeitpunkten nahezu identische Filme bzw. Pulver erhalten werden. In allen Fällen erfolgt der Übergang zur Pulverbildung nach 3 bis 4 h.

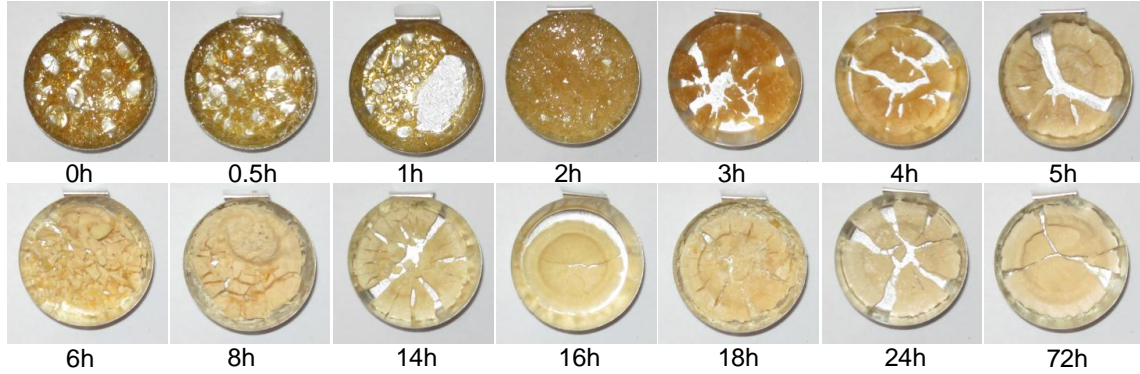
Das Ergebnis führt zu dem Schluss, dass es in allen vier Miniemulsionsmischungen zu einer vorzeitigen Reaktion von Epoxid und Amin kommt und keine der Proben ein ausreichend stabiles Pseudo-1K-System darstellt. Dies war aufgrund der Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.5.3 durch die stattfindende Diffusion im System zu erwarten. Darüber hinaus zeigte sich jedoch, dass die Epoxid- und Amin-Komponente in den drei grenzflächendeaktivierten Systemen nahezu zeitgleich mit dem System ohne Grenzflächendeaktivierung basierend auf Lutensol AT50 reagieren. Durch die Grenzflächendeaktivierung von Aminpartikeln konnte somit keine erhöhte Stabilität im Pseudo-1K-System erzeugt werden. Darüber hinaus konnten die Untersuchungen zur Filmbildung leider keinen Anhaltspunkt dafür liefern, ob eine Grenzflächen-deaktivierung stattgefunden hat.

4 Ergebnisse und Diskussion

NX5454 + LuAT50 und DER331 + Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1)



NX5454 + Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1) und DER331 + Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1)



NX5454 + Epoxy-Tensid (ED-505:L200 2:1) und DER331 + Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1)



NX5454 + Epoxy-Tensid (ED-505:L100 4:3) und DER331 + Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1)

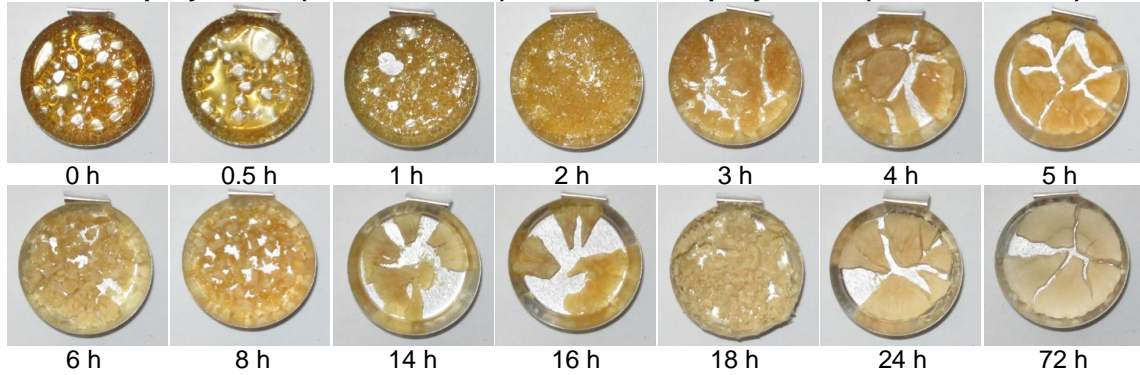


Abbildung 84: Aus den vier Miniemulsionsmischungen hergestellten Filme in Abhängigkeit der Lagerzeit.

Auch wenn es nicht gelungen ist, im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein stabiles Pseudo-1K-System zu generieren, so konnte zum einen mit der Verbindungsklasse der Phenalkamine und mit speziell Cardolite NX-5454 ein geeigneter Aminhärter für die Herstellung stabiler Miniemulsionen gefunden werden. Darüber hinaus wurde mit dem Phenalkamin basierend auf *m*-XDA ein Härter selbst synthetisiert, der eine hohe Reaktivität mit dem Epoxidharz DER331 aufweist und ebenfalls geeignet ist, um Miniemulsionen mit einer geringen Partikelgröße und einer engen Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Ebenfalls DER331 zeigte sich als geeignet für die Herstellung von Miniemulsionen. Daneben wurden verschiedenartige Epoxy-Tenside synthetisiert, die sich als äußerst effektiv für die Stabilisierung der Epoxid- und Amin-Miniemulsion erwiesen haben.

5 Experimenteller Teil

5.1 Methoden

5.1.1 Gaschromatographie (GC)

Die gaschromatographische Analyse wurde unter Verwendung eines Chromatographs *Hewlett Packard* 5890 Series II durchgeführt, welcher mit einem Flammenionisations-Detektor (FID) ausgestattet ist. Zur Trennung diente eine HP1-Säule (Methylsilikon, 25 m x 0.32 mm x 0.17 μ m). Die Probenauftragung erfolgte bei einer Injektor-Temperatur von 250 °C mit einem Injektionsvolumen von 1 μ L. Die Starttemperatur der Messung betrug 45 °C, welche mit einer Heizrate von 15 °C/min auf die Endtemperatur von 300 °C erhöht wurde.

5.1.2 Messung der Oberflächenspannung

Die Bestimmung der Oberflächenspannung mit Hilfe der Blasendruckmethode erfolgte unter Verwendung eines Blasendrucktensiometers SITA science Line t60 von *SITA Messtechnik*. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und die eingestellte Blasenlebensdauer betrug jeweils 60 s.

Für die Bestimmung der CMC wurde jeweils von einer Tensid-Lösung mit einer Konzentration von 5 g/L ausgegangen und die Oberflächenspannung in einem Konzentrationsbereich von 3 – 1000 mg/L bestimmt. Dazu wurde jeweils 150 mL demineralisiertes Wasser vorgelegt und unter Verwendung der Contibürette μ 10M C der *Firma CAT* die entsprechende Menge an Tensid-Lösung zudosiert (25 Schritte, eingestellter Faktor an der Bürette: 1.26). Durch Auftragung der erhaltenen Werte der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration wurde die CMC anhand des Knicks im Kurvenverlauf graphisch ermittelt.

Die Oberflächenspannungsmessung nach der Ringmethode von Du Noüy wurde unter Verwendung des Ringtensiometers TE 2 von *Lauda* bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Durchmesser des verwendeten Pt-Ir-Rings, welcher vor jeder Messung ausgeglüht wurde, betrug 1.8 cm. Die Messungen wurden jeweils fünfmal wiederholt.

5.1.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung wurde an einem Submicron Particle Sizer NICOMP 380, der als Lichtquelle mit einem roten Dioden-Laser (Wellenlänge 635 nm) ausgestattet ist, bei 23 °C durchgeführt. Die Detektion des Streulichts erfolgte bei 90 °C. Vor der Messung wurden die Proben mit demineralisiertem Wasser stark verdünnt, so dass eine Zählrate von 300 kHz erreicht wurde.

5.1.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Aufnahmen der ¹H-NMR-Spektren erfolgten an einem Bruker DRX Spektrometer (400.13 MHz) bei Raumtemperatur. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Chloroform eingesetzt. Die Kalibrierung erfolgt basierend auf dem Lösungsmittelsignal (chemische Verschiebung von $\delta = 7.25$ ppm). Die Angabe der Signalmultiplizitäten basiert auf folgende Abkürzungen: s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; m = Multi-plett.

5.1.5 Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die IR-Messungen erfolgten an einem Bruker ALPHA FT-IR-Spektrometer, der mit einem ATR-Diamant ausgestattet ist. Dieses Gerät verwendet als Strahlungsquelle einen SiC Glowbar und einen DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat). Die Messungen wurden jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt.

5.1.6 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Für die Analyse mittels GPC wurde die Probe jeweils in Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Die Messungen wurden mit einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Diethylenamin mit einer Anlage von *Waters Alliance*, welches mit einem RI-Detektor 4210 ausgestattet ist, durchgeführt. Die Fließgeschwindigkeit betrug 0.9 mL/min und die Messungen erfolgten bei 35 °C. Als Säulen wurden drei Polystyrolgel-Säulen (Waters Styragel HR1, HR3 und HR5) mit Molekulargewichten von $1.6 \cdot 10^2$ bis $2.5 \cdot 10^7$ g/mol eingesetzt. Die Kalibrierung erfolgte unter Verwendung eines Poly-

styrol-Standards.

5.1.7 Viskositätsmessung

Die Messung der Viskosität erfolgte unter Verwendung eines deformationsgesteuerten Rheometers ARES der Firma *TA Instruments* mit einem Platte/Platte-System ($d = 25$ mm, Spalt: 0.65 mm). Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 20 °C - 90 °C bei einer Heizrate von 2 K/min durchgeführt.

5.1.8 Reaktionskalorimeter

Die kalorimetrischen Messungen wurden an einem Micro Reaction Calorimeter (μ RC) von *Thermal Hazard Technology* durchgeführt. Dazu wurde 1.0 g Dispersion in eine Küvette eingewogen und die Messung bei 300 Umdrehungen pro Minute isotherm bei 25 °C durchgeführt.

5.1.9 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mit einem Gerät Universal V4.3A von *TA Instruments* durchgeführt. Es wurde ein Temperaturbereich von - 90 bis 200 °C bei einer Heizrate von 10 K/min untersucht. Für die Messungen wurde jeweils zwischen 5 und 10 mg Probe in einen Aluminium-Tiegel eingewogen und dieser teilverkapselt.

5.1.10 Dynamisch-mechanische thermische Analyse (DMTA)

Die DMTA-Analyse erfolgte mit einem Gerät Universal V4.4A von *TA Instruments*. Die Proben (17.5 mm x 10.0 mm x 5.5 mm) wurden von - 100 bis 200 °C mit einer Heizrate von 3 K/min erhitzt.

5.1.11 Hochdruckhomogenisator

Der Miniemulsionsprozess wurde unter Verwendung des M-100Y Microfluidizer von *Microfluidics* bei 11,000 psi durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.1.5). Die eingesetzten Interaktionskammern waren hierbei H210Z (200 μ m) und H230Z (400 μ m).

5.2 Enzymvermittelte Reaktionen

5.2.1 Enzymvermittelte Epoxidierung von Olefinen

Als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen wurde der folgende, typische Standard-Ansatz durchgeführt. Bei einer Vielzahl an Synthesen wurden dabei bestimmte Parameter systematisch variiert (Details s. Kapitel 4.1.4 - 4.1.8)

Eine Lösung aus Olefin (2.5 g) und Carbonsäure (10 mol-% bzgl. Olefin) mit Hexadekan als Hydrophob (0.1 g, 4 Gew.-% bzgl. Olefin) wurde zu 12.5 g einer 2%-igen Lutensol AT50-Lösung, die mit UHP versetzt war (3.4 g, 1.5 eq. bzgl. Olefin), gegeben. Dieses 2-Phasen-System wurde 1 h unter Rühren voremulgiert. Anschließend wurde die Emulsion mit einem Branson Sonifier 450-D (½-Zoll-Spitze, Amplitude 90%) einer Gesamtschallzeit von 2 min mit der Sequenz 5 s Puls, 5 s Pause unter Eisbadkühlung miniemulgiert. Die Epoxidierung wurde durch Zugabe von 0.125 g Lipase (5 Gew.-% bzgl. Olefin) bei einer Temperatur von 40 °C in einem Thermoschüttler (HLC BioTech) bei 400 rpm gestartet.

Für die Analyse des Umsatzes mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie bzw. GC wurde das Produktgemisch mit (deuteriertem) Chloroform aus der Miniemulsion extrahiert. Dazu wurde 1 ml Miniemulsion zu 2 ml Chloroform gegeben, kurz geschüttelt und das in der Chloroformphase enthaltene Produktgemisch mittels NMR bzw. GC analysiert.

¹H-NMR-Spektroskopie, 400 MHz (CDCl₃, TMS, δ ppm):

Styroloxid: 7.44-7.29 (m, 5H), 3.87 (dd, *J* = 4.0, 2.6 Hz, 1H), 3.15 (dd, *J* = 5.5, 4.1 Hz, 1H), 2.81 (dd, *J* = 5.5, 2.6 Hz, 1H).

Phenylethylenglykol: 7.44-7.29 (m, 5H), 4.83 (dd, *J* = 8.2, 3.6 Hz, 1H), 3.76 (dd, *J* = 11.4, 3.6 Hz, 1H), 3.66 (dd, *J* = 11.4, 8.2 Hz, 1H).

Cyclohexenoxid: 3.12 (m, 2H), 2.00-1.91 (m, 2H), 1.86-1.76 (m, 2H), 1.49-1.36 (m, 2H), 1.31-1.16 (m, 2H).

1,2-Cyclohexandiol: 3.30 (m, 2H), 2.05-1.95 (m, 2H), 1.78-1.69 (m, 2H), 1.56-1.00 (m, 4H).

5 Experimenteller Teil

Phenylcyclohexenoxid: 7.40-7.21 (m, 5H), 3.06 (m, 1H), 2.27 (m, 1H), 2.11 (m, 1H), 1.98 (m, 2H), 1.66-1.24 (m, 4H).

1-Phenyl-1,2-cyclohexandiol: 7.40-7.21 (m, 5H), 3.95 (m, 1H), 2.31-2.05 (m, 2H), 1.98 (m, 2H), 1.66-1.24 (m, 4H).

Cyclooctenoxid: 2.85 (m, 2H), 2.09 (m, 2H), 1.68-1.39 (m, 8H), 1.35-1.21 (m, 2H).

1-Octenoxid: 2.89 (m, 1H), 2.73 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H), 2.44 (dd, J 5.0, 2.8, 1H), 1.58-1.27 (m, 10H), 0.90 (m, 3H).

1,2-Octandiol: 3.67-3.64 (m, 2H), 3.39 (m, 1H), 1.58-1.27 (m, 10H), 0-90 (m, 3H).

9-Ölsäureoxid: 2.92 (m, 2H), 2.34 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.02 (m, 4H), 1.63 (m, 2H), 1.25-1.41 (m, 20H), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H).

Gaschromatographie:

t_R [min]	Verbindung
7.9	Chloroform
16.7	Styrol
22.7	Styroloxid
29.8	Phenylethylenglykol
30.7	Dekansäure
36.3	Hexadekan

5.2.2 Enzymvermittelte Epoxidierung von Olefinen mittels immobilisierter Lipase

Eine Lösung von Styrol (2.5 g) und Dekansäure (0.414 g, 10 mol-%) mit 0.1 g Hexadekan als Hydrophob wurde zu einer 2%-igen Lutensol AT50-Lösung (0.25 g Tensid auf 12.5 g Wasser), die mit UHP (3.39 g, 1.5 eq. bzgl. des Olefins) versetzt war, gegeben und wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben miniemulgiert. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1.2 g immobilisierter Lipase CALB bei 40 °C in einem Schüttler bei 400 rpm gestartet. Die eingesetzte Lipase-Konzentration entsprach dabei der in der Literatur angegebenen Menge an Lipase (50 mg auf 1 mmol Olefin).

Für ein Recycling der immobilisierten Lipase wurde diese nach vollständiger Reaktion mittels Nutsche von der Miniemulsion abgetrennt und fünfmal mit demineralisiertem Wasser (jeweils 50 ml) über einer Nutsche gewaschen. Die wiederholte Epoxidierungsreaktion erfolgte analog der oben beschriebenen Durchführung.

Für die Untersuchung einer möglichen Desorption der Lipase vom Träger infolge des Waschprozesses wurde 1.2 g Lipase in 12.5 g Wasser gelöst und bei 40 °C für 24 h gerührt. Anschließend wurde die Lipase mittels Nutsche von der Lösung abgetrennt und in der Reaktion analog den oben beschriebenen Bedingungen eingesetzt.

5.2.3 Polymerisation von Styrol

Polymerisation von Styrol unter Verwendung von KPS

Zu 50.0 g einer 2%-igen wässrigen Lutensol AT-50 Lösung wurde 10.0 g Styrol hinzugegeben und unter den in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Bedingungen miniemulgiert. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 0.2 g KPS in 2.3 g Wasser bei 65 °C gestartet. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Analyse des Feststoffgehalts verfolgt. Nach einer Reaktionszeit von 3 h wurde eine vollständige Polymerisation des Styrols erzielt.

Polymerisation von Styrol unter Verwendung eines Redox-Initiator-Systems

Für die Polymerisation von Styrol mittels Redox-Initiator-System wurde die in Abschnitt 5.2.3.1 beschriebene Miniemulsion nach der Herstellung auf 55 °C erhitzt und 0.01 g FeSO₄ (0.1 Gew.-% bzgl. Styrol) zugegeben. Nach 10 min wurde die Temperatur auf 62 °C erhöht und SFS (0.1 g in 1.0 g Wasser, 1.0 Gew.-% bzgl. Styrol) sowie TBHP (0.15 g 70%-ige TBHP-Lösung in 1.0 g Wasser, 1.5 Gew.-% bzgl. Styrol) über einen Zeitraum von 2 h zudosiert. Nach einer Reaktionszeit von 4 h war das Styrol vollständig polymerisiert.

Unter Verwendung von FF6 ist ein Zusatz von FeSO₄ nicht zwingend notwendig. Die hergestellte Miniemulsion wurde auf 40 °C erhitzt und 0.21 g FF6 (2.1 Gew.-% bzgl. Styrol) und 0.15 g TBHP-Lösung (70%) in 1 g Wasser (bzw. 0.57 g 35%-ige H₂O₂-Lösung in 3.0 g Wasser) über einen Zeitraum von 2 h schrittweise zugefügt. Nach

einer Dauer von 4 h wurde eine vollständige Umsetzung von Styrol durch Messung des Feststoffgehalts festgestellt.

Polymerisation von Styrol unter Verwendung eines Azoinitiators

Zu 50.0 g einer 2%-igen wässrigen Lutensol AT-50 Lösung wurden 10.0 g Styrol, welches mit 0.25 g AIBN bzw. 0.4 g V-65 versetzt war, hinzugegeben und unter den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Bedingungen miniemulgiert. Die Polymerisation wurde durch Erhöhung der Temperatur auf 72 °C (bzw. 60 °C für V-65) gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 3.5 h (bzw. 3 h für V-65) war Styrol jeweils vollständig umgesetzt.

Polymerisation von nicht umgesetztem Styrol unter Verwendung von V-65

Zu 50.0 g einer 2%-igen wässrigen Lutensol AT50-Lösung, die mit UHP (13.6 g, 1.5 eq. bzgl. Styrol) versetzt war, wurde eine organische Phase bestehend aus Styrol (10.0 g), Dekansäure (1.66 g, 10 mol-%), Hexadekan (0.4 g, 4 Gew.-%) und Azoinitiator Wako V-65 (vgl. Konzentration in Abschnitt 4.1.10) gegeben. Nach dem Miniemulsionsprozess (analog Abschn. 5.1) wurde 0.5 g (5 Gew.-%) Lipase PS zugefügt und die Epoxidierungsreaktion bei 40 °C gestartet. Die Reaktion wurde nach 24 h durch Zugabe von 0.1 g SDS in 1.0 g Wasser gelöst abgebrochen. Um die Polymerisation zu starten, wurde der Ansatz auf eine Temperatur von 60 °C erhitzt und für 3 h bei dieser Temperatur durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde mit Hilfe der Analyse des Feststoffgehalts verfolgt und anschließend mittels GC auf ihren Restmonomeregehalt untersucht.

5.2.4 Enzymvermittelte *Baeyer-Villiger*-Oxidation von cyclischen Ketonen

2.5 g Cycloketon und Dekansäure (10 mol-% bzgl. Cycloketon) wurden mit 0.1 g (4 Gew.-% bzgl. Cycloketon) Hexadekan versetzt und wie in Abschnitt 5.1 beschrieben in 2%-iger Lutensol AT50-Lösung (12.5 g), welche mit UHP (1.5 eq. bzgl. Cycloketon) versetzt war, miniemulgiert. Zur Miniemulsion wurde 0.125 g (5 Gew.-% bzgl. Cycloketon) Lipase PS gegeben und die Reaktion bei 40 °C und 400 rpm gestartet.

¹H-NMR-Spektroskopie, 400 MHz (CDCl₃, TMS, δ ppm):

6-Methyl- ϵ -caprolacton:

4.46 (m, 1H), 2.72-2.57 (m, 2H), 1.98-1.83 (m, 3H), 1.72-1.55 (m, 3H), 1.36 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H).

6-sec-Butyl- ϵ -caprolacton:

4.23-4.10 (m, 1H), 2.65 (m, 2H), 2.06-1.78 (m, 3H), 1.76-1.42 (m, 5H), 1.35-1.13 (m, 1H), 0.96 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.9 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

5.3 Pseudo-1K-System

5.3.1 Herstellung von Amin-Miniemulsionen

75 g einer wässrigen Tensidlösung wurden im 250 ml Becherglas vorgelegt und mit 25 g Amin vermischt. In einigen Ansätzen wurde das Amin in 12.5 g Ethylacetat gelöst, um die Viskosität zu senken. Das Zwei-Phasen-System wurde im Ultraturrax 3 min bei 13,000 U/min vorhomogenisiert. Anschließend wurde die Makroemulsion im Homogenisator (Microfluidizer von Microfluidics) bei ca. 11,000 Psi miniemulgiert (4 Durchgänge). Beim letzten Durchgang wurde die Miniemulsion mit Eis gekühlt. Im Fall der Ansätze mit Ethylacetat wurde dieses nach dem Miniemulsionsprozess mittels Rotationsverdampfer entfernt. Die Temperatur bei der Herstellung der Ansätze ohne Ethylacetat betrug 70 °C. Unter Verwendung von Ethylacetat erfolgte der Prozess bei 50 °C. Die jeweils erhaltenen Teilchengrößen sowie die Standardabweichung und der X^2 -Wert sind Tabelle 32 zu entnehmen.

5.3.2 Herstellung von Epoxid-Miniemulsionen

25 g DER331, welches in 12.5 g Ethylacetat gelöst war, wurde mit 75 g wässriger Tensidlösung vermischt und im Ultraturrax (13,000 U/min) 3 min vorhomogenisiert. Im Anschluss daran wurde die Präemulsion in einem Hochdruckhomogenisator bei ca. 11.000 Psi miniemulgiert (4 Durchgänge), wobei die erhaltene Miniemulsion beim letzten Durchgang mit Eis gekühlt wurde. Die Temperatur betrug dabei 50 °C. Das Ethylacetat wurde anschließend mittels Rotationsverdampfer entfernt. Tabelle 33

5 Experimenteller Teil

enthält die jeweils erhaltenen Teilchengrößen sowie die Standardabweichung und den χ^2 -Wert

Tabelle 32: Teilchengröße Standardabweichung und χ^2 in Abhängigkeit der Tensidkonzentration für die mit aufgereinigtem NX-5454 in Ethylacetat hergestellten Miniemulsionen unter Verwendung von Lutensol AT50 bzw. Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1). Feststoffgehalt: 25%.

c(Tensid) bzgl. H ₂ O-Phase [Gew.-%]	0.7	1.0	1.3	1.7	2.0	2.7	3.3
Lutensol AT 50							
Partikelgröße	<i>N</i>	<i>N</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>
d_v [nm]	171 (22%) 441 (78%)	156 (29%) 380 (71%)	294	298	270	240	209
Standard- abweichung [%]	-	-	24.9	30.3	30.6	29.0	29.6
χ^2	47.10	10.97	1.12	0.42	1.63	9.31	3.73
Epoxy-Tensid DER331 + L200 2:1							
Partikelgröße			<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>
d_v [nm]			394	331	328	300	267
Standard- abweichung [%]			39.0	33.0	40.4	32.9	31.3
χ^2			0.75	0.97	3.01	1.67	0.45

Tabelle 33: Teilchengröße Standardabweichung und χ^2 in Abhängigkeit der Tensidkonzentration für die mit DER331 in Ethylacetat hergestellten Miniemulsionen unter Verwendung von Lutensol AT50 bzw. Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1). Feststoffgehalt: 25%.

c(Tensid) bzgl. H ₂ O-Phase [Gew.-%]	0.7	1.0	1.3	1.7	2.0	2.7	3.3
Lutensol AT 50							
Partikelgröße	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>
d_v [nm]	357	284	237	211	214	185	200
Standard- abweichung [%]	13.1	16.0	19.0	13.7	29.5	21.4	18.7
χ^2	2.91	2.97	5.71	0.27	0.82	1.96	0.53
Epoxy-Tensid DER331 + L200 2:1							
Partikelgröße		<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>	<i>G</i>
d_v [nm]		455	315	294	239	223	198
Standard- abweichung [%]		14.8	21.7	16.8	17.9	14.0	26.3
χ^2		7.48	0.78	1.47	0.83	1.60	0.69

5.3.3 Synthese von Phenalkaminen

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Wasserabscheider wurden unter Stickstoffatmosphäre 100.0 g Cardanol (0.33 mol) und 68.1 g (0.5 mol) *m*-XDA in 100 mL Toluol gelöst und auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde 16.0 g (0.53 mol) Paraformaldehyd in 5 Schritten über einen Zeitraum von 1 h zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 120 °C 1 h reagieren gelassen. Das Fortschreiten der Reaktion kann über die abgeschiedene Wassermenge verfolgt werden. Nach der Reaktion wurde das Lösemittel mittels Vakuum entfernt. Um nicht umgesetztes Amin zu entfernen, wurde das Produkt in Diethylether gelöst (20 Gew.-%) und dreimal mit Wasser extrahiert.

5.3.4 Synthese von Epoxy-Tensiden

38,0 g (0.1 mol) DER331 und 100,0 g (0.05 mol) Polyetheramin L200 wurden in einen 250 ml Koben gegeben. Das Gemisch wurde 3 h unter Rühren bei 130 °C im Ölbad erhitzt. Die Herstellung von weiteren Epoxy-Tensiden erfolgte analog dieser Beschreibung.

GPC-Analyse:

Epoxy-Tensid basierend auf DER331 und L200 (2:1):

t_R	24.9	25.4	26.7	29.9	31.6
apparentes M_W [g/mol]	17562	8039	3794	731	237

Epoxy-Tensid basierend auf DER331 und L100 (2:1):

t_R	26.8	27.9	30.0	31.8
apparentes M_W [g/mol]	7806	3942	718	277

Epoxy-Tensid basierend auf DER331 und L300 (2:1):

t_R	24.8	26.1	30.0	31.8
apparentes M_W [g/mol]	11251	5520	721	278

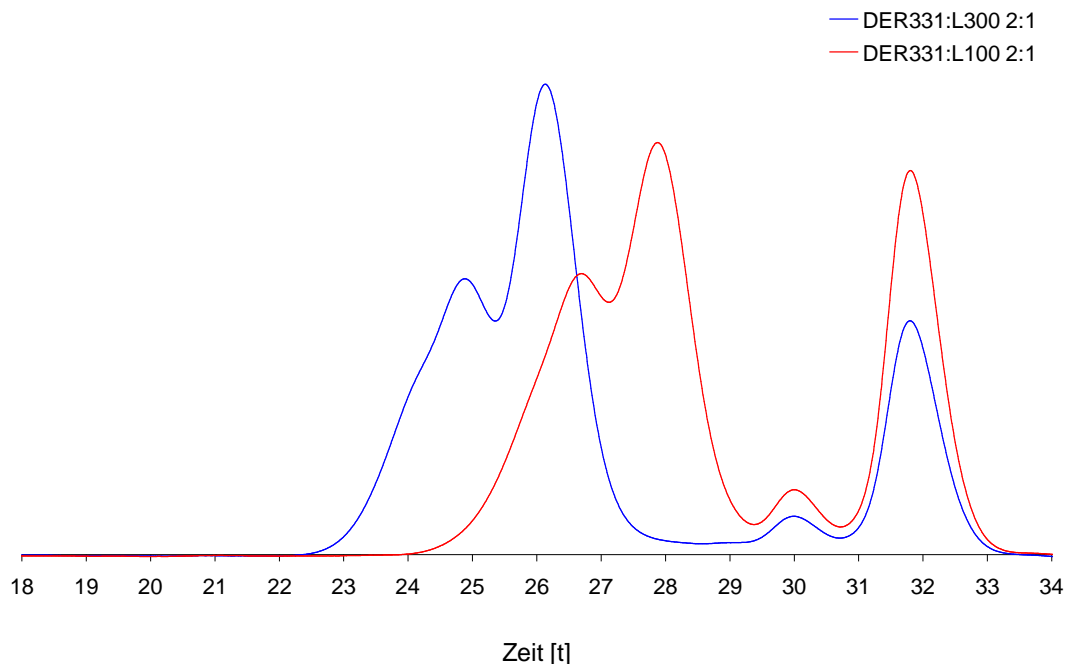


Abbildung 85: Überlagerung der unter Verwendung von GPC erhaltenen Chromatogramme der synthetisierten Epoxy-Tenside basierend auf DER331 und L100 bzw. L300 im Verhältnis 2:1.

Epoxy-Tensid basierend auf ED-505 und L200 (2:1):

t_R	26.2	27.1	31.4
apparentes M_W [g/mol]	5086	2999	333

Epoxy-Tensid basierend auf ED-505 und L200 (4:3):

t_R	26.5	27.9	32.6
apparentes M_W [g/mol]	6845	3361	344

Epoxy-Tensid basierend auf ED-505, L200 und L100 (4:2:1):

t_R	27.0	27.8	32.5
apparentes M_W [g/mol]	5179	3429	366

Epoxy-Tensid basierend auf ED-505, L200 und L100 (4:1:2):

t_R	27.9	28.8	21.1
apparentes M_W [g/mol]	3291	2117	433

Epoxy-Tensid basierend auf ED-505 und L100 (4:3):

t_R	29.5	31.8
apparentes M_W [g/mol]	1523	502

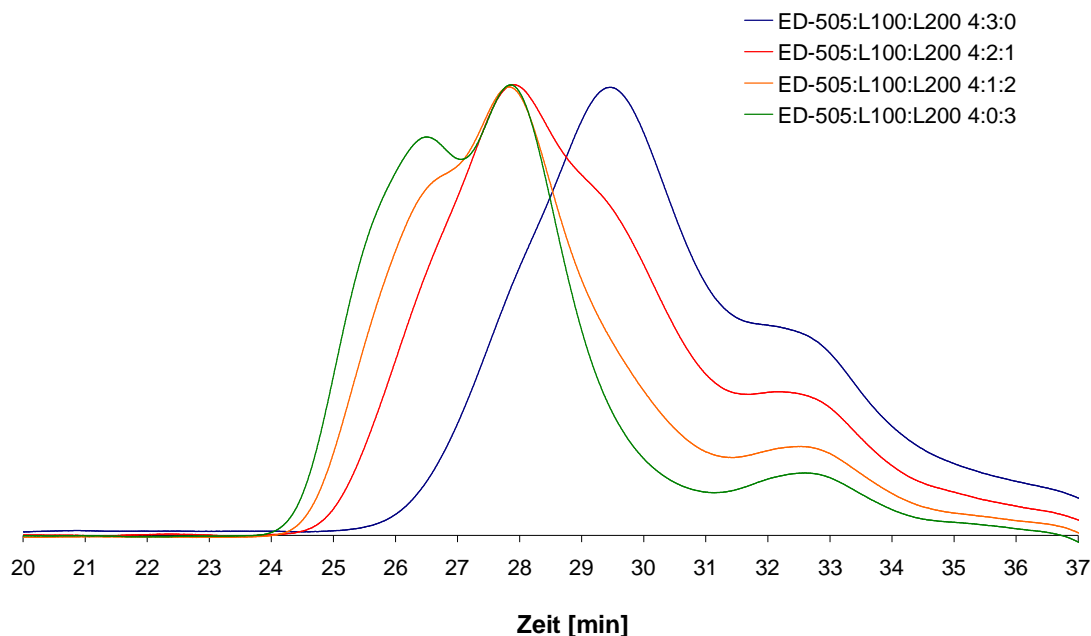


Abbildung 86: Überlagerung der unter Verwendung von GPC erhaltenen Chromatogramme der synthetisierten Epoxy-Tenside basierend auf ED-505 und L100 bzw. L200 bei verschiedenen Verhältnissen.

Aufreinigung

Für die Extraktion wurden 5 g des Epoxy-Tensid-Produktgemisches in 30 mL Wasser gelöst und jeweils dreimal mit 60 mL Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wurde mittels Rotationsverdampfer abrotiert und 3.75 g Produkt, welches sich aus Tensid-Monomer und -Dimer zusammensetzt, erhalten.

Für die Filtration wurden 10 g des Epoxy-Tensids in 75 mL Diethylether gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Diethyletherphase wurde anschließend durch Verwendung einer Nutsche abfiltriert und das Produkt (Gemisch aus DER331 und Tensid-Monomer) mittels Rotationsverdampfer von Diethylether befreit. Die erhaltene Produktmenge betrug dabei 0.64 g.

Um weiter aufgereinigtes Epoxy-Tensid-Monomer zu erhalten, wurde die mittels Filtration erhaltene Diethyletherphase (50 mL), welche ein Gemisch aus DER331 und Tensid-Monomer enthält, dreimal mit je 100 mL demineralisiertem Wasser extrahiert. Die wässrigen Phasen wurden vereint und unter Verwendung eines Rotations-

5 Experimenteller Teil

verdampfers von Wasser befreit. Es wurden 0.07 g Tensid-Monomer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, 400 MHz (CDCl_3 , TMS, δ ppm):

aufgereinigtes Epoxy-Tensid (DER331:L200 2:1):

7.04 (H-e, m), 6.71 (H-d, m), 4.11 (H-c, H-g), 3.83 (H-c', H-g, H-h, m), 3.35 – 3.70 (H-j, H-l, H-m, H-n, m), 3.29 (H-j, m), 2.81 (H-a, H-i, m), 2.62 (H-a', H-l', m), 1.53 (H-f, s), 0.81 – 1.19 (H-k, m).

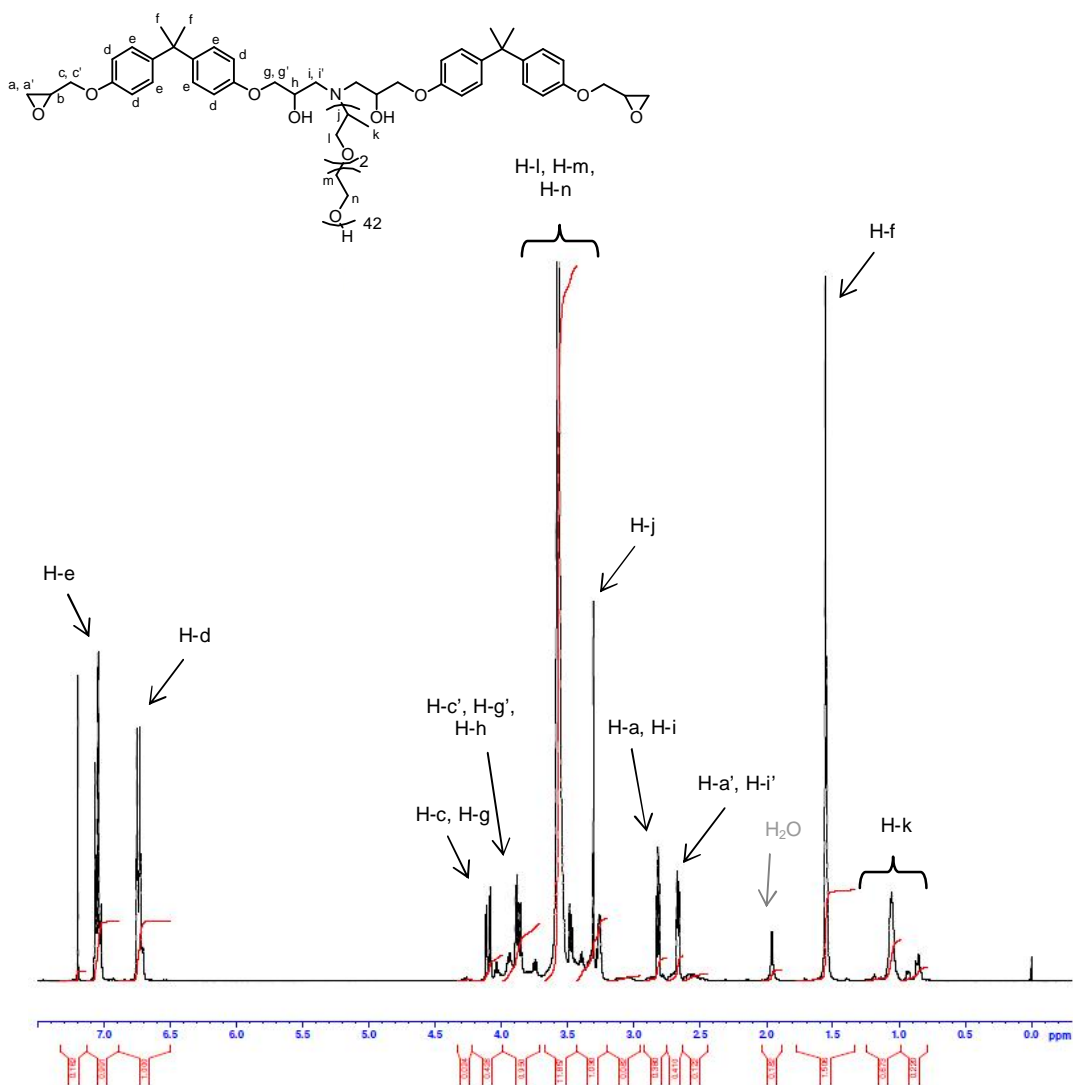


Abbildung 87: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aufgereinigten Standard-Epoxy-Tensids basierend auf DER331 und L200 (2:1). Die gezeigte Struktur ist für eine übersichtlichere Darstellung mit dem BADGE-Monomer gezeichnet.

5.3.5 Untersuchung der Filmbildung ausgehend von Epoxid- und Amin-Miniemulsionen

Die hergestellten Epoxid- und Amin-Miniemulsionen mit einem Feststoffgehalt von 25% wurden im Verhältnis EEW:AHEW 1:0.8 bei Raumtemperatur gemischt und für 5 min mittels Magnetrührfisch gerührt. Die Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur. Zu unterschiedlichen Zeitpunkten wurde jeweils eine Probe entnommen und das Wasser unter Verwendung der Gefriertrocknung entfernt.

5.3.6 Titrimetrische Bestimmung des Epoxidgehalts

Vor der Bestimmung des EEWs wurde zunächst die Molarität der Perchlorsäure titrimetrisch ermittelt. Als Standardreagenz dient eine Kaliumhydrogenphthalat-Lösung (0.2 g in 50 ml Eisessig), welcher ein Tropfen Kristallviolett in Eisessig (0.2 g Kristallviolett in 100 mL Eisessig) zugegeben wurde. Unter Verwendung eines Metrohm-Dosimaten wurde das Volumen der Perchlorsäure bei Farbumschlag von violett nach grün beobachtet. Die Titration erfolgte dreimal.

Für die Titration wurden ca. 0.1 g der Epoxid-Probe in einem 100 mL Erlenmeyerkolben eingewogen und in 10 mL Dichlormethan gelöst. Dieser Lösung wurden 10 mL einer Tetraethylammoniumbromid-Lösung (50 g TEAB in 200 mL Eisessig) und ein Tropfen Kristallviolett in Eisessig (0.2 g Kristallviolett in 100 mL Eisessig) zugefügt. Unter Rühren wurde unter Verwendung von Perchlorsäure (0.093 mol/L) mittels Metrohm-Dosimaten bis zum Farbumschlag von violett nach grün titriert. Die Titration erfolgte für jede Epoxid-Probe dreimal.

5.3.7 Titrimetrische Bestimmung von Aminstickstoffen

1) Ermittlung des Gesamt-Basenstickstoffes:

Die Amin-Probe (0.7 mmol Gesamt-Basenstickstoff) wurde unter leichtem Erwärmen in 80 mL Essigsäure gelöst, die Titration mit 0.1 M Trifluormethansulfonsäure-Maßlösung in Eisessig gestartet und der Verbrauch am Äquivalenzpunkt ermittelt.

2) Ermittlung der Summe aus Sekundär- und Tertiär-Aminstickstoff:

Die zu untersuchende Probe (0.7 mmol Gesamt-Basenstickstoff) wurde in 50 mL Propanol gelöst, 5 mL Salicylaldehyd zugegeben und die Lösung 15 min bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Titration mit 0.1 M Salzsäure-Maßlösung gestartet und der Verbrauch am Äquivalenzpunkt ermittelt.

3) Ermittlung des Tertiär-Aminstickstoffs:

Die zu untersuchende Probe (0.7 mmol Gesamt-Basenstickstoff) wurde in eine 250-mL-Druckflasche gegeben und in 20 mL Essigsäure gelöst. Dazu wurden 30 mL Essigsäureanhydrid gegeben, die Druckflasche fest verschlossen und 30 min bei 60 °C im Trockenschrank erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Titration mit 0.1 M Trifluormethansulfonsäure-Maßlösung gestartet und der Verbrauch am Äquivalenzpunkt ermittelt.

5.4 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Anbieter/Hersteller	Reinheit
Azo-bis-isobutyronitril (AIBN)	Aldrich	98%
2-Benzylcyclohexanon	Alfa Aesar	97%
Bisphenol-A-Diglycidylether („DER331“)	Dow Chemical	k. A.
2-sec-Butylcyclohexanon	SAFC	≥ 98%
Brüggolit FF6	Brüggemann Chemicals	k. A.
Chloroform	Merck	≥ 99.0%
Chloroform deuteriert	Acros	99.8 atom% D
Cyclohexen	Fisher Scientific	> 99%
Cyclohexanon	Aldrich	99.8%
Cycloocten	Acros	95%
Cyclooctanon	Aldrich	95%
Dekansäure	Merck	> 98%
Dodekansäure	Acros	99%
Eisen(III)sulfat Heptahydrat	Merck	k. A.
2-Ethylhexansäure	Merck	> 99%
Hexadekan	Merck	99%
Hexansäure	Merck	99%
Heptansäure	Acros	98%
Kaliumperoxodisulfat (KPS)	Merck	k. A.
Lutensol AT25	BASF	k. A.
Lutensol AT50	BASF	k. A.

5 Experimenteller Teil

Chemikalie	Anbieter/Hersteller	Reinheit
Lutensol AT80	BASF	k. A.
2-Methylcyclohexanon	Acros	98%
Natriumdodecylsulfat (SDS)	Aldrich	≥ 98.5%
Natriumformaldehydsulfoxylat-Dihydrat (SFS)	Roth	> 98%
Natronlauge 1M	Roth	k. A.
Nonansäure	Acros	97%
Octansäure	Fluka	≥ 98%
1-Octen	Fluka	> 97%
Ölsäure	Fisher Scientific	70%
1-Phenylcyclohexen	Aldrich	95%
1-Phenyl-1,2-ethandiol	Aldrich	97%
Styrol	Merck	> 99%
Styroloxid	Acros	98%
<i>tert</i> -Butylhydroperoxid (TBHP, 70%-ig)	Acros	k. A.
Undekansäure	Acros	99%
Wako V-65	Wako	k. A.
Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Addukt (UHP)	Aldrich	97%
Wasserstoffperoxid (35%-ig)	Roth	k. A.

Aminhärter

Bezeichnung	Verbindungs-klasse	AHEW [g/eq.]	Anbieter/Hersteller
Ancamid 261 A	Fettsäure-Polyamid	120	Air Products
Ancamid 351 A	Fettsäure-Polyamin	100	Air Products
Ancamid 910	Fettsäure-Polyamid	230	Air Products
Cardolite Lite 2002	Phenalkamin	104	Cardolite
Cardolite LX-5509	Phenalkamin	125	Cardolite
Cardolite NC-540	Phenalkamin	81	Cardolite
Cardolite NC-541 LV	Phenalkamin	125	Cardolite
Cardolite NC-557	Phenalkamin	95	Cardolite
Cardolite NC-558	Phenalkamin	95	Cardolite
Cardolite NC-566	Phenalkamin	95	Cardolite
Cardolite NX-4943	Phenalkamin	82	Cardolite
Cardolite NX-5008	Phenalkamin	171	Cardolite
Cardolite NX-5454	Phenalkamin	133	Cardolite
Epikure 350	Amidopolyamin	95	Hexion
Epikure 3072	Amidopolyamin	65	Hexion
Epikure 3125	Fettsäure-Polyamid	338	Hexion
Epikure 3140	Fettsäure-Polyamid	375	Hexion

5 Experimenteller Teil

Enzyme

Bezeichnung	Anbieter/ Hersteller	Enzymaktivität
<i>Candida antarticta</i> Lipase A (CALA) (lyophilisiert)	<i>c-LEcta</i>	> 50.000 TBU/g
<i>Candida antarticta</i> Lipase B (CALB) (lyophilisiert)	<i>c-LEcta</i>	> 40,000 TBU/g
<i>Candida antarticta</i> Lipase B (CALB) "Novozym 435"	Novozyme	10,000 U/g*
<i>Candida rugosa</i> Lipase	<i>c-LEcta</i>	> 150,000 U/g*
Lipase aus <i>Penicillium roqueforti</i>	Fluka	650 U/g*
Lipase aus <i>Pseudomonas fluorescens</i>	Fluka	2,998 U/g*
Lipase aus <i>Rhizomucor miehei</i>	Fluka	9,000 U/g*
Lipase aus <i>Rhizopus arrhizus</i>	Fluka	5,000 U/g (Triolein)
Lipase aus <i>Rhizopus oryzae</i>	Fluka	58,350 U/g*
Lipase aus der Schweinepankreas	Fluka	2,700 U/g*
Amano Lipase PS aus <i>Burkholderia cepacia</i>	Aldrich	> 23,000 U/g (Olivenöl)

U (Enzymaktivität): Menge des Enzyms, welche 1 µmol Substrat pro Minute hydrolysiert

* keine Angabe des getesteten Substrats

Alle Chemikalien wurden, sofern nicht anders beschrieben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Für die Experimente wurde demineralisiertes Wasser verwendet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die enzymkatalysierte Epoxidierung von Olefinen in wässrigen Miniemulsionen untersucht und die hierfür idealen Reaktionsbedingungen durch die Analyse verschiedener Reaktionsparameter ermittelt. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von reaktiven Epoxid- und Amin-Miniemulsionen, ein sogenanntes Pseudo-1K-System zu erzeugen, in welchem die Epoxid- und Aminpartikel in Dispersion stabil und ohne miteinander zu reagieren vorliegen. Erst das Entfernen des darin enthaltenen Wassers sollte die Aushärtungsreaktion der Komponenten initiieren.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die bisher in organischem Lösungsmittel durchgeführte Lipase-katalysierte Epoxidierung erfolgreich auf ein wässriges Miniemulsionssystem übertragen werden kann. Der Vorteil gegenüber bisher verwendeten Systemen liegt neben dem Umweltaspekt in der kombinierten Ausnutzung der Grenzflächenaktivität durch die Miniemulsionströpfchen und der hohen Aktivität der Lipase in wässrigem Milieu. Unter den milden Bedingungen der Enzymkatalyse konnten verschieden substituierte Olefine in hoher Ausbeute epoxidiert werden. Beispielsweise wurde mit Ölsäure als nachwachsendem Rohstoff ein Epoxid-Umsatz von ~ 95% erzielt. Ölsäure ist für die Epoxidierung auch deshalb von großem Interesse, da sie neben der für die Reaktion wichtigen Doppelbindung die notwendige Säurefunktion aufweist. Dadurch muss dem System keine weitere Säure zugegeben werden.

Unter Verwendung von Styrol als Modellsystem wurde die Lipase-katalysierte Epoxidierung im Rahmen dieser Arbeit anhand verschiedener Reaktionsparameter eingehend untersucht. Es zeigte sich, dass unter Verwendung der Lipase PS, welche sich als effektivstes Enzym für diese Reaktion erwies, die höchsten Umsätze bei Säuren mit einer Kettenlänge von C₉ und C₁₀ erhalten wurden. Dies ergibt sich zum einen durch die Substratselektivität der Lipase, zum anderen durch die Hydrophobizität der Säuren und damit der geringeren Löslichkeit in der wässrigen Phase. Des Weiteren kommt aufgrund der amphiphilen Struktur der Säure das Verteilungsgleichgewicht im Tropfen, an der Grenzfläche und in der kontinuierlichen Phase zum Tragen.

Innerhalb der Arbeit konnte insbesondere durch Untersuchungen der Variation der Tensidkonzentration sowie der Kettenlänge des Tensids dargelegt werden, dass die Öl-Wasser-Grenzfläche bei der Lipase-katalysierten Epoxidierung eine bedeutende

Rolle spielt. Im Reaktionssystem liegen mit Tensid, Enzym und Carbonsäure drei amphiphile Verbindungen vor, welche an der Grenzfläche jeweils ihren Platz beanspruchen. Hierbei wurde veranschaulicht, dass eine hohe Tensid-Belegungsdichte an der Tröpfchenoberfläche sowie ein langer hydrophiler Tensidrest die Oberfläche abschirmen. Die deutliche Abnahme des Umsatzes ließ den Schluss zu, dass die Grenzfläche für die Lipase nicht mehr frei zugänglich ist und infolgedessen weniger Carbonsäure zur entsprechenden Percarbonsäure umgesetzt wird. Desweiteren wurde festgehalten, dass durch Erhöhung der Lipasekonzentration eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Epoxid-Umsatzes erhalten wird und gleichzeitig das Diol-Epoxid-Verhältnis abnimmt. Der Umsatz lässt sich jedoch nicht beliebig steigern, da hohe Konzentrationen zu einer Sättigung der Tröpfchenoberfläche führen. Daneben zeigte die Analyse der Säurekonzentration und des pH-Wertes sowie der Konzentration des Oxidationsmittels UHP (*urea hydrogen peroxide*), dass auch diese Parameter einen wesentlichen Einfluss auf die Epoxidierungsreaktion und die Diol-Bildung haben. So führt eine Steigerung der Säurekonzentration zu hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsätzen. Allerdings findet bei hohen Konzentrationen infolge der säurekatalysierten Ringöffnung eine verstärkte Weiterreaktion zum Diol statt. Darüber hinaus bestätigte sich, dass die Lipase PS ihre höchste Aktivität im neutralen pH-Bereich aufweist und bei einem pH-Wert von 7.0 der höchste Epoxid-Umsatz erzielt wird. Untersuchungen des Oxidationsmittels UHP führten zu der Erkenntnis, dass dieses eine Deaktivierung der Lipase bewirkt, was sich besonders bei hohen Konzentrationen bemerkbar machte.

Innerhalb der Arbeit konnte außerdem gezeigt werden, dass die enzymkatalysierte Epoxidierung in Miniemulsionen nicht nur auf molekular gelöste Lipasen beschränkt ist, sondern ebenso Lipasen in geträgerter Form erfolgreich eingesetzt werden können. Diese können darüber hinaus nach der Reaktion recycelt werden. So wurde nach dem Recycling der immobilisierten Lipase bei einem erneuten Einsatz 67.5% des ursprünglichen Epoxid-Umsatzes erzielt.

Zusammenfassend legten die Untersuchungen zur Lipase-katalysierten Epoxidierung eindrücklich dar, dass sich infolge des Zusammenwirkens mehrerer nebeneinander ablaufender Reaktionen ein hochkomplexes Reaktionssystem ergibt, welches von einer Vielzahl verschiedener Faktoren abhängig ist. Die im Rahmen der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen es, Einfluss auf die Reaktion zu nehmen und den Epoxid- und Diol-Umsatz im Produkt gezielt zu steuern. So wurde durch die

Ermittlung der idealen Reaktionsbedingungen der Styroloxid-Umsatz von 66.5%, welcher in einer ersten Untersuchung erzielte wurde, auf 75.3% gesteigert. Durch eine nachfolgende Polymerisation von nicht reagiertem Styrol unter Verwendung eines hydrophoben Azoinitiators gelang es außerdem, Epoxid-Polystyrol-Hybridpartikel herzustellen und den Anteil an flüchtigen organischen Komponenten im Reaktionssystem zu minimieren. Neben der enzymvermittelten Epoxidierung zeigte sich die mittels Lipase generierte Persäure darüber hinaus als geeignet, Cycloketone in einer Baeyer-Villiger-Oxidation erfolgreich zu den entsprechenden Lactonen umzusetzen.

Eine weitere Zielsetzung der Arbeit war neben der enzymatischen Epoxidierung, Miniemulsionen basierend auf einem Epoxidharz bzw. einem Aminhärter herzustellen und durch Mischen der beiden Miniemulsionen ein stabiles Pseudo-1K-System zu generieren. Ausgangspunkt war die Identifizierung eines geeigneten Aminhärters, der neben einer hohen Reaktivität gegenüber dem Epoxidharz DER331 ausreichend hydrophob ist und eine geringe Viskosität aufweist. In den ersten Untersuchungen zeigte sich die Verbindungsklasse der Phenalkamine, speziell der Aminhärter Cardolite NX-5454, als äußerst geeignet. Unter Verwendung von NX-5454 resultierten stabile Miniemulsionen mit einer engen Partikelgrößenverteilung. Zudem wurde gezeigt, dass die Partikelgröße durch vorheriges Lösen der Verbindung in Ethylacetat und damit einer Senkung der Viskosität verringert wird. Ebenso führte die Herstellung von Miniemulsionen basierend auf dem Epoxidharz DER331 unter Verwendung von Ethylacetat zu stabilen Systemen.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese von polymerisierbaren Epoxy-Tensiden. Auf der Basis von DER331 bzw. dem höherfunktionellen Epoxidharz ED-505 und einem Polyetheramin wurden Tenside unterschiedlicher Funktionalität, variierendem Oligomerenanteil und verschiedener hydrophiler Kettenlänge erhalten. Diese sollen neben der Stabilisierung der Miniemulsionen eine Grenzflächendeaktivierung der Amin-Partikel bewirken. Die Analyse der jeweiligen Produkte ergab, dass sich nach der Synthese noch unumgesetztes Epoxidharz im Reaktionsgemisch befindet. Die Aufreinigung der Gemische gelang mit Hilfe einer Kombination aus Extraktion und Filtration. Zudem wurden die bei der Synthese entstandenen Oligomere abgetrennt, so dass weitgehend reines Epoxy-Tensid-Monomer resultierte. Basierend auf den Epoxy-Tensiden wurden Epoxid- und Amin-Mini-

emulsionen hergestellt und ebenfalls stabile Systeme erhalten. Der Vorteil im Einsatz der polymerisierbaren Epoxy-Tenside liegt darin, dass diese bei einer Aushärtungsreaktion ebenfalls mit dem Härter reagieren. Durch den Einbau in das entstehende Netzwerk verlieren sie ihre im Film unerwünschten hydrophilen Tensideigenschaften und verhindern damit eine Beeinträchtigung der Filmeigenschaften. Im Fall der Amin-Miniemulsionen lag der Fokus zusätzlich auf der Analyse der Grenzflächendeaktivierung, wobei der Nachweis erbracht werden sollte, dass die verschiedenen Epoxy-Tenside eine unterschiedlich starke Grenzflächendeaktivierung der Partikel bewirken. Für die Untersuchung wurden IR-Spektroskopie, Gel-Permeations-Chromatographie sowie thermische Analyse unter Verwendung eines Mikrokalorimeters verwendet. Die Messungen zeigten, dass die Reaktion der Grenzflächendeaktivierung ein äußerst schwer zu analysierendes System darstellt und auf direktem Weg kein eindeutiger Schluss zu erhalten ist. Daher wurde die Analyse der Filmbildung basierend auf verschiedenen Miniemulsionsmischungen herangezogen. Diese ermöglichen zudem eine Bewertung der Wirksamkeit des Pseudo-1K-Systems. Die Untersuchungen legten dar, dass eine Grenzflächendeaktivierung von Amin-Partikeln zu keiner erhöhten Stabilität im Pseudo-1K-System führt. Zudem wurde deutlich, dass es in allen hergestellten Pseudo-1K-Systemen zu einer vorzeitigen Reaktion von Epoxid und Amin kommt und keine ausreichende Stabilität gewährleistet werden kann.

Der Grund für die unzureichende Stabilität im Pseudo-1K-System basierend auf Epoxid- und Amin-Miniemulsion wurde durch Oberflächenspannungsmessungen offengelegt. Diese zeigten, dass in den Miniemulsionen Mizellen vorliegen und darüber hinaus das Phenalkamin, bedingt durch den hydrophoben Kohlenwasserstoffrest und die polare Polyamin-Kopfgruppe, grenzflächenaktiv ist. Dementsprechend kommt es im System zu einer Diffusion der Komponenten durch die wässrige Phase und damit zu einer vorzeitigen Reaktion. Für die Realisierung eines Pseudo-1K-Systems ist es notwendig, einen Härter zu identifizieren, der trotz polarer Gruppe, die für einen nukleophilen Angriff auf das Epoxid nötig ist, wasserunlöslich ist und dennoch eine hohe Reaktivität zu Epoxiden aufweist. Denkbar ist hierbei auch der Einsatz von Katalysatoren wie tertiäre Amine. Möglicherweise könnten so aminterminierte Polymere, welche zwar äußerst hydrophob, aber vergleichsweise reaktionsträge gegenüber Epoxidharzen sind, aktiviert werden.

Insgesamt zeigt die Arbeit, dass die Epoxidchemie erfolgreich auf ein wässriges Miniemulsionssystem transferiert werden kann. Für eine industrielle Anwendung ist dabei insbesondere die Epoxidierung nachwachsender Rohstoffe von großem Interesse. So finden epoxidierte Triglyceride wie beispielsweise Sojaöl großen Einsatz als Weichmacher und Stabilisatoren für Polyvinylchlorid (PVC). Das Zusammenspiel aus grünem Lösungsmittel und den milden Bedingungen der Enzymkatalyse stellt eine neue, attraktive Herstellungsmöglichkeit dar. Durch die Formulierung des technisch wichtigen Epoxidharzes DER331 in wässrigen Miniemulsionen wurde darüber hinaus ein neuer Ansatz für die Entwicklung wasserbasierter Epoxidharz-Systeme beschrieben, welche bei stetig steigendem Umweltbewusstsein immer mehr an Bedeutung gewinnen.

7 Abkürzungen und Symbole

7.1 Abkürzungen

AHEW	Amin-Wasserstoff-Äquivalentgewicht (amine hydrogen equivalent weight)
AIBN	Azo-bis-isobutyronitril
BADGE	Bisphenol-A-Diglycidylether
BFDGE	Bisphenol-F-Diglycidylether
CALA	<i>Candida antarctica</i> Lipase A
CALB	<i>Candida antarctica</i> Lipase B
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration (critical micelle concentration)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumchlorid
d	Dublett
DETA	Diethylentriamin
DGF	Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMTA	Dynamisch-mechanische thermische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTGS	deutერიertes Triglycinsulfat
E	Enzym
EDA	Ethylendiamin
EEW	Epoxid-Äquivalentgewicht (epoxy equivalent weight)
ES	Enzym-Substrat-Komplex
eq.	Equivalent
FG	Feststoffgehalt
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
G	Gauß
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HLB	Hydrophilic Lipophilic Balance
IR	Infrarot
IS	interner Standard

7 Abkürzungen und Symbole

KPS	Kaliumperoxodisulfat
LuAT	Lutensol AT
m	Multipllett
MFT	Mindestfilmbildungstemperatur
MHz	Megahertz
Mio.	Million
MCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
N	Nicomp
NMR	Kernresonanz (nuclear magnetic resonance)
NOGE	Novolak-Glycidylether
Nu	Nukleophil
O/W	Öl in Wasser
P	Produkt
PEO	Polyethylenoxid
PPO	Polypropylenoxid
PVC	Polyvinylchlorid
RI	Brechungsindex (refractive index)
RP	Rohprodukt
s	Singulett
S	Subtrat
SDS	Natriumdodecylsulfat
SFS	Natriumformaldehydsulfoxylat
t	Tripllett
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TBU	Tributylin
TEAB	Tetraethylammoniumbromid
TEPA	Tetraethylenpentamin
TETA	Triethylentetramin
TMS	Tetramethylsilan
UHP	Harnstoff-Wasserstoffperoxid (urea hydrogen peroxide)
UV	Ultraviolett
VOC	Flüchtige organische Verbindung (volatile organic compound)
W/O	Wasser in Öl
<i>m</i> -XDA	<i>m</i> -Xylendiamin

1K	Einkomponente
2K	Zweikomponente

7.2 Symbole

δ	chemische Verschiebung
γ	Grenzflächenspannung
η	Viskosität
σ	Oberflächenspannung
Π	osmotischer Druck
A	Fläche
c	Konzentration
d	Abstand
d_v	Durchmesser (Volumenmittel)
D	Diffusionskoeffizient
E	Elastizität
f	Korrekturfaktor
F	Kraft
G	Freie Energie
H	Enthalpie
Hz	Hertz
J	Joule
J	Kopplungskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k_B	Boltzmann-Konstante
K_M	<i>Michaelis-Menten</i> -Konstante
M	Molarität
M_W	Molekulargewicht
p	Druck
P_L	<i>Laplace</i> -Druck
Pa	Pascal
r	Radius
r_K	Radius der Kapillare
r_H	hydrodynamischer Radius

7 Abkürzungen und Symbole

R	allgemeine Gaskonstante
t	Zeit
t_R	Retentionszeit
t_{Blase}	Blasenlebensdauer
T	Temperatur
T_g	Glastemperatur
U	Umdrehung
U	Unit (Enzymaktivität)
v	Reaktionsgeschwindigkeit
V	Potential-Energie
W	Arbeit

8 Literatur

- [1] *Kleben fürs Leben, Das Magazin des Industrieverband Klebstoffe e. V., Ausgabe Mai 2009.*
- [2] *Heute für morgen, Crashfest im Crashtest*, Artikel der Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf, http://www.henkel.de/de/content_data/83480_CrashfestImCrashtest_hfm07_2831.pdf, 04/2012.
- [3] M. Breuer, R. Stürmer, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, 40, 104.
- [4] W. Aehle, *Enzymes in Industry: Production and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [5] *Nationaler Implementierungsplan der europäischen Technologieplattform Sustainable Chemistry (SusChem) 2006*, http://www.dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/Nationaler+Implementierungsplan+Gesamtdokument.pdf, 04/2012.
- [6] *Daten und Fakten zu nachwachsenden Rohstoffen, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. 2007* http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_303fg_dafa_071107.pdf, 04/2012.
- [7] H.-J. Endres, A. Siebert-Raths, *Technische Biopolymere: Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften*, Carl Hanser Verlag, München **2009**.
- [8] D. V. Palaskar, A. Boyer, E. Cloutet, J.-F. Le Meins, B. Gadenne, C. Alfos, C. Farcet, H. Cramail, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, 50, 1766.
- [9] B. Gruber, R. Höfer, H. Kluth, A. Meffert, *Lipid / Fett* **1987**, 89, 147.
- [10] J. V. Crivello, R. Narayan, *Chemistry of Materials* **1992**, 4, 692.
- [11] J. V. Crivello, R. Narayan, S. A. Bratslavsky, B. Yang, *Macromolecular Symposia* **1996**, 107, 75.
- [12] G. Knothe, J. T. P. Derksen, *Recent Developments in the Synthesis of Fatty Acid Derivatives*, AOCS Press, Champaign, Illinois **1999**.
- [13] *Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie, Nachhaltige zukunftsverträgliche Chemie*, Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie e. V. **2000**.
- [14] T. Münzmay, M. Vollmer, *Die Aktuelle Wochenschau*, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Woche 24 **2007**.
- [15] G. Lagaly, G. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff Verlag, Darmstadt **1997**.
- [16] H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York **2002**.
- [17] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindmann, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, John Wiley & Sons, Chichester **2003**.
- [18] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [19] J. W. McBain, *Trans. Faraday Soc.* **1913**, 9, 99.
- [20] N. Bechthold, *Polymerisation in Miniemulsion*, Dissertation, Golm **2000**.
- [21] W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, 1, 311.
- [22] J. T. Davies, *Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 2nd*, London **1957**, 1, 426.
- [23] B. Müller, *Additive kompakt*, Vincentz Network, Hannover **2009**.
- [24] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam **1948**.
- [25] H. K. Christenson, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, 80.

- [26] K. J. Ives, *The Scientific basis of Flocculation*, Sijthoff & Noordhoff, Rotterdam **1978**.
- [27] T. Hofmann, *Chemie in unserer Zeit* **2004**, 38, 24.
- [28] E. Ruckenstein, I. V. Rao, *Colloids and Surfaces* **1986**, 17, 185.
- [29] J. A. Reynolds, C. Tanford, *Journal of Biological Chemistry* **1970**, 245, 5161.
- [30] A. K. Dunker, A. J. Kenyon, *Biochemical Journal* **1976**, 153, 191.
- [31] K. Landfester, *Annual Review of Materials Research* **2006**, 36, 231.
- [32] D. Attwood, A. T. Florence, *Surfactant Systems - Their chemistry, pharmacy and biology*, Chapman and Hall, London **1983**.
- [33] E. Ruckenstein, R. Krishnan, *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, 76, 201.
- [34] M. Kahlweit, R. Strey, G. Busse, *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, 5344.
- [35] M. K. Li, H. S. Fogler, *Journal of Fluid Mechanics* **1978**, 88, 499.
- [36] G. W. Willard, *Journal of the Acoustical Society of America* **1953**, 25, 669.
- [37] S. Brösel, H. Schubert, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **1999**, 38, 533.
- [38] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, 32, 5222.
- [39] K. Landfester, *Macromolecular Symposia* **2000**, 150, 171.
- [40] R. P. Robert, R. McIlwrick, *Microfluidizer®; processor technology for high performance particle size reduction, mixing and dispersion*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart **2001**.
- [41] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, 22, 289.
- [42] K. Fontenot, F. J. Schork, *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 49, 633.
- [43] K. Landfester, N. Bechthold, S. Förster, M. Antonietti, *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, 20, 81.
- [44] J. Ugelstad, P. C. Mork, K. H. Kaggerud, T. Ellingsen, A. Berge, *Advances in Colloid and Interface Science* **1980**, 13, 101.
- [45] K. Landfester, M. Willert, M. Antonietti, *Macromolecules* **2000**, 33, 2370.
- [46] H. Schubert, *Emulgiertechnik - Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*, Behr's Verlag, Hamburg **2005**.
- [47] K. Landfester, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 4488.
- [48] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 592.
- [49] K. Landfester, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22, 896.
- [50] D. Crespy, K. Landfester, *Macromolecules* **2005**, 38, 6882.
- [51] C. K. Weiss, U. Ziener, K. Landfester, *Macromolecules* **2007**, 40, 928.
- [52] S. Cauvin, F. Ganachaud, *Macromolecular Symposia* **2004**, 215, 179.
- [53] S. Cauvin, F. Ganachaud, M. Moreau, P. Hemery, *Chemical Communications* **2005**, 2713.
- [54] K. Landfester, F. Tiarks, H.-P. Hentze, M. Antonietti, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201, 1.
- [55] A. Taden, M. Antonietti, K. Landfester, *Macromol. Rapid Comm.* **2003**, 24, 512.
- [56] E. M. Aschenbrenner, C. K. Weiss, K. Landfester, *Chemistry-a European Journal* **2009**, 15, 2434.
- [57] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **1994**.
- [58] R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chemical Reviews* **1959**, 59, 737.
- [59] J. G. Smith, *Synthesis-Stuttgart* **1984**, 629.

- [60] G. Sienel, R. Rieth, K. T. Rowbottom, *Epoxides*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [61] S. Rebsdats, E. Mayer, *Ethylene Oxide*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [62] J. Falbe, *Methodicum Chemicum, Band 5*, Thieme Verlag, Stuttgart **1975**.
- [63] P. D. Bartlett, *Rec. Chem. Prog.* **1950**, 11, 47.
- [64] H. Hibbert, P. Burt, *Org. Synth.* **1928**, 8.
- [65] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart **1998**.
- [66] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [67] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Topics in Catalysis* **2002**, 19, 133.
- [68] D. Swern, *Organic Peroxides*, Wiley-Interscience, New York **1971**.
- [69] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102, 5974.
- [70] S. Hauptmann, G. Mann, *Stereochemie*, Spektr. Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, Oxford **1996**.
- [71] H. Schaumberg, *Polymere*, Teubner, Stuttgart **1997**.
- [72] H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, Mc Graw-Hill Book Company, New York San Francisco Toronto **1967**.
- [73] H. Q. Pham, M. J. Marks, *Epoxy Resins*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [74] P. Schlack, (IG Farbenindustrie AG) *Deutsches Patent 676.117* **1934**.
- [75] P. Castan, (DeTrey Frères Co) *Schweizer Patent 211.116* **1940**.
- [76] J. W. Muskopf, S. B. McCollister, *Epoxy Resins*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **1987**.
- [77] D. Braun, D. W. Lee, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1976**, 51, 11.
- [78] A. Franck, *Kunststoff-Kompendium*, Vogel-Verlag und Druck, Würzburg **1984**.
- [79] G. W. Ehrenstein, S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München **2007**.
- [80] A. H. Tullo, *Chemical & Engineering News* **2008**, 86, 26.
- [81] Z. Dai, A. Constantinescu, A. Dalal, C. Ford, "Phenalkamines: Multipurpose Epoxy Curing Agent"; Cardolite Corporation, Newark, New Jersey, USA; Reprint EPI-ERF Conference **1994**.
- [82] B. Müller, W. Rath, *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*, Vincentz Network, Hannover **2009**.
- [83] G. Habenicht, *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Springer, Berlin **2009**.
- [84] J. V. Crivello, J. Ma, F. Jiang, H. Hua, J. Ahn, R. A. Ortiz, *Macromolecular Symposia* **2004**, 215, 165.
- [85] P. Birnbich, G. Bourscheidt, U. Nagorny, T. Roloff, H.-J. Thomas, G. Sabbadini, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2007**, 3, 86.
- [86] F. Richardson, *Pigment and Resin Techn.* **1973**, 2, 41.
- [87] F. H. Walker, M. I. Cook, *Two Component Waterborne Epoxy Coatings*, *ACS Symposium Series 663 Technology for Waterborne Coatings*, J. Edward Glass Editor, The American Chemical Society **1997**.
- [88] P. Mischke, *Filmbildung*, Vincentz Network, Hannover **2007**.
- [89] R. Baumstark, M. Schwartz, *Dispersionen für Bautenfarben*, Vincentz Network, Hannover **2001**.
- [90] D. Schomburg, *Springer Handbook of Enzymes Handbook*, Springer, Berlin **2001**.

- [91] A. Fallert-Müller, *Lexikon der Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2000**.
- [92] F. M. Menger, *Accounts of Chemical Research* **1993**, 26, 206.
- [93] A. M. Klibanov, *Trends in Biochemical Sciences* **1989**, 14, 141.
- [94] S. H. Krishna, N. G. Karanth, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2002**, 44, 499.
- [95] E. Fischer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1894**, 27, 2985.
- [96] D. E. Koshland, K. E. Neet, *Annual Review of Biochemistry* **1968**, 37, 359.
- [97] M. J. S. Dewar, *Enzyme* **1986**, 36, 8.
- [98] Y. Pocker, *Cellular and Molecular Life Sciences* **2000**, 57, 1008.
- [99] L. Michaelis, M. L. Menten, *Biochemische Zeitschrift* **1913**, 49, 333.
- [100] V. Henri, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie--Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre* **1901**, 39, 194.
- [101] *Enzyme Nomenclature (Hrsg.: International Union of Biochemistry and Molecular Biology)*, Academic Press, New York **1992**.
- [102] R. D. Schmid, R. Verger, *Angewandte Chemie* **1998**, 110, 1694.
- [103] L. Brady, A. M. Brzozowski, Z. S. Derewenda, E. Dodson, G. Dodson, S. Tolley, J. P. Turkenburg, L. Christiansen, B. Hugejensen, L. Norskov, L. Thim, U. Menge, *Nature* **1990**, 343, 767.
- [104] F. K. Winkler, A. D'Arcy, W. Hunziker, *Nature* **1990**, 343, 771.
- [105] J. D. Schrag, Y. Li, M. Cygler, D. Lang, T. Burgdorf, H.-J. Hecht, R. Schmid, D. Schomburg, T. J. Rydel, J. D. Oliver, L. C. Strickland, C. M. Dunaway, S. B. Larson, J. Day, A. McPherson, *Structure* **1997**, 5, 187.
- [106] A. M. Brzozowski, U. Derewenda, Z. S. Derewenda, G. G. Dodson, D. M. Lawson, J. P. Turkenburg, F. Bjorkling, B. Huge-Jensen, S. A. Patkar, L. Thim, *Nature* **1991**, 351, 491.
- [107] Z. S. Derewenda, *Advances in Protein Chemistry, Vol 45* **1994**, 45, 1.
- [108] P. Grochulski, Y. G. Li, J. D. Schrag, F. Bouthillier, P. Smith, D. Harrison, B. Rubin, M. Cygler, *Journal of Biological Chemistry* **1993**, 268, 12843.
- [109] J. Uppenberg, M. T. Hansen, S. Patkar, T. A. Jones, *Structure* **1994**, 2, 293.
- [110] M. E. M. Noble, A. Cleasby, L. N. Johnson, M. R. Egmond, L. G. J. Frenken, *FEBS Letters* **1993**, 331, 123.
- [111] J. D. Schrag, Y. Li, S. Wu, M. Cygler, *Nature* **1991**, 351, 761.
- [112] D. R. Corey, C. S. Craik, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 1784.
- [113] J. Sussman, M. Harel, F. Frolow, C. Oefner, A. Goldman, L. Toker, I. Silman, *Science* **1991**, 253, 872.
- [114] R. J. Kazlauskas, H. K. Weber, *Current Opinion in Chemical Biology* **1998**, 2, 121.
- [115] F. Bjorkling, H. Frykman, S. E. Godtfredsen, O. Kirk, *Tetrahedron* **1992**, 48, 4587.
- [116] F. Bjorkling, S. E. Godtfredsen, O. Kirk, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1990**, 1301.
- [117] S. C. Lemoult, P. F. Richardson, S. M. Roberts, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1995**, 89.
- [118] B. K. Pchelka, M. Gelo-Pujic, E. Guibe-Jampel, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1998**, 2625.
- [119] I. Hoegh, S. Patkar, T. Halkier, M. T. Hansen, *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique* **1995**, 73, S869.
- [120] S. Warwel, M. R. g. Klaas, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **1995**, 1, 29.

- [121] M. R. g. Klaas, S. Warwel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, 117, 311.
- [122] M. R. g. Klaas, S. Warwel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1996**, 73, 1453.
- [123] M. R. g. Klaas, S. Warwel, *Industrial Crops and Products* **1999**, 9, 125.
- [124] E. G. Ankudey, H. F. Olivo, T. L. Peeples, *Green Chemistry* **2006**, 8, 923.
- [125] M. Y. Rios, E. Salazar, H. F. Olivo, *Green Chemistry* **2007**, 9, 459.
- [126] J. Böcker, *Chromatographie, Instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese*, Vogel, Würzburg **1997**.
- [127] E. Matthes, R. Haberland, *LaborPraxis* **2001**, 1, 58.
- [128] P. L. Du Noüy, *The Journal of General Physiology* **1919**, 1, 521.
- [129] W. Brown, *Dynamic Light Scattering: The Method and some Applications*, Clarendon Press, Oxford **1993**.
- [130] C.-S. Lu, E. W. Hughes, P. A. Giguère, *Journal of the American Chemical Society* **1941**, 63, 1507.
- [131] J. A. Dobado, J. Molina, D. Portal, *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 778.
- [132] J. Yang, Y. Koga, H. Nakano, T. Yamane, *Protein Engineering* **2002**, 15, 147.
- [133] R. S. Centko, R. S. Mohan, *Journal of Chemical Education* **2001**, 78, 77.
- [134] Datenblatt, *Amano Enzymes Inc.*, http://www.amano-enzyme.co.jp/pdf/synthe_e/cat_synthe_LPSD-30_e.pdf, 04/2012.
- [135] J. Bahtz, D. Knorr, C. Tedeschi, M. E. Leser, B. Valles-Pamies, R. Miller, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2009**, 74, 492.
- [136] V. Seidel, A. Daiss, *Verfahren zur Herstellung von Polymerpartikeln durch Sprühpolymerisation*, EP1721661 **2006**.
- [137] K. Kosswig, W. Stumpf, W. Kirchhof, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1965**, 681, 28.
- [138] C. Sawaryn, K. Landfester, A. Taden, *Macromolecules*, 43, 8933.
- [139] J. H. P. Tyman, *Chemical Society Reviews* **1979**, 8.
- [140] S. K. Pathak, B. S. Rao, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 4741.
- [141] M. Patel, *A Study of the Mannich Reaction with certain Phenols, of the causes of Formation of coloured Products and the Prevention of their Occurrence*, Master Thesis, Brunel University England **1979**.
- [142] T. Huver, V. Foglianisi, H. Sulzbach, T. Leuschner, *Selbstdispersierbare härtbare Epoxidharze*, DE 198 58 920 A1 **1998**.
- [143] M. Gerlitz, *Unterlagen des Seminars Farbe und Lack "Epoxidharzlacke"*, Stuttgart, 29/09/2011.

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen beigetragen, denen ich an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen möchte.

Frau Prof. Dr. Katharina Landfester danke ich herzlichst für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit in ihrem Arbeitskreis anfertigen zu können, die interessante Themenstellung sowie für ihre Unterstützung während der gesamten Zeit.

Mein besonderer Dank gilt meinem Projektleiter Dr. Andreas Taden, der mich bei der Anfertigung meiner Dissertation so hervorragend betreut hat. Durch die vielen fördernden Gespräche und seine kreativen Anregungen hat er diese Arbeit stetig bereichert und maßgeblich zum Gelingen beigetragen.

Bei Herrn Prof. Dr. Frey bedanke ich mich herzlich für das Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein sehr großes Dankeschön geht auch an Heike Arndt, Astrid Angenvoort und Marion Cornils, die durch ihre engagierte Mitarbeit und ihre tatkräftige Unterstützung im Labor einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Dabei möchte ich mich besonders bei Heike Arndt für die zahlreichen Tipps und Ratschläge sowohl im Labor-Alltag als auch darüber hinaus bedanken.

Für die schöne und angenehme Zeit im Büro, die wertvollen Gespräche sowie die hilfreiche und geduldige Unterstützung bei unzähligen Computerproblemen danke ich meinem Bürokollegen Hannes Keller. Außerdem möchte ich mich bei Nermeen Nabih, Christian Sawaryn, Alexander Dundua, Yang Zhang und Ines Hofmeister für das tolle Arbeitsklima, die fachlichen Diskussionen und für jede Menge Spaß und Freude bei Henkel bedanken.

Mein Dank gilt ebenso den Henkel-Mitarbeitern Ursula Tenhaef, Lothar Unger, Niklas Tophoven und Elke Veit für die hervorragende Arbeitsatmosphäre und die große Hilfsbereitschaft. Ebenso danke ich den Mitgliedern des Arbeitskreises Landfester für das freundschaftliche und angenehme Umfeld und die schöne Zeit in Mainz.

Bei Klaus Klimke und Britta Zaroug möchte ich mich für die Einführung in die Gaschromatographie und die Unterstützung bei den Messungen und der Auswertung bedanken.

Herrn Dr. Peter Schmiedel danke ich für die Bereitstellung des Ring-Tensiometers und die zahlreichen fachlichen Diskussionen.

Danken möchte ich auch Rosemarie Henkel und Kenan Kenar für die durchgeführten GPC-Messungen, Markus Sumser für die Rheologie-Untersuchungen sowie Lothar Kintrup, Dietmar Kirchhoff, Stefan Paulus und Sandra Rixen für die Durchführung der DSC- und DMTA-Messungen.

Für die gewissenhafte und kritische Durchsicht dieser Arbeit bedanke ich mich außerdem herzlich bei meinen Korrekturlesern.

Der größte Dank geht an meine Familie, die mir diesen Weg durch ihre grenzenlose und uneingeschränkte Unterstützung ermöglicht hat und in jeder Lebenslage für mich da ist.

Hiermit versichere ich gemäß § 10 Abs. 3d der Promotionsordnung vom 24.07.2007,
dass ich die vorliegende Arbeit selbst angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel in der
Arbeit angegeben habe.

Mainz, den
