

Stellungnahme

zur Dissertation „Entwicklung und Untersuchung von Polyurethanen auf der Basis neuer Polyesterpolyole und natürlicher Öle für Kompositmaterialien“ an der Universität für Chemische Technologie und Metallurgie Sofia, Fakultät für Chemische Technologie, Lehrstuhl für Ingenieurwesen der Polymere

eingereicht von: Vesela Jordanova Stoycheva

Die vorliegende Arbeit von Frau Stoycheva hatte zum Ziel, aus neuen Monomeren mittels eines neuen Verfahrens durch Ver- bzw. Umesterung mit geeigneten Reaktionskomponenten ein aromatisches Esterdiol mit einer Hydroxylzahl von ca. 300 mg KOH/g bei einer zum technischen Einsatz für Beschichtungsmittel und Polymermatrices für Komposite brauchbaren Viskosität zu entwickeln und das Verfahren zur Maßstabsvergrößerung bis zu Produktionsmenge von 5 kg/Ansatz aufzubereiten sowie die technisch relevanten Parameter zu ermitteln und für den Produktionsprozess festzulegen.

Im Einzelnen bestand die Aufgabe darin, aus einem Gemisch von Monomeren durch neuartige Katalysatoren das Verfahren mittels detaillierter Untersuchungen zu gestalten. Dazu wurde das Verfahren aus

- einem bisher nicht verwendeten Diol (2-Ethyl-1,3-hexandiol) und
- Dicarbonsäuren (Terephthalsäure) bzw.
- Terephthalsäuredimethylester (DMT)

sowie zinnorganischen Verbindungen als Katalysatoren umfassend untersucht und im Rahmen der Multiparameteranalyse eine Gruppe von Formulierungen mit unterschiedlichen Parametern der Endprodukte festgelegt. Weiterhin wurden die Reaktionsbedingungen umfassend untersucht und eine optimierte Verfahrensführung mit den gewünschten Hydroxylzahlen und Viskositäten ermittelt und beschrieben sowie in Reaktoren bis zu 5 l erprobt.

Die Umsetzung kann beschrieben werden als Synthese aus

Monomer (Diol) + Monomer (Dicarbonsäure oder Dicarbonsäureester) + Katalysator

Es werden nach diesem Verfahren grundsätzlich neuartige Esterdiole mit Hydroxylzahlen im Bereich von 250 bis 310 mg KOH/g in einem neuartigen Syntheseverfahren auf der Basis von ausschließlich Monomeren mit einem neuen Katalysatorsystem entweder durch Veresterung in Masse oder durch Umesterung in Masse erhalten. Die neuartigen Esterdiole wurden weiterhin mit natürlichen Ölen gemischt und zeichnen sich im Gegensatz zu vorhandenen oder bisher entwickelten Produkten durch eine wesentlich höhere Hydrophobie und damit erhöhte Pentan- und Öllöslichkeit aus.

Aus diesen neuen Esterdiolen lassen sich drei Gruppen von Polyurethanen entwickeln:

- Polymermatrices für Kompositwerkstoffe mit Cellulosefasern, bei denen die Umsetzung der Diisocyanate mit den Hydroxylgruppen bei einem bestimmten Umsatz eingefroren werden kann, diese Vorpolymerisate sind unter Normalbedingungen jahrelang lagerfähig sind und können durch Erwärmen (ggf. unter Druck) zu den Endprodukten (Kompositen) umgesetzt werden;
- Vergussmassen mit hohem Anteil fester Füllstoffe, z. B. mikrokristalliner Cellulose, die sehr hohe mechanische Eigenschaften und einen hohen Glasübergang aufweisen; und

- Elektroisolierstoffe durch Verschneiden der Esterdiole mit bis zu 50% natürlicher Öle, die als Zwei-Komponenten-Systeme hergestellt werden, am Ort des Einsatzes verarbeitbar sind und Durchschlagsspannungen mit Spitzenwerten über 200 kV/mm aufweisen.

Mit der Arbeit wird durch den Einsatz beträchtlicher Anteile natürlicher Öle ferner ein Beitrag zur verstärkten Nutzung nachwachsender Rohstoffe für hochwertige technische Anwendungen geleistet – ein unter den gegenwärtigen Anstrengungen um nachhaltige Produkte nicht zu vernachlässigender Aspekt. Dies birgt für Fertigungstechnologien der nächsten Generation ein bislang noch weitgehend ungenutztes Potential, nicht zuletzt weil die zu berücksichtigenden Kennzahlen für die Entscheidungsvorbereitung eines Einsatzes in der Produktion nicht hinreichend bekannt sind. Der Bedeutung der Weiterentwicklung der Kunststofftechnologien unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit entsprechend, kommt der Aufgabenstellung eine hohe volkswirtschaftliche Bedeutung mit zeitlich langreichenden Folgen zu.

Die zur Begutachtung stehende Arbeit erfüllt die erwartete Form und entspricht den allgemeinen Richtlinien zur Abfassung einer Dissertation in guter Weise. Der Aufbau der in den experimentellen Details nachvollziehbar dokumentierten Arbeit folgt der Themenstellung und der abgeleiteten wissenschaftlichen Aufgabenstellung. Positiv anzumerken ist, dass der Leser mit kurz gefassten Zusammenfassungen nach jedem Unterpunkt durch die Arbeit geführt wird.

Im Literaturteil wird nach einer allgemeinen Einführung zu Polyurethanen und der Chemie seiner Komponenten auf die für den logischen Aufbau der weiteren Vorgehensweise erforderliche Faserverstärkung eingegangen. Der bislang erreichte Stand der Umsetzung verschiedener Konzepte zu Polyesterpolyolen und abgeleiteten Polyurethanen wird belegt und bewertet. Anschließend werden mit der für das Verständnis der Arbeit notwendigen Detaillierung die analytischen Methoden und die Werkstoffprüfung behandelt und die verwendete experimentelle Ausrüstung vorgestellt.

Nachfolgend werden im experimentellen Teil die Synthesen zahlreicher Polyesterpolyole unter Verwendung unterschiedlicher Säurekomponenten dargestellt und die Versuchsserien beschrieben. Der Vergleich der theoretisch zu erwartenden Zusammensetzung der erhaltenen Estergemische mit den experimentellen Befunden bestätigt die Richtigkeit des verwendeten Ansatzes. Die weitere Umsetzung zu Mischungen mit natürlichen Ölen zeigt in Kennzahlen wie Viskosität und OH-Zahl die erfolgreiche Einstellung der Systeme hinsichtlich des technischen Einsatzes in neuen Polyurethanen.

Im dritten Abschnitt des experimentellen Teils werden die auf Basis der neuartigen Polyesterpolyole bzw. deren Mischungen mit natürlichen Ölen erhaltenen Polyurethane beschrieben, wird die Ermittlung der mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften dargestellt und ein Strukturmodell vorgeschlagen und anhand experimenteller Daten diskutiert. Es folgt die Erörterung der Verwendung der erhaltenen Polyurethane als Matrix in faser- bzw. partikelverstärkten Kompositen.

Der von der Autorin beschrittene Weg einer Umsetzung bzw. Mischung verschiedener Ester zur Erzielung eines hohen Eigenschaftsniveaus hat, wie in der Publikationsliste dokumentiert, zu patentfähigen Ergebnissen geführt und stellt eine weitere denkbare Methode zur Gewinnung werkstofflich nutzbarer nachwachsender Rohstoffe dar.

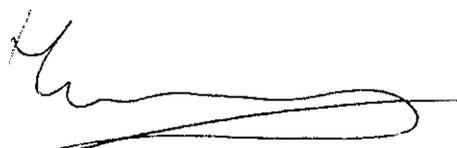
Insgesamt ist festzustellen, dass sowohl die Ergebnisdarstellung als auch die Diskussion gemeinsam erfolgen, die einheitliche Strukturierung stellt aber die unmittelbare Vergleichbarkeit der Resultate in einer logischen Abfolge sicher und erscheinen dem Leser schlüssig.

Die auch in der Formatierung gelungene Arbeit ist bis auf geringfügige Inkonsequenzen bei der Verwendung der physikalischen Einheiten in der Darstellung der technischen Parameter sowie der Analysemethoden und –ergebnisse hinreichend präzise.

In der Zusammenfassung werden die ermittelten Resultate nochmals verbal fokussiert und Empfehlungen für weiterführende Anwendungen gegeben.

Für die vorgelegte Dissertation wird uneingeschränkt ein positives Votum abgegeben.

Wildau, den 6.Mai 2013

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'H' followed by a long, horizontal, slightly wavy line that ends in a small loop.

Prof. Dr. M. Herzog