

Darstellung von Polylactiden mittels reaktiver Extrusion

Von der Fakultät für Verfahrenstechnik und Technische Kybernetik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Sven Jacobsen

aus Esslingen am Neckar

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz
Mitberichter:	Prof. Dr. rer. nat. W. Oppermann
Tag der Einreichung:	22.Dezember 1999
Tag der mündlichen Prüfung:	08.Dezember 2000

Institut für Kunststofftechnologie
Universität Stuttgart

2000

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Forschungs- und Entwicklungstätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart.

Dem Instituttleiter, Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz, danke ich für die Möglichkeit selbständig wissenschaftlich tätig zu sein, sowie für die fachkundige Betreuung während dieser Zeit.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Oppermann für die Übernahme des Mitberichts.

Ganz besonders danken möchte ich meiner Frau Sybille für die persönliche Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit, sowie allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Kunststofftechnologie für ihre Mitarbeit an den experimentellen Untersuchungen sowie für die regelmäßigen Diskussionen.

Sven Jacobsen

Kurzfassung

Biologisch abbaubare Polymerwerkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen stoßen seit einiger Zeit auf immer größeres Interesse als Substitutionsmaterialien für traditionelle petrochemische Produkte. Die Beweggründe dazu sind vielschichtig und reichen von der Schaffung eines geschlossenen CO₂-Kreislaufes über Aktivitäten zur Ressourcenschonung bis hin zur Unterstützung subventionierter Landwirtschaftsbetriebe bei der Erschließung neuer Absatzmärkte für landwirtschaftliche Rohstoffe. Unter diesen bioabbaubaren Polymeren werden dem Polylactid mit die größten technologischen Chancen eingeräumt, da es zum einen sehr gute physikalische Eigenschaften mit guten Abbaueigenschaften kombiniert und dabei zum anderen aus dem billigen Grundrohstoff Milchsäure, der heute vorwiegend in der Lebensmittelindustrie und im Pharma- und Kosmetikbereich verwendet wird, erzeugt werden kann. Bedingt durch sein bisheriges medizintechnisches Einsatzgebiet gehörte Polylactid (PLA) bis heute eher zu den teuren, in geringen Mengen produzierten Polymeren und es wurden kaum Anstrengungen unternommen diesen Polymerwerkstoff günstiger zu produzieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist demnach, aufbauend auf einem neuen Katalysatorsystem, ein Verfahrenskonzept zur alternativen Darstellung von Polylactid aus dem zyklischen Dimeren der Milchsäure, dem Lactid, zu entwickeln, mit dessen Hilfe Polylactide in größeren Mengen kostengünstig herzustellen sind. Als Polymerisationsaggregat wird dabei ein dichtkämmender, gleichsinnig drehender Zweischnellenextruder eingesetzt. Dazu wird ein Schneckenkonzept vorgestellt, das sowohl den polymerisationskinetischen Randbedingungen der Polylactid-Darstellung, den Nebenreaktionen zur Bildung von Abbauprodukten, als auch den ökonomischen Randbedingungen (hoher Durchsatz) Rechnung trägt. Dabei muß unter anderem die Veränderung der Viskosität mit zunehmendem Umsatz entlang der Extrusionsmaschine aber auch die thermische Entwicklung der Reaktionsmasse berücksichtigt werden. Durch geeignete Auswahl eines solchen Schneckenkonzeptes und daran angepaßter Verfahrensparameter kann sichergestellt werden, daß die Ringöffnungspolymerisation im Extrusionssystem nicht nur stattfindet, sondern sogar bis zum chemisch-thermodynamischen Reaktionsgleichgewicht zu Ende geführt wird. Entscheidende Verfahrensparameter sind dabei unter anderem der Massedurchsatz sowie der rückdruckgesteuerte Füllgrad vor der Düse. Der Einfluß dieser Verfahrensparameter auf die molekularen Parameter der er-

zeugten Polymere und damit auf ihre physikalischen Eigenschaften wird quantitativ bestimmt.

Die mit diesem neuentwickelten Verfahren dargestellten Polymere werden bezüglich ihrer mechanischen, rheologischen und thermischen Eigenschaften sowie hinsichtlich ihres Abbauverhaltens eingehend charakterisiert. Bei Polylactiden kommt der Kristallisation ein entscheidender Einfluß auf das spätere mechanische Eigenschaftsprofil zu. Bedingt durch den vergleichsweise niedrigen Glasübergang bei ca. 55°C kann es bei vielen aus Polylactiden erzeugten Produkten zu extremen Eigenschaftsveränderungen beim Überschreiten dieser Temperatur kommen. Diese Eigenschaftsänderungen können durch vorherige Kristallisation des Polymeren reduziert und minimiert werden, da die kristallinen Bereiche ihr Eigenschaftsprofil bis zum Erreichen des Schmelzpunktes bei ca. 175°C beibehalten. Dadurch wird der Prozeß der Kristallisation zu einem der wichtigsten Teilschritte bei der Verarbeitung von Polylactiden. In dieser Arbeit wird deshalb die Kristallisationskinetik von Poly-L-Lactid durch nichtisotherme, isokinetische Experimente bestimmt und die Daten werden mathematisch in einer allgemein gültigen kristallisationsgrad- und kühlgeschwindigkeitsinvarianten Masterkurve dargestellt. Damit ist die Grundlage zur mathematischen Beschreibung der Kristallisationsvorgänge geschaffen, mit deren Hilfe Verarbeitungsabläufe und Kühlprozesse vorausberechnet werden können. Zusätzlich wird der Einfluß unterschiedlicher optischer Isomere im Polymeraufbau auf die Kristallisationskinetik quantitativ bestimmt, da sich das Kristallisationsverhalten mit der Zusammensetzung aus den unterschiedlichen optischen Isomeren drastisch ändert.

Polylactide gehören zu den langsam kristallisierenden Polymeren, so daß die verbleibende Zeit zur Kristallisation in vielen Verarbeitungsprozessen nicht ausreicht, um hohe Kristallisationsgrade zu erzielen. Daher wird in dieser Arbeit zusätzlich der Einfluß von Kristallisationskeimbildnern auf das kristallisationskinetische Verhalten von Polylactiden untersucht und am Beispiel von Talkum analysiert.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	4
Liste der wichtigsten Symbole.....	8
1 Einleitung.....	11
2 Aufgabenstellung.....	13
3 Grundlagen und Stand der Technik.....	15
3.1 Polymilchsäure - Polylactid.....	15
3.2 PLA in der Medizintechnik.....	18
3.3 Ringöffnungspolymerisation unter Verwendung von Zweischnckenextrudern.....	19
4 Herstellung von PLA-Polymeren mittels reaktiver Extrusion.....	21
4.1 Grundlagen der Ringöffnungspolymerisation.....	21
4.2 Verfahrenstechnik - Auswahl des Schneckenkonzeptes.....	28
4.3 Problematik der Schmelzestabilisierung von PLA.....	34
4.4 Adaption des Ringöffnungspolymerisationsverfahrens für weitere Polymere und Copolymere.....	38
5 Materialeigenschaften der neuentwickelten Polylactide.....	43
5.1 Bereiche der Variation der Verfahrensparameter.....	43
Variation des axialen Zylindertemperaturprofils.....	43
Variation der Extruderzahl.....	44
Variation des Materialdurchsatzes.....	45
Variation des Düsenwiderstandsbeiwertes.....	45

5.2	Molekulare Parameter.....	46
	Abhängigkeit der molekularen Parameter vom Massedurchsatz.....	47
	Abhängigkeit der molekularen Parameter von der Schneckendrehzahl.....	49
	Abhängigkeit der molekularen Parameter vom Düsenwiderstandsbeiwert.....	50
5.3	Rheologische Eigenschaften.....	52
5.4	Mechanische Eigenschaften.....	59
	Prüfverfahren - Probenvorbehandlung.....	59
	Mechanische Kennwerte von mittels reaktiver Extrusion erzeugten Polylactiden.....	59
	Einfluß der Verfahrensparameter der reaktiven Extrusion auf die erzielbaren mechanischen Eigenschaften.....	63
	Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Comonomerzugabe.....	65
5.5	Zur biologischen Abbaubarkeit von Polylactiden.....	66
	Abbau von Polylactiden.....	66
	Abbau von Copolymeren.....	71
6	Zur Problematik der nichtisothermen Kristallisationskinetik von PLA.....	75
	6.1 Problemstellung.....	75
	6.2 Modellmäßige Beschreibung der nichtisothermen Kristallisationskinetik.....	80
	6.3 Beschreibung der Kristallisationskinetik auf der Grundlage experimenteller Daten.....	86
	6.4 Einfluß der optischen Isomere auf die Kristallisationskinetik.....	93
	6.5 Einfluß von Kristallisationskeimbildnern auf die Kristallisationkinetik.....	97
7	Zusammenfassung.....	105
8	Literatur.....	107

Liste der wichtigsten Symbole

a	[Pa·s]	Carreau Parameter
a	[-]	Korrekturparameter
a	[Å]	Seitenlänge I einer Kristalleinheitszelle
a _T	[-]	Temperaturverschiebungsfaktor
b	[s]	Carreau Parameter
b	[Å]	Seitenlänge II einer Kristalleinheitszelle
b ₁	[K]	WLF-Parameter
b ₂	[-]	WLF-Parameter
c	[-]	Carreau Parameter
c	[Å]	Seitenlänge III einer Kristalleinheitszelle
(c)	[-]	Monomerumwandlung
f	[-]	Unterkühlung
g	[m·s ⁻²]	Gravitationskonstante
i	[-]	Zählvariable
j	[-]	Zählvariable
k	[-]	isotherme Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante
m	[-]	Monomergehalt
m	[kg]	Masse
m	[-]	Fließexponent
\dot{m}	[kg·h ⁻¹]	Massedurchsatz
n	[-]	Avrami-Index
n	[min ⁻¹]	Drehzahl
(n)	[-]	Katalysator/Cokatalysator-Verhältnis
p	[bar]	Druck
t	[s]	Zeit
t _{1/2}	[s]	Halbwertszeit der isothermen Kristallisation
u	[-]	Umsatz
v	[mm·s ⁻¹]	Geschwindigkeit
w ₁ , w ₂	[-]	Gewichtungsfaktoren
A ₀	[mm ²]	Ausgangsquerschnitt
A	[cm ⁻¹]	Absorptionswellenlänge
D	[mm]	Durchmesser
DR	[%·min ⁻¹ ·10 ³]	zeitlicher Masseverlust
E _A	[J·mol ⁻¹]	Aktivierungsenergie des zähen Fließens

E_p'	[MPa]	Realteil des Penetrationsmoduls
G'	[MPa]	Speichermodul
G''	[MPa]	Verlustmodul
H	[J·g ⁻¹ ·K ⁻¹]	Enthalpie
K'	[-]	Korrekturparameter
K	[-]	nichtisotherme Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante
K_g	[-]	Nukleierungsexponent
L	[mm]	Schneckenlänge
L/D	[-]	Längen/Durchmesser-Verhältnis
\overline{M}_n	[g·mol ⁻¹]	zahlenmittlere Molmasse
\overline{M}_w	[g·mol ⁻¹]	gewichtsmittlere Molmasse
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	[-]	Molmassenverteilung
MDT	[°C;K]	maximale Zersetzungstemperatur
P	[W]	elektrische Leistung
\dot{Q}	[W]	Wärmestrom
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	universelle Gaskonstante
(R)	[-]	Monomer-Katalysator-Verhältnis
T	[K;°C]	Temperatur
T_0	[K;°C]	Bezugstemperatur
T_m	[K;°C]	Schmelztemperatur (α -Kristalle)
T_m^*	[K;°C]	zweite Schmelztemperatur (β -Kristalle)
T_m^0	[K;°C]	Gleichgewichtsschmelztemperatur
T_p	[K;°C]	Polymerisationstemperatur
U^*	[J·mol ⁻¹]	Aktivierungsenergie zur Überwindung der Kristallphasengrenze

griechische Symbole

δ	[-]	Molekulargewichtsverteilung
ε	[-]	Dehnung
η	[Pa·s]	Viskosität
η_0	[Pa·s]	Nullviskosität
η^*	[Pa·s]	komplexe Viskosität
θ	[%]	Kristallinitätsgrad
γ	[-]	Scherung

$\dot{\gamma}$	[s ⁻¹]	Schergeschwindigkeit
σ	[MPa]	Spannung
σ_{\max}	[MPa]	Zugfestigkeit
ρ	[kg·m ⁻³]	Dichte
ω	[rad·s ⁻¹]	Winkelgeschwindigkeit
Φ	[Pa ^{-m} ·s ⁻¹]	Fluidität
Δ	[-]	Differenz-

Indizes

90	nach 90% Umsatz
100	nach 100% Umsatz
ex	herausführend, exit
in	hineinführend, in
g	Glasübergangs-
m	Schmelz-
p	Polymerisations-
r	Referenz-
C	Kühl-
H	Heiz-
Loss	Verlust-
PLA	Polylactid
PS	Polystyrol
R	Reaktions-

Abkürzungen

CHCl ₃	Trichlormethan
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Fourier Transformierte Infrarotspektrometrie
¹ HNMR	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
LA	Lactid
PLA	Polylactid, Poly(lactic acid), Polymilchsäure
PLLA	Poly-L-lactid
PS	Polystyrol
SEC	Size-Exclusion-Chromatography
TGA	Thermogravimetrische Analyse

1 Einleitung

In den vergangenen Jahren haben gesellschaftlich geprägte Gründe aus völlig unterschiedlichen Richtungen die Förderung der Verwendung von Biopolymeren auch im Verpackungssektor forciert und werden auch in den kommenden Jahren die Einführung solcher Polymere in unterschiedlichen Anwendungsgebieten fördern /1-4/.

Bedingt durch die wachsenden Probleme bei der Entsorgung des Hausmüllberges, der mangels Fläche in Europa kaum mehr deponiert werden kann, der andererseits aufgrund öffentlicher Akzeptanzprobleme aber auch nicht verbrannt werden soll, treten in den letzten Jahren Biopolymere zur Reduzierung der Verpackungsmüllmengen in den Vordergrund der Überlegungen. Biopolymere können nach Gebrauch durch die kombinierte Einwirkung von Wärme, Feuchtigkeit und Mikroorganismen in ihre Grundbestandteile zerlegt werden. Sicherlich sind die in Europa im Aufbau befindlichen Kompostieranlagen nicht in der Lage, große Mengen Biopolymere spontan aufzunehmen und umzusetzen, doch haben Biopolymere den entscheidenden Vorteil, sich in allen bekannten Verwertungswegen wie Deponierung, Verbrennung, Kompostierung, ja sogar im Recycling unkritisch zu verhalten.

Europa als Ganzes ist in wachsendem Maße abhängig von Rohölimporten aus Weltgegenden, deren politische Entwicklung nicht dauerhaft vorhergesehen werden kann. Weiterhin sind unter Experten die Auswirkungen des von Menschen geförderten Kohlenstofftransports aus den Kohle-, Erdöl- und Erdgas-Lagerstätten, die sich in Jahrmillionen geformt haben, in die Umwelt in Form von Abfall oder Abgas umstritten. Jedoch kann nicht geleugnet werden, daß ein Einfluß auf die Klimaentwicklung besteht. Schließlich wird die europäische Landwirtschaft durch Überproduktion mehr und mehr in ihrer eigentlichen Funktion eingeschränkt, was oft in einer Vernichtung wertvoller pflanzlicher Ressourcen endet. Alle diese von der Problematik her unterschiedlichen Aspekte und Zusammenhänge können durch die Verwendung von Biopolymeren positiv beeinflusst werden. Einige Biopolymere, wie z.B. das Polyhydroxybutyrat/valeriat (PHB/HV) können direkt in Mikroorganismen oder aber sogar in Pflanzen produziert und angereichert werden, andere werden aus natürlichen Rohstoffen erzeugt (Polylactid, PLA). Einige erfordern jedoch, zum Teil aus wirtschaftlichen Gründen, immer noch zu ihrer Herstellung Rohöl (Poly- ϵ -caprolacton, PCL). Unter den Biopolymeren werden manche aufgrund technologischer Probleme innerhalb der nächsten Jahre nicht wirtschaftlich in größeren Mengen zu produzieren sein (PHB/PHV). Gute techno-

logische Chancen für eine wirtschaftliche Produktion werden dem Polylactid (PLA) eingeräumt, da es schon seit vielen Jahren aus der medizinischen Anwendung bekannt ist /5-7/ und die thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften /8-12/, sowie das Abbauverhalten /13-24/ weitgehend erforscht sind. PLA wird aus dem natürlichen Monomeren Milchsäure über unterschiedliche Synthesewege erzeugt.

Die fermentative Milchsäureherstellung ist heute Stand der Technik und versorgt die Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikindustrie mit diesem billigen Grundstoff. Bei diesem biotechnologischen Prozeß geht man heute überwiegend von Zucker als Basisrohstoff aus, jedoch können auch viele andere landwirtschaftliche Produkte (Stärke, Molasse) und selbst Abfallstoffe (Molke) verwendet werden. Aus solchen Fermentationen resultiert meist die reine, natürlich vorkommende L-Milchsäure. Alternativ gibt es eine Reihe von Verfahren, die Milchsäure auf synthetischen Darstellungswegen erzeugen, wobei ein racemisches Gemisch aus gleichen Teilen der beiden optischen Isomere der Milchsäure entsteht. Dieses racemische Gemisch ist nur schwer in L- und D-Milchsäure zu trennen. Wirtschaftlich hat sich die synthetische Produktion als zu teuer und nicht selektiv genug erwiesen, sodaß heute über 90% der weltweit erzeugten Milchsäure fermentationstechnisch produziert werden.

PLA ist damit einer der für die nahe Zukunft vielversprechendsten Vertreter der Biopolymere, um in einem weiten Anwendungsbereich mit traditionellen petrochemischen Polymeren konkurrieren zu können. Die Eigenschaften von PLA sind bekannt und unter Zuhilfenahme von konventionellen Techniken auf den jeweiligen Anwendungsfall abstimmbare. PLA wird aus rein pflanzlichen Rohstoffen über die schon bekannte Milchsäuregenerierung erzeugt. PLA ist mit herkömmlichen Formgebungsverfahren verarbeitbar und nach Gebrauch kompostierbar, wobei die Zerlegung der Makromoleküle bis zu den natürlichen Ausgangssubstanzen zurückgeführt werden kann. Weiterhin verhält es sich neutral oder unschädlich in Verbrennungsanlagen und auf Deponien; auch werkstoffliches und rohstoffliches Recycling von PLA ist denkbar.

Wesentliches Hemmnis bei der verbreiteten Einführung von PLA in Massenmärkten wie dem Verpackungssektor bleibt der momentan noch zu hohe Preis des Polymeren. Bedingt durch die medizinische Tradition des Polymeren wurden kaum Anstrengungen in Richtung einer verbilligten Massenproduktion unternommen, so daß auch heute noch aufwendige zeit- und kostenintensive Batch-Produktionsverfahren die PLA-Herstellung dominieren.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll, aufbauend auf einem neuentwickelten Katalysator/Cokatalysator-System, die Ringöffnungspolymerisation vom Lactid zum Polylactid, die bislang nur im Batch-Prozeß praktiziert wurde, auf einen kontinuierlichen Polymerisationsprozeß übertragen werden. Dabei ist die Technologie der reaktiven Extrusion unter Einsatz gleichsinnig drehender, dichtkämmender Zweiwellenextruder zu praktizieren. Es soll ein Verfahrens- und Extruderkonzept entwickelt werden mit dem es möglich wird, die Polymerisationsreaktion bis zum chemischen Gleichgewicht zu führen und das resultierende Polymer gleichzeitig gegen thermischen Abbau zu stabilisieren, so daß es nicht mehr durch aufwendige und/oder kostenintensive nachträgliche Aufbereitungsschritte zu modifizieren ist, sondern in diesem Zustand direkt einem Verarbeitungsprozeß zugeführt werden kann. Dadurch soll die Basis für die Entwicklung eines kontinuierlichen, kostengünstigen, auch für große Produktionsvolumina geeigneten Prozesses gelegt werden, mit dessen Hilfe die Einführung von Polylactid in Massenanwendungen ermöglicht wird.

Die Einflüsse der typischen Prozeßparameter Drehzahl und Massedurchsatz auf die erzeugten Polymerkennwerte sollen quantitativ bestimmt werden. Resultierende Polymertypen sollen in Bezug auf ihr rheologisches, mechanisches und thermisches Eigenschaftsprofil hin untersucht werden.

Ein wesentliches Problem bei der Einführung von Polylactid für viele Produkte ist die relativ niedrige Glasübergangstemperatur und die damit verbundenen mechanischen Eigenschaftsänderungen. Reines Poly-L-Lactid ist allerdings ein teilkristalliner Werkstoff mit einer von den Kristallisationsbedingungen abhängigen Kristallisationstemperatur zwischen 80°C und 140°C. Durch Steuerung der Kristallisation bei der Verarbeitung von PLA kann der Grad des Einflusses des Glasübergangs auf das Eigenschaftsprofil minimiert werden. So ist bei einem hohen Kristallisationsgrad des Polymeren nur noch mit geringen Eigenschaftsänderungen bei Überschreitung des Glasübergangs zu rechnen. Um die Kristallisation bei der Verarbeitung gezielt beeinflussen und nutzen zu können, ist die genaue Kenntnis der Kristallisationskinetik unabdingbar notwendig. Daher soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die nichtisotherme isokinetische Kristallisationskinetik von Polylactiden untersucht werden. Dabei findet keiner der bekannten theoretischen Ansätze Verwendung, vielmehr werden aus den experimentellen Daten kühlgeschwindigkeits- und kristallisationsgradinvariante, allgemein gültige

Kristallisationsparameter ermittelt. Bei der Ermittlung dieser Kristallisationskinetik wird insbesondere der Einfluß der Zusammensetzung aus unterschiedlichen optischen Isomeren und der Einfluß speziell zugegebener Kristallisationskeimbildner quantitativ bestimmt.

Durch diese kristallisationskinetischen Untersuchungen ist die Grundlage für die erfolgreiche Verarbeitung von PLA mit der Möglichkeit, das Eigenschaftsprofil vor- auszubestimmen, gelegt.

Ein Ausblick auf die Übertragung der entwickelten Aufbereitungstechnologie auf industrielle Anlagen sowie auf die Möglichkeiten, den neu konzipierten Polymerisationsprozeß auch auf dem Polylactid verwandte Polymere und Copolymere auszudehnen, rundet die Aufgabenstellung ab.

3 Grundlagen und Stand der Technik

3.1 Polymilchsäure - Polylactid

Die Abkürzung PLA steht als Synonym sowohl für Polylactid, als auch für Polymilchsäure (engl. Poly(LacticAcid)). Beide Begriffe bezeichnen das chemisch gleiche Makromolekül, unterscheiden sich aber im Darstellungsverfahren und können sich weiter in der Abfolge der Monomereinheiten unterscheiden. Grundstoff für die PLA-Produktion ist die Milchsäure, die in zwei optischen Isomeren vorkommt (vgl. **Abb. 1**). Milchsäure oder 2-Hydroxypropionsäure wurde zuerst vom schwedischen Chemiker Scheele 1780 entdeckt /25/. Er isolierte sie aus Sauermilch als ungereinigten braunen Sirup. Ein weiterer schwedischer Chemiker, Berzelius, wiederholte Scheeles Experimente und fand Milchsäure auch in frischer Milch /26/ und in Rindfleisch /27/. 1839 stellte Fremy /28/ Milchsäure durch Fermentation aus Kohlehydraten wie Saccharose, Lactose, Stärke und Dextrin dar. Die industrielle Herstellung von Milchsäure wurde 1881 begonnen. Wird Milchsäure auf natürlichem fermentativem Weg erzeugt /29-32/, so entstehen spezifisch optisch aktive Formen der Milchsäure. Homofermentative Lactobakterien generieren dabei ausschließlich L(+) Milchsäure, heterofermentative Lactobakterien entweder eine racemische Mischung oder hauptsächlich D(-) Milchsäure. Das Verhältnis zwischen L und D-Milchsäure hängt dabei im wesentlichen vom pH-Wert und dem Alter der Bakterienkultur ab. Dagegen ist die auf synthetischem Wege erzeugte Milchsäure immer optisch inaktiv, d.h. eine racemische Mischung. Seit den 60er Jahren wird Milchsäure auch in nennenswerten Mengen über unterschiedliche synthetische Wege produziert. /33-41/. Heute jedoch werden nur noch kleinere Mengen synthetisch generiert, da die Nachfrage nach natürlich hergestellter Milchsäure angestiegen ist und die fermentationstechnischen Prozesse inzwischen auch kostengünstiger durchgeführt werden können.

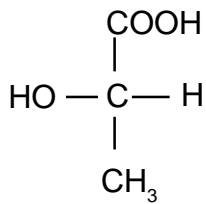
Über eine Polykondensationsreaktion kann direkt aus Milchsäure ein Polymer erzeugt werden. Die heute praktizierten Polykondensationsverfahren basieren auf der Polymerisation im Lösemittel /42/, wobei das Lösemittel die Aufnahme und den Abtransport des bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassers übernimmt. Dabei entstehen hochmolekulare, reine Polymere, die nach der Rekristallisation aus dem Lösemittel weder Katalysatorreste noch Fremdstoffe enthalten und damit für alle denkbaren Einsatzmöglichkeiten Verwendung finden können. Für eine großtechnische Produktion ist diese Technologie nur geeignet,

falls aufgrund vorhandener Synergien das benötigte Lösungsmittel aus einer bereits bestehenden Lösemittelproduktion verwendet werden kann. Die erreichbaren Kosten liegen bei <5 ECU/kg für Produktionsraten ab 5-10.000 t/a Polymer und bei ca. 2,5 ECU/kg für eine Jahresproduktionskapazität > 50.000 t/a. Polykondensationstechniken ohne Lösemittel scheiterten bisher entweder an den zu langen Reaktionszeiten oder an den zu niedrigen erzielbaren Molmassen. Daher haben diese Technologien bis heute keine Verbreitung gefunden, obwohl einige interessante Forschungsansätze existieren/43,44/.

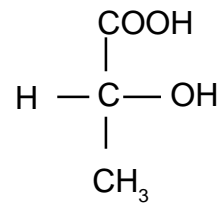
Eine Alternative zur Polykondensation ist der Umweg über das zyklische Dimer der Milchsäure, das Lactid. Aufgrund der optischen Isomerie der Milchsäure können aus den zwei Milchsäure-Isomeren drei Arten von Lactid-Dimeren dargestellt werden (vgl. **Abb. 1**). Zwei L-Milchsäuren bilden das L,L-Lactid, zwei D-Milchsäuren das D,D-Lactid, eine L- und eine D-Milchsäure das Meso-Lactid.

Aus diesen Lactiden können über eine Ringöffnungspolymerisation hochpolymere PLA generiert werden. Die so erzeugten Polymere besitzen Eigenschaften, die, ähnlich wie bei den Polykondensaten, von der Zusammensetzung des Polymeren aus den unterschiedlichen optischen Isomeren abhängen. So ist reines Poly-L-Lactid, wie auch reines Poly-D-Lactid, ein teilkristalliner Thermoplast, der mit geringen Anteilen der jeweils anderen Milchsäure seine Kristallisationsfähigkeit zunehmend verliert. Polylactid aus reinem Meso-Lactid ist dagegen ein vollständig amorpher Werkstoff. Die Ringöffnungspolymerisation hat gegenüber der Polykondensationsreaktion den Vorteil, daß kein Wasser oder sonstige niedermolekulare Komponenten während der Aufbaureaktion entfernt werden müssen. Damit läßt sich die Ringöffnungspolymerisation in Masse durchführen. Als Alternativen in der Massepolymerisation bieten sich sowohl die diskontinuierlichen Batch-Verfahren als auch kontinuierliche Reaktorverfahren an. Batch-Verfahren führen bei hohen Produktionsraten und damit großen Reaktoren schnell zu Problemen bezüglich der Beherrschbarkeit der Temperaturführung und der Durchmischung. Die resultierende Polymerisationsgeschwindigkeit ist damit im wesentlichen diffusionskontrolliert. Das einzige großtechnisch realisierte Verfahren zur kontinuierlichen Ringöffnungspolymerisation von Lactiden beinhaltet einen Rohrreaktor, bei dessen Durchströmung das Polymer gebildet wird. Charakteristisch ist die lange Reaktionszeit und damit die Größe des Reaktors. Das entstehende PLA enthält am Ende des Polymerisationsprozesses den Katalysator, der auch Umesterungsreaktionen beschleunigt. Daher neigt ein derartiges PLA- Polymerisat im Vergleich zum üblicherweise katalysatorfreien Polykondensat

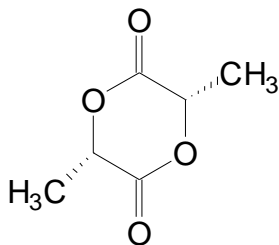
eher zu Abbaureaktionen während der Polymerverarbeitung. Die Entfernung des Katalysators ist nur über eine Umkristallisation aus einem geeigneten Lösemittel zu erreichen. Nun wird der Weg der Ringöffnungspolymerisation aber gerade deshalb gewählt, um Lösemittel aus dem Prozeß fernzuhalten. Aufgrund der verbleibenden Katalysatorreste müssen dem Polylactid eine Reihe von Stabilisatoren (insbesondere Radikalfänger) zugegeben werden, um die thermische Stabilität während der Weiterverarbeitung sicherzustellen.



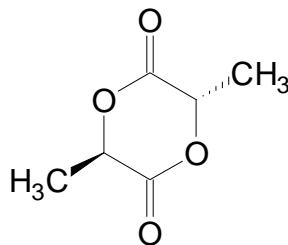
L-Milchsäure



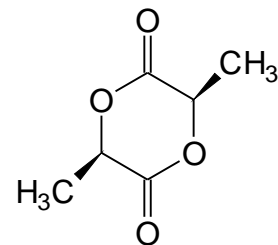
D-Milchsäure



L,L-Lactid



Meso-Lactid



D,D-Lactid

Abb. 1: Milchsäure-Isomere und daraus resultierende Lactid-Dimere

3.2 PLA in der Medizintechnik

Die moderne Medizin ist heute ohne den Einsatz von Kunststoffen nicht mehr denkbar. In einer Reihe von Anwendungen spielen dabei Polylactide aufgrund ihrer Bioresorbierbarkeit eine dominante Rolle /45/. Als bioresorbierbar gilt ein Polymer, das im Organismus depolymerisiert und dessen Abbauprodukte metabolisiert werden können, ohne toxisch zu wirken. Unter den resorbierbaren Polymeren findet das Polylactid dabei die bisher meisten Anwendungen, so zum Beispiel zur gesteuerten Wirkstofffreisetzung /46-48/, als Wundabdeckung /49/, als chirurgisches Nahtmaterial oder in Form von Platten und Schrauben in der Osteosynthese /50,51/. Polylactide sind im Organismus dabei allgemein verträglich, auch wenn es bei einer schnellen Freisetzung zu hohen Säurekonzentrationen kommen kann. Aufgrund der zahlreichen medizinischen Anwendungsmöglichkeiten ist in diesem Bereich vor allem die Entwicklung neuer resorbierbarer Polymere auf Lactid-Basis ein wichtiges Forschungsgebiet. Hierbei steht insbesondere die Steuerung der Resorptionsgeschwindigkeit sowie der mechanischen Eigenschaften im Vordergrund. Da der Bereich der Medizintechnik keinen wesentlichen Preisdruck ausübt und nur geringe Polymermengen benötigt werden, können aus dieser Forschungsrichtung keine Impulse für eine Weiterentwicklung der PLA-Generierungsverfahren zu ökonomischeren, schnelleren Polymerisationsmethoden erwartet werden. Daher sind im Bereich der Medizintechnik als Polymerisationsmethoden prinzipiell nur Batch-Prozesse bekannt, die entweder in einem Lösemittel oder in der Schmelze durchgeführt werden.

Als typisches Beispiel sei hier die Schmelze-Batch-Polymerisation von Lactid, katalysiert durch Sn-bis(2-ethylhexanoat) - einer der gebräuchlichsten und gleichzeitig schnellsten Katalysatoren für die Lactidpolymerisation - erwähnt. Bei Polymerisationstemperaturen zwischen 110°C und 200°C entstehen Polymere mit zahlenmittleren Molmassen bis zu 300.000 g·mol⁻¹, wobei die Polymerisationszeiten zwischen 30 Minuten und bis zu 50 Stunden schwanken können, je nachdem welche Reaktionstemperatur und welche Katalysatorkonzentration gewählt wird. Da in der Medizintechnik eine besondere Reinheit des erzielten Polymeren benötigt wird, ist eine Lösemittelrekristallisation des Polylactids unabdingbar notwendig, wobei gleichzeitig der verbleibende Katalysator und noch nicht abreagierte Monomerbestandteile aus dem Polymer entfernt werden.

3.3 Ringöffnungspolymerisation unter Verwendung von Zweischneckenextrudern

Der Extruder, und hier insbesondere der gleichsinnig drehende, dichtkämmende Zweiwellenextruder, der traditionell eher als ein Aggregat zur kontinuierlichen Aufbereitung und Mischung von Kunststoffen verwendet wird, findet schon seit längerem immer wieder als Reaktor zur Durchführung von chemischen Reaktionen sowie zur Herstellung und Modifikation von Polymerwerkstoffen Verwendung. Dieser Anwendungsbereich, als reaktives Compoundieren bzw. als reaktive Extrusion bezeichnet, wird u.a. von Sneller /52/ als vielversprechendste Technologie eingestuft, um Kunststoffe mit speziellen Anwendungseigenschaften auch in Kleinbedarfsmengen noch wirtschaftlich erzeugen zu können.

Die reaktive Extrusion bzw. das reaktive Compoundieren, wobei die chemischen Reaktionen im Innern des Extruders ablaufen und beim Austritt des Materials aus dem Extruder abgeschlossen sein müssen, wird bei der Modifikation von Polymeren eingesetzt (Anderlik /53/), aber auch direkt zur Synthese von Polymeren aus deren Monomeren oder Präpolymeren verwendet. Prinzipiell kann die reaktive Extrusion dabei nicht nur die Rohpolymere erzeugen, sondern diese auch kontinuierlich in einem Schritt in die benötigten Endprodukte ausformen.

Die Technologie der reaktiven Extrusion ist durch die beiden folgenden Kriterien grundsätzlich limitiert. Zum einen müssen sowohl die Edukte als auch die Produkte eine Verarbeitung in der Schneckenmaschine zulassen. Daher sind Reaktionen in viskoser bzw. hochviskoser Phase bevorzugt. Polymerisationsreaktionen, die von einem niedrigviskosen Monomeren ausgehen und zu einem hochviskosen Polymeren führen, sind von den Förderbedingungen her eher kritisch zu beurteilen. Die zweite Grundbedingung ist, daß die Reaktionskinetik mit dem Verweilzeitverhalten des Extruders abgestimmt werden kann. Dies bedeutet, daß nur Aufbaureaktionen realisierbar sind, deren Reaktionszeit kleiner als die minimale Materialverweilzeit innerhalb des Extruders ist. Diese zweite Grundbedingung schränkt auf den ersten Blick die Auswahl der in Frage kommenden Reaktionen beträchtlich ein. Die bislang mittels Reaktivextrusion durchgeführten Polymerisationen beschränken sich deshalb auf „schnelle“ Reaktionen, bei denen die Reaktionszeit deutlich kleiner als die Minimalverweilzeit ist. Bekannt sind zum Beispiel die Darstellung von Polyamid 6 /54-59/ oder Polyamid 12 /60,61/. Auch PMMA /62/ oder die Polyaddition zur Herstellung von Polyurethanen /63-66/ sind typische Beispiele. Allerdings wird in all diesen Anwendungen der Extruder nur als

eine Art Rohrreaktor mit Fördercharakteristik genutzt, ohne die spezifischen Möglichkeiten eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Zweiwellenextruders zur Durchmischung und zum Energieeintrag in die Schmelze zu nutzen.

Die Erfahrung zeigt, daß die Reaktionszeiten im Extruder gegenüber denen in herkömmlichen Reaktoren deutlich verkürzt werden können /67/. Dies liegt in der Tatsache begründet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Polymersynthese und Polymermodifikation oft nicht durch die eigentliche Reaktionskinetik, sondern durch die Vorgänge des erforderlichen Stoff- und Wärmeaustausches bestimmt werden, die in einem Zweischnellenextruder effektiver und schneller als in anderen Reaktortypen ablaufen können. Die wesentlichen Unterschiede zwischen einem Extruder und einem klassischen Reaktor sind unter anderem der breite Viskositätsbereich der im Extruder verarbeitbaren Schmelzen und die Tatsache, daß die Reaktion im Extruder kontinuierlich durchgeführt werden kann. Auch ist der Extruder ein Aggregat, das ein dispersives Mischen von hochviskosen Schmelzen erlaubt. Der gleichsinnig drehende, dichtkämmende Doppelschnellenextruder hat darüber hinaus gute Selbstreinigungseigenschaften. Schließlich ist die spezifische Wärmeaustauschfläche, das heißt die auf das Reaktorvolumen bezogene zur Wärmeübertragung zur Verfügung stehende Zylinderfläche eines Extruders /68/ deutlich größer als die eines klassischen Rührkesselreaktors. Weiterhin besitzt der Zweischnellenextruder dank seines modularen Aufbaus eine große Flexibilität bezüglich Schnellengeometrie, Temperaturführung und der Veränderung von Drehzahl und Durchsatz, um ihn rasch an neue verfahrenstechnische Aufgabenstellungen anpassen zu können.

4 Herstellung von PLA-Polymeren mittels reaktiver Extrusion

4.1 Grundlagen der Ringöffnungspolymerisation

Die Ringöffnungspolymerisation von Lactid wird üblicherweise durch organometallische Verbindungen (vgl. **Abb. 2**) katalysiert, die ursprünglich in anionische und kationische Initiatoren unterschieden wurden /69/. Später haben unterschiedliche Studien gezeigt, daß die meisten Metall-Verbindungen die Kettenreaktion über kovalente Bindungen initiieren /70/. Es gilt heute als gesichert, daß die Polymerisation einem Koordinierungs-Einfüge-Mechanismus folgt, dessen Details von der verwendeten Metall-Verbindung bestimmt werden. Unter diesen organometallischen Verbindungen sind zwei Hauptgruppen von besonderem Interesse.

Bei der **ersten Gruppe** handelt es sich um Lewis-Säure-Katalysatoren, zu denen Metall-Halide, -Oxide und -Carboxylate zählen. Ein Hauptvertreter dieser Gruppe ist das Zinnoktoat (Sn(II)di(ethyl-2-hexanoat). Obwohl der genaue Reaktionsmechanismus bislang noch nicht definitiv geklärt wurde, wird allgemein akzeptiert, daß die Ringöffnungspolymerisation, die durch Lewis-Säuren katalysiert wird, durch Hydroxid-Gruppen an z.B. Wasser und Alkoholen initiiert wird. Wasser und Alkohole können als Verunreinigungen im Lactid enthalten sein oder je nach Bedarf zugegeben werden (vgl. **Abb. 3**). Obwohl einige organometallische Verbindungen bekannt sind, die die Synthese von hochmolekularen Polyestern ermöglichen, bleibt die Kontrolle der tatsächlichen Ringöffnungspolymerisation problematisch. Die Lewis-Säure-Katalysatoren sind nicht chemisch an die wachsende Kette gebunden und sind deshalb in der Lage, mehr als eine Polymerkette zu aktivieren. Dies führt dazu, daß der Polymerisationsgrad nicht direkt durch das molare Verhältnis von Monomer und Katalysator beeinflusst werden kann. Weiterhin treten inter- und intramolekulare Transesterifikationsreaktionen auf, die das Kettenwachstum behindern, die Verbreiterung der Molmassenverteilung begünstigen und zur Bildung von ringförmigen Oligomeren führen /71/.

Die **zweite Gruppe** von Katalysatorsystemen, die dafür bekannt ist, die Ringöffnungspolymerisation von Lactiden effektiv zu beschleunigen, ist die Gruppe der Metall-Alkoxide, und hieraus besonders die Magnesium-, Zinn-, Titan-, Zirkonium-, Zink- und Aluminium-Alkoxide.

Diese Metall-Alkoxide sind im Gegensatz zu den zuvor genannten Lewis-Säure-Katalysatoren wirkliche Initiatoren der Ringöffnungspolymerisation (vgl. **Abb. 4**). Die Ringöffnungspolymerisation läuft hierbei in zwei Schritten ab, wobei zunächst ein Komplex zwischen Initiator und Monomer gebildet wird, gefolgt von einer Neu- ausrichtung der kovalenten Bindungen. Demnach wird das Monomer zwischen der Metall-Sauerstoff-Bindung des Initiators eingefügt, indem die Acyl-Sauerstoff-Bindung des zyklischen Monomers gespalten wird, sodaß das Metall mittels einer Alkoxid Bindung in die wachsende Kette eingebunden werden kann.

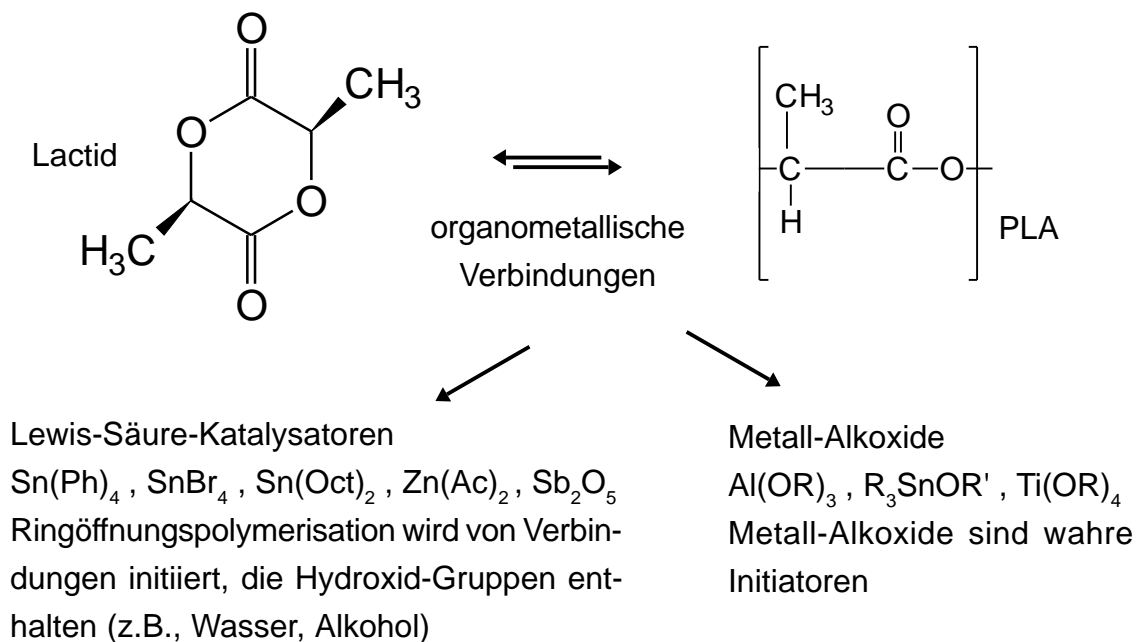


Abb. 2: Ringöffnungspolymerisation von Lactid und die am häufigsten verwendeten Katalysatorsysteme

Polylactide werden heutzutage oft durch die Ringöffnungspolymerisation von Lactid in Masse, katalysiert durch Zinn-Oktoat, dargestellt. Zinn-Oktoat ist dabei für die von ihm initiierte besonders hohe Polymerisationsgeschwindigkeit und seine Akzeptanz durch die FDA (Food and Drug Administration) als ein für den Kontakt mit Nahrungsmitteln unbedenklicher Stoff bekannt. Die optimale Konzentration eines Katalysators hängt von der angestrebten Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur ab, aber auch von der verlangten Schmelzestabilität des erzielten Endprodukts. Hier ist besonders zu beachten, daß Zinn-Oktoat als Lewis-Säure ein starker Katalysator für Ester-Austausch-Reaktionen ist und daher sowohl inter-

als auch intramolekulare Transesterifikationsreaktionen beschleunigt. Um die Herstellung von PLA ökonomisch sinnvoll zu gestalten ist die Realisierung der Reaktivextrusion ein attraktiver Ansatz. Voraussetzung dabei ist aber, daß die Polymerisation von Lactid in Masse durch ein effizientes Katalysatorsystem so beschleunigt werden kann, daß sowohl die kinetischen Bedingungen der Polymerisationsreaktion, als auch die Forderungen hinsichtlich der Schmelzestabilität, erfüllt werden. Es ist seit langem bekannt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit von Lactid zu Polylactid mit steigendem Gehalt an Zinn-Oktoat zunimmt. Jedoch ist auch bekannt, daß bei hohen Konzentrationen an Zinn-Oktoat Abbaureaktionen schon während der Polymerisation oder während späterer Verarbeitung einsetzen und das Molekulargewicht des Polylactids limitieren oder gar absenken /8,9,72-76/.

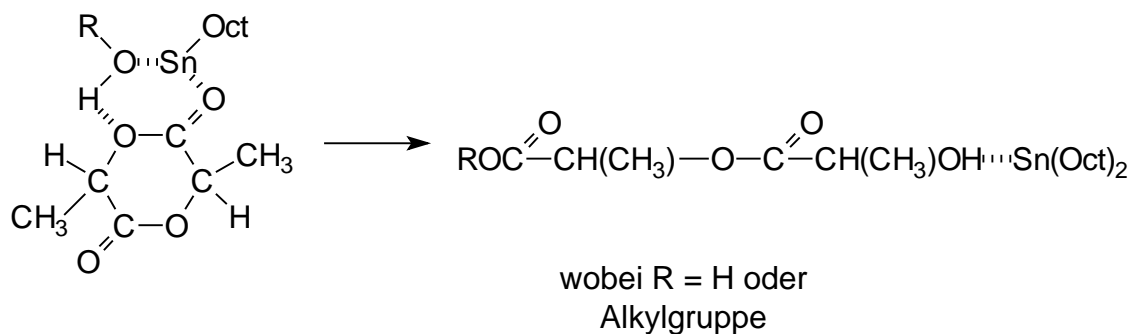


Abb. 3: Ringöffnungspolymerisation mittels Lewis-Säure-Katalysator am Beispiel von Zinn-Oktoat.

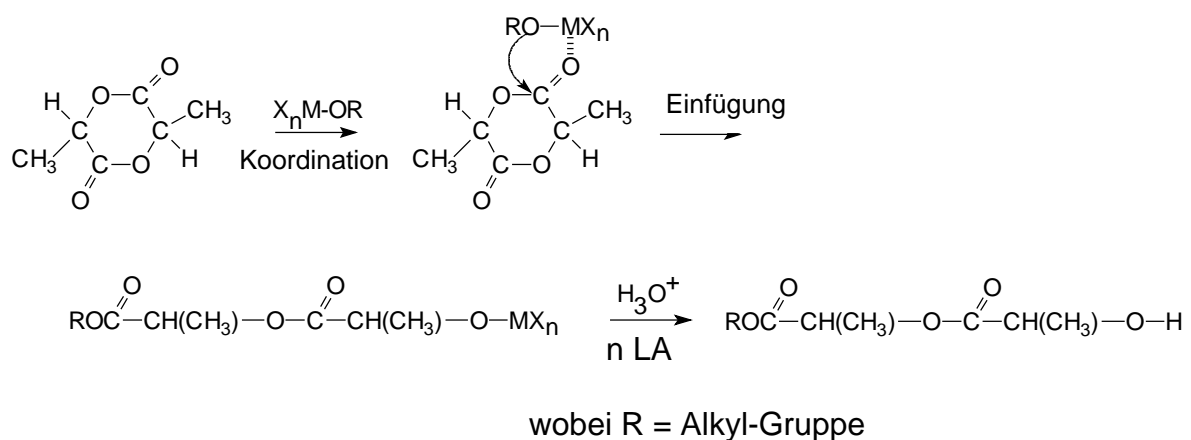


Abb. 4: Ringöffnungspolymerisation durch Metall-Alkoxide.

Um die Polymerisationsgeschwindigkeit von Lactid, katalysiert durch Zinn-Oktoat weiter zu beschleunigen, dabei aber die thermische Stabilität des Polylactids gleichzeitig zu erhöhen, wurden Grundlagenuntersuchungen hinsichtlich der Verwendung von Triphenylphosphin, einer Lewis-Base, als Cokatalysator von Zinn-Oktoat, am CERM in Lüttich, Belgien durchgeführt [77].

In **Abb. 5** sind die Ergebnisse der Polymerisation von L-Lactid zu PLLA in Form einer Tabelle wiedergegeben, die in Masse durch $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalysiert wurde. Die Zeitabhängigkeit der L-Lactid-Umwandlung und der resultierenden Molmasse des PLLA als Funktion des Monomer/ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Verhältnisses (R) wurde bei einer Temperatur von 110°C untersucht. Wie vermutet, führt eine Erhöhung von R zu einer Reduktion der Polymerisationsgeschwindigkeit (**Abb. 5**, Einträge 1 bis 3). Die Monomerumwandlung nähert sich einem Endwert zwischen 93% und 99% an, wenn R von 10^2 auf 10^4 erhöht wird. Dies zeigt, daß eine Erhöhung der $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Konzentration das Monomer/Polymer-Gleichgewicht zu einem kleineren Monomerumwandlungsgrad hin verschiebt. Weiterhin nimmt die maximal erzielbare Molmasse mit höherer Katalysatorkonzentration ab. Diese Ergebnisse unterstützen die vorstehenden Feststellungen, daß die Lactid-Polymerisation, katalysiert durch $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, sehr empfindlich gegenüber Transesterifikationsreaktionen ist, deren Auftreten mit zunehmendem $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Gehalt ansteigt. Kinetische Versuche wurden auch bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 110°C und 180°C für ein konstantes Monomer/ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Verhältnis von 10^3 durchgeführt (**Abb. 5**, Einträge 2, 4 bis 6). Die Erhöhung der Temperatur erhöht auch die Polymerisationsgeschwindigkeit, verringert aber die maximal erzielbare Molmasse, insbesondere bei Temperaturen höher als 150°C . Die maximale Monomerumwandlung liegt bei 98% für Temperaturen bis zu 150°C und bei 95% für 180°C . Alle diese Phänomene können mit dem Auftreten von Transesterifikationsreaktionen erklärt werden, die das Kettenwachstum behindern und das Monomer/Polymer-Gleichgewicht zu Gunsten der Depolymerisation verschieben, sobald die Temperatur ansteigt. In **Abb. 6** ist der typische Verlauf der Molmasse und des Monomerumwandlungsgrades als Funktion der Reaktionszeit dargestellt. Der gezeigte Zusammenhang wurde für eine Reaktionstemperatur von 130°C und $R = 10^3$ ermittelt, kann aber als typisch für alle untersuchten Reaktionstemperaturen und Katalysatorkonzentrationen angesehen werden. Die Monomerumwandlung steigt zunächst steil an und nähert sich dann asymptotisch dem Gleichgewichtsumsatz an. Die Molmasse hingegen wächst zunächst ebenso schnell an, erreicht dann nach einer gewissen Zeit, zu der der Gleichgewichtsumsatz noch nicht erreicht ist,

ein Maximum und nimmt anschließend wieder ab, um sich einem Endwert zu nähern. Wird Triphenylphosphin $P(\phi)_3$ in einem äquimolaren Verhältnis zu $Sn(Oct)_2$ zugegeben, so wirkt $P(\phi)_3$ als Beschleuniger für die Polymerisationsreaktion (**Abb. 7**). Beispielsweise reduzieren sich bei einem molaren Monomer/ $Sn(Oct)_2$ -Verhältnis von $5 \cdot 10^3$ (vgl. **Abb. 7**, Eintrag 2) die Zeiten, nach denen 90% Umsatz bzw. maximaler Monomerumsatz erreicht werden, von 27 min auf 20 min bzw. von 60 min auf 45min, sobald das $Sn(Oct)_2$ durch den $Sn(Oct)_2 \cdot P(\phi)_3$ -Komplex ersetzt wird. Weiterhin wird die erzielte Molmasse bei maximaler Monomerumwandlung in Anwesenheit von $P(\phi)_3$ von $102.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf $153.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ angehoben. Demnach wirkt $P(\phi)_3$ als Cokatalysator positiv auf den Einbau von Monomereinheiten, um höhermolekulares PLLA zu erreichen, zumindest, wenn die Reaktionszeit nicht weit über den Zeitpunkt hinaus verlängert wird, zu dem eine maximale Monomerumwandlung vorliegt.

Abb. 5: Einfluß des molaren Monomer/ $Sn(Oct)_2$ -Verhältnisses (R) und der Polymerisationstemperatur (T_p) auf die Kinetik der Massepolymerisation von L-Lactid.

Eintrag	R	T_p [°C]	t_{90} [h] ⁽¹⁾	t_{100} [h] ⁽¹⁾	\overline{M}_n $\cdot 10^{-3}$ ⁽²⁾	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
1	100	110	1,5	3,0	53	1,9
2	1000	110	10,0	20,0	220	2,0
3	10000	110	22,0	50,0	304	2,5
4	1000	130	4,0	8,0	175	2,0
5	1000	150	0,6	2,0	154	2,0
6	1000	180	0,25	0,6	87	2,1

(1) Polymerisationszeit, die benötigt wird um 90% Monomerumsatz, bzw. maximal möglichen Monomerumsatz zu erreichen.

(2) \overline{M}_n von PLLA bei maximal möglichem Monomerumsatz.

Ein ähnlicher Effekt kann für unterschiedliche Monomer/ $Sn(Oct)_2 \cdot P(\phi)_3$ -Verhältnisse beobachtet werden (vgl. **Abb. 7**). Weiterhin ist zu konstatieren, daß innerhalb der Zeit zum Erreichen der maximalen Monomerumwandlung keine Racemisierung festgestellt werden konnte.

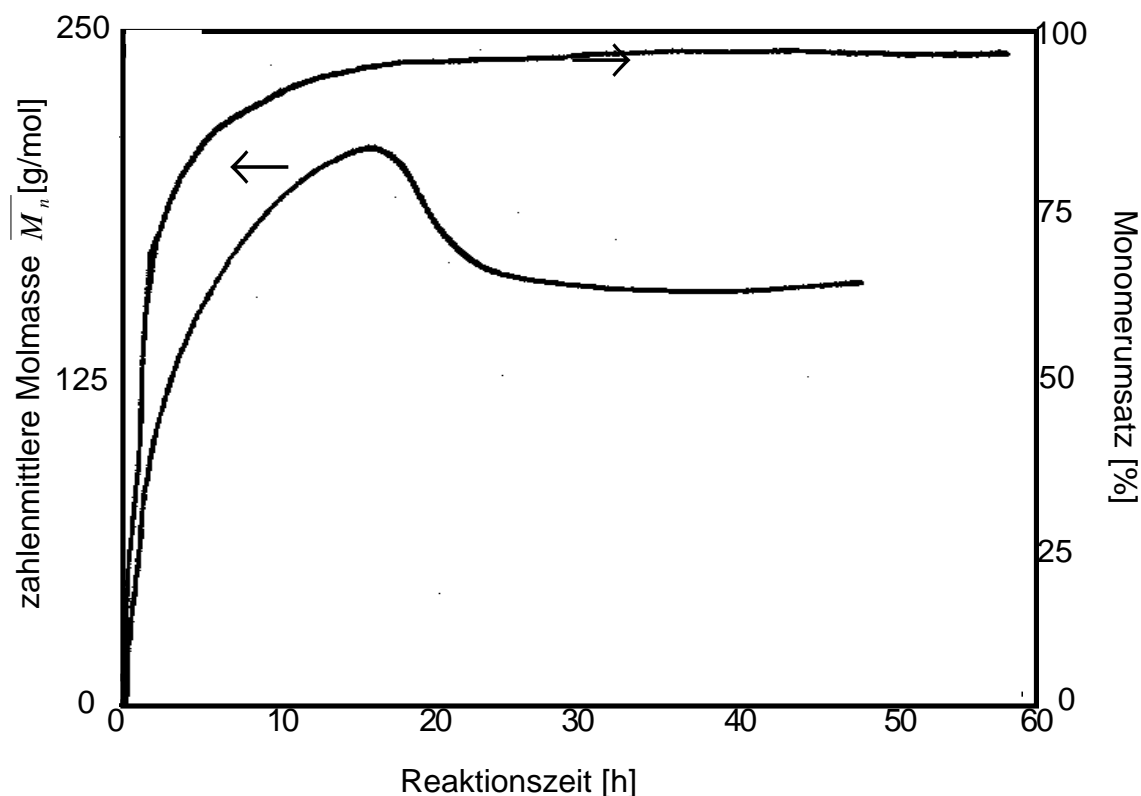


Abb. 6: Verlauf von Molmasse und Monomerumwandlung als Funktion der Reaktionszeit bei einer Reaktionstemperatur von 130°C und einem Monomer /Sn(Oct)₂-Verhältnis von 1000.

Der Einfluß des anfänglichen molaren Verhältnisses (n) von $P(\phi)_3$ zu $Sn(Oct)_2$ auf den Verlauf der L-Lactid-Polymerisation wird in **Abb. 8** gezeigt. Hier ist der Einfluß von n auf die Molmasse und die Monomerumwandlung bei einem molaren Monomer /Sn(Oct)₂-Verhältnis von $5 \cdot 10^3$ und einer Reaktionstemperatur von 180°C nach 10 min bzw. 25 min Reaktionszeit wiedergegeben. Ein Anstieg von n auf Werte >1 hat keinen positiven Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des L-Lactids. Im Gegensatz dazu ist sogar ein Rückgang der erreichbaren Molmasse und der Monomerumwandlung für ansteigende n -Werte zu beobachten. Ein derartiges Systemverhalten kann durch den Wettbewerb zwischen Monomer und $P(\phi)_3$ erklärt werden, mit dem Sn-Atom des Katalysators in Koordination zu treten. Ist $n < 1$, fällt die Polymerisationsgeschwindigkeit drastisch ab. Demnach zeigen diese Beobachtungen, daß ein äquimolarer $Sn(Oct)_2 \cdot P(\phi)_3$ -Komplex gebildet wird, dessen Aktivität bezüglich der L-Lactid Polymerisation deutlich größer ist als die des $Sn(Oct)_2$ allein.

Abb. 7: Positiver Effekt von Triphenylphosphin $P(\phi)_3$ auf die Kinetik der Massepolymerisation von L-Lactid, katalysiert durch einen Zinn(II)-basierten Katalysator bei 180°C: (a) $Sn(Oct)_2$ (b) $Sn(Oct)_2 \cdot P(\phi)_3$

R	t_{90} [min] ⁽¹⁾		t_{100} [min] ⁽¹⁾		$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$ ⁽²⁾		$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
1000	15	10	35	18	87	131	2,1	1,6
5000	27	20	60	45	102	153	2,0	1,6
10000	48	36	150	120	128	259	1,8	1,5

(1) Zeit die benötigt wird, um 90% bzw. maximalen Monomerumsatz zu erzielen.

(2) \overline{M}_n von PLLA, erzielt bei maximaler Monomerumwandlung

Abb. 8: Einfluß des molaren Verhältnisses (n) von $P(\phi)_3$ zu $Sn(Oct)_2$ auf die Kinetik der L-Lactid Polymerisation bei 180°C und $R = 5 \cdot 10^{-3}$.

n	Polymerisationszeit	Monomerumwandlung ⁽¹⁾	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
	[min]	[%]		
0,1	25	35	86	2,0
1,0	10	36	41	1,7
1,0	25	82	78	1,8
2,0	25	77	77	1,9
5,0	10	20	33	1,6
10,0	10	20	26	1,7
10,0	25	80	78	1,8

(1) Bestimmt durch gravimetrische Messung nach Polymerwiedergewinnung durch selektive Ausfällung in Methanol.

4.2 Verfahrenstechnik - Auswahl des Schneckenkonzeptes

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Reaktionsaggregat ein gleichsinnig drehender, dichtkämmernder Doppelschneckenextruder vom Typ ZE 25 der Firma Berstorff verwendet. Dieser Doppelschneckenextruder ist durch einen Schneckendurchmesser von 25 mm und ein L/D-Verhältnis von 48 gekennzeichnet. Der Extruder ist sowohl im Gehäuse- als auch im Schneckenbereich modular aufgebaut. Der Zylinder ist in zehn einzeln zu temperierende Zonen unterteilt. Aufgrund des großen L/D-Verhältnisses und der damit erhöhten Masseverweilzeit ist dieser Extrudertyp für reaktive Extrusionsprozesse in besonderem Maße geeignet. Die selbstreinigenden Schneckenprofile (Erdmenger-Profil) eines solchen Doppelschneckenextruders verhindern ein übermäßiges Verweilen von Polymerpartikeln und damit die Ansammlung von Abbauprodukten. Besonders wichtig für den Verlauf einer Polymerisationsreaktion sind die Prozeßparameter Verweilzeit, Verweilzeitverteilung, Temperaturführung und Mischintensität. Insbesondere die Mischwirkung, der bei diffusionskontrollierten Polymerisationsreaktionen - wie der hier vorliegenden Lactidpolymerisation - eine wichtige reaktionsbeschleunigende Bedeutung zukommt, kann über eine geeignete Auswahl der Schneckenelemente beeinflusst werden. Bedingt durch die niedrige Viskosität des Ausgangsdimeren Lactid ist kaum mit dissipativem Energieeintrag zu rechnen und das Lactid muß ausschließlich über Wärmeleitung durch die Zylinderfläche auf Reaktionstemperatur gebracht werden. Aufgrund dieser Gegebenheiten wurde ein Verfahrenskonzept zur Lactidpolymerisation erarbeitet, das in **Abb. 9** schematisch dargestellt ist. Das in kristalliner Pulverform vorliegende Lactid wird zunächst in einem vorgeschalteten Prozeßschritt mit der entsprechenden Menge von in Toluol gelöstem Katalysator/Cokatalysator-Gemisch versetzt und vermischt. Durch Anlegen eines Unterdrucks wird das Lösemittel Toluol anschließend entfernt. Das so präparierte Lactid wird mit dem ebenfalls in Pulverform vorliegenden Stabilisator in einem Taumelmischer homogen vermischt. Die so vorbereitete Mischung wird zu Beginn der Verfahrenslänge mittels einer gravimetrischen Dosiervorrichtung dem Extruder zugeführt. Das Lactid wird erschmolzen und auf Reaktionstemperatur erwärmt. In den Extruderfolgezonen reagiert es zu Polylactid und wird schließlich als hochpolymeres Produkt nach Durchströmen eines Statikmischers, der mit dem abschließenden Extrudergehäuse verschraubt ist, ausgetragen. Dieser Statikmischer übernimmt dabei die wichtige Aufgabe der Nachverteilung des Stabilisators im gebildeten Polymeren, worauf im anschließenden Kapitel gesondert eingegangen wird.

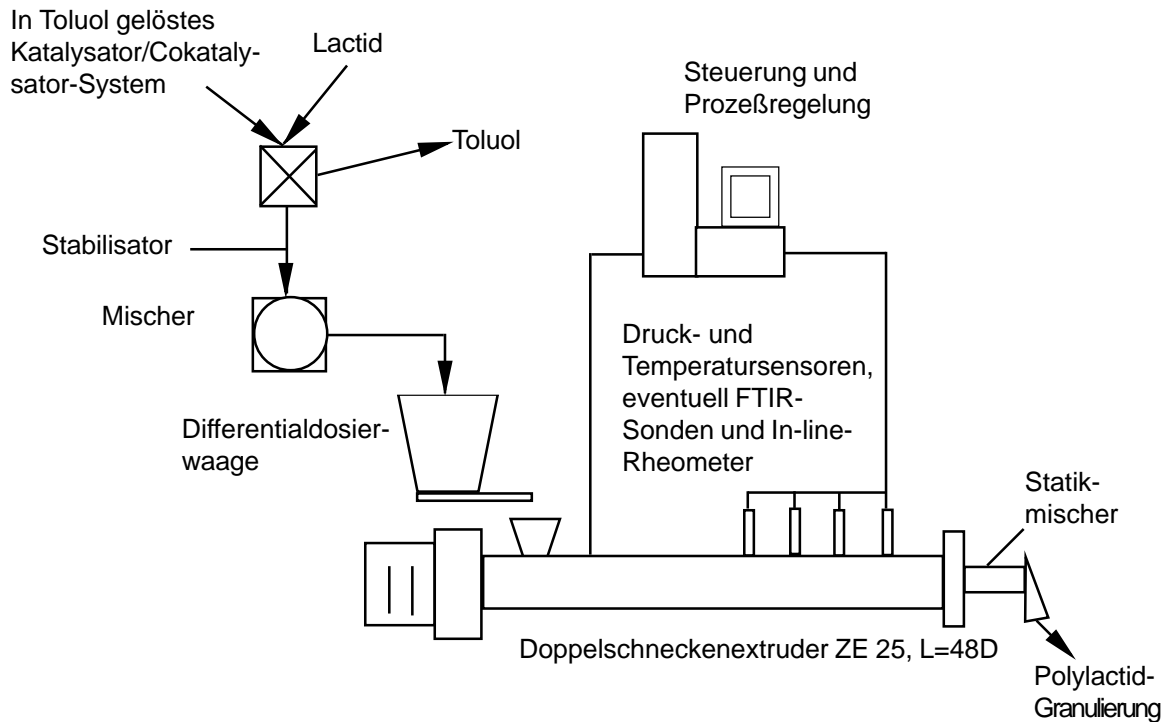


Abb. 9: Verfahrenskonzept für die Verwirklichung der Ringöffnungspolymerisation zur Herstellung von PLA

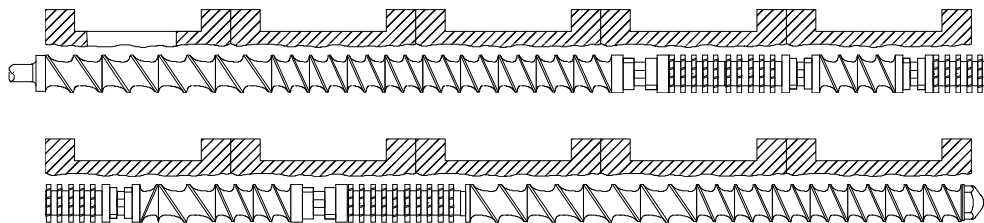


Abb. 10: Schneckenkonfiguration für die Verwirklichung der Ringöffnungspolymerisation zur Herstellung von PLA

Die bei den Reaktivextrusionsversuchen eingesetzte Schneckenkonfiguration ist in **Abb. 10** dargestellt. Die bei der reaktiven Extrusion ablaufenden Teilprozesse lassen sich im wesentlichen in drei Hauptgruppen untergliedern. Im einzelnen handelt es sich um Strömungs- und Wärmetransportvorgänge und chemische Reaktionsabläufe. Sie stehen miteinander in enger Wechselwirkung und prägen damit das System- und Betriebsverhalten der Polymerisationsanlage sowie die Qualität des resultierenden Endproduktes. Die Strömungsvorgänge in den Schneckenelementen bestimmen den Mischungszustand der Schmelze und

legen das Verweilzeitspektrum und damit den Verlauf der Reaktion fest. Gleichzeitig wird durch Dissipations-, Konduktions- und Konvektionsvorgänge der Energiehaushalt des Aufbereitungssystems fixiert. Andererseits nehmen auch die Ringöffnungsreaktion und die Energietransportvorgänge wiederum Einfluß auf den Strömungszustand der Schmelze, da der thermische und chemische Zustand der Schmelze das Fließverhalten definieren. Darüber hinaus beeinflussen sich Reaktionsabläufe und Wärmetransportvorgänge auch gegenseitig, da sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Temperatur ist, als auch die freiwerdende Reaktionswärme den thermischen Zustand des Systems verändert. Allgemein können diese Zusammenhänge durch die vier fundamentalen Gleichungen

- Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad} \rho + \rho \cdot \text{div} \vec{v} = 0$ (1)

- Impulsgleichung $\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho \cdot \vec{g} + \nabla \underline{\underline{\sigma}}$ (2)

- Energiegleichung $\rho \frac{Du}{Dt} + \rho \cdot \vec{v} \cdot \left(\frac{D\vec{v}}{Dt} \right) = (\vec{v} \cdot \rho \cdot \vec{g}) + \text{div}(\underline{\underline{\sigma}} \cdot \vec{v}) - \text{div} \vec{q}$ (3)

- Reaktionsgleichung $u = f(T, p, t)$ (4)

beschrieben werden. Dabei wird zur Lösung der Impuls- und Energiegleichung eine rheologische Zustandsgleichung benötigt, die über das Stoffverhalten des verwendeten Materials Auskunft gibt. Im vorliegenden Fall ist die Angabe einer solchen rheologischen Zustandsgleichung jedoch nicht möglich, da sich dieses Stoffverhalten mit dem Fortschreiten der Aufbaureaktion verändert. Zum einen ist es dabei kaum möglich, jedem molekularen Zustand eine eigene Zustandsgleichung zuzuordnen, da Monomere, oligomere Zwischenstufen und Polymere in beliebiger Mischung zueinander vorliegen können, zum anderen ist der exakte chemische Ablauf der vorliegenden Ringöffnungspolymerisation weiterhin umstritten, sodaß auch hier keine formelmäßige Beschreibung der chemischen Reaktion vorliegt. Das reaktionskinetische Verhalten wird sich im Extruder zudem deutlich von einem modellkinetisch ermittelten unterscheiden. Weiterhin können auch kaum Vereinfachungen in obigen Gleichungen durchgeführt werden, da auch alle anderen Stoffwerte (z.B. die Dichte ρ) vom Reaktionsverlauf abhängen. Damit ist man bei der Auslegung des Schneckenkonzeptes auf qualitative Abschätzungen limitiert. Neben den allgemeinen Anforderungen an den Schnecken Aufbau wie

etwa langzeitkonstanter Materialeinzug des Dimeren und hinreichender Druckaufbau zur Überwindung des Werkzeugwiderstandes sind bei der Durchführung der Ringöffnungspolymerisation von Lactiden folgende weitere Anforderungen zu beachten:

- Schnelles Aufschmelzen des Dimeren und schnelles Erreichen der Reaktionstemperatur;
- Vermeidung von Leckagen des niederviskosen Dimeren durch die Trennebenen des modular aufgebauten Zylinders;
- Exzellente Mischwirkung der Schnecken und ausreichende Verweilzeit in der Reaktionszone;
- Steuerbare Massetemperatur in der Zone höchster Reaktivität;
- Vermeidung von Temperaturspitzen in der Reaktionszone um Neben- und Abbaureaktionen zu verhindern;
- Homogenes Verteilen des Stabilisatorsystems in dem entstehenden Polymer auf molekularer Ebene;
- Sicherstellung einer stationären Förderung trotz einer stetig ansteigenden Viskosität entlang der Schneckenachse;
- Vermeidung von Förderinstabilitäten und daraus resultierenden schwankenden Produktqualitäten.

Die Forderung nach einem konstanten Materialeinzug wird durch eine Dauerkühlung des Einzugesgehäuses erfüllt, wodurch im Einzugsbereich eine stabile Feststoffförderung sichergestellt ist. Die dazu konträre Forderung nach einem schnellen Aufschmelzen des Dimeren und einer Temperaturerhöhung bis auf Reaktionstemperatur kann nur dadurch erzielt werden, daß ab dem zweiten Gehäuseschuß alle weiteren Zylindersektionen auf Reaktionstemperatur gebracht werden. Bedingt durch die niedere Viskosität des Dimeren ist mit einer Unterstützung der Temperaturerhöhung durch dissipative Effekte nicht zu rechnen, so daß die gesamte Temperaturerhöhung ausschließlich durch Energieeintrag über Wärmeleitungs- und Wärmeübergangsvorgänge realisiert werden muß. Erst nach dem Start der Polymerisationsreaktion unterstützt die freiwerdende Reaktionsenthalpie (~ 26 J/g) und die dissipierte Energie des nun eine zunehmende Viskosität aufweisenden Mediums die Materialerwärmung.

Dieser Effekt kann u.U. so weit gehen, daß Wärme über die Zylinderwandungen wieder abgeführt werden muß, um Temperaturspitzen in der Reaktionszone zu vermeiden, welche zu inter- und intramolekularen Transesterifikationsreaktionen führen würden. Aus diesen Gründen ist die Heiz-/Kühlleistung der Extrudergehäuse eher hoch zu dimensionieren. Da es sich bei dem Dimeren um eine ausgesprochen niederviskose Flüssigkeit handelt, ist, bedingt durch den modularen Aufbau von Zylinder und Schnecken, damit zu rechnen, daß das flüssige Dimere in die Dichtfugen zwischen den Schnecken- und Gehäuseelementen eindringt, dort auspolymerisiert und sich teilweise auch wieder zersetzt. Durch das Einbringen von Teflondichtfolien zwischen die entsprechenden Dichtflächen kann dies zum Teil vermieden werden. Die Forderung nach homogenem Einmischen des Stabilisators konnte aufgrund einer Unverträglichkeit des Polymeren und des Stabilisatorsystems innerhalb des Schneckenkanalvolumens nicht realisiert werden. Auf dieses Detailproblem wird im folgenden Abschnitt gesondert eingegangen. Eine der wesentlichen Forderungen sind eine hohe Mischwirkung und eine ausreichende Materialverweilzeit in der Reaktionszone, um einen hohen Reaktionsumsatz zu gewährleisten. Da die Polymerisationsreaktion zum Polylactid bei Umsätzen > 80% nur noch diffusionskontrolliert ist, wird gegen Ende der Reaktion die intensive Durchmischung des entstehenden Plastifikats umso wichtiger [78-81]. Diese intensive Durchmischung wird durch drei im wesentlichen ähnlich aufgebaute Schneckenelementkombinationen in der Reaktionszone erzielt. Jede dieser Kombinationen besteht aus einem breiten, förderaktiven Knetblock, der Scherenergie in das Material einbringt und damit die thermische Ausgangssituation der Reaktion verbessert. An einen derartigen Knetblock schließt sich ein längerer Abschnitt aus Zahnscheiben-Mischelementen an, in denen durch vielfaches Aufteilen und Neuzusammenführen der Materialteilströme eine intensive distributive Durchmischung praktiziert wird, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit für ein Treffen potentieller Reaktionspartner erhöht. Jede dieser drei Knetblock/Zahnscheiben-Kombinationen wird über gegenfördernde Gewindeelemente oder aufstauende Blisterscheiben begrenzt, welche den Füllgrad und damit die Effizienz der Elementkombinationen erhöhen. Da, wie schon erwähnt, die intensive Durchmischung des Plastifikats mit steigendem Umsatz wichtiger wird, wurde das abstauende Element von Kombination zu Kombination stromabwärts in seiner Wirkung intensiviert. Das zuerst installierte gegenfördernde Knetblockelement wurde in der zweiten Kombination durch ein rückförderndes Schneckenelement ergänzt und in der dritten Kombination schließlich durch eine Stauscheibe (Blister) substituiert. Die verbleibenden Forderungen nach konstanter Förderung trotz stetig ansteigender

Produktviskosität und die Vermeidung von Förder- und Reaktionsfluktuationen kann nur durch eine hinreichende Anzahl zwischengeschalteter Schnecken-elemente sowie das Installieren entsprechender Schneckensektionen am Schneckenende vor der Düse sichergestellt werden. Insbesondere ist darauf zu achten, daß der Druck am Schneckenende nicht zu hoch wird ($p < 100$ bar). Während des Prozesses sollten Veränderungen von Prozeßparametern nicht oder nur langsam vorgenommen werden, um instabile Prozeßzustände zu vermeiden. In **Abb. 11** sind zwei auf unterschiedliche Weise generierte Poly-L-Lactide gegenübergestellt. Der als Eintrag 2 (**Abb. 11**) spezifizierte Typ wurde nach dem neu entwickelten Verfahren bei einer Gehäusetemperatur von 180°C polymerisiert, der zweite Basistyp (**Abb 11**, Eintrag 1) wurde im Gegensatz dazu bei 180°C in konventioneller Technik in einer Glasampulle polymerisiert. Für beide Reaktionen wurde das neuentwickelte Katalysatorsystem $\text{Sn}(\text{Oct})_2 \cdot \text{P}(\phi)_3$ eingesetzt. Der Vergleich zweier auf so unterschiedliche Weise hergestellter Polymere ist nur schwer möglich, da trotz gleicher Startbedingungen, die Reinheitsbedingungen in einem Extruder und in einer Glasampulle sehr verschieden sind. Dies führt bei den extrusionstechnisch aufbereiteten Produkten zu einer deutlichen Reduktion der erzielten Molmasse. Bei nahezu gleicher Monomerumwandlung liegt die Zeit, die für die komplette Umwandlung benötigt wird, in der Glasampulle bei 40 Minuten, während sie bei der reaktiven Extrusion um mehr als den Faktor 5 geringer ausfällt. Die mittlere Verweilzeit des Materials im Extruder wurde dabei aus dem freien Schneckenkanalvolumen und dem Durchsatz abgeschätzt. Diese Verkürzung der Reaktionszeit ist im wesentlichen auf die innige Durchmischung während des Polymerisationsprozesses im Zweischnuckenextruder zurückzuführen.

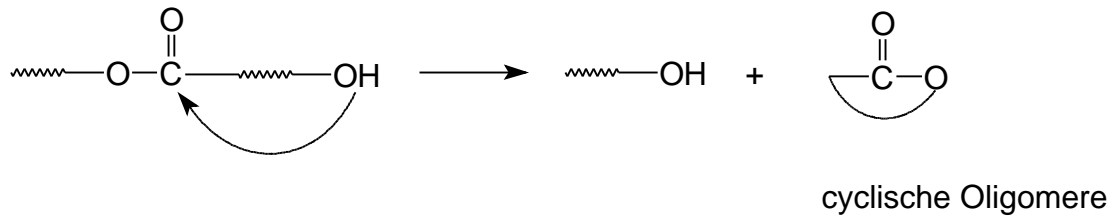
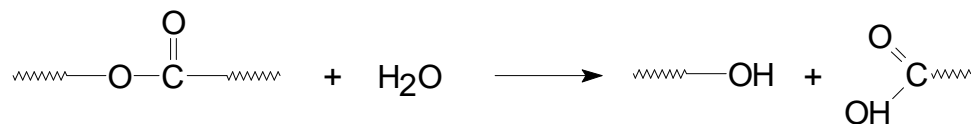
Abb 11: Vergleich zweier auf unterschiedliche Weise generierten Poly-L-Lactide.

Eintrag	Verfahren	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Umwandlung [%]	Zeit [min] für Umwandlung
1	Glasampulle	246	1,9	98,5	40
2	reaktive Extrusion	91,1	1,8	99	~7

4.3 Problematik der Schmelzestabilisierung von PLA

Ziel dieser Arbeit und des vorstehend beschriebenen Einstufenpolymerisationsprozesses ist die kostengünstige Herstellung von Polylactid. Das so erzeugte Polymer soll ohne weitere Aufbereitungsschritte mittels herkömmlichen Verarbeitungsverfahren formbar sein, um den erzielten Kostenvorteil nicht durch zusätzliche Aufbereitungsschritte wieder zu verlieren. Wichtigstes Kriterium ist dabei die Schmelzestabilität des Polymeren, das heißt die Resistenz gegen thermischen Abbau. Experimentell kann diese Stabilität durch thermogravimetrische Messungen (TGA) beurteilt werden. Dazu wird eine Polymerprobe unter definierten Atmosphärenbedingungen mit konstanter Heizrate von Raumtemperatur aus aufgeheizt und dabei der Gewichtsverlust bestimmt. Der Gewichtsverlust über der Temperatur verläuft bei homogenen Polymeren i.a. als einstufige S-förmige Funktion. Als wesentliche Kenngrößen zur Beschreibung dieses Verlaufs werden dabei die Temperatur T_{95} , bei der 5% des Gesamtgewichtes verloren wurden, und die Temperatur MDT, bei der die zeitliche Abbaurrate ein Maximum erreicht, ermittelt. Desweiteren wird bei isothermen Messungen die Steigung der linearen Gewichtsabnahme DR als Kenngröße bestimmt.

Der thermische Molekulargewichtsabbau resultiert aus zwei gleichzeitig ablaufenden Prozessen, die schematisch in **Abb. 12** dargestellt sind. Bei dem ersten Teilprozeß handelt es sich um den für Polyester charakteristischen hydrolytischen Abbau, bei dem unter Einwirkung von Wassermolekülen eine Polymerkette in zwei Bruchstücke aufgespalten wird (thermische Hydrolyse). Dieser Abbauprozess, der i.a. im Zuge der Polymerverarbeitung auftritt, kann durch vorherige Trocknung des PLA-Granulats sicher beherrscht werden. Der zweite Abbauteilprozeß führt über inter- und intramolekulare Transesterifikationsreaktionen primär zur Bildung von cyclischen Makromolekülen und kurzkettigen Molekülsegmenten. Er bewirkt gleichfalls eine Reduktion der mittleren Molmasse und eine Verbreiterung der Molmassenverteilung. Das im Polymer weiterhin enthaltene Katalysatorsystem, das den raschen Aufbau des Polymers erst ermöglichte, katalysiert umgekehrt auch den durch Transesterreaktionen bedingten Abbau. Daher war es bei der Ermittlung der richtigen Katalysatorkonzentration und Reaktionstemperatur ebenfalls wichtig den anschließenden Abbau des erzeugten Polymeren zu beachten. **Abb 13.** (Einträge 1,2) zeigt dabei den Vergleich des Abbauverhaltens eines PLLA das mit Hilfe des üblichen Katalysators $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ und eines PLLA das mit dem neuentwickelten Katalysatorsystem $\text{Sn}(\text{Oct})_2 \cdot \text{P}(\phi)_3$ hergestellt wurde.

Abbaureaktion durch Transesterifikation:**Abbaureaktion durch thermische Hydrolyse:****Abb. 12:** Abbaureaktionen von Polylactid

Deutlich ist bei gleicher Katalysatorkonzentration die höhere Polymerisationsgeschwindigkeit sowie die größere erzielbare Molmasse zu erkennen, welche mit dem neuen System erzielt wird. Positiv ist zu werten, daß dabei die maximale Zersetzungstemperatur MDT sogar geringfügig ansteigt, während andererseits der Gewichtsverlust bei der 210°C Isothermen fast vierfach erhöht ist, was nicht zuletzt auf die deutlich höhere Ausgangsmolmasse zurückgeführt werden kann. Zusammenfassend kann geschlossen werden, daß die positiven kinetischen Effekte nicht im selben Maß durch erhöhte Abbaureaktionen erkauft werden müssen. Dies wird insbesondere deutlich beim Einsatz kleinerer Katalysatormengen (vgl. **Abb. 13**, Einträge 3,4). So ist unter Verwendung einer kleineren Katalysatormenge ($R = 5000$) des neuentwickelten Katalysatorsystems noch immer eine deutliche Beschleunigung der Polymerisationskinetik um 25% gegenüber einer fünf-fach höheren konventionellen Katalysatormenge (**Abb. 13**, Eintrag 1) zu erzielen. Das erzeugte Polymer hat hierbei trotz deutlich höherer Molmasse eine angeho-bene maximale Zersetzungstemperatur sowie eine reduzierte isotherme Gewichts-abnahme.

Um eine weitere Schmelzestabilisierung herbeizuführen, wurden verschiedene Stabilisatoren auf ihre Wirkungsweise untersucht. Beste Ergebnisse wurden dabei mit einer Kombination aus einem phenolischen Antioxidans (Irganox MD1010 von Ciba-Geigy) und einem organischen Phosphit (Ultranox 626a von GE) erzielt.

Abb. 13: Einfluß der Katalysatorkombination $\text{Sn}(\text{Oct})_2 \cdot \text{P}(\phi)_3$ auf das Abbauverhalten des erzielten Polymeren bei unterschiedlichen Monomer-Katalysator Konzentrationen im Vergleich zu einem herkömmlich mit $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalysierten Polymeren (Reaktionstemperatur 180°C).

R	Kat und Stab	$t_{100}^{(1)}$ [h]	$M_{n100} \cdot 10^{-3(2)}$	MDT ⁽³⁾ [°C]	DR ⁽⁴⁾ [%•min ⁻¹ •10 ³]
1000	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	1,0	87	290	260
1000	$\text{Sn}(\text{Oct})_2 \cdot \text{P}(\phi)_3$	0,25	120	297	1070
5000	$\text{Sn}(\text{Oct})_2 \cdot \text{P}(\phi)_3$	0,75	153	317	180
10000	$\text{Sn}(\text{Oct})_2 \cdot \text{P}(\phi)_3$	2,0	259	357	50
5000	+1% Ultrinox	0,75	149	366	10

- (1) Zeit die benötigt wird, um maximalen Monomerumsatz zu erzielen.
- (2) M_n von PLLA bei maximalem Monomerumsatz.
- (3) Maximale Zersetzungstemperatur, definiert durch den Wendepunkt des temperaturabhängigen Gewichtsverlustes bei einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ unter Luftatmosphäre.
- (4) Mit Hilfe einer TGA-Isothermen aus der Steigung des linearen Teils der zeitabhängigen Gewichtsverlustkurve bei 210°C unter Luftatmosphäre bestimmt.

Phenolische Antioxidantien sind wahre Stabilisatoren, die den Polymerabbau verringern oder gar verhindern, indem sie ein Wasserstoffatom zur Absättigung freier Polymerradikale zur Verfügung stellen und selbst dabei zu einem Radikal mit deutlich verringerter Reaktivität reagieren. Phenolische Antioxidantien haben gegenüber anderen Stabilisatoren den Vorteil, daß die entstehenden Endprodukte eine recht geringe Eigenfarbe besitzen und damit die Polymerfarbe kaum beeinträchtigen. Da sie direkt in radikalische Reaktionen mit dem Polymer treten, können diese Stabilisatoren jedoch erst in einem Folgeschritt dem bereits fertig polymerisierten Material zugesetzt werden. Das organische Phosphit greift hingegen als sekundärer Stabilisator nicht in die Reaktionskinetik ein. Es verschiebt viel-

mehr durch Komplexbildung die Effektivität des Katalysators hinsichtlich der Polymerisation und Depolymerisation zugunsten der Polymerisation und kann daher schon zu Beginn der Ringöffnungspolymerisation hinzugegeben werden. Hierbei wurde beobachtet, daß sich seine Zugabe nicht negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt und daß zudem Nebenreaktionen wie z.B. Transesterifikationsreaktionen und beginnende Abbaureaktionen deutlich verringert werden. Anfängliche experimentelle Studien zeigten jedoch, daß sich die thermische Stabilität des so mittels reaktiver Extrusion erzeugten Polymeren deutlich von der vorbekannter PLLA Spezies unterschied. Es trat nunmehr ein zweistufiger Abbauprozess ein, dessen Hauptstufe eine deutlich höhere Zersetzungstemperatur aufwies als das unstabilierte Polymere, dessen erste Zersetzungsstufe von ungefähr 10 Gew-% aber schon bei deutlich niedrigerer Temperatur einsetzte. Durch Auflösen des erzeugten Polymeren, inniges Durchmischen der Lösung und erneutes Rekristallisieren konnte dieser zweistufige Zersetzungsprozeß wieder in einen einstufigen Zersetzungsprozess umgekehrt werden, dessen Zersetzungstemperatur wiederum deutlich über der des unstabilierten Polymeren lag. Aus diesen Versuchen konnte geschlossen werden, daß eine inhomogene Verteilung des Stabilisators der Grund für das Auftreten eines zweistufigen Zersetzungsprozesses ist. Ferner konnte gezeigt werden, daß das als Stabilisatorkomponente verwendete organische Phosphit im Polymeren nicht, im Dimeren Lactid aber sehr wohl löslich ist, was im Extruder zur Anreicherung des Stabilisators im noch nicht reagierten Lactid führte. Der Einmischvorgang des Stabilisators in das Polymere fand somit erst gegen Ende der Polymerisationsreaktion, das heißt im Bereich der Druckaufbauzone statt. In diesem Schneckenabschnitt ist aber aus verfahrenstechnischen Gründen der Einbau zusätzlicher Mischelemente nicht mehr möglich. Deshalb wurde der schon zuvor erwähnte Statikmischer in das Extrusionswerkzeug integriert. Dieser ermöglicht durch ständiges Aufteilen und Neuzusammenführen einzelner Masseteilströme ein intensives distributives Mischen. Erst durch den Einsatz dieses Statikmischers konnte der volle Nutzen des organischen Phosphits ausgeschöpft werden. In **Abb. 13**, Eintrag 5, ist der Einfluß der Zugabe von 1% organischem Phosphit Ultranox 626a sowohl auf die Reaktionskinetik, als auch auf den Abbauprozess wiedergegeben. Die erzielbare Molmasse und die Reaktionszeit bleiben nahezu unverändert, während sowohl die maximale Zersetzungstemperatur MDT als auch die isotherme Abbaurate deutlich positiv beeinflusst werden.

4.4 Adaption des Ringöffnungspolymerisationsverfahrens für weitere Polymere und Copolymere

Das entwickelte Verfahrenskonzept, mittels eines Doppelschneckenextruders eine vergleichsweise langsam ablaufende Ringöffnungspolymerisation zu beschleunigen, innerhalb des Extruders zum Reaktionsgleichgewicht zu führen und somit kontinuierlich Polymer zu erzeugen, ist unter bestimmten Randbedingungen auch auf andere Polymere und Copolymere anwendbar, welche aus ähnlichen Monomeren oder Dimeren entstehen. Eine Auswahl solcher Monomere ist in **Abb. 14** wiedergegeben. Hierzu gehören sowohl Lactone wie z.B. das ϵ -Caprolacton, als auch Dilactone wie das Glycolid. Grundbedingungen für die Übertragbarkeit des hier entwickelten Verfahrens auf andere Monomere sind u.a.:

- Eine hinreichend schnelle Reaktionskinetik, die bei diffusionskontrollierten Reaktionen im Extruder noch weiter beschleunigt werden kann;
- daß das Reaktionsgleichgewicht nahe dem vollständigen Monomerumsatz liegt, so daß tatsächlich höhermolekulare und damit höherviskose Polymere entstehen können;
- daß Nebenreaktionen durch die Wahl geeigneter Stabilisatorsysteme und/oder geeigneter Reaktionsbedingungen unterdrückt werden können.

Aufgrund dieser Randbedingungen reduziert sich die Zahl der potentiell erzeugbaren Polymere. In vielen Fällen ist jedoch durch eine Adaption der Katalysatorsysteme eine Reaktionskinetik denkbar, die es ermöglicht, derartige Polymere mittels reaktiver Extrusion zu erzeugen. Sollen nach diesem Verfahrenskonzept auch Copolymere aus unterschiedlichen Monomerbausteinen erzeugt werden, so sind zusätzlich noch folgende Kriterien zu beachten:

- Die Reaktionskinetik beider Monomere muß ähnlich und mit demselben Katalysatorsystem beschleunigbar sein.
- Beide Monomere werden bei der Copolymerisation nahezu vollständig zu Makromolekülen verknüpft.

Diese Randbedingungen schränken die Zahl der möglichen Copolymere in hohem Maße ein. In den meisten Fällen ist die Reaktionskinetik der beiden Monomere, durch sterische Effekte bedingt, deutlich unterschiedlich, so daß häufig ein Monomer völlig homopolymerisiert und das zweite nicht oder kaum eingebunden wird.

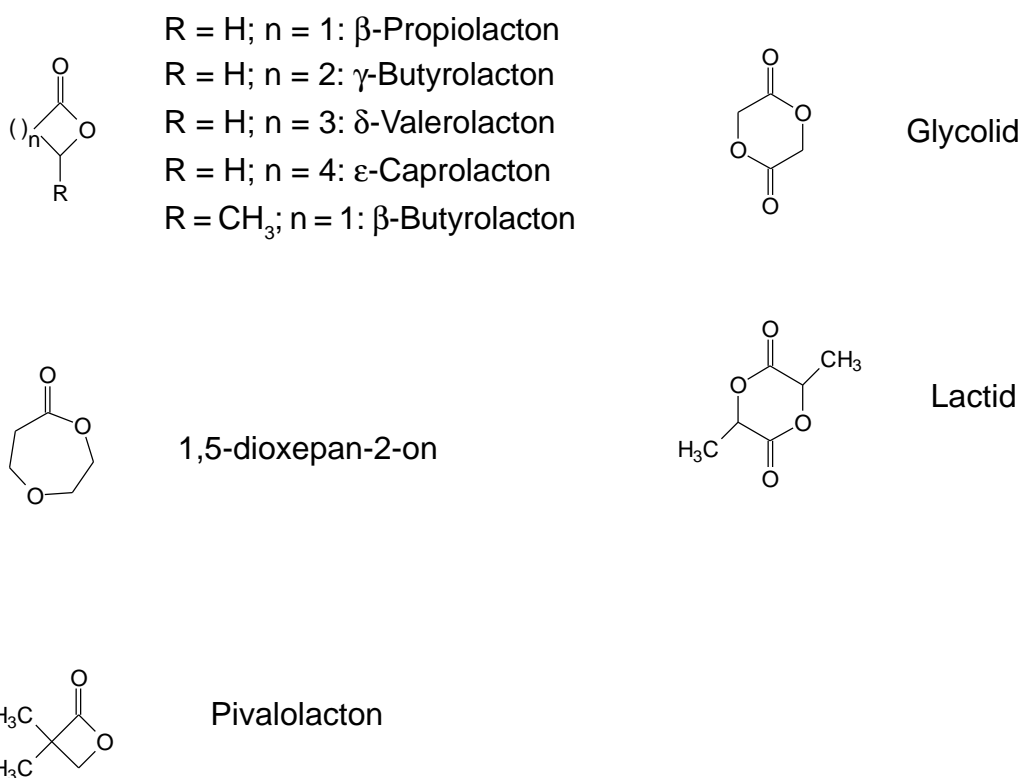


Abb. 14: Cyclische Monomere für die Ringöffnungspolymerisation.

Als Alternative zur reinen Copolymerisation, ausgehend von zwei oder mehreren Monomeren, besteht die Möglichkeit, vorgefertigte, mit Alkoholgruppen terminierte Oligomere als Startermoleküle einem Monomer hinzuzugeben. Dadurch startet die Homopolymerisation des Monomeren an den Endgruppen der Oligomere und baut diese als Blöcke vordefinierter Größe in das Polymer ein (vgl. **Abb. 15**). Auf diese Weise kann ein Blockcopolymer definierter Zusammensetzung und mit definierten Fremdmolekülblöcken erzeugt werden. Erste positive Ergebnisse konnten mit diesem Konzept bei der Polymerisation von Lactiden erzielt werden, die durch voroligomerisierte Blöcke von Poly- ϵ -caprolacton oder Polyethylenglycol gestartet wurde.

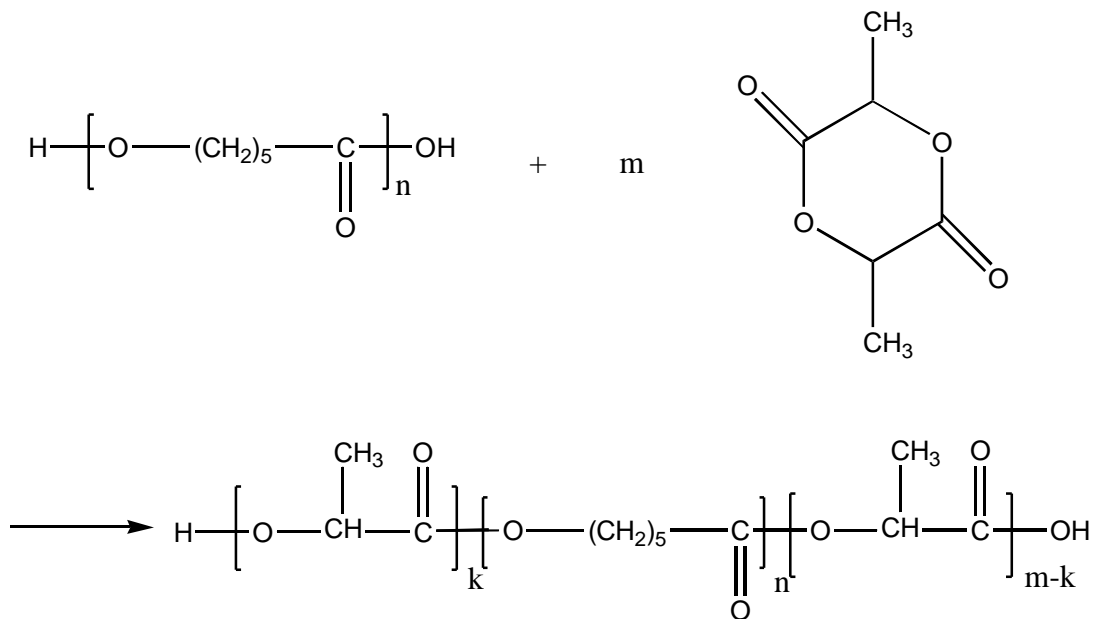


Abb. 15: Blockcopolymerisation von Poly(Lactid-co-ε-caprolacton), ausgehend von praepolymerisierten ε-caprolacton-Blöcken.

So konnte gezeigt werden, daß kleine Mengen (1 oder 2 Gew.-%) voroligomerisierter PCL-Blöcke ($M_n = 4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\delta = 1,5$; vgl. **Abb. 16**, Einträge 2,3) keinen wesentlichen Einfluß auf den reaktionskinetischen Verlauf der Polymerisation bei der reaktiven Extrusion haben. Die reaktive Extrusion wurde bei einer Zylindertemperatur von 180°C , einem Durchsatz von 1 kg/h und einer Drehzahl von 100 min^{-1} durchgeführt. Als Katalysatorsystem wurde die schon vorgestellte Kombination $\text{Sn}(\text{Oct})_2 \cdot \text{P}(\phi)_3$ in einem molaren Monomer-Zinn(II)-Verhältnis von 5000 verwendet. Nach dem Austritt aus dem Extruder hatten alle Materialien das Reaktionsgleichgewicht erreicht. Aus dem ermittelten Monomerumsatz konnten keine Hinweise abgeleitet werden, die auf einen negativen Einfluß der Oligomere auf die Reaktionskinetik hindeuten. Die zahlenmittlere Molmasse nimmt mit zunehmendem Anteil an Caprolacton-Blöcken ab, was auf die erhöhte Anzahl potentieller Kettenstartstellen für die Polymerisation zurückzuführen ist.

Vergleichbare Ergebnisse wurden bei Zugabe von kleinen Anteilen vorpolymerisierter hydroxy-terminierter Polyethylenglykole ($M_n = 1500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) erzielt. Diese Versuchsreihen wurden unter denselben thermischen Bedingungen und mit demselben Katalysatorgehalt durchgeführt, jedoch wurde eine Extruderdrehzahl von 150 min^{-1} und ein Gesamtdurchsatz von $1,35 \text{ kg/h}$ eingestellt. Die entspre-

chenden Ergebnisse sind in **Abb. 17** wiedergegeben. Bedingt durch die veränderten Verfahrensparameter und eine andere Qualität des verwendeten Lactids liegen die molekularen Parameter der generierten Polymere auf einem anderen Niveau, jedoch ist auch hier ein deutlicher Rückgang der zahlenmittleren Molmasse bedingt durch die erhöhte Zahl an Kettenstartstellen zu erkennen. Dabei ändert sich auch hier der Monomerumsatz kaum, d.h. die Reaktionskinetik wird durch die Polyethylenglycolzugabe keineswegs negativ beeinflusst /82/.

Abb. 16: Einfluß der Anwesenheit von hydroxy-terminiertem Oligo- ϵ -caprolacton (OCL) auf die Polymerisation von L,L-Lactid mittels reaktiver Extrusion.

Eintrag	Anteil OCL [Gew.-%]	\overline{M}_n	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Umsatz [%]	Polym.-zeit [min]
1	0	87000	1,7	94	~7
2	1	66600	1,3	97	~7
3	2	43800	1,4	95	~7

Abb. 17: Einfluß der Anwesenheit von hydroxy-terminiertem Polyethylenglycol (PEG) auf die Polymerisation von L,L-Lactid mittels reaktiver Extrusion.

Eintrag	Anteil PEG [Gew.-%]	\overline{M}_n	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Umsatz [%]	Polym.-zeit [min]
1	0	93300	1,9	97	~6
2	2	83300	1,6	99	~6
3	5	70600	1,4	99	~6

5 Materialeigenschaften der neuentwickelten Polylactide

5.1 Bereiche der Variation der Verfahrensparameter

In der Technologie der reaktiven Extrusion, ausgeführt auf dichtkämmernden gleichsinnig drehenden Zweiwellenextrudern, stehen neben der Schneckengeometrievariation, deren Einfluß schon eingehend besprochen wurde, zahlreiche weitere Verfahrensparameter zur Verfügung, mit deren Hilfe auf den Verlauf des Polymerisationsprozesses Einfluß genommen werden kann. Die wichtigsten Verfahrensparameter sind dabei die Plastifikattemperatur bzw. das axiale Zylinder-temperaturprofil, die Schneckendrehzahl, der Massedurchsatz, sowie der Düsenwiderstandsbeiwert, der gemeinsam mit der Düsentemperatur und den rheologischen Materialeigenschaften den Druck am Düseneinlauf und damit die Rückstaulänge in der Druckaufbauzone des Extruders bestimmt. Diese Verfahrensparameter können in weiten Grenzen variiert werden, wobei, bedingt durch die im Extruder stattfindende Polymerisationsreaktion, nicht alle maschinentechnisch denkbaren Prozeßvariationen auch in praxi möglich sind. Im folgenden werden die technologischen Grenzen für die reaktive Extrusion zur Polymerisation von Lactiden anhand der einzelnen Prozeß- und Anlagenparameter dargestellt.

Variation des axialen Zylindertemperaturprofils

Bei klassischen Polymerextrusionstechniken wird über die Variation der Zylindertemperatur Einfluß auf die Schmelzeviskosität und damit auf die Detailvorgänge des Extrusionsprozesses genommen. Bei der Polymerisation, ausgehend von Monomeren, ist diese Möglichkeit nur bei Reaktionen gegeben, deren eigentliche Reaktionszeit deutlich kleiner als die Minimalverweilzeit des Mediums im Extrudersystem ist. Bei der Polylactidgenerierung kommt die Ringöffnungspolymerisation im Extruder erst durch den beschleunigenden Einfluß des distributiven Mischens im Plastifizieraggregat zustande. Daher sind hinsichtlich der Temperaturführung kaum Variationsmöglichkeiten gegeben. In der Tat wird bei zu niedrigen Temperaturen keine Polymerisationsreaktion anspringen, vielmehr wird das schmelzflüssige, niederviskose Monomere reaktionsfrei durch den Extruder gefördert. Bei zu hohen Temperaturen verläuft die Aufbaureaktion so rasch, daß im Düsenbereich ein

derart hochmolekulares Endprodukt vorliegt, welches kaum mehr extrudierbar ist. Zudem nehmen die Neben- und Abbaureaktionen überhand, die zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung und zu einer Braun- bzw. Schwarzfärbung des Polylactids durch Nebenprodukte führen. Die angestrebte zielgerichtete Ringöffnungsreaktion findet demnach nur innerhalb eines eng begrenzten Temperaturfensters statt, das sich über einen Zylindertemperaturbereich von 180°C bis 190°C erstreckt. Tatsächlich wird sich eine, von der Zylindertemperatur beeinflusste, optimale Schmelzetemperatur einstellen, die durch die stattfindende Durchmischung, die in der Druckaufbauzone dissipierte Antriebsleistung und die bei der Polymerisation freiwerdende Reaktionsenthalpie festgelegt wird. Durch diese systembedingte Festlegung der optimalen Temperatur entfallen auch weitgehend die Steuerungsmöglichkeiten durch Veränderung des Temperaturprofils entlang der Schneckenachse. Beeinflusst werden kann nur die Einzugs- und Aufschmelzzone und die Druckaufbauzone bzw. die Düsentemperatur, jedoch sollte aus Gründen der maximalen Ausbeute der Großteil der Schneckenlänge mit der optimalen Polymerisationstemperatur betrieben werden.

Variation der Extruderdrehzahl

Was die Schneckendrehzahl angeht, so kann bei der Polymerisation von Lactid die gesamte maschinentechnisch mögliche Bandbreite ausgenutzt werden. Im Gegensatz zur Extrusion reiner Polymere, bei denen eine Drehzahlerhöhung bei konstantem Massedurchsatz zu einer Verringerung der Verweilzeit und damit zu einer Reduktion des Gangfüllgrades führt, kann bei der Ringöffnungspolymerisation von Lactiden eine Erhöhung der Drehzahl zugleich eine Verbesserung der Reaktionsbedingungen bedeuten, die mit einer Veränderung der rheologischen Materialeigenschaften des resultierenden Polylactids verbunden ist. Dies führt unter Umständen zu einer anderen Verteilung der Reaktionsmasse im Extrusionssystem und damit nicht notwendigerweise zu einer Reduktion des Gangfüllgrades in der Druckaufbauzone. Die untere Drehzahl liegt bei $n_{\min} = 25 \text{ min}^{-1}$. Darunter kann keine sinnvolle Förderung des niedrigviskosen Monomeren mehr erwartet werden. Insbesondere kann geschmolzenes Monomeres wieder in den gekühlten Einzugsbereich zurückfließen und bildet dort, zusammen mit dem frisch eingezogenen Monomeren harte Krustenstrukturen, welche die Förderung stören. Die maximal mögliche Drehzahl wird durch den erreichbaren Monomerumsatz limitiert und ist damit auch von den anderen gewählten Verfahrensparametern abhängig. In dieser Arbeit werden Drehzahlen bis 200 min^{-1} betrachtet, jedoch sind prinzipiell auch deutlich höhere Drehzahlen möglich.

Variation des Materialdurchsatzes

Durch die Variation des Materialdurchsatzes wird im wesentlichen die mittlere Verweilzeit des Materials im Extruder verändert. Mit steigendem Durchsatz nimmt dabei die Verweilzeit ab. Die Verweilzeit im Extrusionsreaktor entspricht dabei der Reaktionszeit in einem Batchreaktor, wobei in einem Extruder eine Verweilzeitverteilung vorliegt (vgl. **Abb. 6** in dem die Entwicklung der zahlenmittleren Molmasse als Funktion der Reaktionszeit wiedergegeben ist). Eine untere sinnvolle Grenze des Durchsatzes liegt bei dem verwendeten Extruder (ZE25 mit $L/D=48$) bei 0,4 kg/h, da bei kleineren Durchsätzen der anfängliche Füllgrad nicht ausreicht, um die für den Start der Reaktion notwendige Aktivierungsenergie in das Material zu übertragen. Eine obere sinnvolle Grenze des Durchsatzes liegt bei ca. 1,5 -2 kg/h, bei dem die verbleibende Verweilzeit so klein wird, daß noch keine ausreichende Polymerisation (Umsatz < 90%) erfolgt ist.

Variation des Düsenwiderstandsbeiwertes

Durch Variation des Düsenwiderstandsbeiwertes ändert sich bei konstantem Massedurchsatz der Düseneinlaufdruck und damit die Rückstaulänge mit totaler Gangfüllung. In praxi kann dieser Düseneinlaufdruck insbesondere durch eine Änderung der Düsengeometrie beeinflusst werden. So führt eine längere Düse oder ein kleinerer Düsenquerschnitt zu einem höheren Einlaufdruck. Im vorliegenden Fall ist die Rundlochdüse in ihrem Durchmesser variabel.

Ein unteres sinnvolles Druckniveau ist bei einem Druck von ca. 20 bar, gemessen an der Schneckenspitze, gegeben, da hier Schwankungen des Druckes (~ 10 bar), bedingt durch Förderschwankungen oder Materialeigenschaftsschwankungen nicht mehr zu einem drucklosen Betriebszustand führen können. Eine obere sinnvolle Grenze ist durch die maschinentechnischen Randbedingungen (Schneckenrückdruck) gegeben. Bei der verwendeten Maschine sind dies 150 bar.

5.2 Molekulare Parameter

Ein wichtiges Maß zur Charakterisierung der generierten Polymere sind die molekularen Parameter. Hierbei kommt der zahlenmittleren Molmasse M_n und der Molmassenverteilung $\delta = \overline{M_w} / \overline{M_n}$ eine besondere Bedeutung zu. Diese beiden Parameter wurden mittels SEC-Chromatographie bei 35°C in CHCl_3 bestimmt. Die Messungen wurden am CERM, University of Liege mit einem Waters 610 Flüssigchromatographen durchgeführt. Die Molmasse und die Molmassenverteilung wurden relativ zu einer Polystyrol (PS)-Kalibrierung ermittelt und unter Verwendung einer Universalkalibrierung auf eine absolute Basis korrigiert ($K_{\text{PS}} = 1,67 \cdot 10^{-4}$, $a_{\text{PS}} = 0,692$, $K_{\text{PLA}} = 1,05 \cdot 10^{-4}$, $a_{\text{PLA}} = 0,563$).

Ein weiterer wichtiger molekularer Parameter ist die Monomerumwandlung, d.h. der Anteil des ursprünglichen Dimeren, der in die Kette eines Makromoleküls eingebunden wurde. Diese Monomerumwandlung ist ein Maß dafür, ob die Reaktion während des Extrusionsvorgangs abgeschlossen wurde oder nicht. Als abgeschlossen gilt die Reaktion im vorliegenden Fall bei Umsatzgraden >97%, da hier das chemische Gleichgewicht der Lactid-Polymerisationsreaktion erreicht wurde. Der genaue Gleichgewichtszustand ist dabei von den gewählten Verfahrensparametern, insbesondere von Druck und Temperatur abhängig. Die L-Lactid Umwandlung wurde durch FTIR-Spektroskopie bestimmt, wobei als Referenz eine Kalibrierung des Verhältnisses von Polylactid zu Lactid ($[\text{PL-LA}]/[\text{L-LA}]$) zum Verhältnis A_{1383}/A_{935} verwendet wurde. Dabei sind A_{1383} und A_{935} die jeweiligen Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen 1383 und 935 cm^{-1} . Die Absorptionsbande bei 1383 cm^{-1} entspricht dabei einer Vibration, die sowohl im Polymeren als auch im Monomeren vorhanden ist, wohingegen die Absorptionsbande bei 935 cm^{-1} für das Monomer charakteristisch ist. Im vorliegenden Fall wurde die Monomerumwandlung (c) anhand der folgenden Gleichung bestimmt:

$$c = 100/([\text{L-LA}]/[\text{PL-LA}] + 1), \quad (5)$$

$$\text{wobei} \quad [\text{PL-LA}]/[\text{L-LA}] = -12,27 + 31,56 \cdot (A_{1383}/A_{935}) - 26,76 \cdot (A_{1383}/A_{935})^2 + 10,43 \cdot (A_{1383}/A_{935})^3 - 1,81 \cdot (A_{1383}/A_{935})^4 + 0,12 \cdot (A_{1383}/A_{935})^5. \quad (6)$$

Die so erhaltene Monomerumwandlung wurde mittels $^1\text{HNMR}$ -Spektroskopie in CDCl_3 bei 25°C über die relativen Intensitäten der Monomer- und Polymer-Methin-Gruppen überprüft. Alle Prozeßparameter und die resultierenden molekularen Parameter der erzeugten Polylactide, die nachfolgend diskutiert werden, sind in **Abb. 18** zusammengestellt.

Abhängigkeit der molekularen Parameter vom Massedurchsatz

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Einfluß des Massedurchsatzes auf die resultierenden molekularen Parameter bestimmt (vgl. **Abb. 18**, Einträge 1-3). Unter Verwendung des oben angegebenen Verfahrens- und Schneckenkonzeptes wurde L-Lactid kontinuierlich polymerisiert, wobei der Massedurchsatz von $0,75 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ über $1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ auf $1,25 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ gesteigert wurde. Das hierbei eingesetzte L-Lactid wies einen Wassergehalt $<40 \text{ ppm}$, einen freien Säuregehalt $<1 \text{ meq}\cdot\text{kg}^{-1}$ und einen Toluolgehalt von $0,2\%$ auf. In **Abb. 19** sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe dargestellt. Die Monomerumwandlung fällt dabei von 99% bei einem Massedurchsatz von $0,75 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ über 97% auf nur 94% beim höchsten Massedurchsatz von $1,25 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Die Molmasse steigt um $4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ an, die Molmassenverteilung wird leicht erniedrigt, sobald der Massedurchsatz von $0,75 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ auf $1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ erhöht wird. Bei einer weiteren Erhöhung auf $1,25 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ bricht die erreichbare Molmasse deutlich ein und die Molmassenverteilung verbreitert sich erheblich.

Mit der Steigerung des Massedurchsatzes nimmt die mittlere Verweilzeit im Extruder ab. Die minimale Verweilzeit im Extruder hat einen vergleichbaren Einfluß wie die Reaktionszeit in einem Batch-Prozeß. Die Entwicklung der Molmasse und der Monomerumwandlung als Funktion der Reaktionszeit wurde schon in **Abb. 6** beispielhaft dargestellt und ist in **Abb. 20** nochmals wiedergegeben. Bei einem Durchsatz von $0,75 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ wurde das chemische Gleichgewicht der Reaktion am Ende des Extruders erreicht, das Molmassenmaximum überschritten und erste abbauende Transesterifikationsreaktionen detektiert, die eine Verbreiterung der Molmassenverteilung zur Folge haben. Beim Übergang zu dem höheren Massedurchsatz von $1,0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ wird die Extruderverweilzeit verkürzt. Der Polymerzustand der am Ende des Extruders erreicht wird, entspricht eher der Situation am Molmassenmaximum. Auch hier wurde der chemische Gleichgewichtszustand schon erreicht, eine weitere Erhöhung des Monomerumsatzes kann nur in Kombination mit einer Molmassenreduktion erzielt werden. Eine weitere Erhöhung des Massedurchsatzes auf $1,25 \text{ kg/h}$ verkürzt die Verweilzeit so weit, daß die Aufbaureaktion im Extruder nicht zu Ende geführt werden kann, der Monomerumsatz ist deutlich reduziert, die Molmasse ist noch im Aufbau begriffen und kürzere noch wachsende Polymerketten führen zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung.

Abb. 18: Einfluß der unterschiedlichen Prozeßparameter auf die molekularen Parameter der erzeugten Polymere.

	Drehzahl [min ⁻¹]	Durchsatz [kg/h]	Kopfdruck [bar]	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$ ⁽¹⁾	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ⁽¹⁾	Umwandlung[%] ⁽²⁾
1	50	0.75	~30	77.0	1.80	99
2	50	1.00	~30	81.0	1.70	97
3	50	1.25	~30	66.0	2.10	94
4	50	1.00	~35	83.0	1.70	94
5	100	1.00	~35	79.0	1.70	90
6	200	1.00	~35	81.0	1.80	87
7	100	1.00	~40	79.0	1.70	94
8	100	1.00	~60	84.0	1.70	94
9	100	1.00	~85	86.0	1.80	96
10	100	1.00	~110	89.5	1.75	(92)

(1) Zahlenmittlere Molmasse und Molmassenverteilung, bestimmt mittels SEC in CHCl₃-Lösung bei 35°C relativ zu einer Polystyrolkalibrierung.
(2) Monomerumwandlung, bestimmt mittels FTIR.

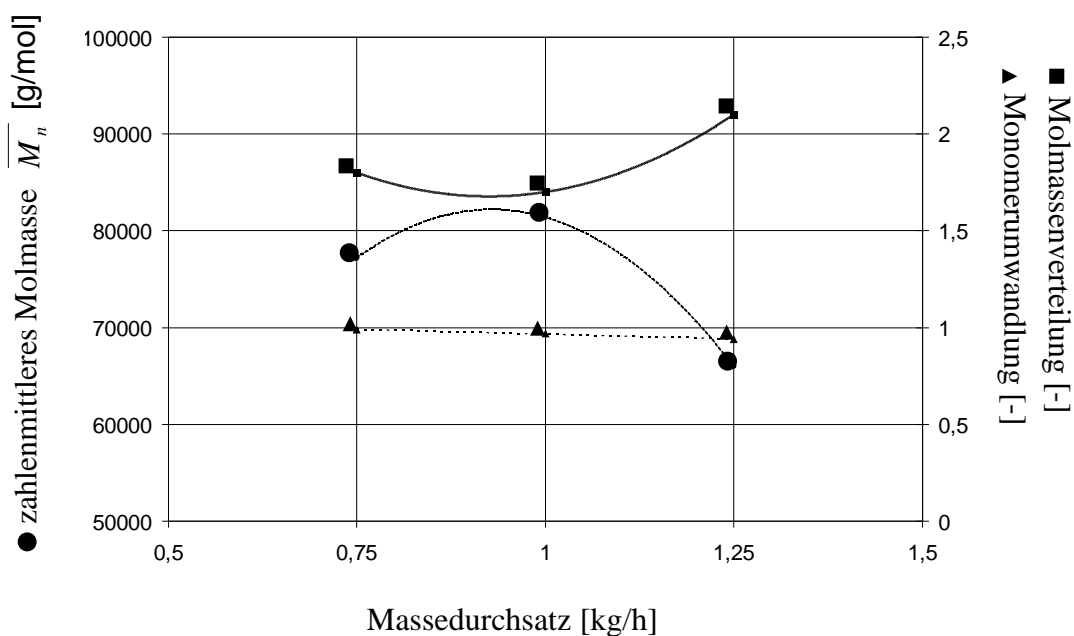


Abb. 19: Molekulare Parameter als Funktion des Massedurchsatzes

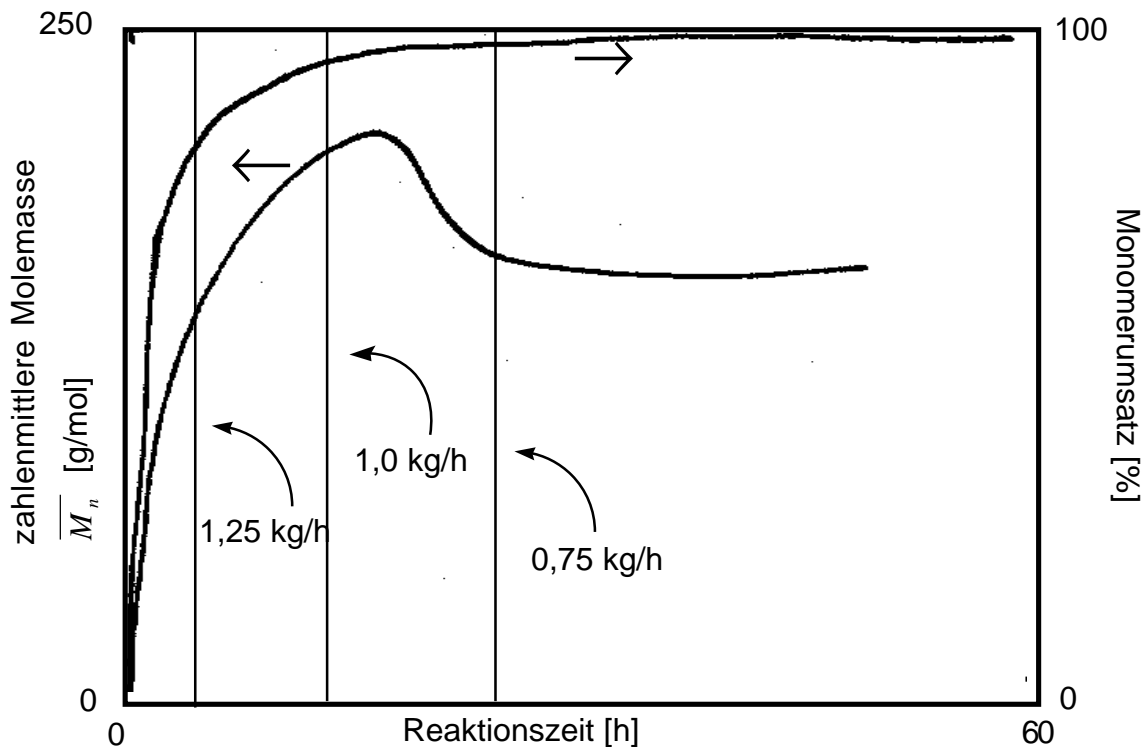


Abb. 20: Molmasse und Monomerumsatz als Funktion der Reaktionszeit. Relative Lage der Polymerendzustände bei 0,75, 1,0 und 1,25 kg/h Massedurchsatz.

Abhängigkeit der molekularen Parameter von der Schneckendrehzahl

In einer zweiten Versuchsserie wurde der Einfluß der Schneckendrehzahl auf die molekularen Parameter der erzeugten Polymere untersucht (vgl. **Abb. 18**, Einträge 4-6). Für diese Versuche wurde ein L-Lactid der Firma Boehringer mit einem Wassergehalt < 200 ppm und einem freien Säuregehalt < 1 mequ \cdot kg $^{-1}$ verwendet. Diese Versuche wurden bei einem Massedurchsatz von $1,0$ kg \cdot h $^{-1}$ durchgeführt. Die Schneckendrehzahl wurde zwischen 50 , 100 und 200 min $^{-1}$ variiert. Die Erhöhung der Schneckendrehzahl führt zu einer Reduktion des Monomerumsatzes, ähnlich wie dies schon bei der Erhöhung des Massedurchsatzes eintrat (vgl. **Abb. 21**). Die Daten zeigen weiterhin eine minimale Verbreiterung der Molmassenverteilung und keinen nennenswerten Einfluß der Schneckendrehzahl auf die Molmasse. Diese nimmt zunächst bei einer Erhöhung der Schneckendrehzahl von 50 auf 100 min $^{-1}$ leicht ab, um für $n > 100$ min $^{-1}$ wiederum anzusteigen. Die Veränderung der Schneckendrehzahl ist für unterschiedliche Effekte im Zuge des reaktiven Extrusionsschrittes verantwortlich, deren Auswirkungen durchaus auch

gegenläufig sein können. Zum einen bewirkt eine Erhöhung der Schneckendrehzahl, ähnlich wie die Erhöhung des Massedurchsatzes, über eine Verringerung der Verweilzeit eine Veränderung der molekularen Parameter, zum anderen werden durch die höhere Drehzahl die Mischwirkung intensiviert, die Diffusionswege verkürzt und die Verweilzeitverteilung verbreitert. Eine Erhöhung der Schneckendrehzahl ist auch mit einem höheren Energieeintrag in die Schmelze und mit erhöhten lokalen Reaktionstemperaturen gleichzusetzen, wodurch die Transesterifikationsreaktionen und Abbaureaktionen beschleunigt werden.

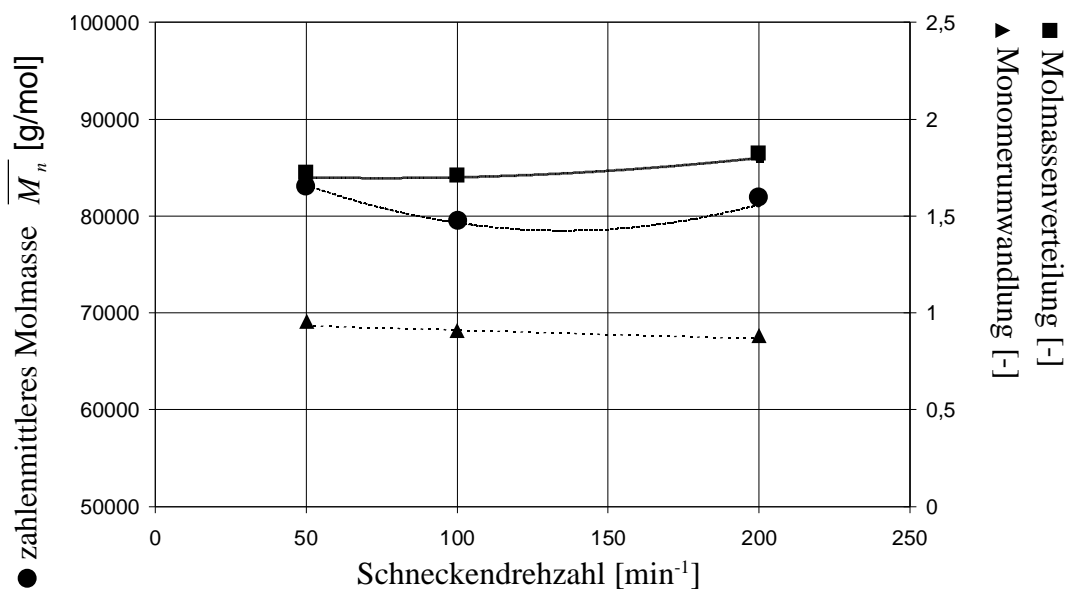


Abb. 21: Molekulare Parameter als Funktion der Schneckendrehzahl

Aufgrund dieser unterschiedlichen Auswirkungen einer Schneckendrehzahl-erhöhung ist eine Verbreiterung der Molmassenverteilung und ein Sinken des Monomerumsatzes mit steigender Schneckendrehzahl einfach vorherzusagen, während die Entwicklung der mittleren Molmasse aufgrund der unterschiedlichen Wirkrichtungen der relevanten Effekte nicht ohne weiteres vorhersehbar ist.

Abhängigkeit der molekularen Parameter vom Düsenwiderstandsbeiwert

In einer dritten Versuchsserie wurde der Einfluß des Düsenwiderstandsbeiwertes und damit des Druckes vor der Düse auf die molekularen Parameter der resultierenden Polylactide untersucht (vgl. **Abb. 18**, Einträge 7-10). Für diese Versuche wurde wiederum ein L-Lactid mit einem Wassergehalt <40 ppm, einem freien Säuregehalt < 1 mequ/kg und einem Toluolgehalt von 0,2% verwendet. Als weitere Versuchsparameter wurden ein Massedurchsatz von 1,0 kg·h⁻¹ und eine

Schneckendrehzahl von 100 min^{-1} vorgegeben. Der Druck vor der Düse wurde durch Veränderung des Düsenwiderstandes variiert. Dabei wurden unterschiedliche Druckniveaus von 40, 60, 85 und 110 bar eingestellt. Die resultierenden molekularen Parameter als Funktion dieses Druckes sind in **Abb. 22** dargestellt.

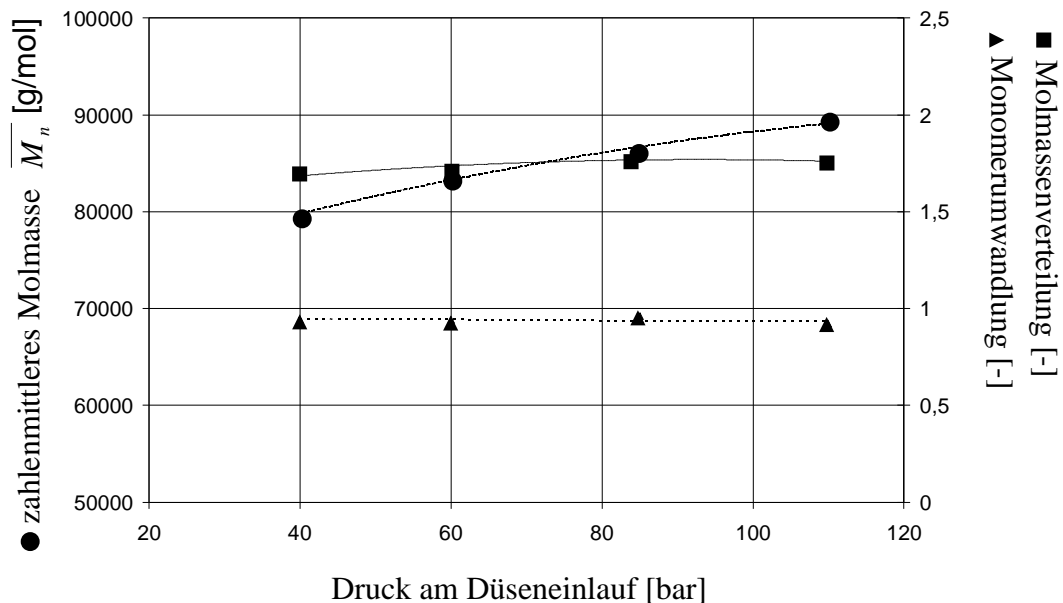


Abb. 22: Molekulare Parameter als Funktion des Drucks vor der Düse

Der Anstieg des Druckniveaus vor der Düse beeinflusst im wesentlichen das chemische Gleichgewicht der Polymerisationsreaktion, das für höhere Drücke in Richtung Polymer verschoben wird. Darüberhinaus vergrößert sich der vollgefüllte Schneckenbereich, also die Rückstaulänge vor der Düse mit wachsendem Düsenwiderstandsbeiwert. Damit steigt die Verweilzeit an und der Eintrag von Scherenergie in diesem letzten Abschnitt der Polymerisationsreaktion wird erhöht. Alle diese Kriterien, die durch den Anstieg des Düsenwiderstandsbeiwerts variiert werden, tragen zu einer Verbesserung der Polymerisationsbedingungen bei. Tatsächlich zeigen die experimentellen Daten einen Anstieg der zahlenmittleren Molmasse von $80.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $90.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei der Steigerung des Düseneinlaufdrucks von 40 auf 110 bar. Die Molmassenverteilung läßt hingegen keine Abhängigkeit von der Druckänderung erkennen, während die Monomerumwandlung nur geringfügig abnimmt. Der bei einem Druck von 110 bar ermittelte Umwandlungsgrad kann nicht als endgültig betrachtet werden, da der Versuch aufgrund eines zu hohen Schneckenrückdrucks abgebrochen werden mußte noch bevor ein stationärer Betriebszustand erreicht wurde.

5.3 Rheologische Eigenschaften

Um das prinzipielle rheologische Verhalten von Polylactiden darzustellen, wird hier stellvertretend die Charakterisierung eines Polylactids mit einer zahlenmittleren Molmasse von $74.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erläutert. Für alle im Rahmen dieser Arbeit generierten Polylactide, deren Molmassen oberhalb von $50.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ angesiedelt sind und deren Molmassenverteilungen zwischen 1,5 und 2,2 liegen, ergeben sich typmäßig ähnliche rheologische Stoffwertfunktionen, die sich nur in den absoluten Zahlenwerten unterscheiden. Die rheologische Charakterisierung wurde sowohl mit einem Rotations- als auch mit einem Kapillarrheometer durchgeführt. Das Kapillarrheometer gestattet in vorteilhafter Weise die Ermittlung von Viskositätsfunktionen und Fließkurven in einem für die Extrusion und Spritzgießtechnik relevanten Schergeschwindigkeitsbereich. Mit Hilfe des dynamisch arbeitenden Rotationsrheometers kann dagegen die Materialcharakterisierung bei sehr niedrigen Deformationsgeschwindigkeiten und damit im Bereich des linear-viskoelastischen Stoffverhaltens erfolgen, in dem kleinste strukturelle Materialunterschiede anhand der Meßgrößen Speichermodul G' und Verlustmodul G'' sowie unter Einbeziehung der berechneten komplexen Viskosität η^* detektiert werden können. Derartige rheologische Charakterisierungen wurden mittels eines Platte/Platte-Rheometers durchgeführt. **Abb. 23** zeigt den prinzipiellen Aufbau eines solchen Rotationsrheometers. Das eigentliche Meßsystem besteht aus einer temperierten, mit Stickstoff gespülten Kammer, welche das jeweilige Prüfwerkzeug umschließt, einer Antriebseinheit sowie einem Normalkraft- und einem Drehmomentaufnehmer. Als Testgeometrie wurde beim Oszillationsversuch ein Plattendurchmesser von 25 mm und ein Plattenabstand von 2 mm gewählt.

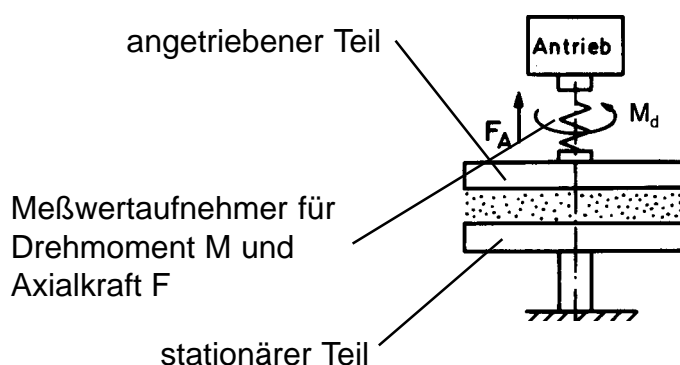


Abb. 23: Prinzipieller Aufbau eines Rotationsrheometers

Für die kapillarrheometrischen Messungen wurde die in **Abb. 24** dargestellte Flachs-litzkapillare eingesetzt, bei der mit Hilfe der Pressure-Hole-Technik /83/ der Druckgradient entlang des Düsenkanals direkt gemessen werden kann.

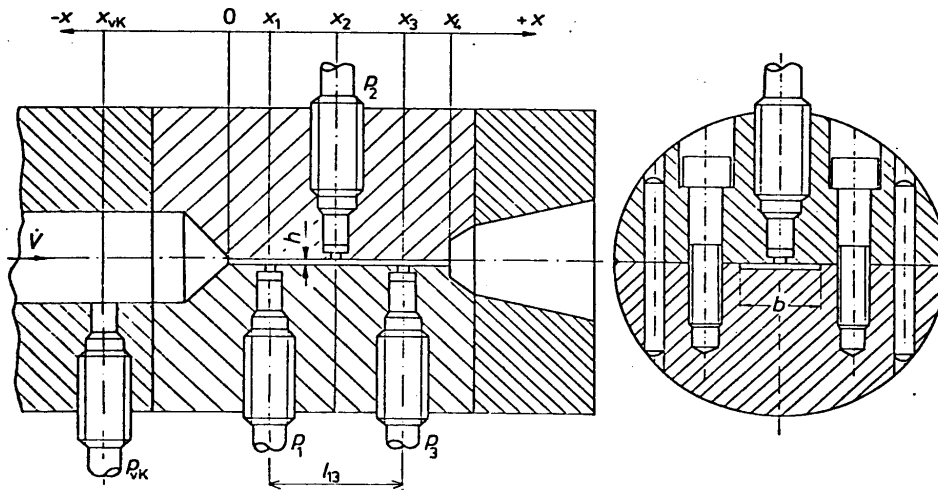


Abb. 24: Kapillarrheometer mit Pressure-Hole-Technik.

Polyactid als aliphatischer Polyester ist wie andere Polyester auch, insbesondere im Bereich hoher Temperaturen, anfällig gegen hydrolytischen Abbau. Deshalb muß PLA vor der Prüfprozedur, sowie vor der Verarbeitung getrocknet werden. Als Trocknungstemperatur wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Wert von 50°C und eine Trocknungsdauer von 24 Stunden in einem Vakuumofen gewählt. Die unter diesen Bedingungen erzielten Restfeuchtwerte lagen zwischen 200 und 300 ppm. Die Gleichgewichtsfeuchte des PLA bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte beträgt 0,2Gew.-%. **Abb. 25** zeigt das Ergebnis einer als Time-sweep praktizierten rotations-viskosimetrischen Messung für ein getrocknetes und ein ungetrocknetes Polyactid, die bei $T=170^{\circ}\text{C}$ vermessen wurden. Deutlich ist der thermisch hydrolytische Abbau des gleichgewichtsfeuchten PLA über einer Meßzeit von 1000s zu erkennen.

In **Abb. 26** sind schließlich die Ergebnisse der Viskositätsmessungen bei 170°C wiedergegeben. Durch rotationsrheometrische Messungen wurden Ergebnisse im Winkelgeschwindigkeitsbereich zwischen $10^{-1} < \omega < 10^2 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ erzielt. Diese Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre bei einer Schubspannung von 100 Pa durchgeführt. Zusätzliche Ergebnisse im Schergeschwindigkeitsbereich zwischen $10^0 < \dot{\gamma} < 10^3 \text{ s}^{-1}$ wurden in kapillarrheometrischen Messungen ermittelt.

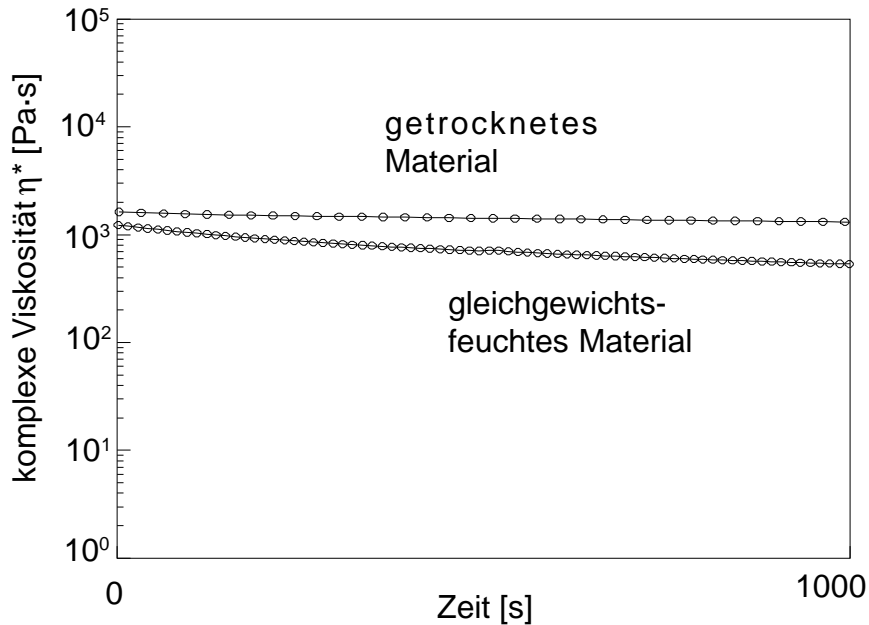


Abb. 25: Zeitlicher Verlauf der komplexen Viskosität η^* von getrocknetem und gleichgewichtsfeuchtem PLA bei 170°C unter Stickstoffatmosphäre bei einer Schubspannung von 100 Pa.

Cox und Merz /84/ belegten die formale Übereinstimmung der beiden Stoffwertfunktionen $\eta^*(\omega)$ und $\eta(\dot{\gamma})$ für homogene Polymerschmelzen. Diese Übereinstimmung konnte durch die vorstehend beschriebenen rotations- und kapillarrheometrischen Messungen, deren Ergebnisse in **Abb. 26** dargestellt sind, auch für Polylactid belegt werden. Wie die meisten Polymerschmelzen zeigen auch Polylactide ein strukturviskoses Fließverhalten, d.h. mit wachsender Schubspannung bzw. Schergeschwindigkeit fällt die Viskosität in hohem Maße ab. Ostwald/de Waele /85/ beschrieben dieses Fließverhalten mit Hilfe eines skalaren Potenzansatzes, der als reine Approximationsgleichung zu verstehen ist.

$$\dot{\gamma} = \Phi \cdot \tau^m \quad (7)$$

und

$$\eta = \left(\frac{1}{\Phi} \right)^{\frac{1}{m}} \cdot \dot{\gamma}^{\frac{1}{m}-1} \quad (8)$$

Darin stehen m für den Fließexponenten und Φ für die Fluidität. Allerdings kann mit Hilfe dieses Ansatzes das Einbiegen der Viskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ auf den Nullviskositätsbereich nicht beschrieben werden. Mit dem alternativ verwendbaren Carreau-Ansatz /86/ kann hingegen das Fließverhalten in einem deutlich breiteren Schergeschwindigkeitsbereich korrekt wiedergegeben werden. Der Carreau-Ansatz stellt sich wie folgt dar:

$$\tau = \frac{a \cdot |\dot{\gamma}|}{(1 + b \cdot |\dot{\gamma}|)^c} \quad , \quad (9)$$

$$\eta = \frac{a}{(1 + b \cdot |\dot{\gamma}|)^c} \quad . \quad (10)$$

Bei den darin enthaltenen Koeffizienten a, b und c handelt es sich um stoffspezifische Parameter mit sinnvollen Dimensionen. Approximiert man den für das exemplarisch analysierte Polylactid gemessenen Viskositätsverlauf mit Hilfe des Carreau-Ansatzes, so ermittelt man für die einschlägigen Carreau Parameter folgende Werte:

$$\begin{aligned} a &= 5200 \text{ Pa}\cdot\text{s}, \\ b &= 0,089 \text{ s und} \\ c &= 0,42. \end{aligned}$$

Die mit diesen Parametern berechnete Viskositätsfunktion wird in **Abb. 26** durch die durchgezogene Linie repräsentiert, während die Quadrate die rotationsrheometrischen und die Kreise die kapillarrheometrischen Meßpunkte wiedergeben.

In **Abb. 27** sind die Ergebnisse rotationsrheometrischer Messungen, die bei unterschiedlichen, äquidistant abgestuften Temperaturen zwischen 150°C und 190°C durchgeführt wurden, wiedergegeben. Das Boltzmann'sche Temperatur-Zeit-Superpositionsprinzip besagt, daß sich bei derselben Spannungsverteilung und höherer Temperatur identische Deformationsvorgänge wie bei einer niedrigeren Temperatur abspielen, nur mit entsprechend höherer Geschwindigkeit. Vinogradov und Malkin /86/ konnten zeigen, daß diese Hypothese auch im Bereich des nicht-linearen Fließens von Polymerschmelzen Gültigkeit besitzt. Für den Bereich des strukturviskosen Fließverhaltens kann ein Temperaturverschiebungsfaktor $a_T(T)$ wie folgt definiert werden:

$$a_T(T) = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \Rightarrow \eta(T) = a_T(T) \cdot \eta(T_0) \quad (11)$$

worin T_0 die Bezugstemperatur darstellt. Für den Fall einer konstanten Schubspannung gilt:

$$a_T(T) = \frac{\dot{\gamma}(T_0)}{\dot{\gamma}(T)} \Rightarrow \dot{\gamma}(T) = \frac{\dot{\gamma}(T_0)}{a_T(T)} \quad . \quad (12)$$

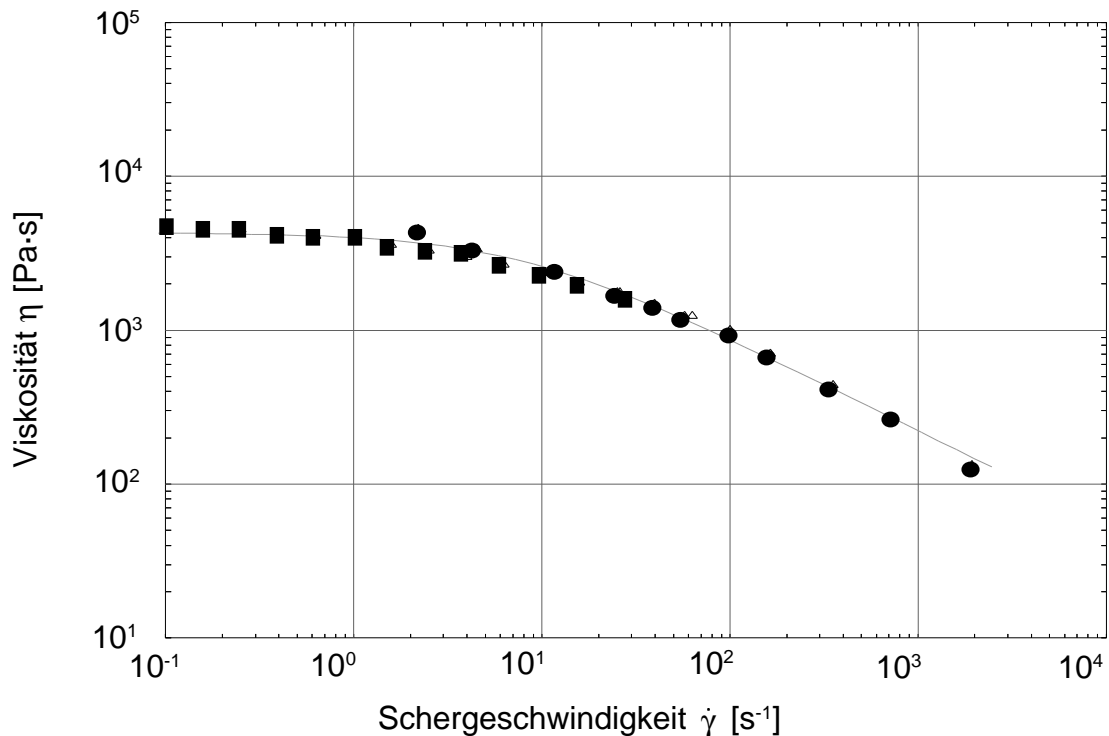


Abb 26: Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit bei 150°C; ■ kennzeichnen dabei Meßwerte aus rotationsrheometrischen Messungen, ● die Meßwerte aus kapillarrheometrischen Messungen.

Der Faktor $a_T(T)$ nimmt für die Bezugstemperatur T_0 den Wert 1 an. Sind die Viskositätskurven für verschiedene Temperaturen ermittelt worden, so lassen sie sich bei doppeltlogarithmischer Auftragung durch Verschieben unter -45° in eine einzige 'Masterkurve' überführen. Der Arrhenius-Ansatz ist im Falle teilkristalliner Thermoplaste geeignet, die Temperaturabhängigkeit des Temperaturverschiebungsfaktors zu beschreiben:

$$a_T(T) = \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (13)$$

worin E_A [J/mol] die Aktivierungsenergie des zähen Fließens und R die universelle Gaskonstante darstellen.

Die Verschiebung der für einen bestimmten Polylactidtyp gemessenen Viskositätsfunktionen läßt sich auf der Grundlage des Arrhenius-Ansatzes praktizieren. Als Aktivierungsenergie wert ermittelte man $E_A=120$ kJ/mol. Die unter Zugrundelegung dieser Parameter sowie von $T_0=170^\circ\text{C}$ ermittelte Masterkurve ist schließlich in **Abb. 28** dargestellt.

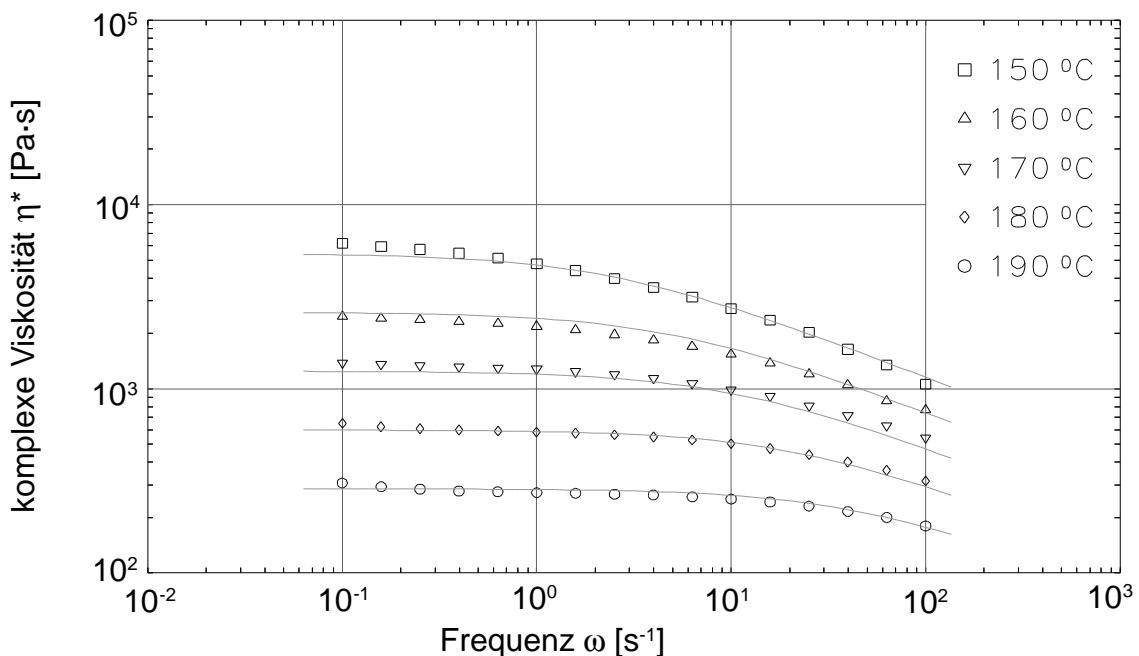


Abb 27: Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskositätsfunktion $\eta^*(\omega)$

Schließlich sind in **Abb. 29** die komplexe Scherviskosität η^* , der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' als Funktion der Frequenz ω bei 170°C wiedergegeben. Die Verläufe der beiden Module sowie der Viskositätsverlauf zeigen einen für nichtlinear-viskoelastische Fluide typischen Verlauf. Die Steigung der komplexen Viskositätskurve wird für kleiner werdende Kreisfrequenzen ω immer flacher. Der viskose Fließanteil, repräsentiert durch den Verlustmodul G'' , überwiegt den Speichermodul G' im gesamten Meßbereich. Ein Schnittpunkt der beiden Modul-funktionen kann für eine Kreisfrequenz von etwa $800 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ erwartet werden. In summa verhält sich das generierte Polylactid rheologisch wie eine strukturviskose Flüssigkeit, bei der die Temperaturabhängigkeit der Viskosität stark ausgeprägt ist.

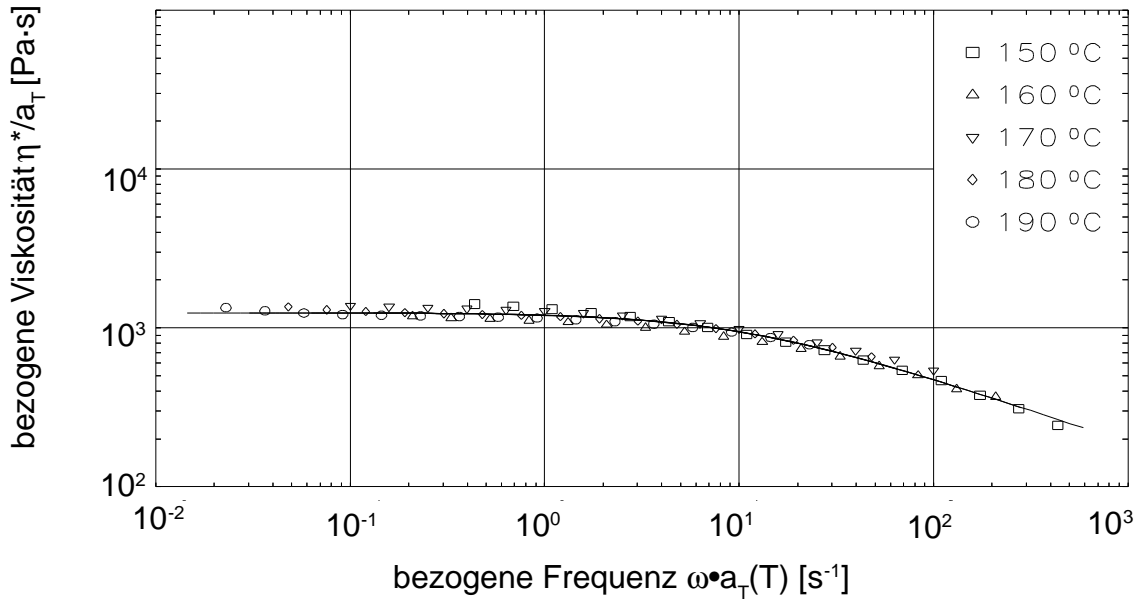


Abb. 28: Masterkurve unter Zugrundelegung der Bezugstemperatur $T_0=170^\circ\text{C}$.

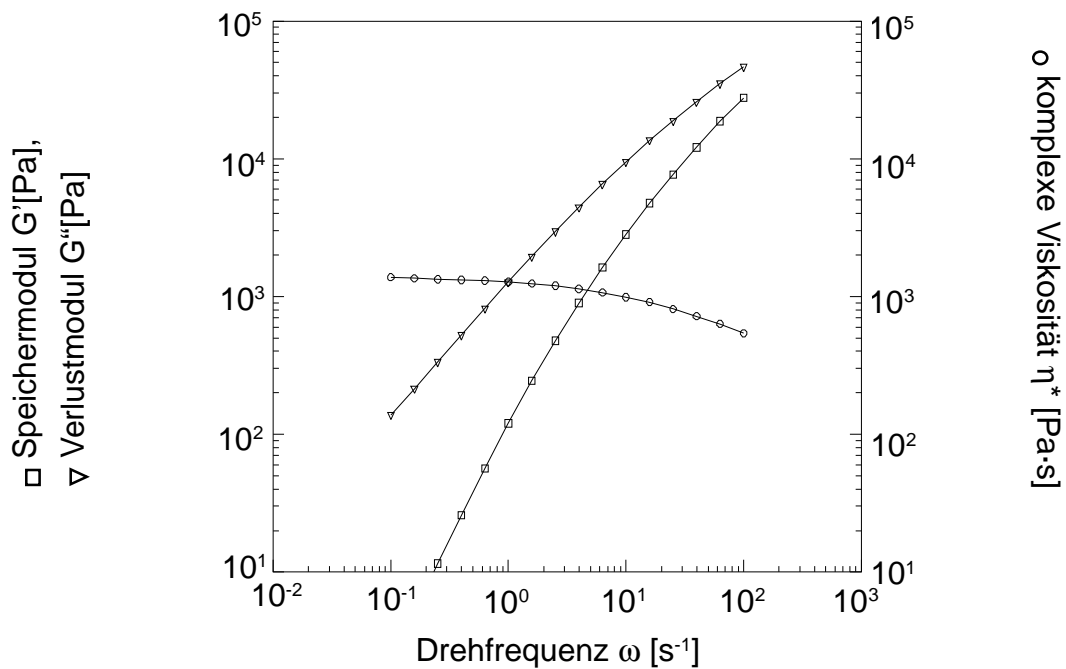


Abb. 29: Komplexe Viskosität η^* , Speichermodul G' und Verlustmodul G'' als Funktion der Frequenz ω bei 170°C .

5.4 Mechanische Eigenschaften

Prüfverfahren - Probenvorbereitung

Der Zugversuch stellt das am häufigsten angewandte Prüfverfahren zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren dar. Die Zugprüfung der erzeugten Polylactidpolymere erfolgte daher nach der für Kunststoffe gültigen DIN-Norm 53455 mittels einer Universalprüfmaschine vom Typ Zwick UPM 1455. Diese ist zusätzlich mit einer Wärmekammer ausgerüstet, die Zugprüfungen bei unterschiedlichen Prüftemperaturen erlaubt. Durch geeignete Wahl der Zugprüfparameter, wie z.B. Prüftemperatur und Prüfgeschwindigkeit, kann im Zugversuch ein breites Spektrum an möglichen Lastfällen verwirklicht werden, jedoch ist ein mechanischer Test bei besonders hohen Prüfgeschwindigkeiten mit schlagartiger Beanspruchung sowie eine detaillierte Bestimmung der mechanischen Eigenschaften als kontinuierliche Funktion der Temperatur mit Hilfe der Zugprüfung nicht möglich. Deshalb wurden zusätzlich für den Bereich hoher Prüfgeschwindigkeiten unter schlagartiger Beanspruchung die Schlagzähigkeit nach DIN 53453 für ungekerbte Probekörper bestimmt. Weiterhin wurden mechanische Analysen mit einem Dynamisch Mechanischen Analysator (DMA) der Firma Netzsch zur Entwicklung der mechanischen Eigenschaften als Funktion der Temperatur durchgeführt. Für sämtliche Prüfverfahren wurden spritzgegossene Probekörper verwendet. Diese wurden mittels einer Spritzgießmaschine vom Typ Arburg Allrounder 220M/350-90 unter Einhaltung der CAMPUS-Richtlinien produziert. Da es sich bei Polylactid um ein hydrolyseanfälliges Polymer handelt und der Einfluß der Hydrolyse insbesondere bei erhöhten Prüftemperaturen nicht mehr vernachlässigt werden kann, wurden alle Prüfkörper über 24 Stunden bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte konditioniert, um vergleichbare, nachvollziehbare Anfangsbedingungen für alle Probekörper zu garantieren.

Mechanische Kennwerte mittels reaktiver Extrusion erzeugter Polylactide

Da es sich beim Polylactid um ein Polymer handelt, das sich bei Raumtemperatur unterhalb des mit ca. 55°C sehr tief angesiedelten Glasübergangs befindet, sind die mechanischen Eigenschaften in besonderer Weise von der Prüftemperatur abhängig, weshalb zunächst die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Temperatur betrachtet werden soll. In **Abb. 30** ist der prinzipielle Verlauf

des Speicherpenetrationsmoduls E_p' eines nach dem Spritzgießen typischen amorphen Polylactids als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei diesem Prüfverfahren dringt ein Stempel in einen scheibenförmigen Probekörper mit der Dicke $s=10\text{mm}$ ein und schwingt dabei um seine Ruhelage. Dieser Modus wurde gewählt, um zum einen Einflüsse der Gravitation insbesondere bei erhöhten Temperaturen und zum anderen eingefrorene Spannungen der Probekörper, die bei Temperaturänderungen freierwerden, zu vermeiden. Deutlich ist der Einbruch des E_p' -Wertes beim Überschreiten der Glasübergangstemperatur bei 55°C zu erkennen. Danach verbleiben die E_p' -Werte auf niedrigem Niveau und nehmen mit steigender Temperatur nur noch marginal ab. Bei Erreichen des Kristallisations-temperaturbereiches wachsen die E_p' -Werte bedingt durch den zunehmenden Anteil kristalliner Strukturen wieder stark an. Dieses Prüfergebnis verdeutlicht die Wichtigkeit des Kristallisationsprozesses bei Polylactiden, auf den im Kapitel 6 gesondert eingegangen wird.

Um den Einfluß der Temperatur auf das mechanische Verhalten von Polylactiden weiter zu verdeutlichen, wurden Zugversuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Spannungs/Dehnungs-Diagramme der entsprechenden Zugversuche sind in **Abb. 31** wiedergegeben.

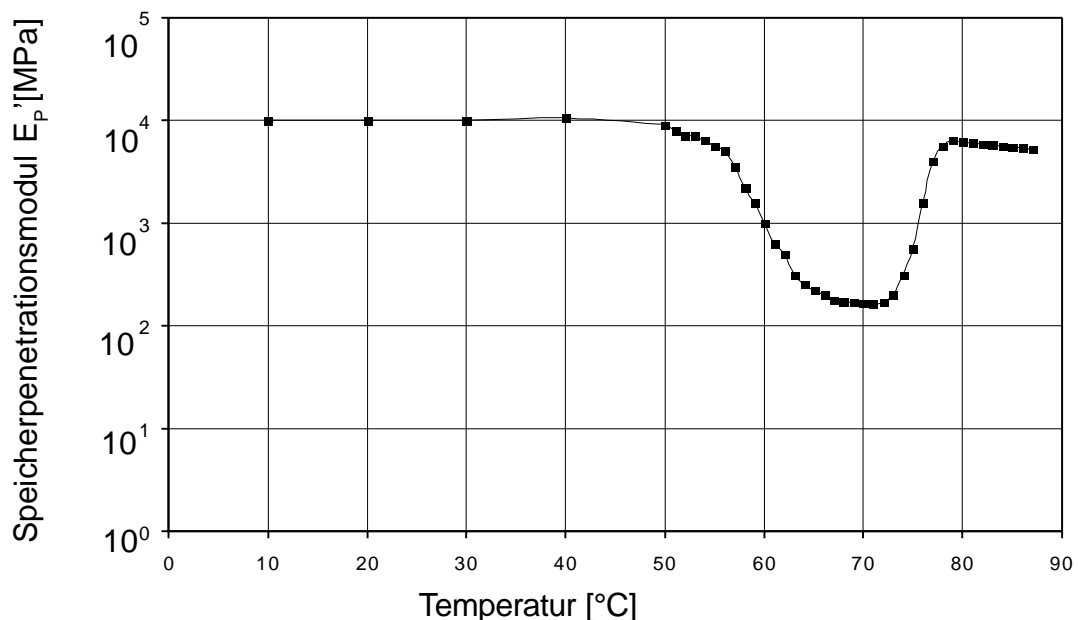


Abb. 30: Prinzipieller Verlauf des Speicherpenetrationsmoduls E_p' von Polylactid als Funktion der Temperatur.

Deutlich ist im niedrigen Temperaturbereich ($T < 35^\circ\text{C}$) das spröde, für amorphe Werkstoffe bei $T < T_g$ typische Verformungsverhalten zu erkennen. Aufgrund des hohen Elastizitätsmodul bricht das Material im Zugversuch spröde, wobei die Bruchdehnungswerte mit 5-6% klein ausfallen. Wird die Temperatur von 25°C über 30°C und schließlich auf 35°C erhöht, so erniedrigen sich der Elastizitätsmodul und die erreichbaren Bruchspannungen von 59 MPa über 42MPa auf 35 MPa. Die erreichbare maximale Bruchdehnung bleibt unverändert bei 5 bis 6%. Bei weiterer Erhöhung der Prüftemperatur auf 40°C und 45°C , d.h. im Anfangsbereich des Glasübergangs, tritt beim Erreichen dieses Dehnungswertes eine Streckgrenze auf. Die Molekülketten sind in der Lage, aneinander abzugleiten und die Verformung durch Umorganisation aufzunehmen. Damit verbunden ist eine deutliche Reduktion der ertragbaren Spannung, die mit steigender Verformung ein Minimum durchläuft und anschließend mit steigender Verformung wieder zunimmt (Kaltverfestigung). Die Streckspannung nimmt dabei mit steigender Temperatur weiter ab, während die zugehörige Streckdehnung nahezu unverändert bleibt. Der beschriebene erneute Anstieg der ertragbaren Spannung bei zunehmender Dehnung lässt sich durch eine bei linearen Polyestern typische Erscheinung erklären, einer parallelen Ausrichtung der linearen Kettenmoleküle in Beanspruchungsrichtung und eine damit verbundene Eigenverstärkung des Polymers. Die in **Abb. 31** aufgetragenen Spannungswerte σ beziehen sich dabei auf die Ausgangsquerschnittsfläche A_0 . Bezieht man hingegen die Spannung auf die reale Querschnittsfläche $A(\epsilon)$, so werden Spannungswerte erreicht, die sogar deutlich über den zugehörigen Streckspannungen liegen. Bei gegebener Prüftemperatur und Verformungsgeschwindigkeit steigt die auftretende Spannung so lange an, bis ein maximal erzielbarer Orientierungszustand der Molekülketten erreicht ist. Bei höheren Prüftemperaturen stellen sich geringere Bruchspannungswerte ein, da der eingefrorene und damit fixierte Orientierungsgrad aufgrund der höheren Eigenbeweglichkeit der Makromoleküle reduziert bleibt. Dieses Konzept der Materialverstreckung im thermoelastischen Zustand wird bei vielen technischen Formgebungsprozessen praktiziert, so z.B. beim Faserspinnen, beim biaxialen Verstrecken von Flachfolien sowie beim Streckblasformen. Diese Prozesse können bezüglich ihrer phänomenologischen Detailvorgänge durch uniaxiales Verstrecken von Normzugstäben nachgestellt werden. So sind in **Abb. 32** die Bruchspannungen σ_B uniaxial verstreckter Zugstäbe wiedergegeben, die mit einer Geschwindigkeit von $2000 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ bei unterschiedlichen Temperaturen um 200% gereckt wurden. Die gereckten Zugstäbe wurden nach dem Reckvorgang mittels Luft wieder auf 25°C abgekühlt. Die resultierenden Eigenschaften

Bruchspannung σ_B und Reißdehnung ε_B wurden dann bei 25°C und einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm·min⁻¹ bestimmt. Deutlich ist die Eigenverstärkung durch die Molekülorientierung zu erkennen, die Zugfestigkeitswerte σ_B zwischen 60 und 90 MPa ergibt (vgl. 59 MPa bei 25°C eines unverstreckten Polylactids). Bei konstanter Verstreckrate von 200% nimmt dabei sowohl die resultierende Zugfestigkeit als auch die Reißdehnung mit steigender Verstrecktemperatur ab.

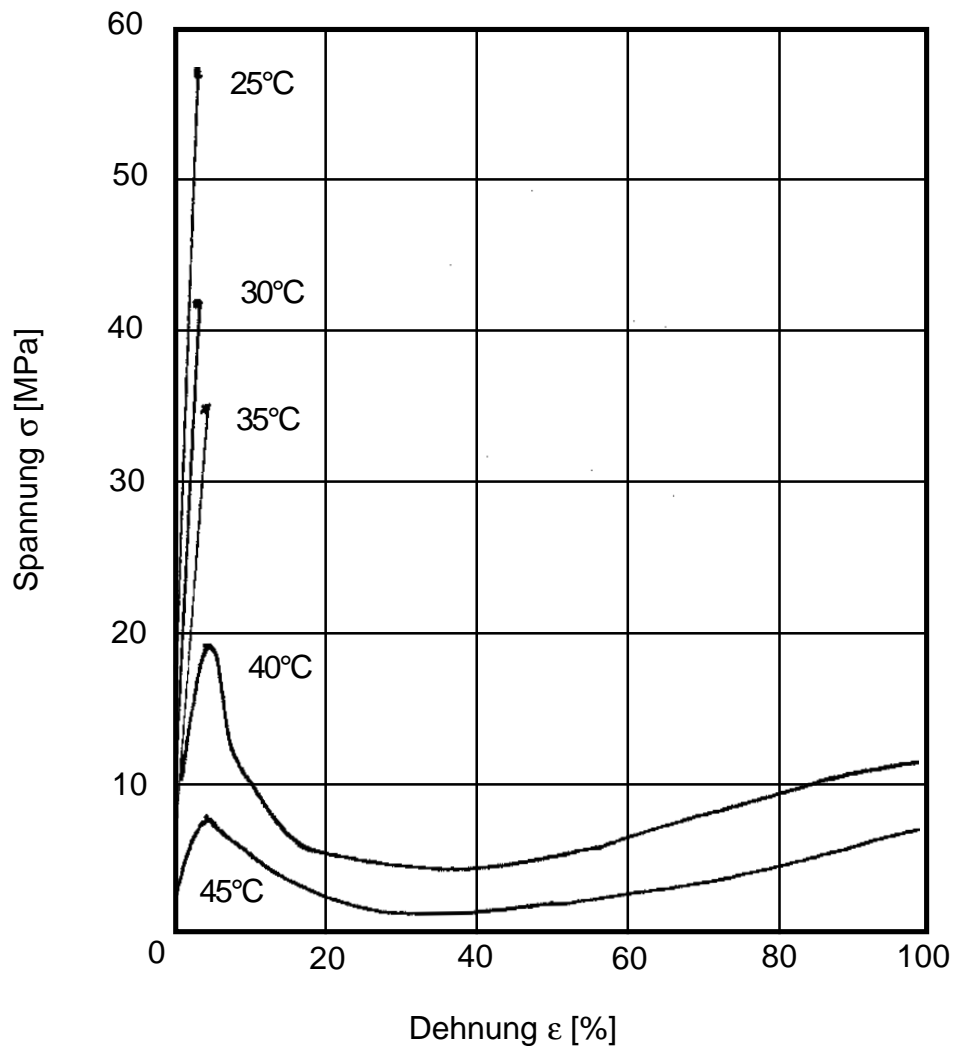


Abb. 31: Spannungs/Dehnungs-Diagramme von Polylactiden bei unterschiedlichen Temperaturen.

Messungen der Schlagzähigkeit ungekerbter Probekörper bestätigen den spröden Charakter des amorphen Polylactids im Temperaturbereich unterhalb des Glasübergangs. Bei Verwendung eines 4J-Hammers, der eine Auftreffgeschwindigkeit von ca. 2,8 m·s⁻¹ bewirkt, ergibt sich eine sehr niedrige Schlagzähigkeit von 31 mJ·mm⁻² (25°C Versuchstemperatur).

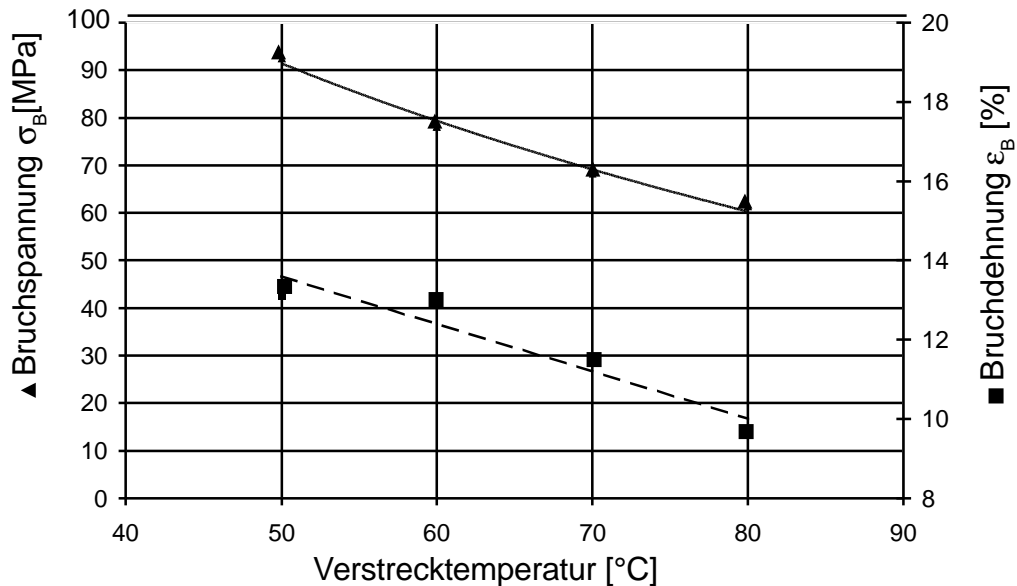


Abb. 32: Reckeigenschaften von uniaxial um 200% verstreckten Zugproben (Verstreckgeschwindigkeit $2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$).

Einfluß der Verfahrensparameter während der reaktiven Extrusion auf die erzielbaren mechanische Eigenschaften

Wie schon in Kapitel 5.2 dargestellt nehmen Strukturparameter, die durch die Verfahrensparameter bei der Reaktivextrusion von Polylactiden geprägt werden, entscheidenden Einfluß auf die Qualität und die mechanischen Eigenschaften der erzeugten Polymere. Mit der Variation von Verfahrensparametern ändern sich nicht nur die Molmasse und die Molmassenverteilung, sondern insbesondere auch der Umsatzgrad der Reaktion. Alle im Rahmen dieser Arbeit produzierten und vorgestellten Polymere liegen in Bezug auf ihre Molmasse oberhalb jenes Wertes, ab dem selbst nennenswerte Veränderungen der Molmasse keinen entscheidenden Einfluß mehr auf die mechanischen Polymereigenschaften haben. Ähnliches gilt auch für die Molmassenverteilung, die bei den erzeugten Polylactiden in einem Bereich liegt, in dem keine Rückwirkung auf mechanische Kennwerte mehr feststellbar sind. Ganz im Gegensatz dazu hat der Umsatzgrad einen wesentlichen Einfluß auf das PLA-Eigenschaftsprofil, da das im Polymer verbleibende Dimere als natürlicher Weichmacher fungiert. Ein zunehmender Weichmachergehalt m führt innerhalb gewisser Grenzen zu einer linearen Abnahme von Bruch-

spannung σ_B , Schlagzähigkeit a_z und Elastizitätsmodul E und zu einer korrespondierenden Zunahme der Bruchdehnung ε_B . In **Abb. 33** ist die Entwicklung der Zugfestigkeit σ_B als Funktion des Umsatzgrades dargestellt. Alle geprüften Polylactide wiesen eine zahlenmittlere Molmasse zwischen 68.000 und 69.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und eine Molmassenverteilung zwischen 1,7 und 1,8 auf. Als Vergleichswert wurde bei 100% Umsatzgrad ein Polylactid aufgetragen, das nach der Polymerisation einer Lösemittelrekristallisation unterzogen wurde, in deren Verlauf das noch vorhandene Dimere sowie der enthaltene Katalysator entfernt wurden. Die Zugfestigkeiten σ_B wurden bei 25°C ermittelt.

Der dargestellte lineare Zusammenhang kann unterhalb 90% Dimerumsatz nicht mehr gehalten werden. Vielmehr brechen hier die erzielbaren mechanischen Eigenschaften drastisch ein.

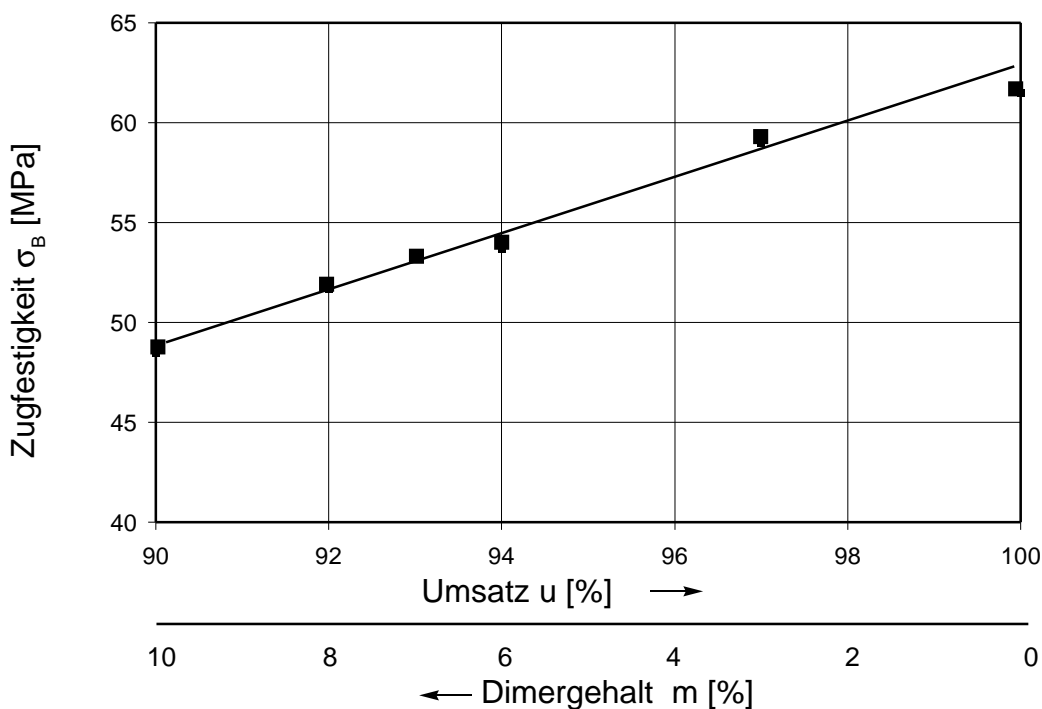


Abb. 33: Zugfestigkeit σ_B als Funktion des Umsatzes u oder des verbleibenden Dimeranteils m ($T_p=25^\circ\text{C}$, Prüfungsgeschwindigkeit $5\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$).

Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Comonomerzugabe

Wie aus Voruntersuchungen bekannt, treten mechanische Eigenschaftsänderungen, bedingt durch die Zugabe von Comonomeren erst bei höheren Zugabemengen auf. Bei der Addierung von ϵ -caprolacton zum Beispiel erst oberhalb 25 Gew.-%. Viel effizienter können hingegen geringe Mengen an Comonomeren die thermophysikalischen Stoffparameter Glasübergangstemperatur T_g , Schmelz- (T_m) und Kristallisationstemperatur (T_c) beeinflussen. Durch die Zugabe bereits geringer Comonomer-Anteile kann der Glasübergang deutlich verschoben und damit ein drastisch verändertes mechanisches Verhalten bei einer gegebenen Prüf- und Gebrauchstemperatur erzielt werden. So kann durch die Zugabe von 2 Gew.-% hydroxyterminiertem Polyethylenglycol bei 25°C ein mechanisches Verhalten erzielt werden, wie es bei reinem Polylactid erst bei 40°C in Erscheinung tritt. Der Elastizitätsmodul des Copolymers beträgt dabei 1100 MPa, die maximal erreichbare Spannung 30 MPa und die Reißdehnung 160% (Daten ermittelt bei einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm·s⁻¹).

Demnach können die mechanischen Kennwerte auch durch geringe Zugaben an Comonomeren in weiten Grenzen variiert werden. Dabei ist jedoch anzumerken, daß das prinzipielle Problem der extremen Eigenschaftsänderungen in dem schmalen Temperaturbereich des Glasübergangs dadurch nicht beseitigt sondern nur auf ein anderes, niedrigeres Temperaturniveau verschoben wird. Zudem ist eine Verschiebung dieses Glasübergangsbereiches zu höheren Temperaturen durch diese Art der Blockcopolymerisation nicht gelungen.

5.5 Zur biologischen Abbaubarkeit von Polylactiden

Ein Teil der biologischen Abbauuntersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit dem „Laboratorium voor Microbiologie“ der Universiteit Gent durchgeführt. Dabei wurden spritzgegossene Zugstäbe in 1 Liter Gartenerde in PP-Containern eingegraben. Diese Gartenerde wies einen Wassergehalt von 20% und einen pH-Wert von 7,7 auf. Parallel dazu wurden Zugstäbe in einer sterilen 0,01 molaren Na_2HPO_4 - KH_2PO_4 Pufferlösung bei pH 7,4 gelagert. Die gewählten Lagerungstemperaturen betragen 28°C und 50°C. Nach 1,2 und 3 Monaten Inkubationszeit wurden je drei Proben entnommen, mit destilliertem Wasser gereinigt, gewogen und im Vakuum bei 23°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Proben die vollständig zersetzt waren, wurden mit der umgebenden Erde entnommen und das Polymer mittels Chloroform extrahiert. Die so wiedergewonnenen Proben wurden auf ihre Molmasse und ihre Molmassenverteilung hin untersucht (Vorgehen wie in Kapitel 5.2 beschrieben). Zusätzlich wurden kalorimetrische Messungen mittels eines Netzsch-Gerätes DSC200 durchgeführt. Dazu wurden die Proben auf -100°C abgekühlt und von dort bei Heiz- und Kühlraten von 10 K·min⁻¹ zwischen -100°C und 200°C vermessen. Der erste Heizzyklus gibt dabei den Zustand der Probe wieder, wie sie im betreffenden Abbaumedium vorliegt. Der zweite Zyklus enthält Informationen über die chemische Struktur und die Kristallisationsfähigkeit des verbleibenden Materials.

Abbau von Polylactiden

Exemplarisch soll hier der Abbau eines PLA-Typs mit einer zahlenmittleren Molmasse von 74.000 g·mol⁻¹ und einer Molmassenverteilung von 2.0 diskutiert werden. Dieses Polymerisat besitzt eine Glasübergangstemperatur von $T_g=51^\circ\text{C}$ (ermittelt aus Onset im Heizzyklus, $\Delta c_p=0,42 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). In **Abb. 34** ist der Masseverlust dieser Polylactidprobe nach 31 Tagen bei unterschiedlichen Prüfbedingungen dargestellt. Um den Einfluß von unterschiedlichen Oberflächen/Volumen-Verhältnissen auf den Abbau darzustellen, wurden parallel dazu PLA-Folien desselben Materials untersucht. Während bei 28°C, einer Inkubationstemperatur deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur nahezu kein Gewichtsverlust zu erkennen ist, verlieren bei 50°C die Zugstäbe nahezu 30% ihres Gewichtes, die Folienproben jedoch trotz ihrer größeren spezifischen Oberfläche maximal 10%. Dies zeigt deutlich, daß bei Polylactid, dessen anfänglicher Abbau hydrolytischer Natur ist, der Gewichtsverlust nicht mit der spezifischen Oberfläche, sondern eher mit der Wasseraufnahmefähigkeit korreliert.

Abb. 34: Gewichtsverlust von Polylactid im Abbauersuch nach 31 Tagen Inkubationsdauer. Zugstäbe mit einer spezifischen Oberfläche von $\sim 5\text{m}^{-1}$ und Folienproben mit einer spezifischen Oberfläche von $\sim 12\text{m}^{-1}$.

Temperatur	Medium	Gewichtsverlust $\Delta m/m_0$ nach 31 Tagen [%]	
		Zugstäbe	Folien
28	Pufferlösung	$0,1 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,0$
28	Gartenerde	$\pm 0,0 \pm 0,2$	$\pm 0,0 \pm 0,0$
50	Pufferlösung	$27,8 \pm 0,8$	$1,1 \pm 0,4$
50	Gartenerde	$32,7 \pm 4,4$	$9,0 \pm 1,6$

Die detaillierten Daten aus den kalorimetrischen Messungen und den Molmassen-Bestimmungen, welche mit den abgebauten Zugstäben durchgeführt wurden, sind zur einfacheren Vergleichbarkeit in **Abb. 35** zusammengestellt. Bei 28°C Inkubationstemperatur wird sowohl in der Pufferlösung als auch in Gartenerde die Molmasse in ganz ähnlicher Weise reduziert. Der Molmassenabbau ist dabei zunächst in der Pufferlösung schneller, nach 2 Monaten erhöht sich jedoch der Molmassenabbau in der Gartenerde und fällt dort letztendlich sogar größer aus. Zunächst migriert Wasser in die Probe ein und spaltet einzelne Ketten. Dieser Vorgang findet nahezu gleichmäßig über den ganzen Probenquerschnitt statt (vergleiche GPC-Chromatogramme in **Abb. 36**). In dieser Phase ist der Abbau der in der Pufferlösung gelagerten Probe schneller, da die Wassermigration hier aufgrund des größeren Konzentrationsgefälles schneller abläuft. Niedermolekulare Anteile oder Fragmente der oberflächennahen Schichten wandern in das umgebende Medium und werden dort gelöst. Bedingt durch die nun reduzierte Molmasse steigt die relative Kettenbeweglichkeit und die Oberflächenschicht der Probe kristallisiert aus (vgl. DSC-Messungen in **Abb. 37**). Die nun kristallisierten Bereiche haben eine reduzierte Abbaugeschwindigkeit. Die niedermolekularen Bestandteile des Probeninneren können hingegen aufgrund eines reduzierten Konzentrationsgefälles nicht in diesem Maße ausmigrieren, die Migration wird sogar noch durch die entstehende Kristallisation gebremst und verhindern durch ihre Anwesenheit die gleichzeitige Kristallisation der inneren Polymerbereiche.

Abb. 35: Kalorimetrische Messungen und Molmassebestimmungen der abgebauten Polylactid Proben						
Temperatur	Medium	Zeit [Tage]	GPC \overline{M}_n [g/mol]	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	DSC-erste Heizung ΔH_m [J/g] T_m [°C]	DSC-zweite Heizung ΔH_m [J/g] T_m [°C] T_m^* [°C]
28°C	Puffer	31	45007	1,87	2,96 136,1	8,16 135,5 130,0
		62	15784	3,40	20,7 134,0	8,49 133,3 127,4
		93	21587	1,94	13,5 136,7	8,67 134,6 129,2
28°C	Erde	31	58419	1,8	6,2 137,5	2,78 135,3 130,0
		62	12599	2,8	19,6 136,3	1,73 136,0 131,3
		93	13601	2,18	13,5 136,5	2,03 137,1
50°C	Puffer	31	2485	1,30	72,3 126,2	23,4 123,0 111,1
		62	2213	1,25	72,7 121,0	20,8 120,8 112,6
		93	921	1,15	60,7 116,4	6,69 - 110,2
50°C	Erde	31	2698	1,50	53,0 126,4	19,4 126,1 115,6
		62	2093	1,18	34,9 123,9	- - -
		93	820	1,12	24,2 114,1	- - -

Im weiteren Abbauverlauf werden Milchsäureeinheiten im Probeninneren gebildet, die autokatalytisch den Abbau des Polymeren beschleunigen. (vgl. **Abb. 36** nach 2 Monaten entsteht eine bimodale Molmassenverteilung mit niedrigerer Molmasse im Zentrum und höherer Molmasse an der Oberfläche) Somit entsteht ein zweiseichtiges Abbauverhalten, der oberflächennahe Bereich reduziert den Abbau durch Kristallisation, der innere Bereich beschleunigt den Abbau durch Autokatalyse.

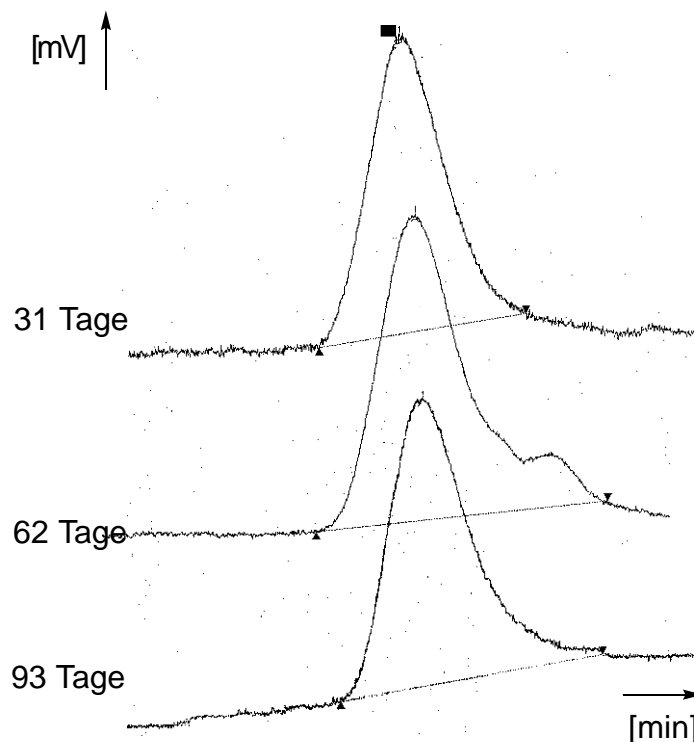


Abb 36: GPC-Chromatogramme für Polyactid-Zugstäbe (28°C, Gartenerde)

Nach einem weiteren Monat verschwindet der niedermolekulare Anteil in der Molmassenverteilung wieder. Dies korrespondiert mit dem Auftreten deutlich sichtbarer Risse auf den Zugstaboberflächen. Durch diese die kristalline Schicht durchschneidenden Risse können die niedermolekularen Bestandteile, die sich im Probeninneren gebildet haben, in das umgebende Medium ausdiffundieren und frisches Hydrolysewasser kann in das Innere eindringen. Ähnliche, nur schneller ablaufende Prozesse, zeigen sich bei einer Lagertemperatur von 50°C. Der Abbau ist nicht nur aufgrund der höheren Migration und der erhöhten chemischen Abbauproduktivität beschleunigt, sondern auch aufgrund der erhöhten Kettenbeweglichkeit. Die in den Zugstäben auftretenden Risse führen zum Zerfall des Stabs in kleinere Einzelfragmente, die Bruchflächen kristallisieren erneut, es bildet sich ein neues

Inneres mit erhöhter Abbaugeschwindigkeit und der oben beschriebene Prozess findet auf kleinere Polymerpartikel begrenzt, erneut statt. Deutlich zu erkennen ist in **Abb. 35** der bei der ersten Aufheizung detektierte erhöhte Kristallinitätsgrad. Nach längerer Zeit schließlich sind die Bruchstücke so klein, daß kein Unterschied zwischen Innen- und Außenschicht mehr getroffen werden kann, die verbleibenden Bruchstücke sind komplett auskristallisiert und der Abbau wird entsprechend verlangsamt, da nun einzelne Moleküle aus der kristallinen Zelle herausgebrochen werden müssen.

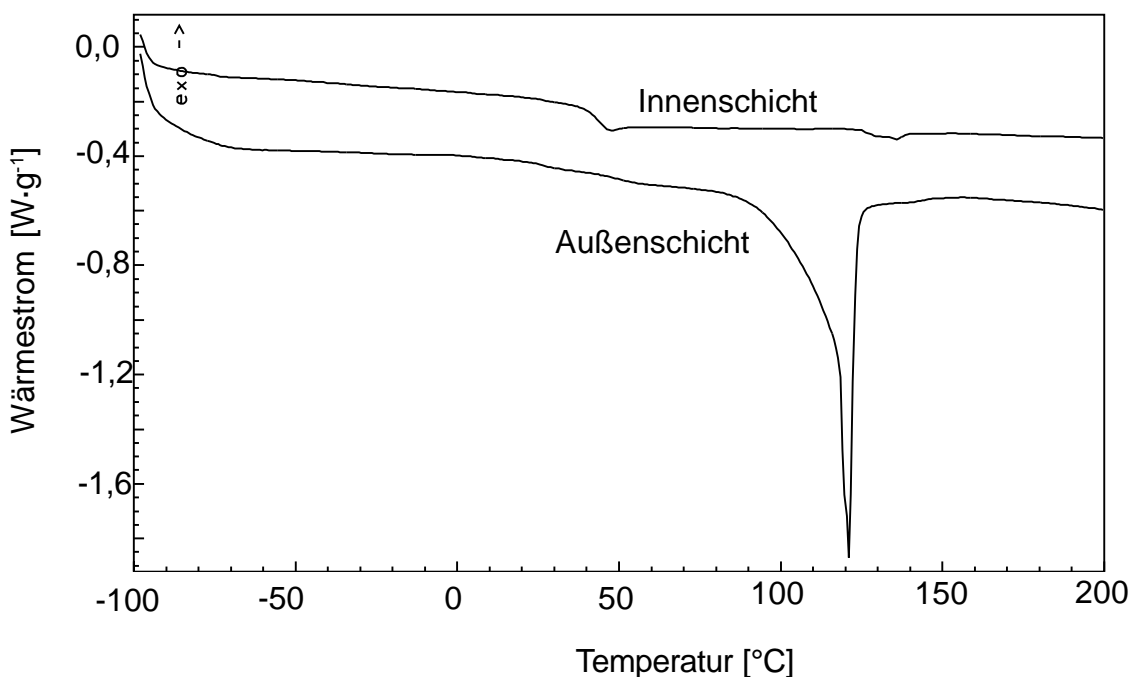


Abb. 37: DSC-Messungen der Innen- und der Außenschicht eines Polylactids nach Lagerung über 31 Tage in Pufferlösung bei 28°C

In **Abb. 38** ist schließlich für abgebaute PLA-Proben, die bei 50°C in Pufferlösung gelagert wurden, deren typisches thermisches Verhalten dargestellt. Dies wird im zweiten Heizzyklus der DSC-Messungen deutlich. Hier kann zunächst bei allen Proben, unabhängig von der Inkubationszeit, der Glasübergang bei nahezu unveränderter Temperatur beobachtet werden. Bei weiterem Temperaturanstieg erfolgt eine Kaltkristallisation, wobei mit wachsender Inkubationszeit die Kaltkristallisationsenthalpie abnimmt und die Kaltkristallisationstemperatur ansteigt. Dies kann mit der reduzierten Fähigkeit der gekürzten Polymerketten, Kristalle zu bilden, erklärt werden. Die so erzeugten Kristalle werden bei weiter erhöhter

Temperatur wieder aufgeschmolzen. Es kann die Existenz zweier unterschiedlicher Kristallsorten erkannt werden (α und β -Kristalle). Die β -Kristalle besitzen dabei eine deutlich reduzierte Schmelztemperatur. Mit wachsender Inkubationszeit wird die Bildung von β -Kristallen bevorzugt, was mit der verkürzten Kettenlänge der Makromoleküle erklärt werden kann, die zur Bildung eines α -Kristalls mindestens 10 Monomereinheiten in einer basiskristallinen Zelle erfordern, während ein β -Kristall bereits mit 3 Monomereinheiten je Makromolekül gebildet werden kann.

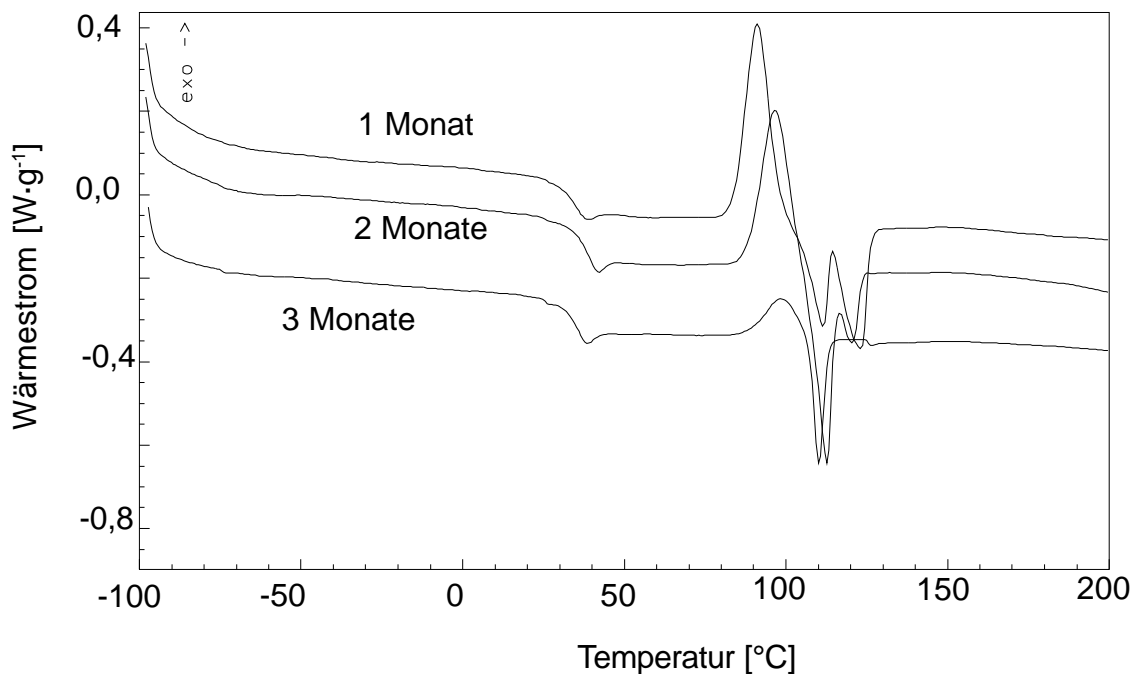


Abb. 38: Zweiter Heizzyklus der Proben, die 1,2 und 3 Monate bei 50°C in Pufferlösung gelagert wurden.

Abbau von Copolymeren

Als typisches Beispiel wird hier der Abbau eines mittels reaktiver Extrusion erzeugten Poly(L-Lactid-co-ethylenglycol) dargestellt. Dabei handelt es sich um ein Blockcopolymer aus 99 Gew-% L-Lactid und 1 Gew-% Polyethylenglycol. Das prepolymerisierte Polyethylenglycol (Blöcke mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1500 g·mol⁻¹) mit Hydroxy-Endgruppen wird dabei physikalisch mit dem L-Lactid vermischt und im Zuge eines reaktiven Extrusionsprozesses zu einem

Blockcopolymer mit einer zahlenmittleren Molmasse von $83\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer Molmassenverteilung von 1.7 auspolymerisiert.

In **Abb. 39** sind wiederum die Ergebnisse der Molmassenbestimmungen und die kalorimetrischen Meßergebnisse zusammengestellt, um einen besseren Überblick zu gewährleisten. Wesentlicher Unterschied zu den Abbaueversuchen von reinem Polylactid ist die schon bei 28°C Inkubationstemperatur einsetzende deutliche Reduktion der Molmasse, die mit einer deutlichen Gewichtsabnahme einhergeht (vgl. **Abb. 40**, in der die Gewichtsabnahme des Poly(L-lactid-co-ethylenglycol) nach 1 Monat für unterschiedliche Inkubationsarten dargestellt ist). Dies kann sowohl mit der bei diesem Blockcopolymer deutlich erniedrigten Glasübergangstemperatur von nur noch 35°C , als auch mit einer besseren Migration des Wassers in das Polymer erklärt werden.

Abb. 40: Gewichtsverlust von Poly(L-Lactid-co-ethylenglycol) im Abbaueversuch nach 31 Tagen Inkubationsdauer. Zugstäbe mit einer spezifischen Oberfläche von $\sim 5\text{ m}^{-1}$ und Folienproben mit einer spezifischen Oberfläche von $\sim 12\text{ m}^{-1}$.

Temperatur	Medium	Gewichtsverlust $\Delta m/m_0$ nach 31 Tagen [%]	
		Zugstäbe	Folien
28	Pufferlösung	$7,3 \pm 0,4$	$3,8 \pm 1,5$
28	Gartenerde	$6,8 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,9$
50	Pufferlösung	$18,1 \pm 0,1$	$2,9 \pm 1,1$
50	Gartenerde	$19,3 \pm 1,9$	$4,8 \pm 0,7$

Demgegenüber bleibt festzuhalten, daß bei einer erhöhten Abbautemperatur von 50°C sowohl der Gewichtsverlust als auch die Molmassenreduktion vor allem bei längeren Inkubationszeiten merklich langsamer verläuft. Dies kann mit den vorhandenen Polyethylenglycolblöcken erklärt werden, deren Abbauverhalten deutlich langsamer als das des Polylactids ist. Es findet somit zunächst ein gegenüber dem reinen Polylactid schnellerer Abbau statt, bedingt durch den reduzierten Glasübergangstemperaturbereich und die damit erhöhte Beweglichkeit der Polymermoleküle. Bei längeren Inkubationszeiten und fortgeschrittenem Abbau wird die Abbaugeschwindigkeit jedoch durch das Abbauverhalten der Polyethylenglycolblöcke limitiert.

Abb. 39: Kalorimetrische Messungen und Molmassebestimmungen der abgebauten Poly(L-lactid-co-ethylenglycol) Proben									
Temperatur	Medium	Zeit [Tage]	GPC \overline{M}_n [g/mol]	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	DSC-erste Heizung		DSC-zweite Heizung		
					ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	T_m^* [°C]
28°C	Puffer	31	7212	3,00	70,0	145,5	45,3	143,8	122,2
		62	5777	2,70	66,3	152,6	49,5	146,1	127,3
		93	3763	3,13	57,0	155,4	48,1	148,8	128,0
28°C	Erde	31	6500	2,26	69,4	142,9	37,4	130,5	115,6
		62	5341	2,58	67,1	150,5	48,7	150,1	131,9
		93	3742	2,95	64,6	158,4	52,4	157,2	142,3
50°C	Puffer	31	5541	1,78	69,0	159,0	57,0	155,2	148,1
		62	3872	1,58	73,9	153,6	56,4	149,0	141,1
		93	1788	1,32	75,2	148,0	51,5	142,0	129,9
50°C	Erde	31	5105	1,90	66,0	162,5	59,1	158,9	150,8
		62	3583	1,49	79,2	151,9	55,2	147,3	139,1
		93	1627	1,33	78,6	150,3	45,5	137,3	122,8

6 Zur Problematik der nichtisothermen Kristallisationskinetik von PLA

6.1 Problemstellung

Poly-L-lactid oder PLLA ist ein teilkristalliner thermoplastischer Kunststoff. Bei seiner Abkühlung aus der Schmelze findet zunächst, je nach Abkühlgeschwindigkeit und vorangegangener Plastifikatverweilzeit bei unterschiedlichen Temperaturen ein Kristallisationsvorgang statt. Die prozeßparameterabhängige Kristallisationstemperatur T_c liegt bei PLLA je nach Parameterauswahl im Bereich zwischen 90 und 150 °C. Bei fortschreitender Abkühlung des Polymers wird schließlich die Glasübergangstemperatur T_g unterschritten. Bei deren Unterschreiten werden Strukturen oder Nahordnungen im Bereich einiger weniger Monomereinheiten fixiert, so daß unterhalb des Glasübergangs eine Nachkristallisation kaum mehr möglich ist. Beim PLLA liegt die Glasübergangstemperatur bei etwa 60°C. Ein typisches Abkühlverhalten von PLLA ist in **Abb. 41** in Form einer DSC-Kurve dargestellt.

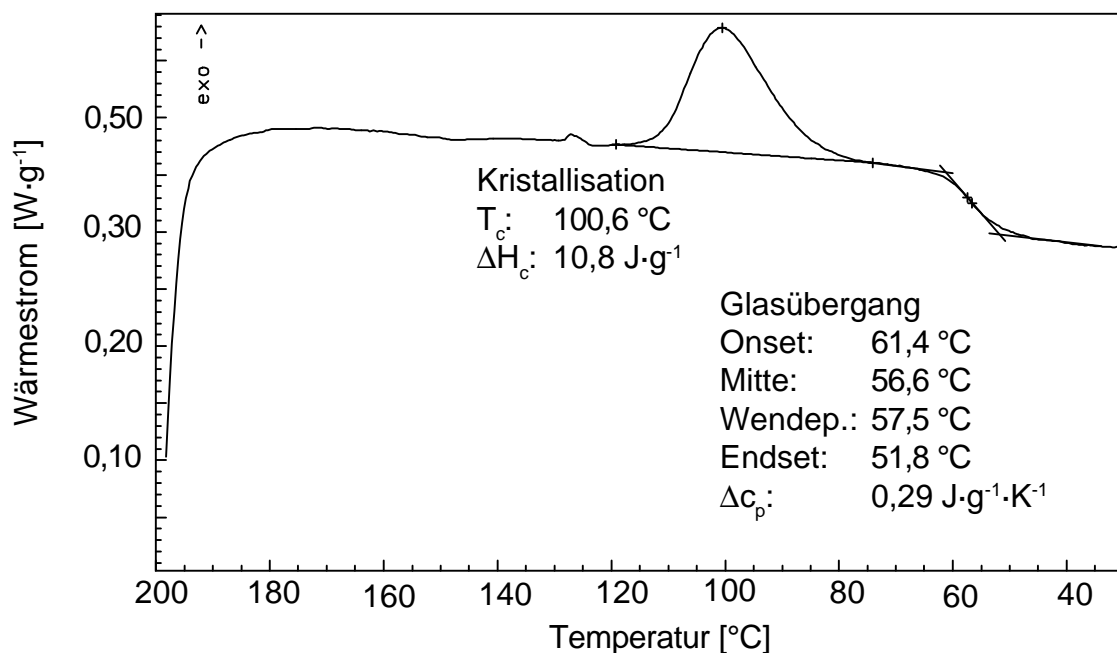


Abb. 41: DSC-Abkühlkurve von PLLA bei einer Kühlgeschwindigkeit von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

Die Glasübergangstemperatur von 60°C stellt vielfach ein Hindernis für den Einsatz von Polylactiden schon bei relativ simplen Produkten dar. Das Überschreiten der Glasübergangstemperatur T_g bedeutet nicht nur eine physikalische Lockerung der intermolekularen Verbindungen, d.h. ein Einsetzen der microbrown'schen Bewegung, sondern hat auch einen Abfall der mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul zur Folge. Der Betrag dieses Eigenschaftsabfalls beim Überschreiten der Glasübergangstemperatur ist in entscheidendem Maße vom kristallinen Anteil des Polymers abhängig. Die kristallinen Bereiche des PLA behalten ihre mechanischen Eigenschaften bis zum Erreichen der Schmelztemperatur T_m weitgehend bei. Je höher demnach der sich bei dem Abkühlvorgang einstellende Kristallisationsgrad ausfällt, desto geringer wird die Abnahme der mechanischen Kennwerte beim Überschreiten der Glasübergangstemperatur sein. Dieses Verhalten ist in **Abb. 42** veranschaulicht. Hierbei ist der Speicherpenetrationsmodul E_p' für ein weitgehend amorphes PLA (Kristallisationsgrad $\theta = 0\%$) als Funktion der Temperatur dargestellt. Im Gegensatz dazu zeigt der teilkristalline PLA-Typ ($\theta = 60\%$) keinen Einbruch der Funktion $E_p'(T)$ im Glasübergangstemperaturbereich.

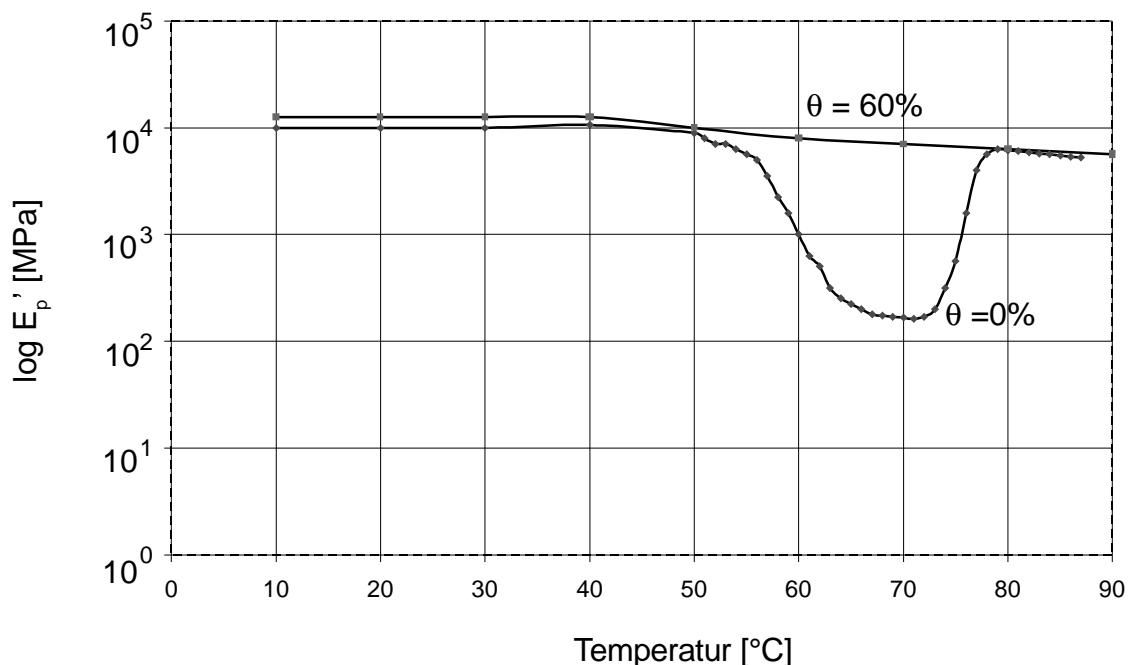


Abb. 42: Speicherpenetrationsmodul als Referenzmaß für die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur für PLA-Typen mit einem Kristallisationsgrad von a) $\theta = 0\%$ und b) $\theta = 60\%$.

Für die Funktionstüchtigkeit von Bauteilen und Produkten aus PLA bei erhöhten Gebrauchstemperaturen ist demnach ein hoher Kristallisationsgrad eine wesentliche Bedingung. Um bei der Herstellung von PLA-Komponenten durch eine geeignete Temperaturführung einen hohen Kristallisationsgrad sicherzustellen, ist die genaue Kenntnis der Kristallisationskinetik wichtige Voraussetzung. Nur ein vertieftes Verständnis der Vorgänge bei der Kristallisation kann zu temperaturstabilen Produkten und zu einer gezielten Beeinflussung des Kristallisationsgrades führen.

Poly lactide können im Gegensatz zu den meisten anderen Polymeren zwei unterschiedliche Kristallstrukturen ausbilden, die beide technisch interessant sind /88,89/. Je nach Kristallisationsbedingungen (Kristallisationsgeschwindigkeit, Kristallisation unter Verformung, Kristallisationshilfsmittel) kann eine der beiden Kristallstrukturen oder aber eine Mischung derselben entstehen. Die pseudoorthorhombische α -Struktur ($a = 10.6 \text{ \AA}$, $b = 6.1 \text{ \AA}$ und $c = 28.8 \text{ \AA}$) ist die übliche Form die unter praxisrelevanten Bedingungen (schnelle Abkühlung ohne gleichzeitige Verformung) auftritt. Diese α -Struktur enthält in der Einheitszelle zwei Helices, die auf einer Länge von zehn Monomereinheiten drei linksgängige Umdrehungen aufweisen. Bei langsamen Abkühlgeschwindigkeiten (typischerweise $< 1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) oder unter verformungsinduzierter Kristallisation entsteht die orthorhombische β -Struktur ($a = 10,31 \text{ \AA}$, $b = 18.21 \text{ \AA}$ und $c = 9.00 \text{ \AA}$). Diese Struktur enthält je Einheitszelle sechs Ketten, die mit je drei Monomereinheiten eine linksgängige Umdrehung durchführen. In /89/ wurde gezeigt, daß beide Strukturen etwa dasselbe Energieniveau aufweisen, so daß die Entscheidung für die eine oder andere Kristallform nur und ausschließlich durch die während der Kristallisation vorherrschenden Randbedingungen geprägt wird. In **Abb. 43** ist die Projektion der Kristallstruktur entlang der Helixachse beider Strukturen wiedergegeben, während in **Abb. 44** die Projektion senkrecht zur Helixachse dargestellt ist. Sowohl reines Poly-L-Lactid als auch reines Poly-D-Lactid stellen teilkristalline Polymere dar. Schon kleine Mengen der jeweils anderen Dimerform oder aber kleine Mengen von Meso-Lactid verringern die Kristallinität im Polymer drastisch. Durch die Zusammensetzung des Poly lactids aus den unterschiedlichen optischen Isomeren (L-Lactid, D-Lactid und Meso-Lactid) verändert sich demnach die Kristallisationskinetik signifikant. Die genaue Kenntnis der Zusammensetzung des Poly lactids aus den optischen Isomeren ist daher ebenfalls Voraussetzung für das Verständnis der Kristallisationsvorgänge. Auch können Kristallisationskeimbildner bei Poly lactiden unterschiedlicher Zusammensetzung differente Wirkungen entfalten.

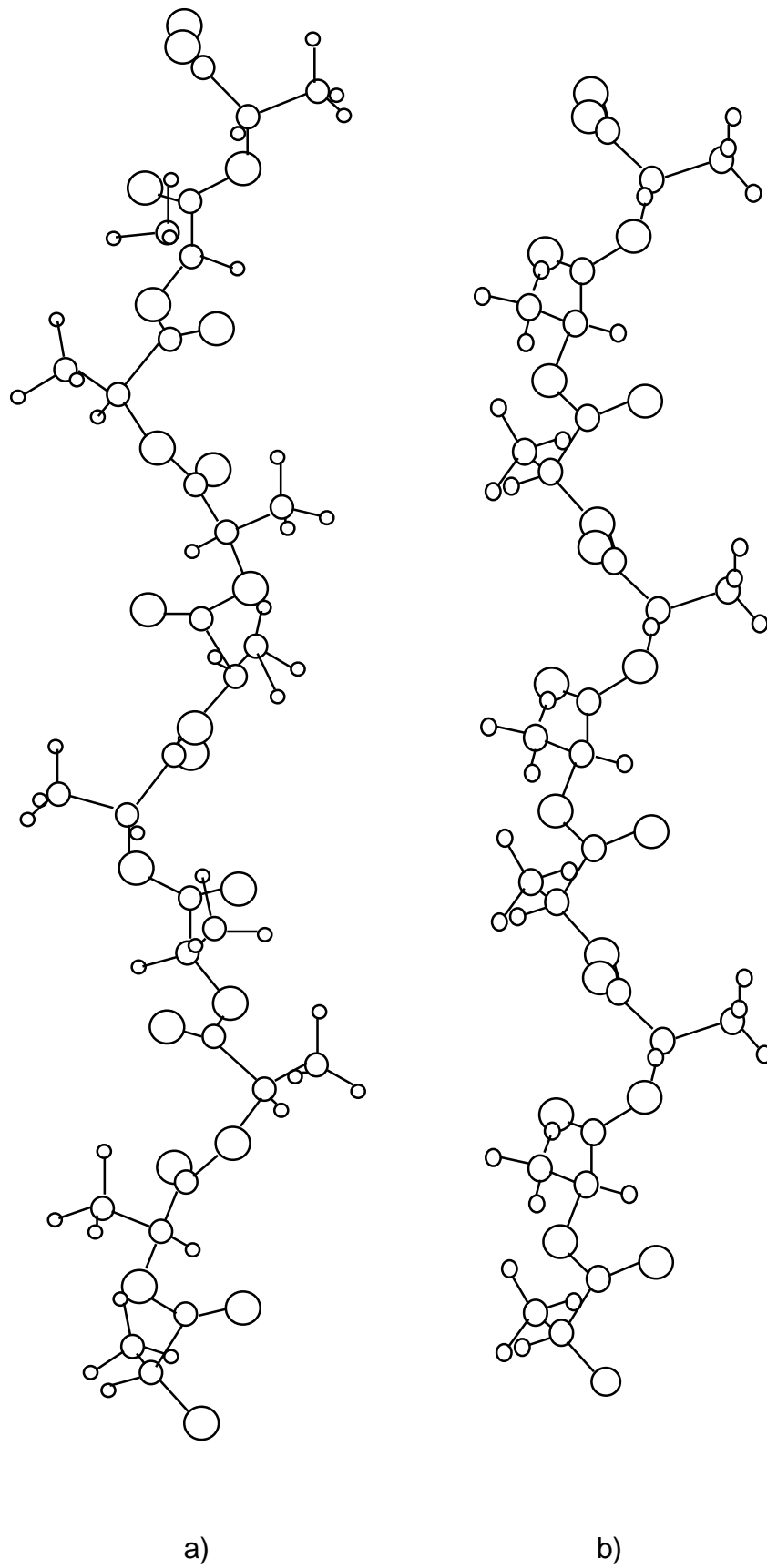


Abb. 43: Projektion der a) α -Struktur und b) β -Struktur parallel zur Helixachse

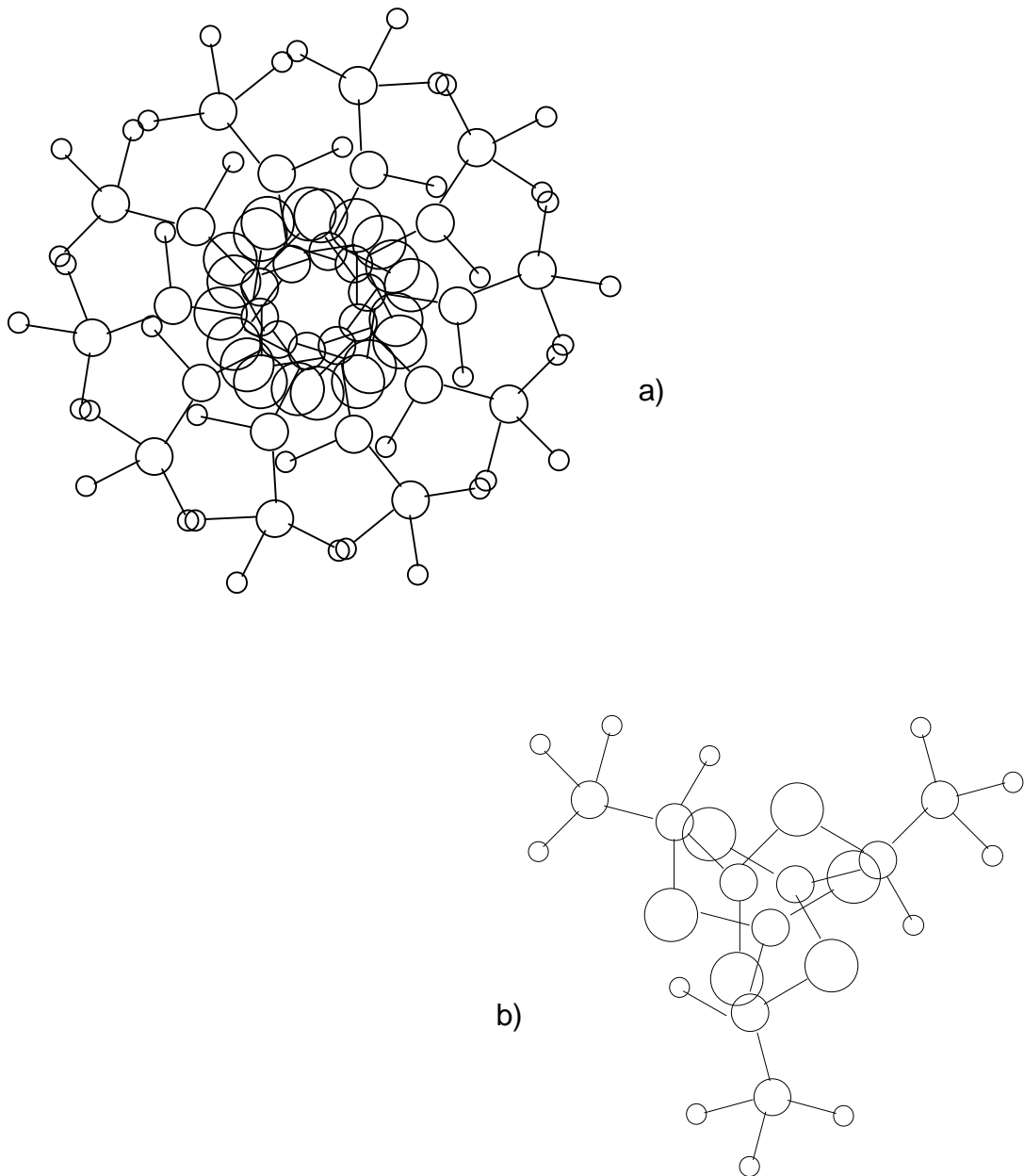


Abb. 44: Projektion der a) α -Struktur und b) β -Struktur senkrecht zur Helixachse

So ist damit zu rechnen, daß bei reinen Poly(lactiden), welche aus nur einem optischen Isomeren bestehen, eingesetzte Keimbildner eine gute Wirkung zeigen, jedoch bei Mischpoly(lactiden) die Störung der Helixstrukturen durch das jeweils andere Dimere nicht kompensieren können. Im Extremfall einer 50:50-Mischung aus D- und L-Lactid ist eine Kristallisation völlig unmöglich.

6.2 Modellmäßige Beschreibung der nichtisothermen Kristallisationskinetik

Die Kristallisation ist jener Vorgang, bei dem eine geordnete Struktur aus einer ungeordneten Phase, üblicherweise aus einer Schmelze oder Lösung, entsteht. Bei der Verarbeitung teilkristalliner Polymere, wie z. B. beim Spritzgießen, Folienblasen oder Faserspinnen, stellt die Kristallisation den wichtigsten Phasenübergang überhaupt dar.

Die mathematische Beschreibung des Kristallisationsprozesses erfordert eine nichtisotherme Beschreibung der Kristallisation in Form einer temperaturabhängigen Kristallisationskinetik.

Üblicherweise werden Kristallisationsgeschwindigkeiten experimentell unter ruhenden, isothermen Bedingungen ermittelt (Kristallisationsisothermen), die oft nur für einen engen Temperaturbereich und eine geringfügige Unterkühlung experimentell erfaßbar sind. Deshalb wurde in dieser Arbeit die Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit unter nichtisothermen, isokinetischen Bedingungen vorgenommen.

Es existiert bereits eine Vielzahl von Modellen, um die Kristallisationskinetik von Polymeren zu beschreiben. Die meisten dieser Modelle können eine exakte Beschreibung der experimentellen Daten jedoch nur in einem limitierten Kristallisationsbereich liefern. Insbesondere sind die Keimbildungsprozesse, die den Beginn einer Kristallisation prägen, und die Endphasen der Kristallisation, die durch Diffusionsvorgänge limitiert werden, mit den gängigen Modellen nicht zu beschreiben. Deshalb soll hier die Kristallisationskinetik nur auf der Basis experimenteller Daten ohne Bezug auf ein spezielles Kristallisationsmodell betrachtet werden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit soll hierbei durch den folgenden Ansatz beschrieben werden:

$$\frac{d\theta}{dt} = K(T) \cdot f(\theta) \quad (14)$$

Darin stehen θ für den Kristallisationsgrad, T für die Kristallisationstemperatur und t für die Zeit. Mit Hilfe des Ansatzes (14) können sowohl isotherme als auch nichtisotherme Meßdaten auf eine einzige Masterkurve verschoben werden, wobei eine beliebige Referenz- bzw. Bezugstemperatur gewählt werden kann. Von allen kristallisationskinetischen Modellen wird die Avrami-Gleichung /90/ am häufigsten zur Beschreibung der Polymerkristallisationskinetik unter isothermen Bedin-

gungen eingesetzt:

$$\theta(T) = 1 - e^{-k \cdot t^n} \quad (15)$$

Darin stehen $\theta(t)$ für die relative Kristallinität zur Zeit t , wobei die Zeit $t=0$ dem Ende der Induktionsperiode entspricht, k für die isotherme Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante, die die Nukleierungs- und Wachstumsgeschwindigkeit beinhaltet, und n für den Avrami-Index.

Auf der Basis isokinetischer Bedingungen und unter der Annahme, daß die Zahl der aktivierten Keime konstant ist, erweiterte Nakamura /91/ die Avrami-Theorie auf Kristallisationsprozesse, welche unter nichtisothermen Bedingungen ablaufen:

$$\theta(T) = 1 - e^{-\left[\int_0^t -K(T) \cdot dt \right]^n} \quad (16)$$

Dabei steht $K(T)$ für die nichtisotherme Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante, die mit der isothermen Avrami-Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten über die Gleichung (17) verknüpft ist:

$$K(T) = [k(T)]^{\frac{1}{n}} = (\ln 2)^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) \quad (17)$$

Die Halbwertszeit der isothermen Kristallisation ($1/t_{1/2}$), d.h. die Zeit nach der 50 Prozent der zu erwartenden kristallinen Strukturen ausgebildet sind, kann mit Hilfe der folgenden Beziehung formal beschrieben werden:

$$\left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) = \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_0 \cdot e^{\left(\frac{U^* \cdot R}{T - T_\infty} \right)} \cdot e^{\left(\frac{K_g}{T \cdot \Delta T \cdot f} \right)} \quad (18)$$

Darin stehen R für die universelle Gaskonstante, $\Delta T = (T_m^0 - T)$ für die Unterkühlung und $f = 2T / (T + T_m^0)$ für einen Korrekturfaktor, der die Verringerung der latenten Schmelzwärme durch die Temperaturniedrigung berücksichtigt. Hierbei stellt T_m^0 den Gleichgewichtsschmelzpunkt dar. In der vorgestellten Form beinhaltet das Modell die folgenden vier Parameter: $(1/t_{1/2})_0$ ist ein pre-exponentieller Faktor, der alle Terme enthält, welche temperaturinvariant sind. U^* verkörpert die Aktivierungsenergie für den Transport von kristallisierenden Einheiten über die Phasengrenze, T_∞ ist jene Grenztemperatur unterhalb der ein solcher Transport

nicht mehr stattfindet, und K_g stellt den Nukleierungsexponenten dar. Nach Hoffmann /92/ können den Parametern U^* und T_∞ universelle Werte von 6284 J/mol bzw. $T_g - 30K$ zugeordnet werden, wobei T_g für die Glasübergangstemperatur steht. Durch eine Differentiation von Gleichung (16) kommt man zur Differentialform der Nakamura-Gleichung:

$$\frac{d\theta}{dt} = n \cdot K(T) \cdot (1-\theta) \cdot [-\ln(1-\theta)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (19)$$

Die formale Beschreibung der Kristallisationsgeschwindigkeit sollte der durch die Gleichung (14) wiedergegebenen Form entsprechen. Tatsächlich folgen die meisten der in der Literatur beschriebenen kristallisationskinetischen Modelle dieser Form.

Abb. 45 zeigt schematische Darstellungen des Kristallisationsgrades θ und der Kristallisationsgeschwindigkeit $d\theta/dt$ als Funktion der Temperatur mit der Kühlgeschwindigkeit als Scharparameter. Wenn man die Gültigkeit von Gleichung (14) voraussetzt, so erhält man für einen konstanten Kristallisationsgrad θ_j :

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{ij} = \frac{K(T_{ij}) \cdot f(\theta_j)}{K(T_{rj}) \cdot f(\theta_j)} = \frac{K(T_{ij})}{K(T_{rj})} = a_T(T_{ij}) \quad (20)$$

Die Funktion $a_T(T_{ij})$ stellt darin einen Verschiebungsfaktor bei der Temperatur T_{ij} , ausgehend von einer Referenztemperatur T_{rj} dar. Der Wert $i=1,2,3,\dots,r,\dots$ steht dabei für die i -te Kühlgeschwindigkeit, während der Wert $j=1,2,3,\dots$ den j -ten Kristallinitätsgrad bedeutet. Mit Hilfe der Gleichung (20) kann man Darstellungen des Verschiebungsfaktors $a_T(T_{ij})$ als Funktion von T_{ij} bei konstantem Kristallisationsgrad j erhalten, wie sie in **Abb. 46** schematisch dargestellt sind. Weiterhin kann eine der Temperaturen T_{rj} als allgemeine Referenztemperatur T_r ausgewählt werden. Die Kurven $a_T(T_{ij})$ bei konstantem j können nun relativ zu dieser Referenztemperatur zu einer einzigen Kurve des Verschiebungsfaktors $a_T(T)$ verschoben werden, wie dies in **Abb. 46** verdeutlicht ist.

Liegen wie beim Polylactid zwei unterschiedliche Kristallstrukturen vor, die unterschiedliche Keimbildungs- und Wachstumskinetik aufweisen, so kann im einfachsten Fall der isothermen Kristallisation, wie sie durch die Avrami-Gleichung

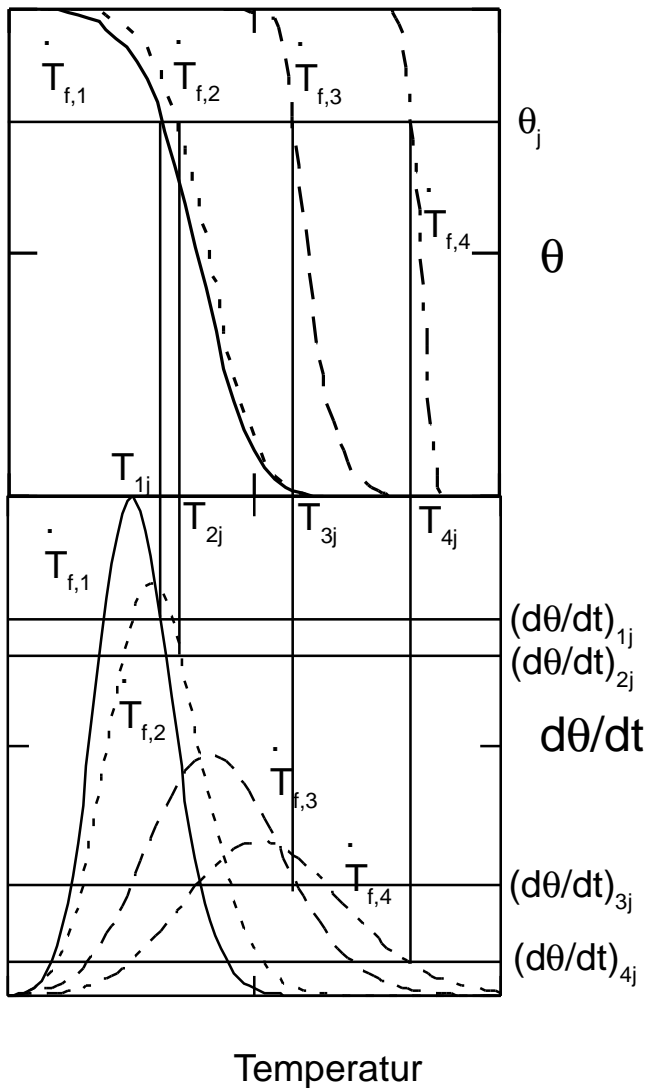
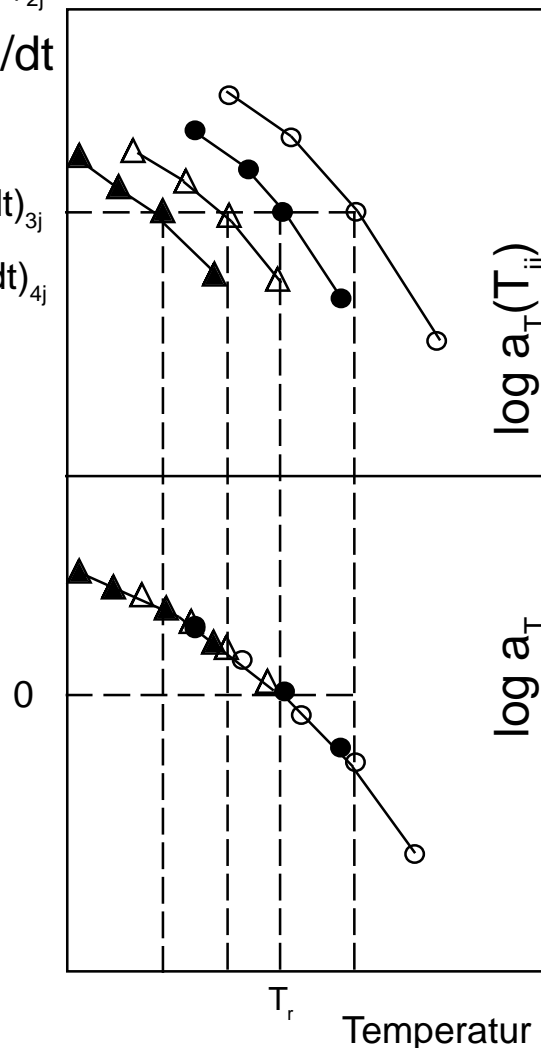


Abb 46: Schematische Darstellung von $\log a_T(T)$ als Funktion der Temperatur. Unterschiedliche Symbole repräsentieren unterschiedliche konstante Kristallisationsgrade θ_j . Unterschiedliche Datenpunkte sind durch unterschiedliche Kühlgeschwindigkeiten gekennzeichnet (rechts).

Abb 45: Schematische Darstellungen der relativen Kristallinität θ und der Kristallisationsgeschwindigkeit $d\theta/dt$ als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen Kühlraten (links).



beschrieben wird, diese zusammengesetzte Kristallisationskinetik aus einer linearen Kombination zweier Avrami-Ausdrücke dargestellt werden /93/.

$$\theta(t) = w_1 \cdot \left[1 - e^{-k_1(T) \cdot t^{n_1}} \right] + w_2 \cdot \left[1 - e^{-k_2(T) \cdot t^{n_2}} \right]. \quad (21)$$

Die Formaldarstellung entspricht einer Kombination von zwei Kristallisationsprozessen mit unterschiedlichem Keimbildungs- und Wachstumsverhalten, die parallel zueinander ablaufen, wobei die Dominanz bzw. die Nachrangigkeit der beiden Vorgänge durch die Gewichtungsfaktoren w_1 und w_2 wiedergegeben wird. Eine alternative Möglichkeit zu der Kombination zweier Avrami-Ausdrücke besteht in einer seriellen Kombination:

$$\frac{1}{\theta(t)} = \frac{w_1}{\left[1 - e^{-k_1(T) \cdot t^{n_1}} \right]} + \frac{w_2}{\left[1 - e^{-k_2(T) \cdot t^{n_2}} \right]}. \quad (22)$$

Bei beiden Beziehungen gilt für die Gewichtungsfaktoren

$$w_1 + w_2 = 1. \quad (23)$$

Die Art und Weise wie ein Kristallisationsprozeß den anderen beeinflusst, verändert die Gewichtungsfaktoren w_1 und w_2 . Falls der Kristallisationsprozeß nur aus einem Ordnungsmechanismus besteht, wird der Gewichtungsfaktor w_1 zu 1 und w_2 zu 0. In diesem Falle sind die parallele und die serielle Kombination der Avrami-Ausdrücke gleichbedeutend. Sie vereinfachen sich auf die Avrami-Gleichung gemäß Gleichung (15). Nachdem die Temperaturen, bei denen der erste und der zweite Kristallisationsmechanismus mit maximaler Geschwindigkeit ablaufen, nicht dieselben sein müssen, können sich die Gewichtungsfaktoren w_1 und w_2 mit der Temperatur verändern. Darüberhinaus können diese Gewichtungsfaktoren durch Zugabe von Füll- und Verstärkungsstoffen, insbesondere aber durch Kristallisationskeimbildner beeinflusst werden.

Diese seriellen und parallelen Avrami-Modelle können unter Verwendung eines integralen Avrami-Ansatzes (siehe Gleichungen (16) - (18)) auf die nichtisotherme Kristallisationskinetik ausgedehnt werden. Man erhält dann:

$$\text{Für die serielle Kombination: } \theta(T) = w_1 \cdot F_1(T) + w_2 \cdot F_2(T) \quad (24a)$$

$$\text{Für die parallele Kombination: } \frac{1}{\theta(T)} = \frac{w_1}{F_1(T)} + \frac{w_2}{F_2(T)} \quad (24b)$$

Dabei gilt:

$$F_i = 1 - e^{-C_i \int_0^t (\ln 2)^{\frac{1}{n_i}} \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_{0_i} \cdot e^{\left(\frac{U^* \cdot R}{T - T_\infty} \right)} \cdot e^{\left(\frac{K_{gi}}{T \cdot \Delta T \cdot f_i} \right)} \cdot n_i \cdot t^{n_i - 1} \cdot dt} \quad (25)$$

$$i=1,2 \text{ und } w_1 + w_2 = 1$$

Diese Beziehungen bilden die Grundlage, um die Kristallisationsvorgänge im Falle zweier konkurrierender Kristallisationsprozesse zu beschreiben. Wie schon im isothermen Fall können sich auch im nichtisothermen Fall die Gewichtungsfaktoren w_1 und w_2 sowohl mit der Temperatur als auch mit der Kühlrate (Abkühlgeschwindigkeit) verändern, da die maximalen Kristallisationsgeschwindigkeiten für jeden Teilprozeß bei unterschiedlichen Temperaturen liegen können.

6.3 Beschreibung der Kristallisationskinetik anhand experimenteller Daten

Für die Darstellung der Kristallisationskinetik wurde das einfachste aller Polylactide, ein reines Poly-L-Lactid ausgewählt, um Einflüsse der Zusammensetzung aus unterschiedlichen optischen Isomeren auszuschalten. Dazu wurde ein PLLA mit einer zahlenmittleren Molmasse von $115.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer Molmassenverteilung von 1.8 verwendet. Dieses Polymere wurde mittels Reaktivextrusion ($n = 100 \text{ min}^{-1}$, $\dot{m} = 1 \text{ kg/h}$) erzeugt und anschließend mittels Lösemittelrekristallisation von allen Fremdstoffen (Verbleibende Dimere, Katalysatorreste) befreit. Die Kristallisationskinetik wurde in nichtisothermen isokinetischen DSC-Messungen mit einem Netzsch-Gerät des Typs DSC 200 ermittelt. Dazu wurden Proben mit identischer Masse und gleicher Geometrie nach identischer Vorbeanspruchung zunächst mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 200°C aufgeheizt. Die so vorbehandelten Proben wurden anschließend mit unterschiedlichen Kühlraten zwischen $0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ abgekühlt und der Kristallisationsverlauf bestimmt. Die untere Grenze der Abkühlgeschwindigkeit wurde dabei durch die Regelbarkeit des Analysegerätes vorgegeben, die obere Grenze durch die Kristallisationsfähigkeit des PLLA. Die Proben wurden in verschlossenen Aluminiumtiegeln vermessen, nachdem das DSC Gerät zuvor unter Verwendung von Indium, Zink, Zinn und Quecksilber kalibriert wurde, um Meßfehler aufgrund des Temperaturunterschiedes zwischen Probe und Temperaturmeßstelle auszuschalten.

In den **Abb. 47** und **Abb. 48** sind die Ergebnisse entsprechender DSC-Messungen, die mit unterschiedlichen Kühlraten durchgeführt wurden, wiedergegeben. **Abb. 47** zeigt dabei die relative Kristallinität θ und **Abb. 48** die Kristallisationsgeschwindigkeit $d\theta/dt$ als Funktion der Temperatur.

Da die Kristallisationsgeschwindigkeit $d\theta/dt$ bei den verschiedenen Kühlraten extrem unterschiedliche Werte annimmt, wodurch die Vorgänge bei kleinen Abkühlraten kaum erkennbar sind, ist in **Abb. 49** zusätzlich noch die Auftragung der Ableitung der relativen Kristallinität nach der Temperatur ($d\theta/dT$) als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Auch hier wird die Abkühlgeschwindigkeit als Scharparameter verwendet. Es wird deutlich, daß bei der PLLA-Kristallisation eine Aufteilung der Kristallisationsvorgänge in drei wesentliche Bereiche möglich ist, die durch bestimmte Kühlgeschwindigkeiten charakterisiert werden können. So entstehen im Bereich (I), der durch hohe Kühlgeschwindigkeiten ($> 6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) gekennzeichnet ist, nur α -Strukturen. Dieser Kristallisationsprozeß zur α -Struktur

ist gekennzeichnet durch eine im Vergleich zu anderen Polymeren (Polyolefine, Polyamide) langsame Kristallisation über einen breiten Temperaturbereich. Aus **Abb. 49** erkennt man ferner einen Bereich (II), der durch kleine Kühlgeschwindigkeiten ($< 0.4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) gekennzeichnet ist, in dem ausschließlich β -Kristalle gebildet werden. Die Ausbildung der β -Kristalle findet schon bei deutlich höheren Temperaturen statt, erstreckt sich über einen engeren Temperaturbereich und ist in der Kristallisationsgeschwindigkeit nochmals um Größenordnungen langsamer als die Bildung der α -Kristalle. Schließlich existiert noch ein Bereich (III) der durch mittlere Kühlgeschwindigkeiten gekennzeichnet ist, in dem sowohl α - als auch β -Kristalle gebildet werden. Aus den beiden Ableitungsfunktionen der relativen Kristallinität nach der Zeit t (**Abb. 48**) und der Temperatur T (**Abb. 49**) lassen sich die beiden Kristallisationsteilprozesse gut differenzieren.

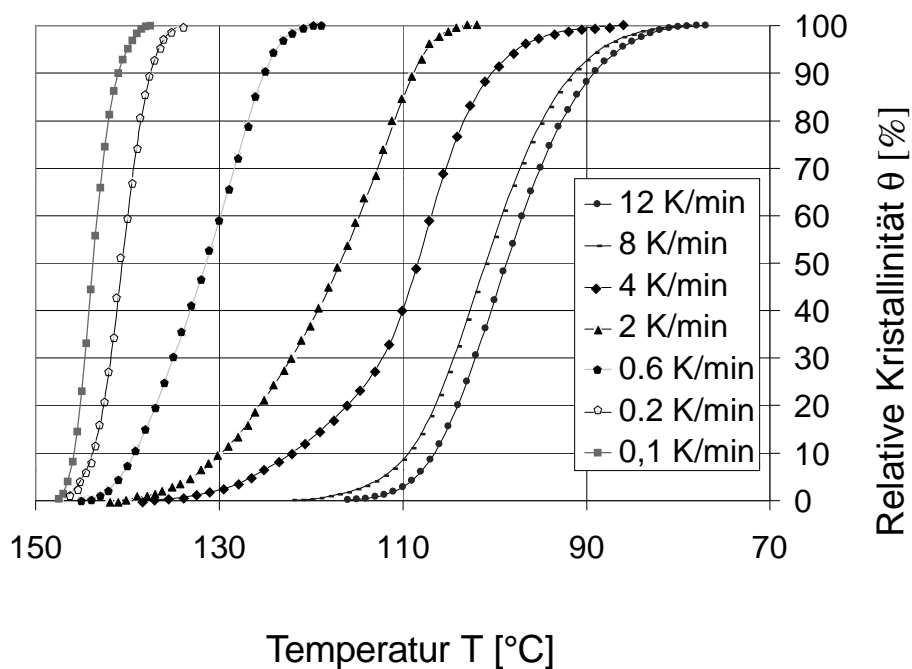


Abb. 47: Kristallisation von PLLA: die relative Kristallinität θ als Funktion der Temperatur T , Scharparameter ist die Abkühlgeschwindigkeit.

Besonders auffallend ist beim Übergang von der Kristallisation der reinen α -Kristalle zur Bildung von Kristallmischungen (Übergang Bereich (I) zum Bereich (III)) die Verschiebung des Maximums der α -Kristallisationsgeschwindigkeit in beiden Ableitungen zu deutlich höheren Temperaturen. Diese augenfällige Verschiebung der Maxima ist verbunden mit einer bemerkenswerten Verringerung des Temperaturfensters in dem die Ausbildung der α -Kristalle stattfindet (Im Bereich (I) der reinen α -Kristallisation $\Delta T > 30 \text{ K}$, dahingegen im Bereich (III) der Kristall-

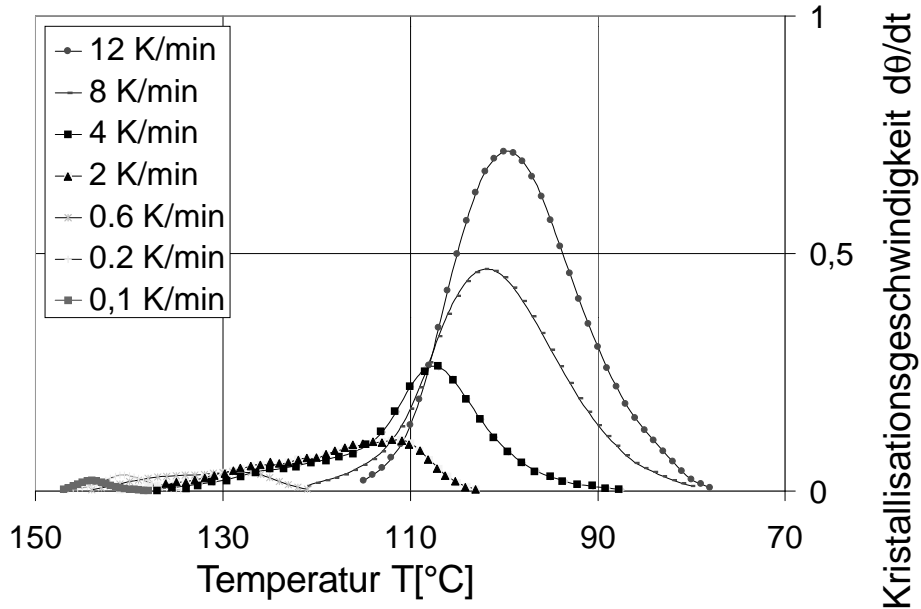


Abb. 48: Kristallisation von PLLA : Die Kristallisationsgeschwindigkeit $d\theta/dt$ als Funktion der Temperatur mit unterschiedlichen Kühlgeschwindigkeiten als Scharparameter.

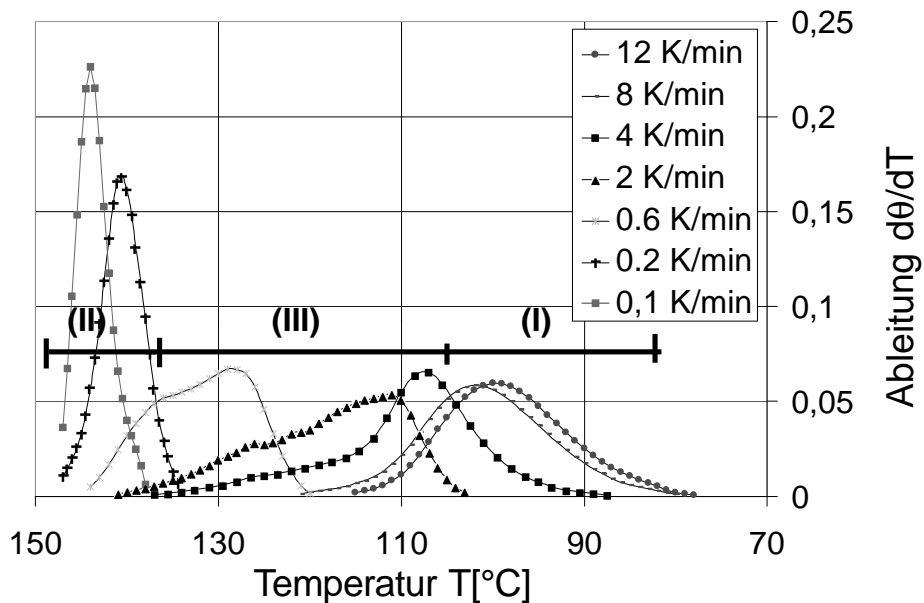


Abb. 49: Kristallisation von PLLA : Die Ableitung der relativen Kristallinität nach der Temperatur $d\theta/dT$ als Funktion der Temperatur T mit unterschiedlichen Kühlgeschwindigkeiten als Scharparameter.

mischung ($\Delta T < 20\text{K}$). Dieser Effekt belegt eindeutig, daß nicht von einem Nebeneinander zweier Nukleierungs- und Wachstumsprozesse ausgegangen werden kann, - weder als serielle noch als parallele Kombination -, sondern daß die bei erhöhten Temperaturen entstehenden β -Kristalle als Keimbildner bei der Ausbildung der α -Struktur wirken und diese damit merklich beschleunigen. Daraus folgt, daß sich die beiden Kristallisationsprozesse nicht nur gegenseitig beeinflussen, sondern daß die β -Kristalle sogar eine Voraussetzung für die schnelle Formierung der α -Kristalle bilden.

Als erster Analyseschritt wird zunächst die Ausbildung der α -Kristalle in Abwesenheit von β -Kristallen untersucht (Bereich (I)), welche bei dem ausgewählten PLLA für Abkühlgeschwindigkeiten $> 6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ abläuft. In **Abb. 50** sind dazu nochmals die relative Kristallinität θ und in **Abb. 51** die Kristallitwachstumsgeschwindigkeit $d\theta/dt$ als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Kühlgeschwindigkeiten wiedergegeben. Diese Darstellungen entsprechen den Darstellungen aus **Abb. 47 und 48**, geben jedoch zusätzliche Daten zu weiteren Abkühlgeschwindigkeiten ausschließlich aus dem Bereich (I) wieder. Die Daten wurden für Kühlraten von 16, 14, 12, 8 und $6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ermittelt. Linien konstanter Kristallinität für $\theta = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$, und 90% wurden durch die Kurven gelegt, um daraus die entsprechenden Werte für T_{ij} und $d\theta/dt_{ij}$ zu ermitteln. Hierbei steht i für die Zählvariable der Kühlgeschwindigkeit und j für die Zählvariable des relativen Kristallinitätsgrads.

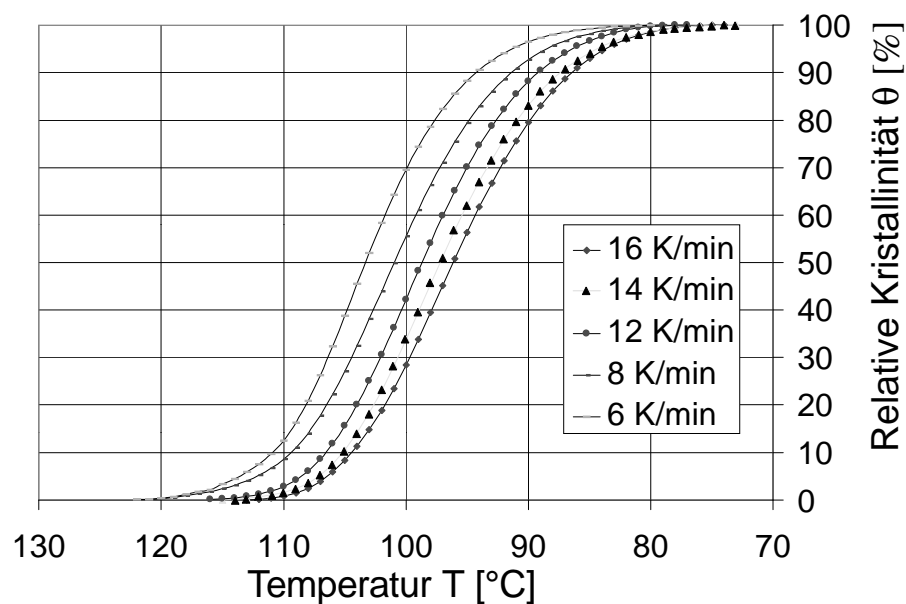


Abb 50: Die relative Kristallinität θ als Funktion der Temperatur T bei der alleinigen Ausbildung von α -Kristallen, Scharparameter ist die Abkühlgeschwindigkeit.

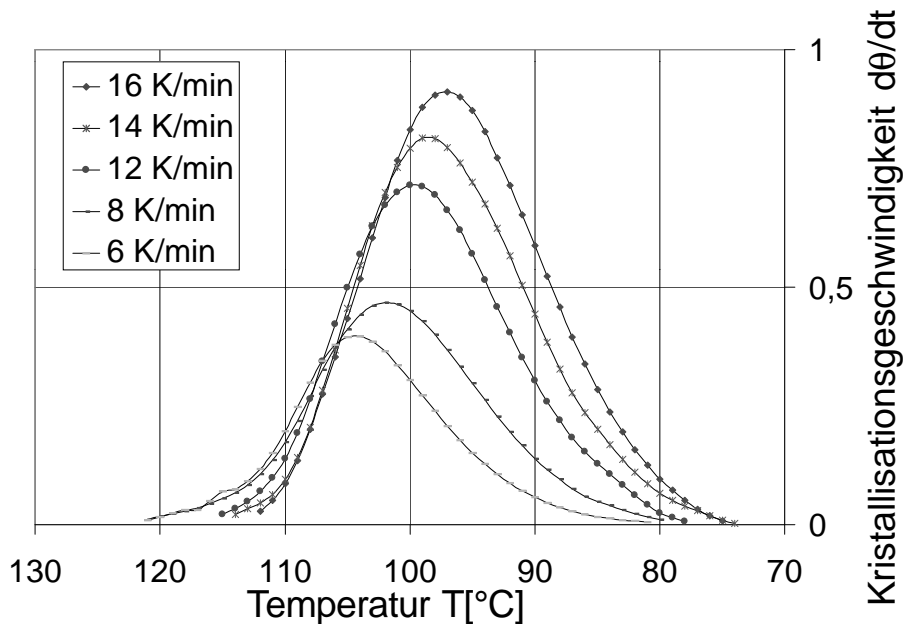


Abb. 51: Die Kristallitwachstumsgeschwindigkeit $d\theta/dt$ als Funktion der Temperatur bei der alleinigen Ausbildung von α -Kristallen (Bereich(I)). Scharparameter ist die Kühlgeschwindigkeit.

Für jedes θ_j wurde T_{rj} oder die Temperatur, die zu einer Kühlgeschwindigkeit von $0,2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ gehört, als Referenztemperatur gewählt. Die Kühlgeschwindigkeit von $0,2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ wurde als Maßgabe für die Referenztemperaturen T_{rj} gewählt, um in jedem Fall positive Verschiebungsfaktoren $a_T(T_{ij})$ zu erhalten. Die zugehörigen Verschiebungsfaktoren $a_T(T_{ij})$ ermittelte man unter Verwendung von Gleichung (20). Die daraus resultierenden Graphen von $a_T(T_{ij})$ als Funktion der Temperatur T_{ij} sind in **Abb. 52** dargestellt. Hier ist die relative Kristallinität θ (Zählvariable j) der Scharparameter.

Diese Graphen wurden anschließend parallel zur $a_T(T_{ij})$ -Achse relativ zu einer übergeordneten Referenztemperatur von $T_r = 110^\circ\text{C}$ verschoben, um damit den allgemeinen Verschiebungsfaktor $a_{T_{\text{ges}}}(T_{ij})$ als Funktion der Temperatur T_{ij} zu erhalten (**Abb. 53**). Die aus Meßwerten errechneten allgemeinen Verschiebungsfaktoren $a_{T_{\text{ges}}}(T_{ij})$ sind dabei durch die Quadratsymbole wiedergegeben.

In einem zweiten Analyse-schritt wird diese Betrachtung der PLLA-Kristallisation auf alle drei Kristallisationsbereiche (I), (II) und (III) sowie auf beide Kristallarten ausgeweitet. In **Abb. 54** ist hierzu, analog zu **Abb. 52**, der Verschiebungsfaktor $a_T(T_{ij})$ für den gesamten Bereich der Abkühlgeschwindigkeiten zwischen $16 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $0,2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dargestellt. Die Werte beziehen sich wieder auf Kristallisations-

grade θ mit der Zählvariable j zwischen 10% und 90%. Eine weitere Verschiebung dieser Graphen $a_T(T_{ij})$ auf eine gemeinsame Masterkurve $a_{T_{ges}}(T_{ij})$ ist hier allerdings nicht mehr möglich, da sich über dem gesamten Temperaturbereich T_{ij} die stattfindenden Kristallisationsprozesse verändern. Trotzdem erscheint diese Darstellung sinnvoll, um die Unterschiedlichkeit der Kristallisationsteilprozesse sichtbar zu machen. Im Temperaturbereich zwischen 90°C und 110°C findet primär die Ausbildung der α -Kristalle statt, im Temperaturbereich zwischen 110°C und 130°C laufen beide Kristallisationsvorgänge simultan ab, während im Temperaturbereich $>130^\circ\text{C}$ ausschließlich die Formierung von β -Kristallen zu beobachten ist. Weiterhin ist aus dieser Darstellung erkennbar, daß die Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante der reinen α -Kristallisation um etwa eine Zehnerpotenz größer ist, als die der reinen β -Kristallisation.

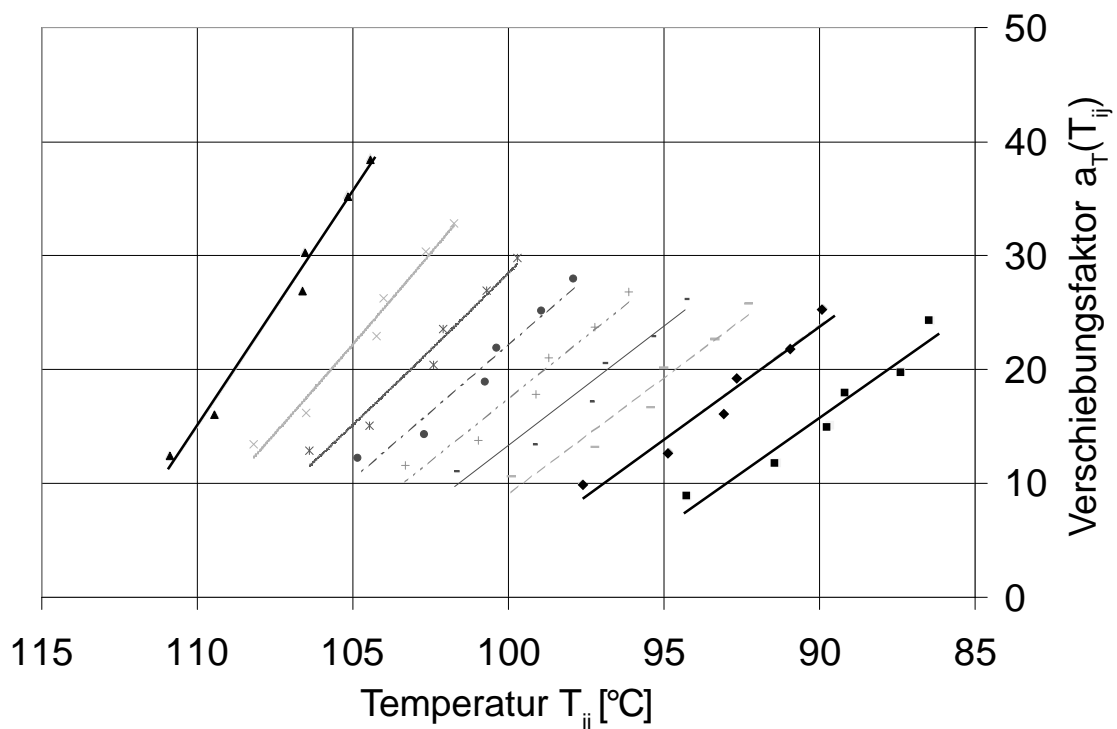


Abb. 52: Verschiebungsfaktor $a_T(T_{ij})$ als Funktion der Temperatur T_{ij} bezogen auf die jeweiligen Referenztemperaturen T_{rj} , wobei r zu der Kühlgeschwindigkeit $0,2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ gehört. Scharparameter ist hier der relative Kristallinitätsgrad θ mit der Zählvariable j .

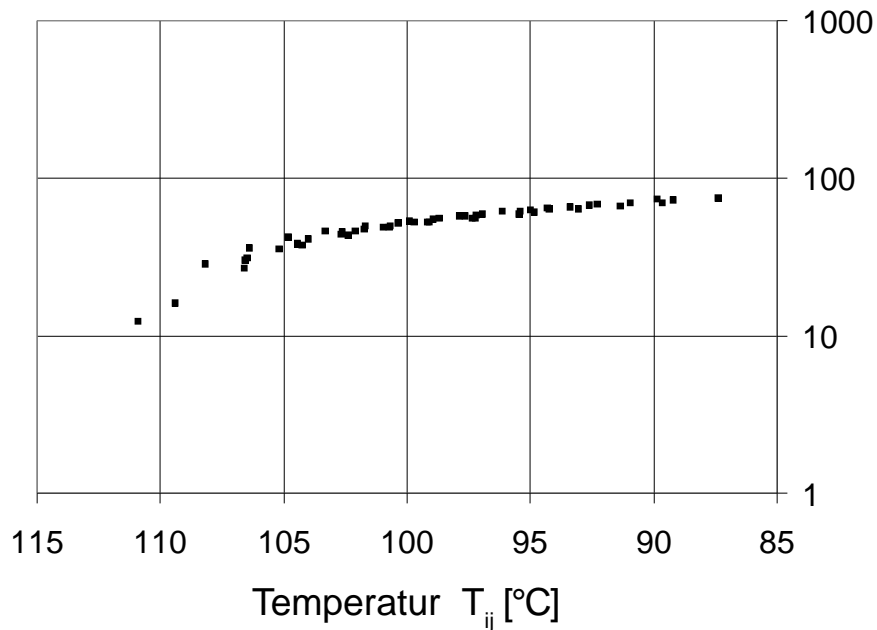


Abb. 53: Allgemeiner Verschiebungsfaktor $a_{T_{ges}}(T_{ij})$, bezogen auf eine übergeordnete Referenztemperatur $T_r = 110^\circ\text{C}$. Gültig für die reine Ausbildung von α -Kristallen im Bereich (I) bei einer Kühlgeschwindigkeit $>6\text{Kmin}^{-1}$.

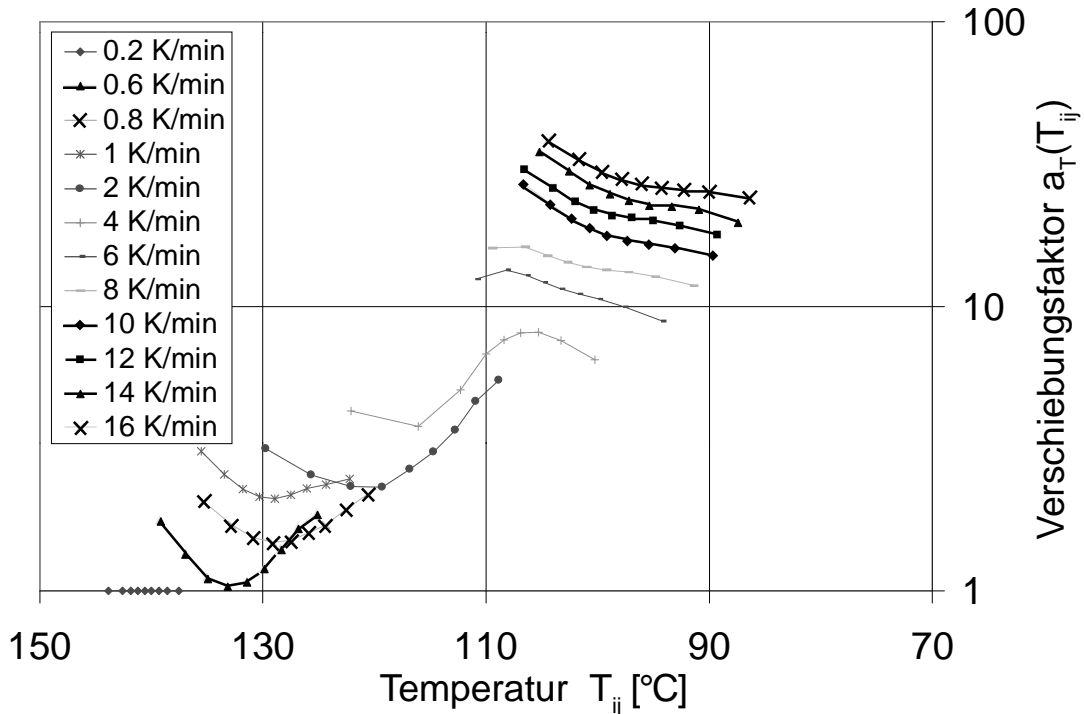


Abb. 54: Verschiebungsfaktor $a_T(T_{ij})$ als Funktion der Temperatur T_{ij} bezogen auf die jeweiligen Referenztemperaturen T_{rj} , wobei r sich auf die Kühlgeschwindigkeit von $0,2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ bezieht. Scharparameter ist in dieser Darstellung die Kühlgeschwindigkeit mit der Zählvariable i .

6.4 Einfluß der optischen Isomere auf die Kristallisationskinetik

Einen bedeutenden Einfluß auf die Kristallisationskinetik von PLA hat die Zusammensetzung des dimeren Ausgangsgemisches. Schon geringe Anteile von D-Milchsäure als optisches Isomeres in Polylactiden, die aus überwiegend L-Lactid bestehen, können die Kristallisationsvorgänge beträchtlich behindern. Dies liegt in der Helixstruktur der Polylactidkristalle begründet, bei denen schon ein einziges Stereoisomeres ausreicht, um die Kristallisation zu verhindern. Der Einfluß minimaler Anteile von D-Milchsäure auf das isotherme Kristallisationsverhalten von PLLA war schon häufig Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen, wobei allerdings weniger die Ermittlung der Kristallisationskinetik im Zentrum des Interesses stand. Ziel war dabei vielmehr die Generierung völlig amorpher Polymere, die im In-vivo-Einsatz ein günstigeres Abbauverhalten zeigen /94-96/.

Im Folgenden wird der Einfluß von geringen Mengen Meso-Lactid, die in den Polymerisationsprozeß einbezogen wurden, auf die Kristallisationskinetik der resultierenden Polymere untersucht. Dazu wurden Polylactide unter Zugabe von 1 Gew.-%, 2 Gew.-%, 4 Gew.-%, 6 Gew.-% und 8 Gew.-% Meso-Lactid generiert, was einem D-Milchsäure-Anteil im resultierenden Polymer von 0.5 Gew.-%, 1 Gew.-%, 2 Gew.-%, 3 Gew.-% und 4 Gew.-% entspricht. Die nichtisotherme isokinetische Kristallisation wurde, wie zuvor beschrieben, in einem Kühlgeschwindigkeitsbereich zwischen $0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ analysiert. Schon bei einem Meso-Lactid Anteil im Polymeren von 8 Gew.-% ist eine Kristallisation unter den vorgegebenen Bedingungen nicht mehr möglich.

In **Abb. 55-57** ist der Einfluß der Zugabe von 1%, 2%, 4% und 6% Meso-Lactid auf die Kristallisationskinetik von PLA bei drei exemplarisch ausgewählten Kühlraten von $0,2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $8 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dargestellt. Bei einer hohen Abkühlgeschwindigkeit von $8 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (vgl. **Abb. 55**), bei der nur α -Kristalle gebildet werden (Bereich (I)), ist eine nennenswerte Verschiebung des Kristallisationstemperaturbereiches (vgl. **Abb. 58**) zu tieferen Temperaturwerten hin zu erkennen, verbunden mit einer gleichzeitigen Erniedrigung der Gesamtkristallisationsenthalpie. Bei diesen relativ hohen Kühlgeschwindigkeiten können bereits Polylactide mit einem Meso-Anteil von nur 2% nicht mehr kristallisieren, da die Kristallisationstemperatur so weit in Richtung Glasübergangstemperatur T_g verschoben wird, daß die für eine Kristallisation zur Verfügung stehende Zeit nicht mehr ausreichend ist. Bei einer verringerten Abkühlgeschwindigkeit von

2 K·min⁻¹ ist jedoch selbst bei 6% Meso-Lactid-Anteil noch ein nicht zu vernachlässigender Kristallisationsvorgang zu beobachten. Wie aus **Abb. 56** hervorgeht, verschieben sich nicht nur die Kristallisationstemperaturmaxima der beiden Kristallsorten zu insgesamt niedrigeren Temperaturen, sondern es verändert sich offensichtlich auch das Verhältnis zwischen α - und β -Kristallen. Dieser Effekt ist auf eine Veränderung der Kristallisationsgeschwindigkeiten der beiden Kristallsorten in veränderten Kristallisationstemperaturbereichen zurückzuführen. Dadurch bedingt ist mit zunehmendem Meso-Lactid-Gehalt auch keine stetige Abnahme der Kristallisationsenthalpie gegeben (vgl. **Abb. 58** : 1% und 2% Meso-Lactid-Anteil), da bei geringen Meso-Anteilen eine Kristallisationsgeschwindigkeitserhöhung der β -Kristalle zunächst die Abnahme der Kristallisationsfähigkeit der α -Kristalle durchaus aufheben kann. Bei noch geringeren Kühlraten von z.B. 0,2 K·min⁻¹ (vgl. **Abb. 57**), bei der ausschließlich eine Ausbildung von β -Kristallen auftritt, stellt sich nicht nur die Verringerung der Kristallisationsenthalpie mit zunehmendem Meso-Lactid-Anteil ein (vgl. **Abb 57** und **58**), sondern es kommt auch zu einer Absenkung der Kristallisationstemperatur, so daß mit einer Annäherung an den Glasübergang, der durch den Meso-Lactid-Anteil nicht oder nur unwesentlich verändert wird, schon bei 8% Meso-lactid im Polymeren selbst bei so minimalen Abkühlgeschwindigkeiten keine Ausbildung kristalliner Strukturen mehr stattfinden kann.

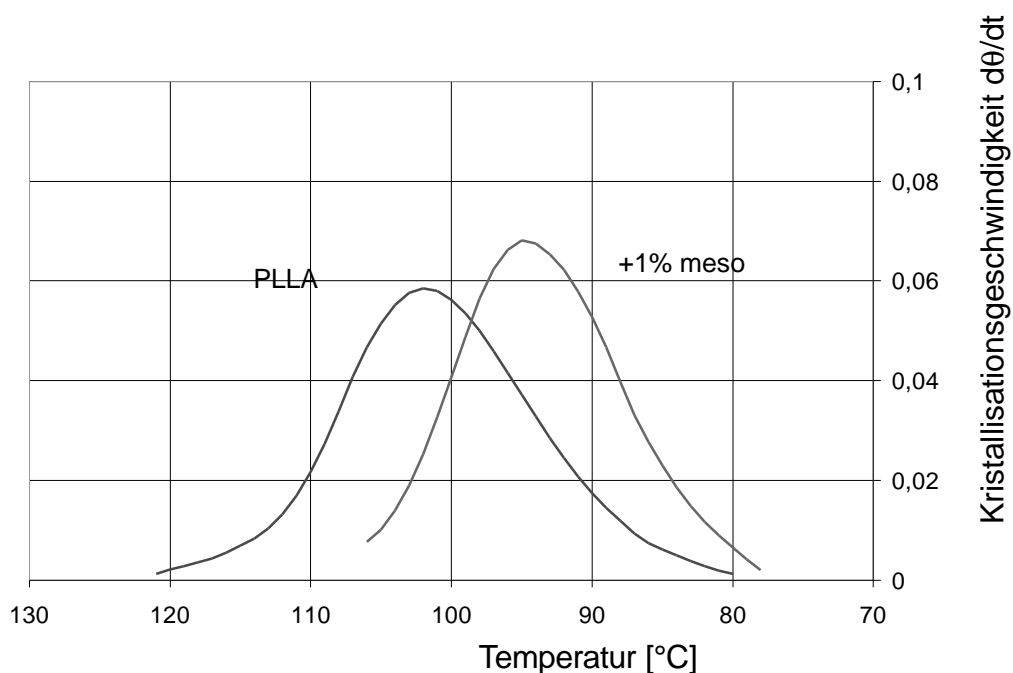


Abb. 55: Kristallisationsverhalten von Polylactiden mit unterschiedlichem Meso-Lactid-Anteil bei einer Kühlrate von 8 K·min⁻¹.

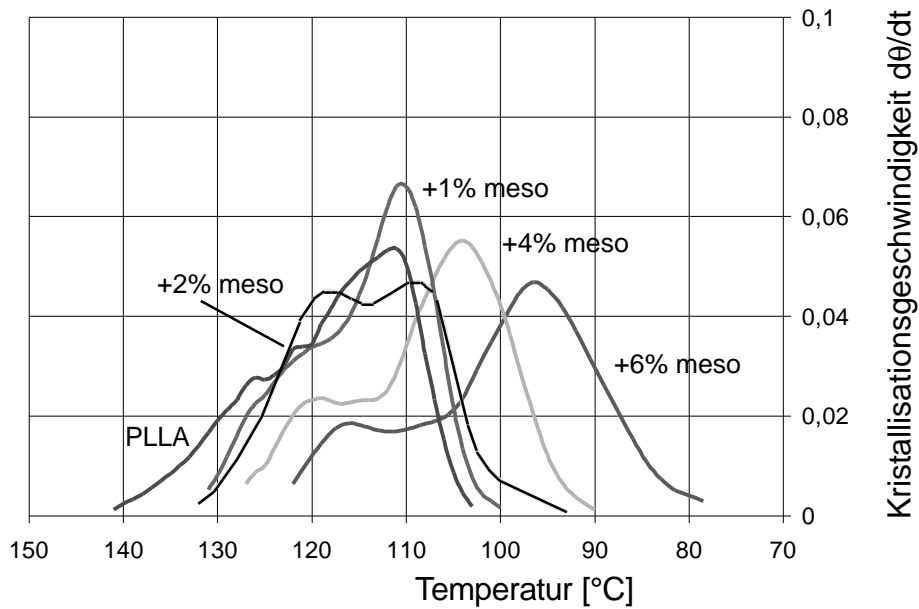


Abb. 56: Kristallisationsverhalten von Polylactiden mit unterschiedlichem Meso-Lactid-Anteil bei einer Kühlrate von $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

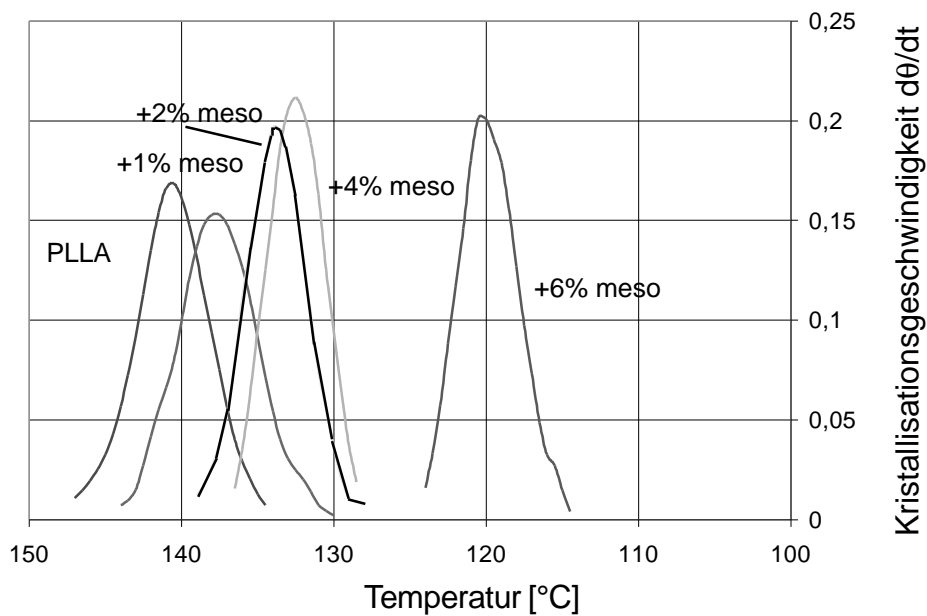


Abb. 57: Kristallisationsverhalten von Polylactiden mit unterschiedlichem Meso-Lactid-Anteil bei einer Kühlrate von $0,2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Kristallisationsenthalpie [J·g⁻¹]					
Kühlgeschwindigkeit [K·min ⁻¹]	PLLA	1%Meso	2%Meso	4%Meso	6%Meso
0.2	70,9	51,9	50,5	30,8	21,0
2	55,1	46,7	51,4	27,5	31,4
8	14,4	7,4	nb	nb	nb
Kristallisationstemperatur [°C]					
Kühlgeschwindigkeit [K·min ⁻¹]	PLLA	1%Meso	2%Meso	4%Meso	6%Meso
0.2	140,5 ^(β)	138,1 ^(β)	133,9 ^(β)	132,5 ^(β)	120,2 ^(β)
2	111,3	110,7	109,7	104,2	96,4
8	102,5	95,1	nb	nb	nb

Abb. 58: Kristallisationsenthalpie und Kristallisationstemperatur als Funktion der Kühlgeschwindigkeit und des Meso-lactid-Anteils.

6.5 Einfluß von Kristallisationskeimbildnern auf die Kristallisationskinetik

Um die Kristallisation von Polymeren zu beschleunigen, kommen häufig Kristallisationskeimbildner zum Einsatz, deren Wirkungsweise darin besteht, die Zahl der Nukleierungskeime zu erhöhen und damit die Kristallisation aus der Schmelze schon bei angehobenen Temperaturen anspringen zu lassen. Jedoch wird dadurch oft nicht nur die Keimbildung verbessert, sondern indirekt, bedingt durch die Temperaturverschiebung, auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit gesteigert. Bei dem hier analysierten PLA ergibt sich ferner die Möglichkeit, durch eine Keimbildungsinitiierung für β -Kristalle zusätzliche β -Kristalle zu erzeugen, die ihrerseits als Keime für α -Kristalle fungieren können.

Prinzipiell ist zwischen zwei Klassen von Kristallkeimbildnern zu unterscheiden. Dies können zum einen niedermolekulare Substanzen oder auch Salze sein, die bei einer bestimmten Temperatur spontan kristallisieren und dabei auch das Polymer zur Kristallisation anregen. Diese Klasse scheint vor allem für solche Polymere geeignet, die in einem engen Temperaturbereich zur Kristallisation neigen. Für PLA hingegen, das innerhalb eines Temperaturbereichs von über 50 K die Fähigkeit zur Kristallisation besitzt, eignen sich eher sogenannte Feststoffkeimbildner. Bei dieser Klasse von Keimbildnern entscheidet im Wesentlichen die Größe der Feststoffpartikel über die Fähigkeit, als Keimbildner für eine bestimmte Kristallsorte zu fungieren. Unter den verschiedenen Feststoffkeimbildnern hat sich vor allem Talkum für zahlreiche Applikationen bewährt, was unter anderem auch mit der Verfügbarkeit in unterschiedlichen Partikelgrößen erklärt werden kann.

Als besonders geeignet für die Beschleunigung der Polylactid-Kristallisation erwies sich ein Mikrotalkum-Typ mit einer Korngrößenverteilung zwischen 0,3 und 8 μm (Naintsch A-3). **Abb. 59** zeigt die Sedimentationsanalyse und damit die Teilchengrößenverteilung dieses Talkumtyps. In **Abb. 60** ist zusätzlich eine raster-elektronenmikroskopische Aufnahme dieser Talkumsorte wiedergegeben, aus der die Struktur dieses Kristallisationskeimbildners ersichtlich ist. Insbesondere wird die für Talkum typische Plättchenstruktur sichtbar. Diese Plättchenstruktur ist für gröbere Talkumsorten ausgeprägter als für feine. Versuche, die Kristallisationskinetik von PLLA durch noch feinere Talkumtypen weiter zu beschleunigen, erwiesen sich als nicht zielführend. Offensichtlich ist mit dem Talkum A3 ein für PLLA optimales Größenspektrum erreicht.

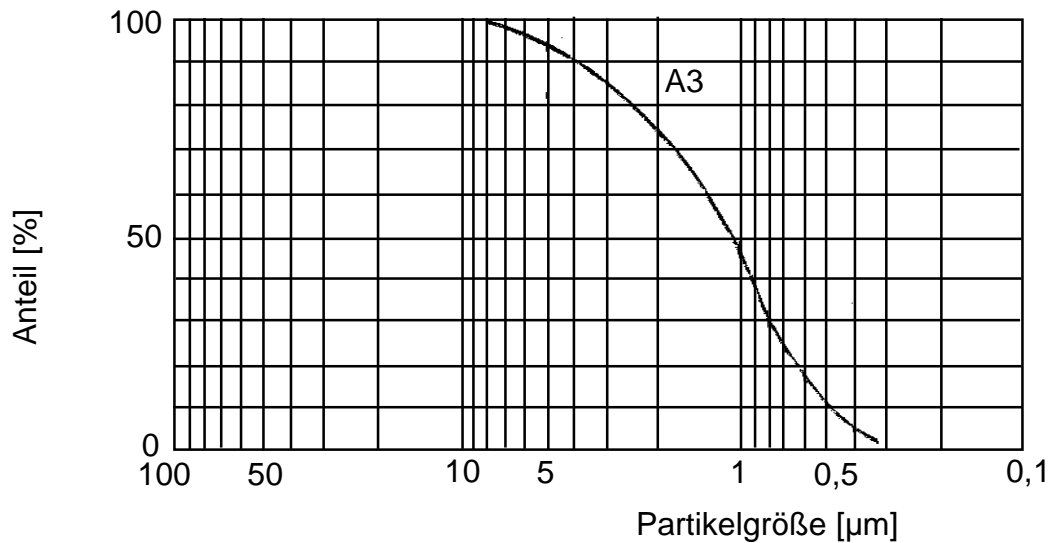


Abb. 59: Sedimentationsanalyse von Talkum A3

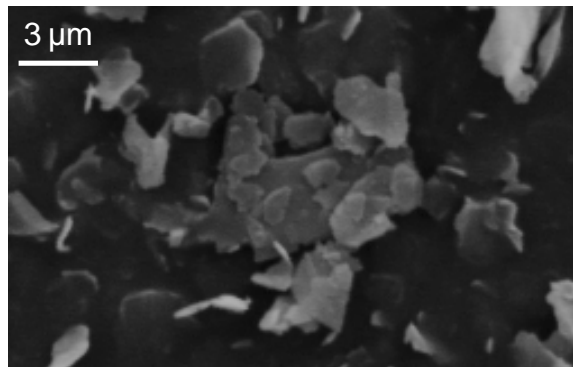


Abb. 60: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Talkumtyps A-3.

In den **Abb. 61-63** ist der Einfluß der Zugabe von 0,1%, 1% und 10% des Talkumtyps A3 auf den Kristallisationsvorgang von PLLA für drei exemplarisch ausgewählte Abkühlgeschwindigkeiten von $0,4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $16 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dargestellt. Bei einer hohen Kühlgeschwindigkeit von $16 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (vgl. **Abb. 61**) bei der nur α -Kristalle gebildet werden, ist eine deutliche Verschiebung und gleichzeitige Einengung des Kristallisationstemperaturbereiches (vgl. hierzu auch **Abb. 64**) zu höheren Temperaturwerten hin zu erkennen, verbunden mit einer gleichzeitigen Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Gesamtkristallisationsenthalpie.

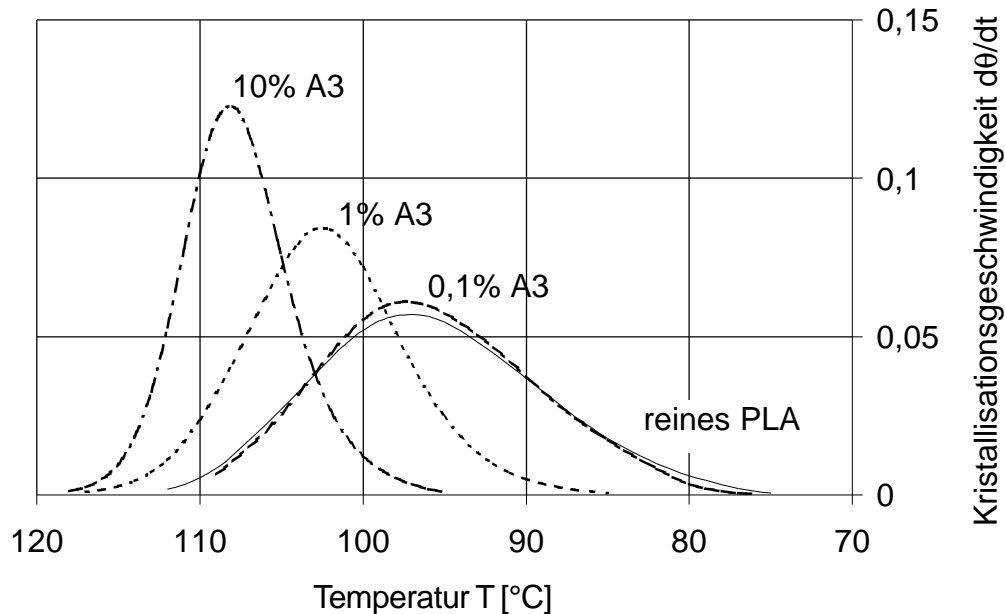


Abb. 61: Kristallisationsverhalten von PLA bei unterschiedlichen Anteilen des Talkumtyps A-3 und einer Kühlgeschwindigkeit von $16 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Im Falle dieser hohen Abkühlgeschwindigkeiten reicht offensichtlich ein geringer Anteil von Talkum A3 nicht aus, um die Kristallisation zu intensivieren und die Kristallisationsgeschwindigkeit zu erhöhen, Anteile zwischen 1% und 10% verbessern die Kristallisationsbedingungen hingegen merklich.

Bei mittleren Kühlgeschwindigkeiten (vgl. **Abb. 62**) sind prinzipiell dieselben Effekte erkennbar, wie schon bei höheren Abkühlgeschwindigkeiten, allerdings reichen nunmehr bereits 0,1% Talkum des Typs A-3 aus, um die Kristallisationsbedingungen deutlich zu verbessern. Zusätzlich muß angemerkt werden, daß die Kristallisationsenthalpie bei allen drei Talkumzugabemengen gleich groß ist. Der Kristallinitätsgrad kann demnach in diesem Kühlgeschwindigkeitsbereich durch die Zugabe von Kristallisationskeimbildnern nicht gesteigert werden.

Schließlich läßt sich bei niedrigen Kühlgeschwindigkeiten schon bei geringen Zugabemengen von Talkum A-3 eine Anhebung der Kristallisationsgeschwindigkeit erzielen, bei großen Talkummengen kann sogar eine Verschiebung des Übergangs von α - zu β -Kristallen in Richtung höherer Abkühlraten erreicht werden. (vgl. **Abb. 63**). Dieser Effekt läßt sich zum einen damit erklären, daß bei den durch die Talkumzugabe erhöhten Kristallisationstemperaturen sich die verschiedenen Kristallsorten auf unterschiedliche Art und Weise in ihrer Kinetik verän-

den, sich gegenseitig behindern oder auch in ihrem Wachstum beschleunigen. Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß sich die Talkumzugabe unterschiedlich stark auf die Kristallisationsprozesse der beiden Kristallsorten auswirkt.

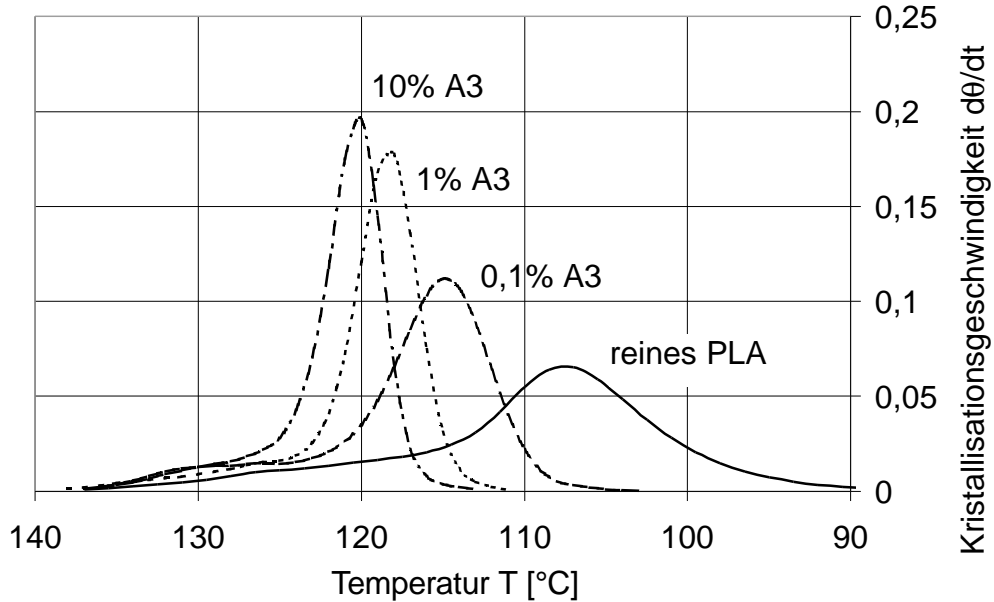


Abb. 62: Das Kristallisationsverhalten von PLA bei unterschiedlichen Talkumgehalten des Typs A3 bei einer Abühlgeschwindigkeit von $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

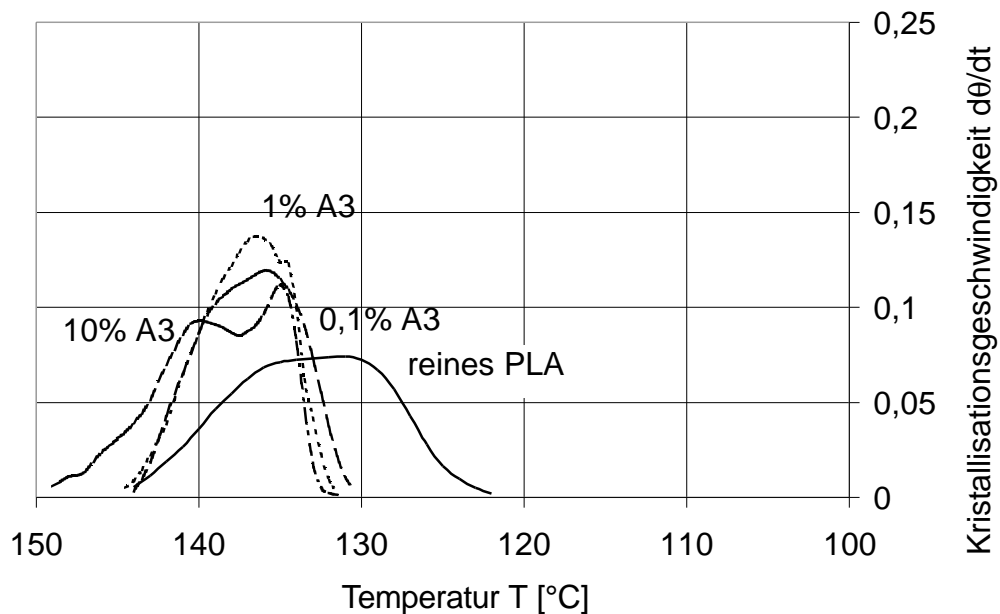


Abb 63: Das Kristallisationsverhalten von PLA bei unterschiedlichen Talkumgehalten des Typs A3 bei einer Kühlgeschwindigkeit von $0,4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Kristallisationsenthalpie [J/g]				
Abkühlgeschwindigkeit[K/min]	PLLA	0.1%A3	1%A3	10%A3
0.4	56,6	68,5	56,2	69,4
4	34,0	40,3	39,0	38,9
16	6,1	15,0	27,3	32,8
Kristallisationstemperatur[°C]				
Abkühlgeschwindigkeit[K/min]	PLLA	0.1%A3	1%A3	10%A3
0.4	131,4	135,9	136,8	135,0
4	107,6	114,9	118,3	120,2
16	97,6	97,8	102,6	108,2

Abb. 64: Die Kristallisationsenthalpie und die Kristallisationstemperatur als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit und des Gehalts an Kristallisationskeimbildner (Talkumtyp A-3).

In einem ersten Analyseschritt soll wiederum nur der Bereich hoher Kühlgeschwindigkeiten betrachtet werden, der technologisch am interessantesten ist und im wesentlichen durch die Ausbildung von α -Kristallen geprägt wird.

In **Abb. 65** sind die Kristallisationsverläufe $\theta(T)$ von PLA ohne Talkum und mit 1% Talkum A3 für ausgewählte Kühlgeschwindigkeiten wiedergegeben. Beim Vergleich der beiden Kristallisationsverläufe erkennt man unter Zugrundelegung einer Kühlgeschwindigkeit von $16 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, daß in reinem PLA ohne Talkumzugabe bei 90°C bereits 80% der erzielbaren Kristallinität entstanden sind. Mit Zugabe von 1% Talkum A3 steigt nicht nur die erzielbare Kristallisationsenthalpie um das 4,5 fache an, sondern die 80% Marke wird schon bei 98°C erreicht.

Bei reinem PLLA findet bei Kühlgeschwindigkeiten $>16 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ keine nennenswerte Kristallisation mehr statt, während bedingt durch die Zugabe von 1% Talkum A3, selbst bei Kühlgeschwindigkeiten von $40 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ das PLLA noch auskristallisiert.

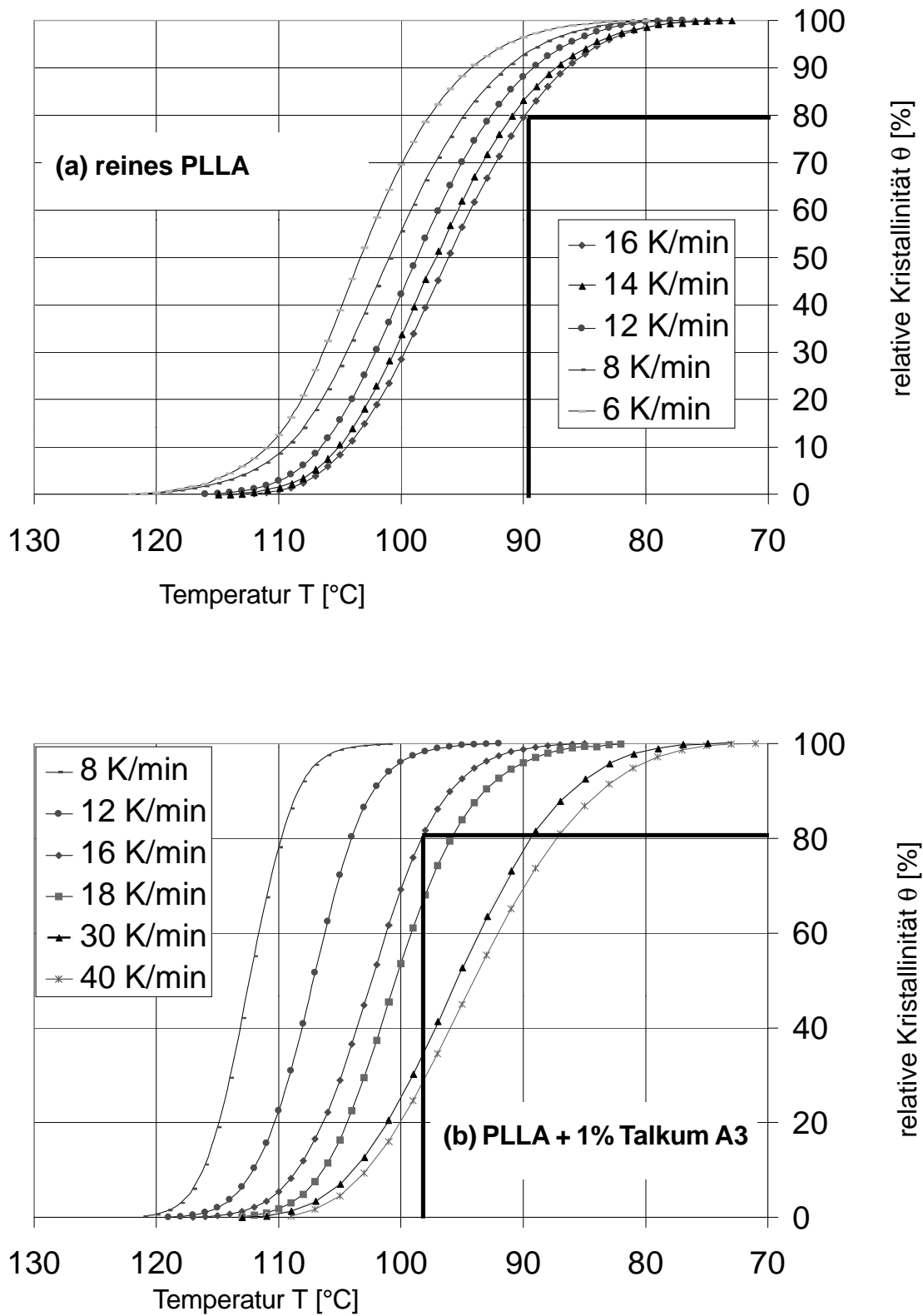


Abb. 65: Relative Kristallinität θ als Funktion der Temperatur für ein (a) reines PLLA und (b) ein PLLA mit 1% Talkum A3 als Kristallisationskeimbildner.

Auch bei diesen Darstellungen werden wiederum Linien konstanter Kristallinität durch die entsprechenden Graphen gelegt und die Werte für T_{ij} und $d\theta/dt_{ij}$ ermittelt. Wieder wurde für jedes θ_j die jeweilige Temperatur T_{ij} , die zu einer Kühlgeschwindigkeit von $0,2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bei reinem PLLA gehört, als Referenztemperatur T_{ij} ausgewählt. Damit ließen sich mit Hilfe der Gleichung (20) die zugehörigen Verschiebungsfaktoren $a_T(T_{ij})$ bestimmen. Die so erhaltenen Kurven von $a_T(T_{ij})$ mit dem Scharparameter θ und der Zählvariable j werden parallel zur $a_T(T_{ij})$ -Achse relativ zu einer übergeordneten Referenztemperatur von $T_r=110^\circ\text{C}$ verschoben, um damit die allgemeinen Verschiebungsfaktoren $a_{T_{\text{ges}}}(T_{ij})$ für diese Materialien mit unterschiedlichen Talkumgehalten zu erhalten. In **Abb. 66** sind die so erhaltenen allgemeinen Verschiebungsfaktoren $a_{T_{\text{ges}}}(T_{ij})$ für ein reines PLLA und zwei PLLA-Sorten mit jeweils 1% und 10% Talkum A3 dargestellt. Hieraus wird deutlich, daß die Zugabe von Talkum zu PLLA nicht nur die Kristallisation als solche zu höheren Temperaturen verschiebt (»Wirkung der Kristallisationskeime), sondern daß darüberhinaus die Kristallisationsgeschwindigkeit durch Zugabe dieses Talkumtyps deutlich erhöht wird.

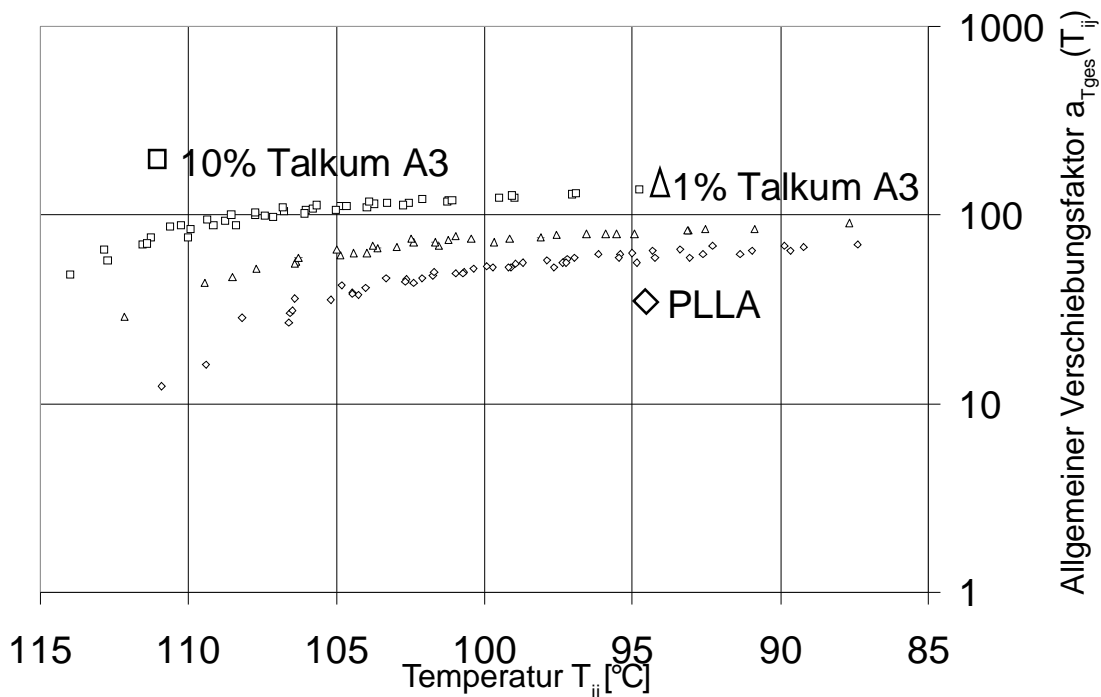


Abb. 66: Allgemeiner Verschiebungsfaktor $a_{T_{\text{ges}}}(T_{ij})$ als Funktion der Temperatur für reines PLLA und mit Talkum A3 gefülltes PLLA.

Geht man wiederum von der alleinigen Betrachtung der Formation der α -Kristalle über auf die Betrachtung des gesamten Kristallisationsverhaltens, so ergibt sich für die Verschiebungsfaktoren $a_T(T_{ij})$ das in **Abb. 67** gezeigte Diagramm. Hier sind die entsprechenden Verschiebungsfaktoren sowohl für reines PLLA als auch für mit unterschiedlichen Mengen Talkum versetztes PLLA im gesamten Kühlgeschwindigkeits- und Kristallinitätsbereich dargestellt. Die Kristallisationskinetik verändert sich beim Übergang von reinem PLLA zu mit 0.1% Talkum A3 gefülltem PLLA in der Form, daß sich die Kristallisationsgeschwindigkeit erhöht (vgl. Verschiebung der Punktwolke zu größeren $a_T(T_{ij})$ -Werten). Dies ist besonders auffällig im Bereich (III) in dem beide Kristallsorten (α - und β -Kristalle) gebildet werden. Eine weitere Erhöhung des Talkum-Anteils auf 1 Gew.-%, verstärkt diesen Effekt weiter und läßt zusätzlich eine Verschiebung der Kristallisationsvorgänge zu höheren Temperaturen hin erkennen. Insbesondere wird auch die Bildung der β -Kristalle in Richtung höherer Temperaturen verschoben. Bei einer Zugabe von 10% Talkum A3 schließlich ist keine weitere Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit mehr erkennbar, jedoch eine weitere Verschiebung der Kristallisationsvorgänge zu höheren Temperaturen.

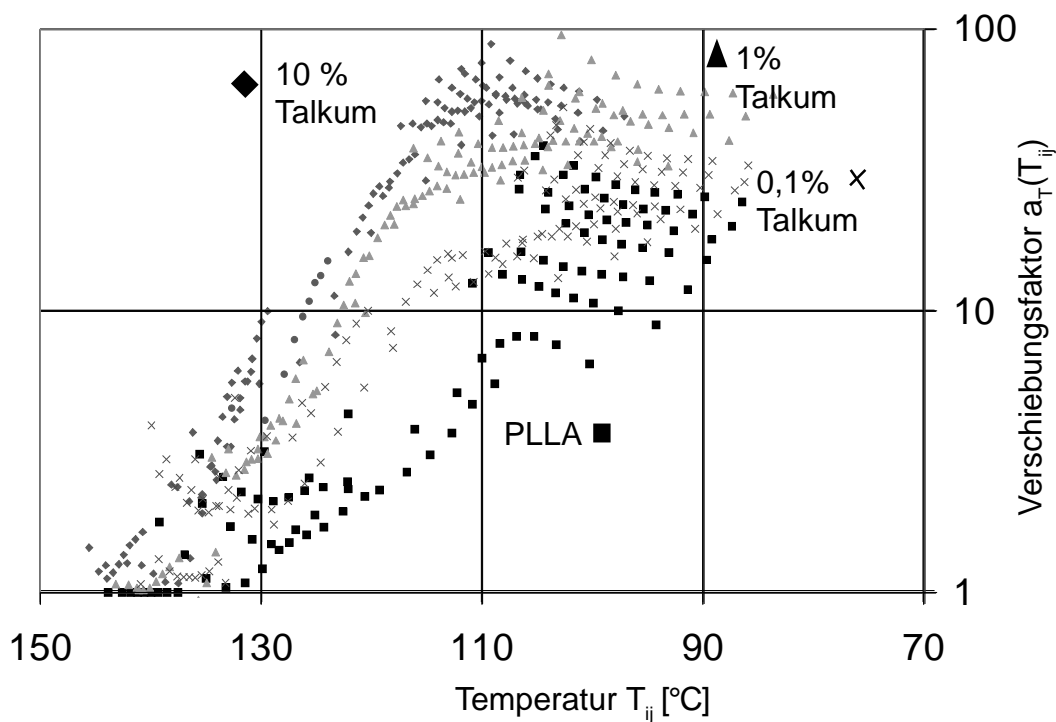


Abb 67: Verschiebungsfaktoren $a_T(T_{ij})$ für reines PLLA und PLLA gefüllt mit unterschiedlichen Gehalten an Talkum A3.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist zum ersten Mal die an sich bekannte Technologie der reaktiven Extrusion auf eine langsam ablaufende Polymerisationsreaktion angewandt worden. Es konnte am Beispiel der Ringöffnungspolymerisation von Lactiden gezeigt werden, daß die diffusionskontrollierte Reaktionskinetik mit Hilfe des gleichsinnig drehenden dichtkämmenden Zweiwellenextruders so beschleunigt werden kann, daß die Reaktionskinetik und die Verweilzeitcharakteristik des Zweischnellenextruders zur Übereinstimmung gebracht werden können.

Es ist durchaus denkbar, die für die Ringöffnungspolymerisation von Polylactiden erzielten Ergebnisse auf andere Homopolymerisationen zu übertragen, jedoch muß jeder so gestaltete Versuch von einer eingehenden Betrachtung der auftretenden Reaktionen (auch Neben- und Abbaureaktionen) begleitet werden. Dabei bieten Ringöffnungspolymerisationen den entscheidenden Vorteil, daß die freiwerdende Reaktionsenthalpie sehr gering ist und daher die Gefahr einer thermischen Überbeanspruchung der Reaktionsmasse eher gering bleibt.

Copolymerisationsprozesse sind grundsätzlich kritischer zu beurteilen, da zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den parallel ablaufenden Teilreaktionen im Extruder kaum getrennt zu beeinflussen sind.

Viel günstiger erscheint die Situation im Falle von Blockcopolymerisationen. Hier konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, daß prepolymerisierte Blöcke eines bestimmten Monomertyps die Homopolymerisation des anderen Monomeren nicht negativ beeinflussen und daß diese Blöcke auch vollständig chemisch in das neugeschaffene Polymere eingebunden werden.

Allerdings ist es unumgänglich, für jede einzelne Polymerisationsaufgabe das Schnecken- und Verfahrenskonzept auf die spezifischen Erfordernisse abzustimmen bzw. neu zu gestalten.

Die in dieser Arbeit mittels reaktiver Extrusion in gleichsinnig drehenden dichtkämmenden Zweiwellenextrudern generierten Polylactide wurden in Bezug auf ihre molekularen und physikalischen Eigenschaften untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe der Prozeßparameter Schneckendrehzahl, Masse-durchsatz und Düsenwiderstandsbeiwert das Eigenschaftsprofil dieser Polylactide entscheidend beeinflusst werden kann.

Zusätzlich wurde gezeigt, daß das Eigenschaftsprofil von Produkten, die aus diesem teilkristallinen Thermoplasten in typischen Kunststoffverarbeitungsprozessen erzeugt werden, entscheidend von der kristallinen Struktur des Polymeren abhängt.

Diese kristalline Struktur kann durch geeignete Wahl der thermischen Abkühlbedingungen gesteuert werden. Dazu ist jedoch die genaue Kenntnis der ablaufenden Kristallisationsvorgänge erforderlich. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit das nichtisotherme isokinetische Kristallisationsverhalten von Polylactiden experimentell untersucht und mit Hilfe einfacher Gesetzmäßigkeiten dargestellt. Dabei wurde insbesondere auf die Abhängigkeit der Kristallisationskinetik von der Zusammensetzung des Polymeren aus unterschiedlichen optischen Isomeren eingegangen, aber auch auf die Möglichkeit das Kristallisationsverhalten durch Zugabe von Nukleierungsmitteln zu steuern.

Literatur

- /1/ R.Datta, S.-P. Tsai, P.Bonsignore, S.H. Moon, J.R.Frank, FEMS Microbiological Reviews **16** 221-231, (1995).
- /2/ R.G. Sinclair, JMS-Pure Appl. Chem., **A33**(5), pp. 585-597 (1996).
- /3/ J.M.Mayer, D.L.Kaplan, Trends in Polymer Science, Vol.**2**, No.7, July, pp. 227-235, (1994).
- /4/ H.G.Fritz, T.Seidenstücker et al., Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials, EUR 16102 EN, (1994).
- /5/ R.G.Sinclair, Proceedings of the first annual corn utilisation conference, June 11,12 (1987).
- /6/ R.G.Sinclair, ANTEC'87, pp. 1214-1219, (1987).
- /7/ H.R.Kricheldorf, I.Kreiser-Saunders, Macromol.Symp. **103**, 85-102, (1996).
- /8/ C.Migliaresi, D. Cohn, A. de Iollis and L. Fambri, J. of Applied Polymer Science, Vol. **43**, 83-95 (1991).
- /9/ K.Jamshidi, S.-H. Hyon, Y.Ikada, Polymer, Vol.**29**, December, pp.2228-2234, (1988).
- /10/ C.A.P.Joziasse, H. Veenstra, D.W.Grijpma, A.J. Pennings, Macromol. Chem. Phys. **197**, 2219-2229, (1996).
- /11/ G.Perego, G.D.Cella and C.Bastioli, Journal of Applied Polymer Science, Vol. **59**, 37-43, (1996).
- /12/ H.Tsuji, Y.Ikada, Polymer, Vol.**36**, no14, 2709-2716, (1995).
- /13/ H. Cai, V. Dave, R.A.Gross and S.P. McCarthy, J. of Polymer Science, Part B, Vol. **34**, 2701-2708 (1996).
- /14/ O.Wachsen, K.H.Reichert, H.P.Krüger, H.Much and G.Schulz, Polymer Degradation and Stability **55** , 225-231, (1997).
- /15/ R.A.Gross, R.T.McDonald, S.P. McCarty, Polymers Preprints, **37**,2,436-437, (1996).

- /16/ H.Pranamuda, Y.Tokiwa, H.Tanaka, Applied and Environmental Microbiology, Arp. , Vol **63**, No. 4, 1637-1640, (1997).
- /17/ N.S.Mason, C.S.Miles, R.E.Sparks, Coat Past. Chem. **42**,pp.436-441, (1980).
- /18/ D.W.Grijpma, A.J.Pennings, Macromol.Chem.Phys. **195**, 1633-1647 (1994).
- /19/ B.C. Benicewicz and S.W. Shalaby, In Vitro and in vivo degradation of Poly-L-Lactide braided multifilament Yarns.
- /20/ S.Ming Li, H. Garreau, M. Vert, Journal of Material Science: Materials in Medicine **1**, 198-206, (1990).
- /21/ S.Ming Li, H. Garreau, M. Vert, Journal of Material Science: Materials in Medicine **1**, 131-139, (1990).
- /22/ C.A.P.Joziasse, H.Veenstra, M.D.C. Topp, D.W. Grijpma, A.J.Pennings, Polymer Vol **39**, No 2, 467-473, (1998).
- /23/ G.L.Soparsky, K.J.Voorhees, J.R.Dorgan and K.Schilling, Journal of Environmental Polymer Degradation, Vol. **5**, No.3, (1997).
- /24/ M. Vert, S. Li and H. Garreau, Journal of controlled Release, **16**, 15-26, (1991).
- /25/ C.W.Scheele, Om mjölk: Kgl. Vetenskaps-Academiens nya Handlingar, **1**, Stockholm, pp. 116-124, (1780).
- /26/ J. Berzelius: Econom. Ann. Kgl. Vetenskaps-Academien (Stockholm) 7.JuliMaanad;84-100; Augusti Maanad 30-49 (1808).
- /27/ J. Berzelius: Econom. Ann. Kgl. Vetenskaps-Academien (Stockholm) 6.Maj Maanad, 20-39 (1808).
- /28/ E.Fremy, Transformation de la Mannite, du sucre de lait, de renduse, **8** 960-961,(1839).
- /29/ G.C.Cox, R.D.Macbean, Aust. J. Dairy Technology, **32** no. 1, 19-22, (1977).
- /30/ M.A.Cousin, E.H. Marth, J.Food Prot. **40**, No. 6, 406-410, (1977).

- /31/ M.A.Cousin, E.H. Marth, *J.Food Prot.* **40**, No. 7, 475-479, (1977).
- /32/ E.S.Milko, O.V. Sperehip, I.L.Rabotnova, *Z.Allg. Mikrobiol.* **6**, No. 4, 297-301, (1967).
- /33/ B.F.Ustavscikov et al. *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **157**, 685-688, (1964).
- /34/ B.F.Ustavscikov et al., *Probl. Org. Sint.*, 18-23, (1965).
- /35/ B.F.Ustavscikov, V.A.Podgornova, M.I.Farberov, *Dokl. Chem. (Engl. Trans.)* **168**, 637-639, (1966).
- /36/ B.F.Ustavscikov et al., *Pet. Chem. USSR (Engl. Trans.)*, **6** No.1, 20-29, (1967).
- /37/ V.V.Perekalin et al., *Dokl. Akad Nauk SSSR* **116** 1129, (1977).
- /38/ F.G. Nasybullina, V.I. Burmistrov, *Zh.Prikl. Khim.(Leningrad)* **42** No. 6, 1436, (1969).
- /39/ Rhone-Poulenc, FR 92 116,, J.Boichard, B.Rossard, M.Gay, R.Janin; (1968).
- /40/ S.K.Bhattacharya, S.K. Palit, A.Das, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **9** 992, (1970).
- /41/ DuPont, US 2 265 945, D.J.Loder, (1942).
- /42/ M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki and A. Yamaguchi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **68**, 2125-2131, (1995).
- /43/ T.Sakai, N. Hashimoto, K.Koyanagi, Y.Sumihiro, T Fukushima, PPS-13, oral presentation, (1997).
- /44/ R.Miyoshi, N. Hashimoto, K.Koyanagi, Y.Sumihiro and T. Sakai, *Intern. Polymer Processing XI*, **4**, pp.320-328, (1996).
- /45/ M.Vert, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **155**, 166/167, (1989).
- /46/ E.H.Schacht, *Medical Device Technology*, **15**, 15 (1990).
- /47/ H.Fukuzaki, M.Yoshida, M.Asano and M.Kumakura, *Journal of Controlled Release*, **10**, 293, (1989).
- /48/ S.J.Holland, B.J.Tighe and P.L.Gould, *Journal of Controlled Release*, **4**, 155, (1986).

- /49/ S.Gogolewski and A.J.Pennings, Makromol. Chem., Rapid Communic., **4**, 675, (1983).
- /50/ J.W.Leenslang, A.J.Pennings, R.R.M.Bos, F.R. Rozema and G.Boering, Biomaterials, **8**, 70, (1987).
- /51/ S.Vainionpää, J.Kilipikari, J.Laiho, P.Helevirta, P.Rokkanen and P.Törmälä, Biomaterials, **8**, 46, (1987).
- /52/ J.A.Sneller, Modern Plastics International **8**, pp. 42-46, (1985).
- /53/ R. Anderlik, Herstellung thermoplastischer Elastomere auf der Basis silanvernetzter Polypropylen/Ethylen-Propylen-Elastomer-Mischungen, Promotion, IKT-Universität Stuttgart, (1994).
- /54/ B.Brassat, R.Brockmann, Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, Bayer AG, Leverkusen, DE_OS 2357568 Int. Cl.: C08G 69-46.
- /55/ G. Illing, Kunststofftechnik **7**, 10, pp.351-356, (1968).
- /56/ G.Illing, Modern Plastics **8**, 70-76, (1969).
- /57/ K.Reinking, H.Vogel, W.Hechelhammer,K.Schneider, Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamid-Profilen durch ionische Polymerisation von Lactamen, Bayer AG, Leverkusen, DE-OS 1927923.
- /58/ K.Reinking, H.Vogel, W.Hechelhammer,K.Schneider, Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamid-Profilen durch ionische Polymerisation von Lactamen, Bayer AG, Leverkusen, DE-OS 1927925.
- /59/ J.F.Stevenson, Polymer Engineering Science **26**, 11, 746-759, (1986).
- /60/ M.Biansan, P.Potin, Verfahren und Vorrichtung zur anionischen Polymerisation von Lactamen, Ato-Chemie, DE-OS 2549119.
- /61/ B.Brassat, R.Brockmann, Verfahren zur Beschichtung von Trägerwerkstoffen mit Polyamiden, Bayer AG, Leverkusen, DE-OS 2111854.
- /62/ N.P.Stuber, M.Tirrell, Polymer Process Engineering **3**, 71-83, (1985).
- /63/ W.Goyert, W.Grimm, M.Awater et al.,Thermoplastische Chemiewerkstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung, Bayer AG, Leverkusen, DE-OS 2854406.

- /64/ G.Niederdelmann, W.Goyert, E.Meisert et al., Verfahren zur Herstellung von polyurethan-Elastomeren, Bayer AG, Leverkusen, DE-OS 2842806.
- /65/ B.Quiring, A.Aguado, W.Meckel, Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyurethanen, Bayer AG, Leverkusen, DE-OS 2549372.
- /66/ G.Zeitler, H.Müller-Tamm et al., Zweistufenverfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethan-Elastomeren, BASF AG, Ludwigshafen, DE-OS 3224324.
- /67/ W.A.Mack, Chemical Engineering **15**, 5, 99-102, (1972).
- /68/ H.Herrmann, Chemieanlagen und Verfahren **5**, (1982).
- /69/ R.D.Lundberg, E.F.Cox „Ring opening polymerisation“, (K.C.Frisch, S.L.Reegen, eds.) Marcel Dekker, New York, London, **6**, 266 (1969).
- /70/ H.R.Kricheldorf, I.Kreisel-Saunders, Macromol. Symp. **32**, 285 (1990).
- /71/ G.Schwach, J.Coudane, R.Engel, M.Vert, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol **35**, 3431-3440 (1997).
- /72/ A.K.Schneider, FR 1,478,698 1967(Ethicon Inc.); Chem. Abstr., **67**,116596, (1967).
- /73/ S.Gogolewski, M.Jovanoic, S.M.Perren, J.G.Dillon, M.K.Hughes, Polymer Degrad. and Stab., **40**, 313, (1993).
- /74/ A.Södergaard, J.H.Näsman, Polym. Degrad. and Stab., **46**, 25, 1994.
- /75/ X.Zhang, U.P.Wyss, D.Pichora, M.F.A.Goosen, Polym. Bulletin, **27**, 623, (1992).
- /76/ I.C.McNeill, H.A.Leiper, Polym. Degrad. and Stab., **11**, 267 and 309, (1985).
- /77/ Ph.Degee, Ph. Dubois, R.Jerome, S.Jacobsen, H.G.Fritz, J. Polym. Sci., Part A:Polym. Chem., **37**(14), 2413-2420 (1999).
- /78/ S. Jacobsen, H.-G. Fritz, Ph. Degee, Ph. Dubois, R.Jerome, Macromol. Symp., **153**, 261-273 (2000).
- /79/ S. Jacobsen, H.-G. Fritz, Ph. Degee, Ph. Dubois, R.Jerome, Ind. Crops prod., **11**(2-3), 265-275, (2000).

- /80/ S.Jacobsen, Ph. Degee, H.G.Fritz, Ph. Dubois, R.Jerome, Polymer Engineering and Science, **39**(7), 1311-1319 (1999).
- /81/ S.Jacobsen, H.G. Fritz, Ph.Degee, Ph. Dubois, R.Jerome, Polymer, **41**(9), 3395-3403,(2000).
- /82/ H.G.Fritz, S.Jacobsen, R.Jerome, Ph.Degee, Ph.Dubois, Deutsche Offenlegungsschrift DE 196 28 472, (1998).
- /83/ K. Geiger, 'Kapillarrheometrie' in 'Rheologie in der Kunststofftechnik', Technische Akademie Esslingen (1992).
- /84/ W.P.Cox, E.H.Merz, Journal of Polymer Science **28**, 259-270,.(1981).
- /85/ W.Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 99-127, (1925).
- /86/ G.V.Vinogradov, A.Y.Malkin, Journal of Polymer Science, Part A, **2**, 2357, (1964).
- /87/ S.Ferguson, D.Wahl, S.Gogolewski, Journal of Biomedical Materials Research, Vol. **30**, 543-551, (1996).
- /88/ C. Marega, A.Marigo, V. Di Noto, R. Zanetti, A. Martorana und G. Paganetto, Makromolekulare Chemie, **193**(7), 1599 (1992).
- /89/ W.Hoogsteen, A.R. Postema, A.J. Pennings, G. ten Brincke und P. Zugenmaier, Macromolecules **23**, No.2, 634 (1990)
- /90/ M.Avrami, J. Chem. Phys.,**7**, 1103 (1939)
- /91/ K.Nakamura, K.Katayama and T.Amano, J.Appl. Polym. Sci., **17**, 1031 (1973).
- /92/ J.D.Hoffmann, G.T.Davis und J.I. Lauritzen, in Treaties on solid state Chemistry: Crystalline and Non-crystalline Solids, Vol. **3**, J.B. Hannay, ed., Plenum, New York (1976).
- /93/ A.Y.Malkin, V.P. Beghishev, I.A.Keapin und S.A.Bolgov, Polym. Eng. Sci., **23**, 27(1983).

- /94/ C.N. Velisaris und J.C. Seferis, Polym. Eng. Sci., **26**, 22 (1986).
- /95/ E.Eder, H.Janeschitz-Kriegl, C.H. Wu, persönlicher Gespräche.
- /96/ R.A.Gross, R.T.MacDonald, S.P.McCarty, Polymers Preprints, **37**, 2,436-437 (1996).
- /97/ G. Perego, G.D.Cella and C. Bastioli, Journal of Applied Polymer Science, Vol.**59**, 37-43 (1996).
- /98/ H.R.Kricheldorf, I.Kreiser-Saunders, Macromol.Symp. **103**, 85-102 (1996).