

Katrin Berger

Herstellung und Verarbeitung von funktionalisierten Poly(lactiden) mit modifizierten thermischen Eigenschaften

MASTER THESIS

For obtaining the academic degree
Diplom-Ingenieurin

Master Programme of
Advanced Materials Science



Graz University of Technology

Supervisor:
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Stelzer
Institute for Chemistry and Technology of Materials

Co-supervisor:
PhD. Ing. Adriana Gregorova
Institute for Chemistry and Technology of Materials

Graz, September 2012

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 12.September 2012

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'K. Beyr', written in a cursive style.

(Unterschrift)

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle für die Unterstützung beim Erstellen meiner Masterarbeit bedanken.

Besonderer Dank für die Betreuung der Arbeit gilt Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Stelzer und Ing. PhD. Gregorova Adriana, die mich in allen Aufgabenstellungen unterstützt haben und mir mit Rat zur Seite standen.

Weiters bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung durch das Förderstipendium der Technischen Universität Graz.

Ich möchte mich bei Ing. Josefine Hobisch für die Durchführung der thermoanalytischen Messungen sowie den GPC-Analysen ganz herzlich bedanken. Mein Dank gilt auch Dr. Petra Kaschnitz, die mich in den NMR-Analysen unterstützt hat. Weiters bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des Institutes für tatkräftige Ratschläge und Hilfestellungen während meiner Arbeit.

Ich möchte mich besonders bei meinen Bürokollegen und Freunden Steffi, Hanno und Julia sowie Michael bedanken, die mir eine wichtige und hilfreiche Stütze waren. Weiters bedanke ich mich bei Nicole und Steffi, die immer ein offenes Ohr für meine Sorgen hatten und bei meinem Freund Simon, der immer an mich geglaubt hat.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, die immer hinter mir stehen und mich in allen wichtigen Entscheidungen unterstützen.

Kurzfassung

Polymilchsäure (PLA) ist ein biologisch abbaubare Polyester auf Basis von natürlichen Rohstoffen wie Stärke. Die Anwendung des Polymers ist limitiert durch die hohe Sprödigkeit und schlechte Zähigkeit, die langsame Kristallisationsgeschwindigkeit, den tiefen Glasübergangsbereich und die hohen Produktionskosten. Um die thermischen Einschränkungen von PLA zu umgehen werden in der Arbeit Untersuchungen zur Modifizierung der Endgruppen von Polymilchsäure durchgeführt. Dabei wird PLA über eine azeotrope Polykondensationsreaktion von L-Lactid in Xylol in Anwesenheit von Zinn(II)-2-ethylhexanoat und Bernsteinsäureanhydrid synthetisiert und die Endgruppen des Polymers in weiterer Folge modifiziert. Ziel dabei ist die Erforschung der Struktur, des Molekulargewichts und der thermischen Eigenschaften von Polymilchsäure mit den verfügbaren Methoden. Die Produkte wurden über Kernspinresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR}$), Größenausschlusschromatographie (GPC) und thermoanalytischen Methoden wie Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), Thermogravimetrie (TG) und Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen eine Erhöhung des Molekulargewichts von Polymilchsäure durch die Carboxylierung der Endgruppen. Über eine weitere Modifizierung mit Chemikalien mit freien Thiolgruppen konnte eine Verschiebung der Zersetzungstemperatur von PLA zu höheren Temperaturen beobachtet werden.

Schlüsselwörter: Polymilchsäure, biologisch abbaubar, Limitierungen, thermische Eigenschaften, Modifizierung

Abstract

Poly(lactic acid) is a biodegradable polyester produced via natural resources like starch. The application of poly(lactic acid) (PLA) is limited by its severe brittleness, slow crystallization rate, low heat distortion temperature and its high production costs. To work around these limitations studies on modifying the endgroups of the polymer were performed. In this work, PLA was produced via azeotropic dehydration condensation of L-lactic acid in xylene in the presence of tin(II)-2-ethylhexanoate and succinic anhydride. The aim was to synthesize PLA with carboxyl end groups and the characterization of the structure, the molecular weight and the thermal properties of the polymer in dependence of used methodology. The products were characterized by nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$), gel permeation chromatography (GPC) and thermoanalytical methods such as differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG) and dynamic mechanical analysis (DMA). The results showed an increase in molecular weight of poly(lactic acid) caused by the carboxylation of the polymer endgroups. Via another further modification with chemicals with free thiol-groups an increase of the degradation temperature of PLA can be observed.

Key words: poly(lactic acid), biodegradable, limitations, thermal properties, modification

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Danksagung | 3 |
| Kurzfassung | 4 |
| Abstract | 5 |
| 1 Theoretischer Teil | 8 |
| 1.1 Polymilchsäure | 8 |
| 1.1.1 Aufbau und Synthese von Polymilchsäure | 8 |
| 1.1.2 Abbaureaktionen von Polymilchsäure | 12 |
| 1.1.3 Vor- und Nachteile und Anwendungen von Polymilchsäure | 13 |
| 1.2 Modifizierungen von Polymilchsäure..... | 16 |
| 1.3 Thermoanalytische Methoden | 18 |
| 1.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)..... | 18 |
| 1.3.2 Thermogravimetrie (TG)..... | 20 |
| 1.3.3 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)..... | 22 |
| 1.4 Methoden zur Bestimmung der Thermostabilität über die Berechnung kinetischer Parameter..... | 26 |
| 2 Zielsetzung | 29 |
| 3 Experimenteller Teil | 30 |
| 3.1 Chemikalienliste | 30 |
| 3.2 Probenliste | 31 |
| 3.3 Reinigung und Synthesen | 32 |
| 3.3.1 Destillation | 32 |
| 3.3.2 Synthese von Polymilchsäure (PLA) | 32 |
| 3.3.3 Synthese von Polymilchsäure mit carboxylierter Endgruppe (PLA_COOH) – Einfluss von unterschiedlichen Konzentrationen von Bernsteinsäureanhydrid | 32 |
| 3.3.4 Synthese von PLA mit carboxylierter Endgruppe mit unterschiedlichen Reaktionszeiten (PLA_COOH_1h – PLA_COOH_18h)..... | 33 |
| 3.3.5 Modifikationen der Endgruppen von Polymilchsäure mit freien Thiolgruppen | 33 |
| 3.3.6 Synthese von hyperververzweigter Polymilchsäure durch Ringöffnende Polymerisation (PLA_4OH) | 34 |
| 3.4 Charakterisierung der Produkte | 34 |
| 3.4.1 Fourier transformierte Infrarotspektroskopie - abgeschwächte Totalreflexion (FT)IR-ATR | 34 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4.2 Kernresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$)..... | 34 |
| 3.4.3 Größenausschlusschromatographie (GPC)..... | 35 |
| 3.4.4 Thermoanalyse: Differential Scanning Calorimetry (DSC) gekoppelt mit Thermogravimetrie (TG)..... | 36 |
| 3.4.5 Dynamisch mechanische Analyse (DMA) | 37 |
| 3.4.6 Berechnung der Kristallinität..... | 37 |
| 3.4.7 Berechnung der thermische Stabilität nach der Kissinger-Methode | 37 |
| 4 Ergebnisse und Diskussion | 39 |
| 4.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen: Einfluss der Konzentration von Bernsteinsäureanhydrid und Reaktionszeit auf das Polymer | 39 |
| 4.2 Vergleich der Eigenschaften von Polymilchsäure (PLA) und Polymilchsäure mit carboxylierten Endgruppen (PLA-COOH)..... | 47 |
| 4.3 Modifizierung der Endgruppen von Polymilchsäure mit carboxylierten Endgruppen..... | 60 |
| 4.4 Hyperverzweigtes Polymilchsäurenetzwerk | 72 |
| 5 Zusammenfassung | 76 |
| Publikationsliste von Katrin Berger..... | 77 |
| Abkürzungsverzeichnis | 78 |
| Abbildungsverzeichnis | 79 |
| Tabellenverzeichnis | 81 |
| Literaturverzeichnis | 82 |

1 Theoretischer Teil

1.1 Polymilchsäure

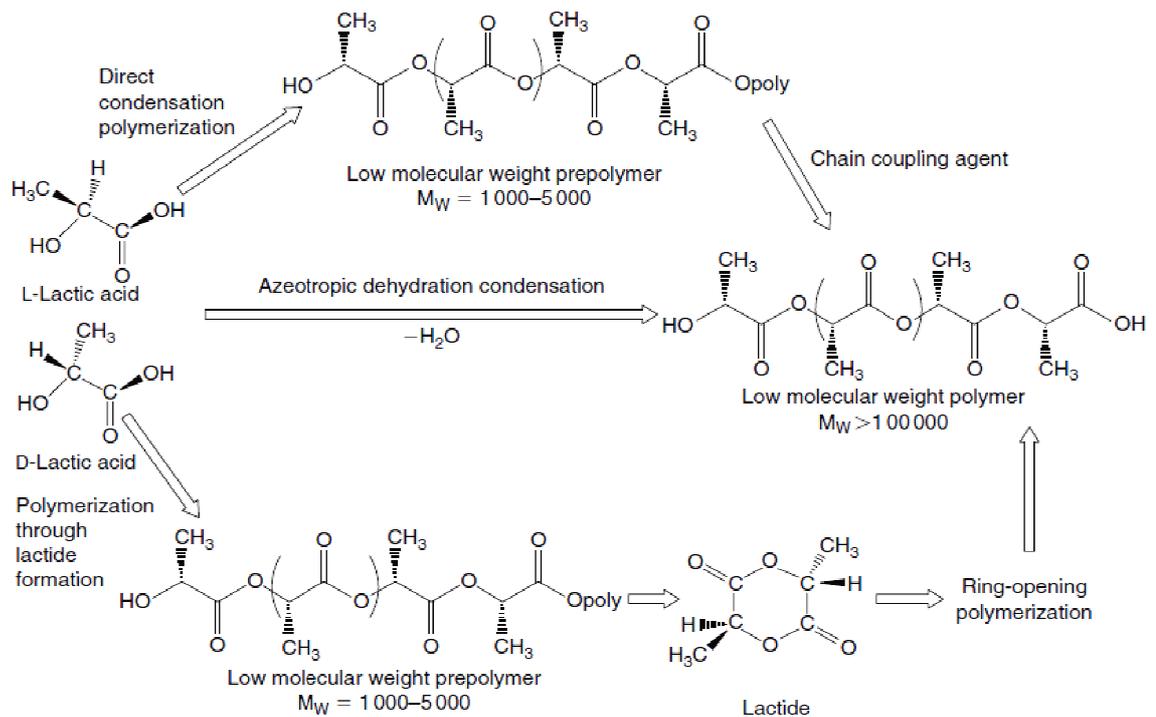
Heutzutage werden viele Produkte aus Plastik von nicht-erneuerbaren Rohstoffen wie Erdöl und natürlichen Gasressourcen hergestellt. Während viele Kunststoffe recycelt und wieder verwendet werden, wird der Großteil in Deponien entsorgt. (1) In den letzten Jahrzehnten hat sich ein ununterbrochenes Forschungsinteresse auf dem Gebiet der kompostierbaren Polymere, aus natürlichen Rohstoffen, entwickelt mit dem Ziel die Abhängigkeit von Petroleum basierenden Kunststoffen zu verringern und die Entsorgung des Abfalls zu entschärfen. (1) Biologisch abbaubare Polymere haben nicht nur in der fundamentalen Forschung, sondern auch in der chemischen Industrie das Interesse geweckt. Biologisch abbaubar bedeutet in diesem Zusammenhang hydrolysiert bis zu 50°C über einen Zeitraum von mehreren Monaten bis hin zu einem Jahr. Wichtige Voraussetzung für mögliche Anwendung ist dabei die Zersetzung zu nicht toxischen Produkten. (2)

Eines dieser Polymere ist Polymilchsäure (PLA), ein biologisch abbaubarer und absorbierbarer, thermoplastischer Polyester. Die PLA Entwicklung wird 1893 mit der publizierten Lactidproduktion von Bischoff und Walden initiiert. Weitere Forschungen von Carothers und seinem Team haben zu der ersten Herstellung von niedermolekularer Polymilchsäure und zu weiteren Forschungen auf diesem Gebiet geführt. (3)

1.1.1 Aufbau und Synthese von Polymilchsäure

Generell unterscheidet man verschiedene Arten von Polymilchsäure: pure PLA und modifizierte Polymilchsäure. Das reine Polymer oft ein transparentes und klares Erscheinungsbild. PLA mit Füllstoffen (z.B. Stärke) ist hingegen opak. Hergestellt werden beide Polymerformen in den gängigen Firmen wie NatureWorks (USA), Biomer (Deutschland) oder PURAC (Niederlande) um nur einige zu nennen. (4)

Die Synthese von PLA ist ein mehrstufiger Prozess mit Start bei der Produktion von Milchsäure und dem Ende bei der Polymerisation zu Polymilchsäure. (5) (6) Oftmals läuft die Synthese über die Bildung von Lactid als Zwischenschritt. Nachfolgende Abbildung 1 zeigt die drei Haupttrouten der Synthese von Polymilchsäure. Vergleiche (7)



Die Polykondensation von Milchsäure führt zu einem spröden Polymer mit niedrigem Molekulargewicht, welches in dieser Form oftmals keine Anwendung findet. Erst durch Einsatz von externen „Kettenverlängerern“ wird die Kettenlänge erhöht. Die zweite Route führt über die azeotrope dehydrative Kondensation von Milchsäure. Dadurch erhält man PLA mit höherem Molekulargewicht ohne den Einsatz von Kettenverlängerern oder speziellen Hilfsmitteln. (8) Die dritte Synthesemöglichkeit ist die Ringöffnende Polymerisation (ROP) von Lactid, welche ebenfalls zu PLA mit hohem Molekulargewicht führt. (7) Nachfolgend werden kurz die Edukte der Herstellung von PLA sowie die oben angesprochenen Synthesemöglichkeiten von Polymilchsäure erläutert.

Milchsäure als Startprodukt

Als potentieller Rohstoff für die Produktion von PLA bietet sich Milchsäure (2-Hydroxypropansäure) an, welche ein chirales Zentrum enthält. Milchsäure kann über Fermentation von erneuerbaren Ressourcen wie Milch und Kohlenhydrate (z.B. Mais, Kartoffel, Zuckerrohrsirup und Rübenzucker) produziert werden. Die Milchsäureherstellung beinhaltet beide enantiomeren Formen (D- und L-Milchsäure), wobei die L-Form dominierend ist. (9)

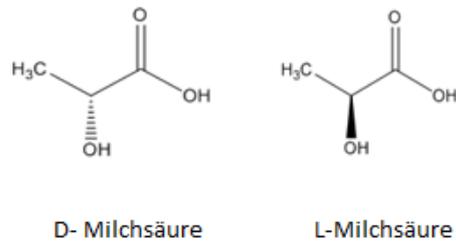


Abbildung 2: Chemische Struktur von D- und L-Milchsäure

Die größte Hürde in der ökonomischen Durchführbarkeit des Fermentationsprozesses ist dabei die schwierige Natur der Milchsäurebakterien, wodurch auch auf diesem Gebiet viel Forschungsarbeit geleistet worden ist. Viele Milchsäurebakterien benötigen für den Fermentationsprozess viele Wachstumsfaktoren, wie Aminosäuren, Vitamine, Fettsäuren, Purine und Pyrimidine. (10)

Kommerzielle PLA besteht aus Copolymeren von Poly(L-Milchsäure) (PLLA) und Poly(D,L-Milchsäure) (PDLA), welche von L-Lactiden und D,L-Lactiden produziert wird. (5) Das L-Isomer stellt den Hauptanteil an PLA dar und stammt von erneuerbaren Ressourcen, wobei auch die Mehrheit von Milchsäure in dieser Form existiert. (1) Stereochemische Reinheit der Rohstoffe ist dabei ein entscheidender Faktor bezogen auf die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes. (9)

Lactid als Startprodukt

Abbildung 3 zeigt die verschiedenen isomeren Formen von Lactid.

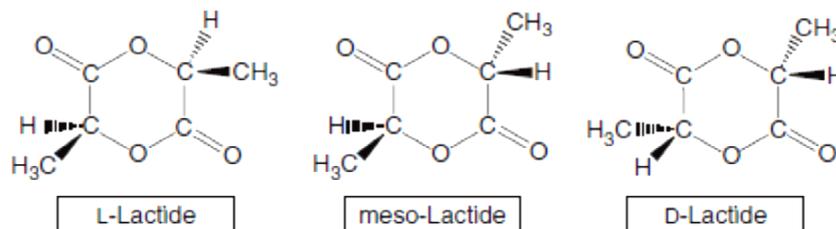


Abbildung 3: Chemische Strukturen von L-, meso- und D-Lactid (7)

Das zyklische Dimer von Milchsäure kombiniert zwei der Moleküle zu L-Lactid oder LL-Lactid, D-Lactid oder DD-Lactid und meso-Lactid oder LD-Lactid. Eine Mischung von L- und D-Lactid ist ein racemisches Lactid. Lactid wird normalerweise durch die Depolymerisation von niedermolekularem PLA unter reduzierten Druck erhalten. Dabei entsteht eine Mischung aus den drei oben genannten Formen. Der unterschiedliche Prozentsatz der gebildeten Lactidisomere hängt ab vom Rohstoff Milchsäure, der Temperatur und der Art und Konzentration des Katalysators. Ein Schlüsselpunkt in

den meisten Prozessen ist die Trennung der Stereoisomere um die Endstruktur von Polymilchsäure kontrollieren zu können (abhängig von den Siedepunktunterschieden der drei Lactidisomere). (7)

Direkte Kondensationspolymerisation und Kettenverlängerung

Die Kondensationspolymerisation ist die billigste Reaktionsmethode, jedoch ist es schwierig ein hohes Molekulargewicht des Produktes zu erreichen. (7) Die Verwendung von Haftvermittlern oder Mitteln, welche die Veresterung fördern, erhöht die Kettenlänge (8) (5), ist jedoch mit höheren Produktionskosten und einer größeren Komplexität (mehrstufiger Prozess) verbunden. Der Einsatz von geringen Mengen an Kettenverlängerern bringt einige Vorteile, da diese Reaktionen ökonomisch ablaufen und in der Schmelze, ohne die Notwendigkeit der Trennung von verschiedenen Prozessschritten, durchgeführt werden können. Die Nachteile im Einsatz von Kettenverlängerern belaufen sich auf das Auftreten von unreaktierten Chemikalien (Anhydride, Epoxide und Isocyanate), Oligomeren und Metallverunreinigungen vom Katalysator im Endprodukt. (7) Zudem können einige Kettenverlängerer mit einem Mangel an biologischer Abbaubarkeit einhergehen. (6)

Azeotrope Dehydratation und Kondensation

Mit der azeotropen Kondensationspolymerisation erhält man hohe Kettenlängen ohne die Verwendung von Kettenverlängerern und ihren Nachteilen. Diese Polymerisation bringt große Mengen an Katalysatorrückständen, da hohe Konzentrationen eingesetzt werden müssen um eine adäquate Reaktionsrate zu erhalten. Dies führt zu einigen Hindernissen während der Verarbeitung, wie z.B. zu Degradation und Hydrolyse. Für viele biomedizinische Anwendungen ist die Toxizität des Katalysators ein großes Problem. (7)

Ringöffnende Polymerisation von Lactid

Die Lactidmethode ist die einzige Synthesemöglichkeit für PLA mit hohem Molekulargewicht ($M_w \geq 100000$). Diese Polymerisation kann erfolgreich in verschiedenen Methoden durchgeführt werden (Lösungs-, Bulk-, Schmelz- oder Suspensionsprozess). Die involvierten Mechanismen können ionisch (anionisch oder kationisch) oder über Koordinations-Insertion ablaufen, abhängig vom Katalysatorsystem. (5) (11) (12) (13) Anionische und kationische ROPs werden normalerweise in hochreinen Lösungsmitteln durchgeführt. Obwohl sie eine hohe Reaktivität zeigen, können Racemisierung, Umesterung und hohe Verunreinigungen auftreten. Für industrielle und große kommerzielle Nutzungen werden bevorzugt Bulk- und Schmelzpolymerisationen mit geringen

Mengen an ungiftigen Katalysatoren durchgeführt. Parameter wie Polymerisationstemperatur und –zeit, Monomer/Katalysator-Verhältnis und die Art des Katalysators beeinflussen die Polymerisationsausbeute und den Umesterungseffekt. (7) Die Wechselwirkung zwischen Zeit und Temperatur ist signifikant im Bezug auf die Limitierung von Degradationsreaktionen, welche das Molekulargewicht und die Reaktionskinetik beeinflussen. (14) Außerdem hängt die Kettenlänge direkt von der Menge an OH-Verunreinigungen ab. (15)

1.1.2 Abbaureaktionen von Polymilchsäure

Bei dem Abbau von Polymilchsäure unterscheidet man grob zwischen zwei Mechanismen: der abiotischen Degradation und der biotischen Degradation. Die Anwesenheit von Feuchtigkeit (führt zur Hydrolyse), Milchsäurerückstände und Metallkatalysatoren begünstigen den Abbau von PLA. (16)

Abiotische Degradation

Als die zwei häufigsten Phänomene in der abiotischen Degradation treten die thermische und hydrolytische Degradation während dem Lebenszyklus des Materials auf. (7)

- **Thermische Degradation:** Die thermische Degradation ist sehr komplex und unterschiedliche Abbaumechanismen sind postuliert worden: zufällige Kettenspaltung, Depolymerisation, oxidative Degradation, intramolekulare/intermolekulare Umesterung, pyrolytische Elimination und radikalische Reaktionen. (16) (5)
- **Hydrolytische Degradation:** Der hydrolytische Abbau kann durch Parameter wie die PLA-Struktur, das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung, die Morphologie (Kristallinität), die Probenform und die thermische und mechanische Vergangenheit (Verarbeitung) des Materials sowie durch die hydrolytischen Bedingungen beeinflusst werden. Die Hydrolyse von aliphatischen Polyestern beginnt mit einer Wasseraufnahme, gefolgt von hydrolytischer Spaltung von Esterbindungen. Die amorphen Anteile hydrolysieren schneller im Vergleich zu kristallinen Teilen. Grund dafür ist die höhere Wasseraufnahmerate. Eine wichtige Rolle in der hydrolytischen Degradation spielt die Temperatur. Sie beschleunigt diese Art von Polymerabbau. (16)

Biotische Degradation

Während der Kompostierung verläuft die Degradation in einem mehrstufigen Prozess. (17) Vorrangig degradiert PLA durch Hydrolyse nach Aufnahme von Wasser in abiotischen Mechanismen. Zuerst

führen Kettenspaltungsreaktionen von Estergruppen zu einer Reduktion des Molekulargewichts welche mit einer Versprödung des Materials einhergeht. (7) Dieser Schritt kann durch Säuren und Basen beschleunigt werden und wird von der Temperatur und der Feuchtigkeitsmenge beeinflusst. (8) Danach können die PLA-Oligomere aus dem Bulkpolymer diffundieren und werden von Mikroorganismen angegriffen. Die biotische Degradation von diesen Resten produziert Kohlendioxid, Wasser und Humus (Mineralisierung). (7)

1.1.3 Vor- und Nachteile und Anwendungen von Polymilchsäure

Verglichen mit auf Erdöl basierenden Kunststoffen zeigt Polymilchsäure gute optische, physikalische und mechanische Eigenschaften. (18)

Nachfolgend werden einige wichtige Vorteile von PLA erläutert.

- **Umweltfreundlichkeit:** Abgesehen von der Herstellung aus natürlichen Rohstoffen (z.B. aus Mais, Weizen oder Reis), ist Polymilchsäure biologisch abbaubar, recyclebar und kompostierbar. (19) (20) Die Herstellung verbraucht außerdem Kohlendioxid. (21) Diese Nachhaltigkeit und der umweltfreundliche Charakter machen Polymilchsäure zum attraktiven Biopolymer.(3)
- **Biokompatibilität:** Der attraktivste Aspekt von PLA, speziell auf biomedizinische Anwendungen bezogen, ist die Biokompatibilität des Kunststoffes. Ein biokompatibles Material sollte keine giftigen oder krebserregenden Wirkungen hervorrufen. (3) PLA hydrolysiert zu dem Bestandteil α -Hydroxysäure in lebenden Organismen, den menschlichen Körper eingeschlossen. Danach wird die Säure im Tricarbonsäurezyklus eingebunden und ausgeschieden. (22)
- **Verarbeitbarkeit:** PLA hat bessere thermische Eigenschaften verglichen mit anderen Biopolymeren wie Poly(hydroxyalkanoate), Poly(ethylenglycol) oder Poly(ϵ -caprolacton). Polymilchsäure kann über Spritzguss, Filmextrusion, Blasformen und Thermoformen hergestellt werden. (3)
- **Energieeinsparungen:** PLA braucht für die Herstellung um 25-55% weniger Energie als Kunststoffe, welche auf Erdöl basieren. Schätzungen ergeben, dass in Zukunft dieser Wert auf unter 10% gesenkt werden kann. (23) Weniger Energieverbrauch macht die PLA-Herstellung vorteilhaft hinsichtlich der Kosten. (3)

Obwohl Polymilchsäure einen umweltfreundlichen Biokunststoff mit exzellenter Biokompatibilität, Verarbeitbarkeit und weniger Energieabhängigkeit darstellt, gibt es auch Nachteile, welche die Anwendungen des Polymers limitieren. (3)

- **Schlechte Zähigkeit:** PLA ist ein sehr sprödes Material mit weniger als 10% Bruchdehnung. (24) Obwohl die Zugfestigkeit und der E-Modul von Polymilchsäure mit den Werten von PET vergleichbar sind, (5) limitiert die schlechte Zähigkeit die Anwendung in Sparten wo plastische Deformation in höheren Belastungsbereichen gefordert ist (z.B. bei Schrauben und bruchfixierenden Platten). (25)
- **Langsame Abbaugeschwindigkeit:** PLA wird durch die Hydrolyse der Estergruppen abgebaut. Die Abbaurrate hängt von Faktoren wie der PLA Kristallinität, dem Molekulargewicht, der Molekulargewichtsverteilung, der Morphologie, der Wasserdiffusionsrate ins Polymer und dem stereoisomeren Anteil ab. (26) Die Abbaugeschwindigkeit wird oft als ein wichtiges Ausschlusskriterium für biomedizinische Anwendungen betrachtet. (27)
- **Hydrophobizität:** PLA ist relativ hydrophob mit einem statistischem Wasserkontaktwinkel von ca. 80°, was eine geringe Zellaffinität bewirkt. (3)
- **Mangel an reaktiven Seitenkettengruppen:** Polymilchsäure ist chemisch inert, wodurch Modifikationen von Oberfläche und Bulk Schwierigkeiten darstellen. (3)
- **Hohe Produktionskosten:** Die größte Hürde für ein breiteres Anwendungsfeld von Polymilchsäure sind die hohen Produktionskosten. (10)

PLA hat gute mechanische Eigenschaften und überzeugt in formgebenden Prozessen. (28) Polymilchsäure ist biokompatibel (gute Blut- und Gewebekompatibilität, Abbauprodukte sind nicht toxisch) und bioresorbierbar (Material kann vom Körper abgebaut werden und muss nicht mechanisch entfernt werden) im menschlichen Körper. (7) (29) Aus diesen Gründen wird Polymilchsäure als eines der wichtigsten biologisch abbaubaren Polymere in einem breiten Anwendungsfeld biomedizinischer und pharmazeutischer Produkte untersucht. Zu den Anwendungen zählen dabei Arzneimittelabgabe, resorbierbare Prothesen, biologisch abbaubare Nähte sowie medizinische Implantate und Zellträger für den Gewebeaufbau. (30) (31) (32)

PLA hat große Möglichkeiten, weniger umweltfreundliche Materialien im Bereich der Verpackungen zu verdrängen, da es gute physikalischen Eigenschaften wie Transparenz, hoher E-Modul und hohe Schmelztemperatur zeigt, welche die Funktion verbessern und den Umwelteinfluss reduzieren. (10) Außerdem ist Polymilchsäure ein medizinisch geprüftes, sicheres Material für Lebensmittel, da die Menge an Milchsäure, welche vom Verpackungsmaterial in die Lebensmittel migriert, geringer ist als die Menge an Milchsäure in verbreiteten Nahrungsmitteln. (33) Als Verpackungsmaterial hat Polymilchsäure ihre Anwendung in hochwertigen Filmen, beschichtetem Papier und Lebensmittel- und Getränkeverpackungen gefunden. (10)

Polymilchsäure findet außerdem Anwendung in landwirtschaftlichen Filmen, abbaubaren Müllsäcken, thermogeformten Ablagen für Obst und Gemüse, Einwegteller und –Tassen, Spielzeug,

Besteck, Faserkompositen (34), Einrichtungsgegenständen und Haushaltsartikeln. In der Landwirtschaft wird PLA für Anwendungen wie Mulchfilmen, temporären Umpflanzungstöpfen, Verabreichungssystemen für Düngemittel und Pestizide. (2) In Abbildung 4 werden die Anwendungsgebiete von Polymilchsäure nochmals dargestellt.

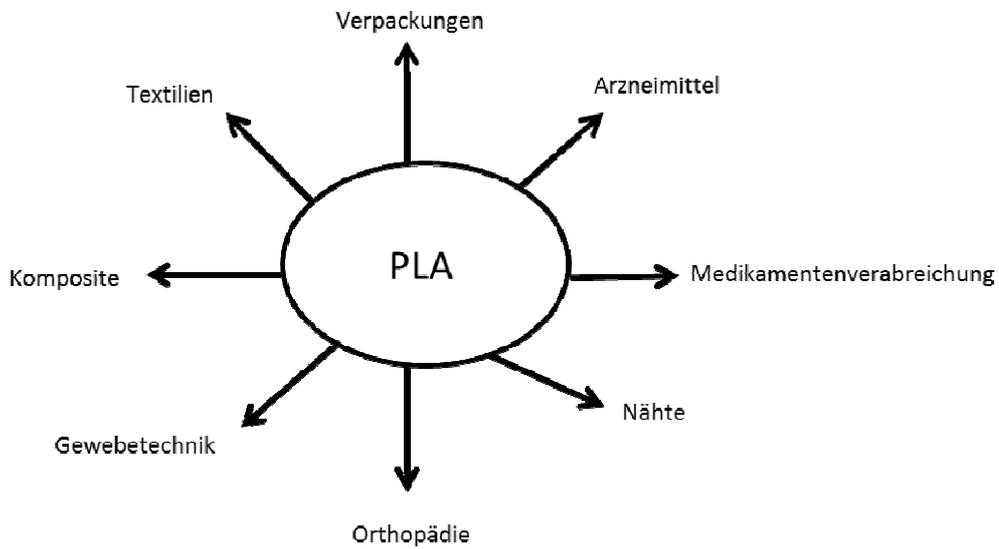


Abbildung 4: Anwendungen von PLA (2)

1.2 Modifizierungen von Polymilchsäure

In der Literatur sind einige Forschungsarbeiten zum Thema Modifikationen von Polymilchsäure zu finden. Die Polymermodifikationen werden durch Copolymerisierungen von PLA, Blending und durch Kompositverarbeitung erreicht. Die thermische Stabilität wird über PLA-Quervernetzungen, durch Blends mit anderen Polymeren oder durch Einsatz von Füllstoffen und durch Endgruppenmodifizierung verändert. Nachfolgend werden einige Beispiele für erfolgreiche PLA-Modifizierungen angegeben.

Die Forschergruppe um Yang (35) führte Untersuchungen zur Verbesserung der thermischen Stabilität und der mechanischen Eigenschaften von Polymilchsäure durch. Über chemische Quervernetzungen können quervernetzte Strukturen in die PLA eingebracht werden. Durch verschiedene Vernetzungstechniken kann auch die Struktur von Polymilchsäure gesteuert werden (z. B. führt Quervernetzung mit Peroxiden zu Gelstrukturen). In der Arbeit bei Yang et al. wird über chemische Quervernetzungen mit Peroxiden und Isocyanuraten in der Schmelze die Veränderung der thermischen Stabilität und der mechanischen Eigenschaften überprüft. Charakterisiert werden die Produkte über thermische Analysen (DSC, TGA und DMA) und über Zugversuche sowie Rasterelektronenmikroskopie. Durch die chemische Quervernetzung des Polymers kann die thermische Stabilität durch eine Verschiebung der Start- und Endtemperatur der Zersetzungskurve um ca. 30°C zu höheren Temperaturen verbessert werden. Der Schmelzbereich der modifizierten Polymere wird zu geringeren Temperaturen verschoben. Außerdem steigt durch die chemische Modifizierung der Elastizitätsmodul an, jedoch verringern sich die Werte der Bruchdehnung. Zudem führt die durchgeführte Quervernetzung zu einer spröderen PLA. (35)

Die Arbeitsgruppe um Tan (36) untersuchte Polymethylmethacrylate-co-glycidylmethacrylate-Copolymere (PMMA-GMA). Mit PLA wird ein Blend mit dem Copolymer mit verschiedenen Gewichtsanteilen an Polymilchsäure als Kettenverlängerer und Modifizierungsreagenz hergestellt. Über GPC, DSC und TG werden die Eigenschaften der modifizierten PLA charakterisiert. Die Ergebnisse zeigten, dass PMMA-GMA einen effektiven Kettenverlängerer für PLA darstellt. Durch das Blending werden die Glasübergangstemperatur und die Schmelztemperatur von Polymilchsäure zu höheren Temperaturen verschoben. Auch die thermische Stabilität von PLA wird durch die Modifikation leicht verbessert. (36)

Die Arbeitsgruppe um Wu (37) präsentierte Ergebnisse zu PLA mit Füllstoffen. In der Arbeit wird Polymilchsäure mit 6 wt% organisch modifizierten Montmorillonit (m-MMT) behandelt mit n-

hexadecyl-trimethylammoniumbromid und Chitosan) verstärkt und über Röntgendiffraktion und thermische Analysen untersucht. Die Mischung zeigt eine signifikante Verbesserung im Bereich des Speichermoduls und bei T_{50} durch die Modifizierung. Zudem verlangsamt sich die Degradationsrate der modifizierten PLA. (37)

Auch durch die Modifizierung der Endgruppen können die thermischen Eigenschaften von Polymilchsäure verändert werden. Über ringöffnende Polymerisation von Lactid werden OH-terminierte Polylactide von der Arbeitsgruppe um Lee (38) synthetisiert. Diese OH-Endgruppen der Polymere werden in weiterer Folge modifiziert und Cl-, NH_2 - und COOH-terminierte Polylactide erzeugt. Über thermischen Analysen werden die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Polymere untersucht. Die Temperatur der kalten Kristallisation der Cl, NH_2 - und COOH-terminierten Polymere waren höher als beim OH-terminierten Polylactid. Die thermische Stabilität der PLA mit den OH-Endgruppen war geringer als bei den Modifizierungen mit den NH_2 - und Cl-Endgruppen. Die Endguppeneffekte verstärken sich durch die steigende Anzahl an Verzweigungen des Polymers. (38)

1.3 Thermoanalytische Methoden

Wann immer ein Material untersucht wird, ist einer der einfachsten Tests, es aufzuheizen. Die Beobachtung des Verhaltens der Probe und die quantitative Messung von Veränderungen beim Heizen können nützliche Informationen zur Natur des Materials geben.

Thermoanalytische Methoden sind eine Gruppe von Techniken, wo eine (oder mehrere) Eigenschaften einer Probe untersucht werden. Das Material wird dabei einem kontrollierten Temperaturprogramm unterzogen. Jede Eigenschaft (chemisch oder physikalisch) wird als Funktion der Temperatur gemessen. (39)

Die erhaltenen Ergebnisse hängen von der Probenvorbereitung, den instrumentellen Parametern und den involvierten chemischen Reaktionen ab:

- **Probe:** Zusammen mit den Ausgangsstoffen und Vorbehandlungen sollte eine zuverlässige chemische Beschreibung der Probe angegeben werden können. Die „Geschichte“ des Materials und Verunreinigungen können die Ergebnisse beeinflussen. (39)
- **Tiegel:** Das Material und die Form des Tiegels oder des Probenhalters sind entscheidend. Tiefe Tiegel können den Gasfluss mehr einschränken als flache Probenhalter, Platintiegel katalysieren manche Reaktionen mehr als Aluminiumtiegel. (39)
- **Heizrate:** Die Heizrate stellt den wichtigsten Faktor. Eine sehr kleine Heizrate erlaubt den Reaktionen näher am Gleichgewicht zu liegen und es gibt weniger Wärmeverzug im Gerät. Im Gegenzug bewirken hohe Heizraten eine schnellere Messung, Abweichungen vom Gleichgewichtszustand und einen größeren Wärmeverzug.(39)
- **Atmosphäre:** Die Wärmeübertragung, die Zu- und Abfuhr von gasförmigen Reaktanten und die Art der vorkommenden Reaktionen hängen von der chemischen Natur der Atmosphäre und ihrem Fluss ab. Oxidationen treten in Sauerstoffatmosphäre auf, weniger in Luft und gar nicht in Argon. (39)
- **Probenmasse:** Eine große Probenmasse benötigt mehr Energie, der Wärmeübertrag wird von der Probenmasse und –dimensionen bestimmt. Das beinhaltet Parameter wie Volumen, Packung und die Partikelgröße der Probe. (39)

1.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Differenz-Thermoanalyse (DTA) und die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) sind die am meisten genutzten thermischen Analysen. Sie unterliegen einem einfachen Prinzip: man erhält Informationen über die thermischen Veränderungen der Probe über Heizen oder Kühlen im Vergleich zu einer inerten Referenz. Der Wortteil „Differenz“ rührt vom Messprinzip der Analyse: zwei

identische Messsensoren werden verwendet, ein Sensor für die Probe und ein Sensor für die Referenzprobe. Das erhaltene Signal des Gerätes kommt durch die Messdifferenz der beiden Sensoren zustande. Das Signal repräsentiert die thermische Änderung ohne den Einfluss von thermischen Effekten, welche beide Sensoren gleichwertig betreffen. Dadurch kann eine hohe Empfindlichkeit der Messmethode erreicht werden. Im Gegensatz zur Thermogravimetrie sind diese Messungen nicht von der Probe abhängig und kein Massenverlust tritt auf. (40)

Geräteaufbau

In den breiten Anwendungsfeldern werden vor allem kommerzielle Geräte in einem Temperaturbereich von -150°C bis etwa 1600°C verwendet. Für höhere Temperaturen wird die Ausstattung der Geräte zunehmend spezieller. (40) Nachfolgend werden kurz die wichtigsten Bauteile des Gerätes erklärt:

- **Temperatursensoren:** In leistungskompensierten DSC-Geräten werden vorwiegend Temperatursensoren aus Platin verwendet. In Wärmestromgeräten kommen Chrom/Aluminium und Chrom/Konstantan bis zu 750°C zum Einsatz. (40)
- **Probentiegel:** Die Wahl der Probentiegel ist abhängig von der Konstruktion der DSC-Zelle, der Reaktivität der Probe und dem Temperaturbereich in dem die Messungen durchgeführt werden. Die am häufigsten verwendeten Probentiegel (Temperaturbereich -150°C bis 600°C) sind aus Aluminium gefertigt und können tief oder flach geformt sein. Für Messungen bei höheren Temperaturen werden Platintiegel verwendet, jedoch ist Platin nicht gänzlich resistent gegen chemische Angriffe. Kommerziell erhältlich sind zudem Tiegel aus Silber, Gold, Quarz, Aluminium und Graphit. (40)
- **Temperatur- und Atmosphärenkontrolle:** Die Atmosphäre kann reaktiv oder inert sein, wobei in ersterem Fall die Möglichkeit zur Reaktion mit der Probe in Betracht gezogen werden muss. Normalerweise kann man Heizraten zwischen $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ wählen. Hohe Heizraten werden in Messungen selten verwendet, jedoch können dadurch die zu interessierenden Regionen der Probe schneller erreicht werden. (40)
- **Kühlsysteme:** Je nach Anwendungen sind viele unterschiedliche Kühlsysteme kommerziell erhältlich. Sie sind essentiell für die Kontrolle der Heiz- und Kühlprogramme der Messungen vor allem unter Raumtemperatur. (40)
- **Referenz:** Die Wahl der Referenzprobe stellt einige Schwierigkeiten dar. In der Vergangenheit wurde kalziniertes Aluminium verwendet und ist auch heute noch eine beliebte Wahl bei großen Proben. Für kleine Proben werden meist nur leere Tiegel als Referenz genommen. (40)

Messprinzip und Signalkurve

Das klassische Temperaturprogramm ist eine lineare Temperaturänderung in Abhängigkeit der Zeit. In komplexen Programmen werden verschiedene Heiz- und Kühlraten mit isothermen Abschnitten eingebaut. Das Signal der Dynamischen Differenzkalorimetrie wird proportional zur Differenz der thermischen Kraft von Probe und Referenz $d\Delta q/dt$ angesehen. (40)

Man kann grundsätzlich zwischen zwei verschiedenen Kategorien von Differenzkalorimetern unterscheiden, abhängig vom Messprinzip:

- **Leistungskompensation (power-compensation):** Ursprünglich ist dieses Verfahren 1964 eingeführt worden. (41) In dieser Methode werden getrennte Temperatursensoren und Öfen für die Probe und die Referenzprobe bereitgestellt. Bei einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz wird dies durch Leistungskompensation (differentielle thermische Leistung) der Öfen ausgeglichen. Die benötigte Leistung stellt somit auch das Messsignal für diese Methode. (40)
- **Wärmestrom (heat flux):** Probe und Referenz werden im selben Ofen aufgeheizt. Das Messsignal entsteht durch die Temperaturdifferenz der beiden Materialien, welches mit Temperatursensoren gemessen wird. Diese Art der Messmethode findet die größere Anwendung. (40)

In beiden Methoden werden Tiegel zur Messung der Materialien verwendet. Als Referenz dient entweder ein inertes Material oder ein leerer Tiegel.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen werden als thermische Analysenkurve ausgewertet. Dabei wird das Signal gegen die Temperatur oder die Zeit aufgetragen. (40) Aus den Messkurven können wichtige Parameter wie T_m (Schmelztemperatur), T_g (Glasübergangstemperatur) und T_c (Kristallisationstemperatur) bestimmt werden.

1.3.2 Thermogravimetrie (TG)

Die ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) definiert diese Messmethode als Technik, wo die Massenänderung einer Substanz als Funktion der Temperatur gemessen wird, während die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterzogen ist. (42) Ein Massenverlust kann nur detektiert werden, wenn eine flüchtige Komponente während dem Prozess erzeugt wird. Natürlich können auch Reaktionen ohne Massenverlust vorkommen. Diese können mit der Thermogravimetrische Analyse nicht detektiert werden, jedoch können solche Vorgänge mit Methoden wie DTA oder DSC aufgeklärt werden. Die Ergebnisse der

Thermogravimetrie werden als Kurven der Massenänderung gegen die Temperatur oder die Zeit dargestellt. Eine alternative Darstellung der Ergebnisse ist die abgeleitete experimentelle Kurve dm/dt oder die Massenverlustrate gegen die Zeit aufgetragen gegen die Temperatur oder Zeit (DTG). Die Fläche unter dem DTG-Peak ist proportional zum Massenverlust der Probe. Aus diesem Grund können auch relative Massenverluste verglichen werden. (43)

Geräteaufbau

Der grundlegendste Aufbau eines Thermogravimetrieegerätes enthält einen kleinen Probentiegel, in dem die Substanz platziert wird. Der Tiegel ist mit einer Mikrowaage verbunden und in einem Ofen aufgestellt. Der Ofen kann über, unter oder um die Waage herum positioniert sein. Ein magnetisches Kopplungssystem sichert die vollständige Trennung der Atmosphäre von der Waage. Für frühere Systeme sind Probenmengen von mehr als einem Gramm zum Einsatz gekommen, jedoch in der modernen Technik werden 10 mg bis 100 mg Probenmasse verwendet. Der Vorteil von großen Probenmengen beläuft sich auf einen Probenest, der nach der Messung noch für weitere Analysen zur Verfügung steht. Nachteile zeigen sich in der Inhomogenität der Temperaturverteilung. Dadurch zersetzen sich verschiedene Teile der Probe zu unterschiedlichen Zeiten und mit verschiedenen Geschwindigkeiten. (43) Nachfolgend werden die einzelnen Bauteile noch kurz besprochen:

- **Waage:** Ein unteres Limit an Probenmasse muss eingehalten werden, um eine ausreichende Genauigkeit der Mikrowaage garantieren zu können. Je nach Gerätetyp können verschiedene Waagensysteme auftreten. In modernen Waagen wird ein Drehgelenk eingebaut und sie wird elektronisch gesteuert. (43)
- **Ofen:** Die Ofenmaterialien werden je nach Einsatzbereich bezogen auf die Temperatur ausgewählt. Für niedrigere Temperaturen (bis 1100°C) werden Nickelchromdrähte mit Keramikröhren verwendet. Bei Temperaturen bis 1600°C kommen Platin oder Platin/Rhodium-Legierungen zum Einsatz. In modernen Geräten werden kleinere Öfen verwendet, welche mit einer Wasserkühlung versehen sind. (43)
- **Atmosphäre:** Die einfachsten Experimente können in Luft durchgeführt werden. Die Probe kann jedoch in dieser Atmosphäre oxidieren oder verbrennen. Normalerweise wird deshalb Inertgas wie Stickstoff oder Argon verwendet. In manchen Fällen werden Reaktivgase wie Wasserstoff oder Kohlendioxid verwendet. In den Messungen der Thermogravimetrie können auch Massenzunahmen durch Reaktion mit der Atmosphäre verzeichnet werden. Auch physikalische Prozesse wie Verdampfung einer Flüssigkeit, Sublimation eines Feststoffes und Desorption eines Gases von der Oberfläche eines Feststoffes können detektiert werden. (43)

- **Probentiegel:** Probentiegel können aus verschiedenen Materialien hergestellt werden, wobei die besten aus Platin gefertigt sind. Alternative Tiegelmaterialien sind andere Metalle, Silizium oder Keramiken. (43)
- **Thermoelemente:** Die Thermoelemente im System sind für die Messung der Temperatur verantwortlich. Auch diese Elemente sind bevorzugt aus Platin mit den Vorteilen von hohen Schmelzpunkten und inert gegenüber den meisten Probenmaterialien und der Atmosphäre. (43)

Aus den Messungen können diverse Parameter ermittelt werden. Dazu zählt T_{\max} (Punkt wo die Reaktion am schnellsten ist). T_{\max} wird aus der DTG-Kurve ermittelt und ist abhängig von der Probengröße, der Packung und den Wärmeflusseigenschaften. T_{Onset} zeigt die Starttemperatur (Anfangstemperatur) und die Ermittlung hängt von der Genauigkeit der Waage ab. Spuren von Verunreinigungen können die Zersetzung der Probe begünstigen. Außerdem lässt sich noch T_{End} (Endtemperatur) durch Extrapolation bestimmen. (43)

Obwohl die Substanz sich bei einer charakteristischen Temperatur zersetzt, wird die Form der Kurve von vielen Faktoren beeinflusst. Die Partikelgröße kann die Diffusionsrate des Produktes oder eines Reaktanten kontrollieren. Die Wärmeflussrate kann durch den Typ und die Größe der Tiegel und über die Partikelgröße und den Packungsgrad sowie die Masse der Probe gesteuert werden. Große Proben zeigen eine frühere Zersetzung des äußeren Teils und eine verzögerte Degradation des inneren Probenteiles. Zudem zeigen dünne Pulverfilme geringere Anfangs- und Endtemperaturen verglichen mit dickeren Filmen oder gepressten Pellets eines Materials. Auch ein variierender Druck des Produktgases kann die Kinetik der Zersetzung beeinflussen und somit die Form der gemessenen Kurve verändern. Die Heizrate beeinflusst die Ergebnisse der Messung ebenfalls. Bei einer hohen Heizrate wird die Temperatur zu höheren Werten verschoben, die Reaktion findet langsamer statt und ist dadurch in einem höheren Temperaturbereich detektierbar. (43)

1.3.3 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

In dieser Technik wird die Beziehung zwischen den Materialdimensionen und deren mechanischen Eigenschaften und der Temperatur untersucht. Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) beschäftigt sich genauer mit der Messung der mechanischen und viskoelastische Eigenschaften (Steifigkeit und Dämpfung) einer Probe als Funktion der Temperatur, der Zeit oder der Frequenz. DMA ist eine empfindliche Messung der molekularen Beweglichkeit innerhalb des Materials und wird hauptsächlich für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur und anderen Umwandlungen in

Makromolekülen herangezogen. Außerdem kann die Änderung der mechanischen Eigenschaften durch stattfindende chemische Reaktionen ermittelt werden. (44)

Messprinzip

Für die Messungen wird die Probe einer oszillierenden, meist sinusförmigen Kraft ausgesetzt um die viskoelastischen Eigenschaften der Proben zu bestimmen:

$$\sigma(t) = \sigma_{max} \sin \omega t \quad (1)$$

$\sigma(t)$ entspricht dabei die Spannung bei einer bestimmten Zeit, σ_{max} zeigt die maximale Spannung und ω ist die winkelförmige Frequenz der Oszillation. Die angelegte Spannung produziert eine zugehörige Deformation oder Dehnung (ϵ), welche mit folgender Formel definiert wird:

$$\epsilon = \frac{\text{Änderung in der Dimension}}{\text{originale Dimension}} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2)$$

Die Dehnung wird gemessen. Entscheidend ist dabei wie die Spannung angelegt wird (z. B. Druck, Zugspannung, Biegung, Scherung, ...). Die Längenänderung ist dimensionslos, wird aber häufig in % angegeben.

Für ein elastische Material wird das Hook'sche Gesetz angewendet und die Dehnung ist proportional der angelegten Spannung, berechnet nach folgender Beziehung:

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \quad (3)$$

E entspricht dabei dem elastischen Modul (E-Modul) und wird in N/m^2 oder Pa angegeben. Diese Messungen werden normalerweise in Zugspannung oder Biegung ausgeführt. Wenn die Probe ein weiches Material ist oder eine Flüssigkeit kann die Messung im Schermodus ausgeführt und der Schermodul (G) berechnet werden. Die zwei Moduln sind über folgende Beziehung verknüpft:

$$G = \frac{E}{2 + 2\nu} \quad (4)$$

ν ist dabei die Poissonzahl des Materials. Sie liegt normalerweise im Bereich von 0 bis 0,5 für die meisten Materialien und stellt die Messung der während der Messung auftretenden Deformation (z. B. Reduktion in der Breite begleitet mit einer Zunahme in der Länge) dar.

Wenn das Material einen viskosen Charakter aufweist, kommt da Newton'sche Gesetz zum Tragen. Die Probe zeigt einen Widerstand gegen die Deformation oder Viskosität (η) proportional zur Rate der angelegten Spannung:

$$\eta = \frac{d\sigma}{\frac{d\varepsilon}{dt}} \quad (5)$$

Die Einheiten der Viskosität wird als Pa s angegeben. In Realität zeigen die meisten Materialien kein eindeutiges Verhalten sondern eine Mischung aus etwa elastischen und viskosen Eigenschaften. (44)

Eine sinusförmige, oszillierende Spannung wird an die Probe angelegt und dadurch eine zugehörige Dehnung verursacht. Falls das Material nicht perfekt elastisch ist, tritt eine Phasenverschiebung (δ) zwischen der gemessenen Dehnung und der angelegten Spannung auf. Das Speichermodul liegt in Phase mit der angelegten Spannung und zeigt den elastischen Teil des Materialverhaltens. Das Verlustmodul hingegen gehört zu der viskosen Natur der Probe. (44) Das Verhältnis zwischen Verlust- und Speichermodul (E''/E') wird als mechanischer Verlustfaktor ($\tan \delta$) bezeichnet. Dieser Faktor zeigt die Menge an verbrauchter Deformationsenergie als Wärme während jeder Messung an. (44)

Nachfolgende Abbildung 5 zeigt eine typische DMA-Kurve eines amorphen Kunststoffes. Vergleiche (45)

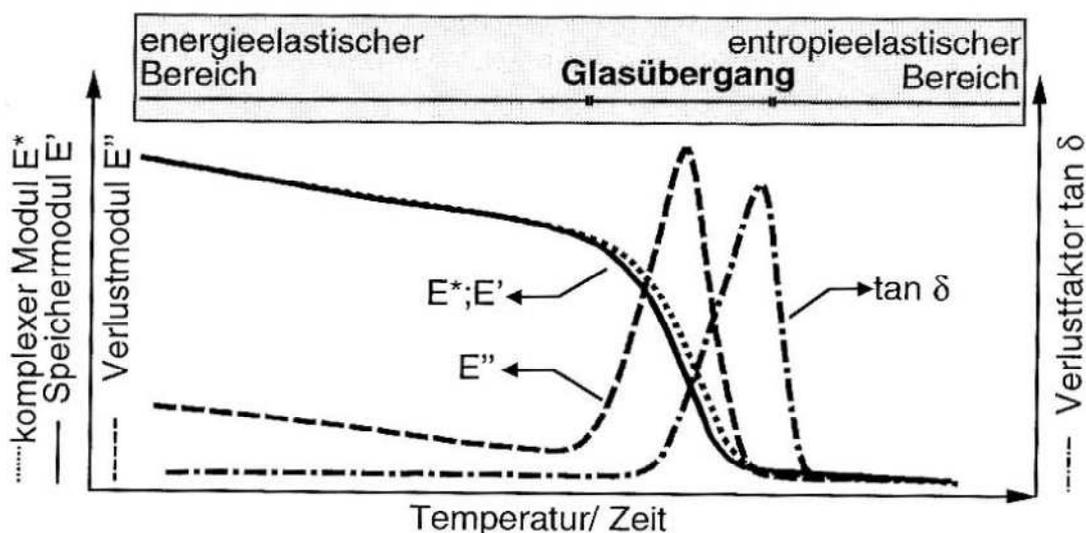


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer DMA-Kurve eines amorphen Kunststoffes (45)

Unter dem Glasübergangsbereich (TG) sind das Speichermodul E' und das komplexe Modul E^* fast gleich und durch die kleinen Belastungsamplituden ziemlich hoch. Das Material verhält sich elastisch und zeigt einen geringen Verlustmodul und somit einen kleinen Verlustfaktor. An der Glasübergangstemperatur steigt die Kettenbeweglichkeit an und das Material erweicht sich. Das komplexe Modul und das Speichermodul fallen stark ab. Dies ist zugleich verbunden mit einem Anstieg des Verlustmoduls E'' und dem Verlustfaktor $\tan\delta$. (45)

Geräteaufbau und Anwendungsfelder

Die Probe wird in einer temperaturkontrollierten Umgebung mit einem Thermoelement eingebracht. Zudem sind elektrische Elemente zum Anlegen der oszillierenden Spannung vorhanden und zum Auflösen der erhaltenen Probendeformation zur Bestimmung von E' , E'' und $\tan \delta$ vorhanden. Der Frequenzbereich wird üblicherweise im Bereich von 0,01 Hz bis 100 Hz gewählt. Unterschiedliche Probenhaltergeometrien können gewählt werden. Am häufigsten werden dabei single oder duale Cantilever Biegemoden gewählt. (44)

Dynamisch-mechanische Analysen werden routinemäßig für die Bestimmung der Morphologie von Polymeren, Kompositen und anderen Materialien verwendet. Die Technik kann besonders empfindlich bei niedrig-energetischen Umwandlungen sein, welche mit DSC nicht bestimmt werden können. Viele dieser Prozesse sind zeitabhängig und über die Verwendung von einem Bereich von mechanischen Deformationsfrequenzen kann die Kinetik der Prozesse ermittelt werden. (44)

1.4 Methoden zur Bestimmung der Thermostabilität über die Berechnung kinetischer Parameter

In der Literatur werden einige verschiedene Methoden zur Bestimmung kinetischer Parameter (z. B. Aktivierungsenergie, preexponentieller Faktor und Reaktionsordnung) angewendet.

Viele Methoden mit unterschiedlichen Herangehensweisen (Modell-fitting und Modell-free isoconversional) werden in der Literatur vorgeschlagen um die vorher genannten kinetischen Parameter von isothermen und nicht isothermen TG Daten zu bestimmen. (46) Dabei wird mit den folgenden Gleichungen gearbeitet:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

A entspricht dabei dem preexponentiellen Faktor, E_a ist die Aktivierungsenergie der Reaktion, R steht für die Allgemeine Gaskonstante und T für die absolute Temperatur. Diese Gleichung wird für Berechnungen bei isothermen Bedingungen herangezogen. Im Fall von nicht isothermen Messungen, wo die Probe mit einer konstanten Heizrate $\beta = \frac{dT}{dt}$ geheizt wird, kann die Gleichung umgewandelt werden. (46) Dieser Ausdruck beschreibt damit die Reaktionsrate als Funktion der Temperatur:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (7)$$

Die Methoden (Modell-fitting und Modell-free isoconversional) versuchen die Gleichungen durch Integration, Differentiation oder durch Annäherung zu lösen. (47) (48)

Das Fitting-Modell beinhaltet mehrere fitting-Möglichkeiten wobei Umwandlungen gegen die Temperatur Kurven aufgezeichnet werden und gleichzeitig die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor bestimmt werden. (46) Einige Forscher kritisieren dass dieses Modell sehr scharf, da unzuverlässige kinetische Parameter produziert werden. Dabei werden nur die Daten einer TG-Kurve bei einer bestimmten Heizrate verwendet. (49) (50)

Die Modell-free Methode hat in der wissenschaftlichen Gemeinschaft an Popularität gewonnen. Durch diese Methode besteht die Möglichkeit, die Aktivierungsenergie als Funktion der Umwandlung ohne Voraussetzung eines kinetischen Modells ($f(\alpha)$). Der Hauptvorteil dieser Methode besteht in der einfachen Beurteilung ob die kinetischen Parameter konstant bleiben und ob der Typ des Reaktionsmodells ermittelt werden kann (z. B. wenn die Aktivierungsenergie mit der Umwandlung variiert, wird der Prozess als komplex eingestuft und beinhaltet eine mehrstufige Reaktion). (50) (51)

Nachfolgend werden die zwei wichtigsten Modelle kurz besprochen:

Kissinger-Methode

Die Kissinger-Berechnung ist ein bekannter Vertreter der Modell-free-Methode. (46) Über diese Methode wird die Änderung der Peak-Temperatur (T_{max}) bei der maximalen Geschwindigkeit der Umwandlung (Zersetzung) mit der Heizrate bestimmt. (52) Die Aktivierungsenergie kann über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$k(T) = Ae^{(-\frac{E_{\alpha}}{RT})} \quad (8)$$

Dabei entspricht A dem preexponentiellen Faktor (Frequenzfaktor), E_{α} ist die Aktivierungsenergie, R die Allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. β ist die lineare Heizrate und entspricht dem Ausdruck dT/dt . (53) $\ln(\frac{\beta}{T_{max}^2})$ wird gegen die reziproke T_{max} aufgetragen und eine gerade Linie sollte damit erreicht werden. Die Aktivierungsenergie E_{α} kann dann über die Steigung der Geraden ermittelt werden. (46)

Über die Kissinger-Methode kann die Aktivierungsenergie ohne das Wissen über die Reaktionsordnung oder dem Kinetik-Modell durch das Verwenden von multiplen Heizraten errechnet werden. Im Unterschied zu anderen Methoden ist die Kissinger-Berechnung nur auf einen Datenpunkt (die maximale Geschwindigkeit der Umwandlung), wo T_{max} auftritt, bezogen. (50) (51) Vergleicht man die berechneten Ergebnisse von PLA-Kompositen der Forschergruppe um Yuzay, sind die Werte mit der Kissinger-Methode kleiner als mit der Berechnung der Flynn-Wall-Ozawa-Methode. (46) Die Kissinger-Methode ist eine nicht-isotherme Kinetikbestimmung und profitiert von der schnellen Messung, dem breiten Temperatur- und Anwendungsbereich, welche in den Experimenten angewendet werden kann. (54) Generell ist jedoch zu sagen, dass es schwierig ist, die exakte Position des Peakmaximums (T_{max}) zu bestimmen. Der Reaktionsprozess wird von der Reaktionsumgebung stark beeinflusst. (53)

Flynn-Wall-Ozawa

Auch die Flynn-Wall-Ozawa-Methode (FWO) ist eine bekannte Modell-free-Berechnung. Es ist eine integrative Methode, welche auf Doyle's linearer Approximation (55) aufbaut und über folgende Formel berechnet werden kann:

$$\log(\beta) = \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2,315 - \frac{0,45E_{\alpha}}{RT} \quad (9)$$

β , A , E_{α} und R entsprechen dabei der Heizrate, dem preexponentiellen Faktor, der Aktivierungsenergie und der Allgemeinen Gaskonstante. α ist die Umwandlung (fraktionierter Gewichtsverlust). Die Aktivierungsenergie kann über die Steigung der Auftragung von $\log\beta$ gegen $1/T$ für jede Stufe der Umwandlung ermittelt werden. (46) Auch die Flynn-Wall-Ozawa-Methode erlaubt die Berechnung der kinetischen Parameter ohne das Wissen über die Reaktionsordnung oder des kinetischen Modells mit multiplen Heizraten. Im Gegensatz zu den Kissinger-Berechnungen kann man mit dieser Methode Aktivierungsenergien für verschiedene Stufen der Umwandlungen berechnen und so komplexe Reaktionsmechanismen ermitteln. (50) (51) Die FWO-Methode wird sehr häufig verwendet und wurde als offizielle Standardtestmethode für Zersetzungskinetik und Thermogravimetrie genormt (ASTM E 1641-07). (46)

Andere Modelle

In der Literatur wird auch mit anderen Modellen zur Bestimmung kinetischer Parameter gearbeitet. Dabei bekannt ist die Modell-free-Methode nach dem erweiterten Friedman-Modell. (56) Auch aus diesem Modell können Aktivierungsenergie und der preexponentielle Faktor über die Steigung der aufgetragenen Kurven berechnet werden. (57)

Eine weitere Berechnungsgrundlage der kinetischen Parameter liefert das modifizierte Coats-Redfern-Modell. (58) Grundlage für dieses Iterationsverfahren sind multiple Heizraten. Es ähnelt dem vorher besprochenen Flynn-Wall-Ozawa-Modell. (57)

Für die Berechnung der Zersetzung von Kaliumpermanganat wurde ursprünglich das Prout-Tompkins (P-T)-Modell (59) eingeführt und von Burnham (60) überarbeitet. Dieses Modell ist für einen großen Bereich der Festkörperreaktionen ausgelegt. (57)

2 Zielsetzung

1. Über eine azeotrope Polykondensationsreaktion von Milchsäure mit Bernsteinsäureanhydrid soll PLA mit zwei Carbonyl-Endgruppen synthetisiert werden. Die ideale Konzentration von Bernsteinsäureanhydrid und die optimale Reaktionszeit der azeotropen Kondensationsreaktion werden ausgewählt.
2. Ein Vergleich der thermischen Eigenschaften und der Stabilität von reiner synthetisierter Polymilchsäure mit der modifizierten PLA mit Bernsteinsäureanhydrid wird angestrebt.
3. Die carboxylierten Endgruppen werden mit Chemikalien mit freien Thiolgruppen modifiziert und die chemische Struktur, die thermischen Eigenschaften und die thermische Stabilität der Polymere bestimmt. Eine Auswahl der modifizierten PLA-Proben mit der höchsten thermischen Stabilität soll getroffen werden.
4. Zur Erhöhung der Möglichkeiten zur Modifizierung soll eine PLA-Sternpolymer synthetisiert werden. Anschließend wird dieses hyperverzweigte Polymilchsäurenetzwerk mit Chemikalien mit freien Thiolgruppen modifiziert und die chemische Struktur, die thermischen Eigenschaften und die thermische Stabilität der Produkte charakterisiert.

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalienliste

In Tabelle 1 sind die, in der Masterarbeit verwendeten Chemikalien mit ihren wichtigsten Eigenschaften aufgelistet.

Tabelle 1: Liste der verwendeten Chemikalien

| Substanz | Firma | CAS-Nummer | Molekulargewicht [g/mol] | Reinheit [%] | Reinigung |
|--------------------------|---------------|------------|--------------------------|--------------------------|--------------|
| 4-Dimethylaminopyridin | Fluka | 1122-58-3 | 122,17 | purum | - |
| Bernsteinsäureanhydrid | Sigma | 108-30-5 | 100,07 | - | - |
| Chloroform | Roth | 67-66-3 | 119,38 | - | - |
| Cystamin dihydrochlorid | Fluka | 56-17-7 | 225,20 | - | - |
| L(+)-Milchsäure | Roth | 79-33-4 | 90,08 | 80,5 ≥95 L(+)-Milchsäure | - |
| L-Lactid | Fluka | 4511-42-6 | 144,127 | purum | - |
| L-Cystein | Sigma-Aldrich | 52-90-4 | 121,16 | 97,0 | - |
| Methanol | Sigma-Aldrich | 67-56-1 | 32,04 | 99,7 | - |
| m-Xylol | Roth | 108-38-3 | 106,17 | 98,5±0,5 | Destillation |
| Pentaerythrit | Aldrich | 115-77-5 | 136,15 | - | - |
| Tetrahydrofuran | Sigma-Aldrich | 109-99-9 | 72,11 | 99,5 | Destillation |
| Thioessigsäure | Aldrich | 507-09-5 | 76,12 | 96,0 | - |
| Triethylamin | Sigma-Aldrich | 121-44-8 | 101,19 | ≥99 | - |
| Zinn(II)-2-ethylhexanoat | Aldrich | 301-10-0 | 405,12 | ~95 | - |

3.2 Probenliste

Aus nachfolgender Tabelle 2 kann das Probenverzeichnis entnommen werden.

Tabelle 2: Probenverzeichnis

| Probe | Probenbezeichnung Arbeit |
|-----------------|---|
| LA_15_gereinigt | PLA |
| LA_51 | PLA_COOH_L-Cystein |
| LA_55 | PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid |
| LA_59 | PLA_COOH_Thioessigsäure |
| LA_62_gereinigt | PLA_COOH bzw. PLA_COOH_2,5% bzw. PLA_COOH_18h |
| LA_63 | PLA_COOH_1,3% |
| LA_64 | PLA_COOH_0,1% |
| LA_67_A | PLA_COOH_0,7% |
| LA_69 | PLA_4OH_50 |
| LA_70 | PLA_COOH_1h |
| LA_71 | PLA_COOH_12h |
| LA_72 | PLA_4OH_75 |
| LA_74 | PLA_4OH_32 |

3.3 Reinigung und Synthesen

3.3.1 Destillation

Jene Lösungsmittel (Xylol, THF), die zur Synthese der unterschiedlichen Produkte verwendet werden, müssen zum Entfernen möglicher Wasserreste destilliert werden (Polymilchsäure hydrolysiert in Gegenwart von Wasser). Die Kolben werden vor der Destillation evakuiert und mit Stickstoff gespült. Zur Adsorption des Wassers wird ein Molekularsieb verwendet. Die getrockneten Lösungsmittel werden bis zu deren Entnahme unter Stickstoff gelagert.

3.3.2 Synthese von Polymilchsäure (PLA)

PLA wird über die azeotrope Polykondensationsreaktion hergestellt. Dazu werden Milchsäure mit wasserfreiem m-Xylol bei 140°C gerührt. Wasser beginnt sich abzuscheiden. Die Temperatur wird für drei Stunden auf 150°C erhöht. 0,5% Katalysator (Zinn(II)-2-ethylhexanoat) wird zugegeben und für 20 Stunden bei 200°C gerührt. Das Lösungsmittel wird nach Abbruch der Reaktion unter Vakuum verdampft und das Polymer wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und in kaltem Methanol ausgefällt. Gereinigt wird das Produkt durch erneutes Lösen in Tetrahydrofuran und anschließendem Ausfällen in n-Hexan. Das Polymer wird unter Vakuum bei 40°C für 48 h getrocknet.

3.3.3 Synthese von Polymilchsäure mit carboxylierter Endgruppe (PLA-COOH) – Einfluss von unterschiedlichen Konzentrationen von Bernsteinsäureanhydrid

Die Reaktion wird über eine azeotrope Polykondensationsreaktion durchgeführt. Dazu wird Milchsäure mit wasserfreiem m-Xylol bei 140°C eine Stunde gerührt, Wasser beginnt sich abzuscheiden. Danach wird die Temperatur für drei Stunden auf 150°C erhöht und 0,5% Katalysator (Zinn(II)-2-ethylhexanoat) zugefügt. Nach weiteren 18 Stunden werden 5; 2,5; 1,3; 0,7 bzw. 0,1 mol% Bernsteinsäureanhydrid zugegeben und für 2 Stunden bei 200°C gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wird das Lösungsmittel verdampft und Wasser und Reste des m-Xylols werden über eine Destillationsbrücke bei 160°C für drei Stunden unter Vakuum abgezogen. Die viskose Schmelze wird anschließend in THF gelöst und in kaltem n-Hexan ausgefällt. Das Polymer wird abfiltriert und unter Vakuum bei 40°C für 48 h getrocknet. Die Proben werden nachfolgend nach dem Grundpolymer

(PLA) mit der durchgeführten Modifizierung (COOH für Carboxylierung der Endgruppen) und dem jeweiligen Anteil an Bernsteinsäureanhydrid (in mol%) bezeichnet.

3.3.4 Synthese von PLA mit carboxylierter Endgruppe mit unterschiedlichen Reaktionszeiten (PLA_COOH_1h – PLA_COOH_18h)

Die Reaktion wird wie bei PLA_COOH über eine azeotrope Polykondensationsreaktion durchgeführt. Milchsäure wird mit wasserfreiem m-Xylol bei 140°C für 1 h gerührt. Wasser beginnt sich abzuscheiden. Die Temperatur wird anschließend für drei Stunden auf 150°C erhöht. 0,5% Katalysator (Zinn(II)-2-ethylhexanoat) wird zugefügt und 1; 12; 18 Stunde(n) bei 200°C gerührt. Danach werden 2,5 mol% Bernsteinsäureanhydrid zugegeben und für 2 Stunden bei derselben Temperatur gehalten. Das Produkt wird wie bei der Synthese von PLA_COOH aufgearbeitet und getrocknet. Die Reaktionszeit der Polymerlösungen wird in der Probenbezeichnung in h angegeben und unterliegt demselben zuvor erläuterten Beschriftungsprinzip.

3.3.5 Modifikationen der Endgruppen von Polymilchsäure mit freien Thiolgruppen

PLA_COOH wird in wasserfreiem THF gelöst. Danach werden 2 mol% Modifizierungsreagenz, sowie 0,06 mol% 4-Dimethylaminopyridin und 0,12 mol% Triethylamin zugegeben und bei 40°C für 24 Stunden gerührt. Nach Abbruch der Reaktion werden Verunreinigungen bzw. nicht gelöste Ausgangssubstanzen abfiltriert und das Lösungsmittel unter Vakuum vollständig entfernt und das Produkt getrocknet. Das modifizierte Polymer wird anschließend in Chloroform gelöst, in kaltem Methanol ausgefällt und unter Vakuum bei 40°C für 48 h getrocknet. Die Modifizierungsreagenzien der durchgeführten Synthesen werden in nachfolgender Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Modifizierungsreagenzien der durchgeführten Synthesen

| Probenbezeichnung | Modifizierungsreagenz |
|----------------------------------|------------------------------|
| PLA_COOH_Cystein | L-Cystein |
| PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid | Cystamin-dihydrochlorid |
| PLA_COOH_Thioessigsäure | Thioessigsäure |

3.3.6 Synthese von hyperverzweigter Polymilchsäure durch Ringöffnende Polymerisation (PLA_4OH)

L-Lactid und Pentaerythrit werden in einem Molverhältnis von 32; 50 bzw. 75 eingewogen. Nach Zugabe von 0,5 mol% Zinn(II)-2-ethylhexanoat (Katalysator) wird die Temperatur auf 90°C erhöht, evakuiert und mit Stickstoff gespült. Die Reaktion läuft anschließend 5 Stunden unter Vakuum bei 130°C. Die viskose Lösung wird nach Abbruch der Reaktion in Chloroform gelöst und etwaige Verunreinigungen werden abfiltriert. Anschließend wird das Produkt in kaltem Methanol ausgefällt und unter Vakuum für 48 h bei 40°C getrocknet (61).

3.4 Charakterisierung der Produkte

3.4.1 Fourier transformierte Infrarotspektroskopie - abgeschwächte Totalreflexion (FT)IR-ATR

Die (FT)IR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem ATR-Aufsatz aufgenommen. Die Proben werden zu einem dünnen Film (0,08 mm – 0,1 mm Filmdicke) geschmolzen und bei einem Druck von 2 kg vermessen. Verwendet wird ein Perkin Elmer One Fourier Transform Spektrometer mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹. Die Spektren werden mit 32 Scans in einem Bereich von 4000 cm⁻¹ bis 450 cm⁻¹ aufgenommen.

3.4.2 Kernresonanzspektroskopie (¹H-NMR, ¹³C-NMR)

Die ¹H- und ¹³C-Spektren werden mit einem Bruker Avance III Spektrometer aufgenommen. Verwendet werden dabei für beide Spektren 18 mm NMR-Röhrchen. Als Lösungsmittel wird für alle Proben deuteriertes Chloroform mit 0,03% Tetramethylsilan als interner Standard benutzt. Die Untersuchungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die ¹H-Messungen werden ca. 10 mg Probe und für die ¹³C-Messungen ca. 30 mg Probe eingesetzt.

Die ¹H-Spektren werden mit folgenden Einstellungen aufgenommen:

Delay: 5; Number of Scans: 64

Die ¹³C-Spektren sind breitbandenkoppelt und werden mit folgenden Parametern gemessen:

Delay: 1; Number of Scans: 2048

Über die Intensitäten der NMR-Spektren wird außerdem versucht das Zahlenmittel (M_n) und die Anzahl der Repetiereinheiten (n) der Polymere zu ermitteln. Um n zu bestimmen, werden die Summe der Integrale der Engruppen, sowie die Summe der Integrale der Ketten, durch ihre jeweilige Anzahl an Protonen dividiert und anschließend das Verhältnis von Kette zu Endgruppe ermittelt. Die Formeln dieser Berechnung werden nachfolgend dargestellt.

$$\text{Integral pro Repetiereinheit} = \frac{\sum \text{Integrale der Repetiereinheit}}{\text{Anzahl der Protonen per Repetiereinheit}} \quad (10)$$

$$\text{Integral pro Endgruppe} = \frac{\sum \text{Integrale der Endgruppen}}{\text{Anzahl der Protonen per Endgruppen}} \quad (11)$$

$$n = \frac{\text{Integral Repetiereinheit}}{\text{Integral Endgruppe}} \quad (12)$$

Über n kann somit auch das Zahlenmittel (M_n) ermittelt werden. Dafür wird das Molekulargewicht der Kette mit der Anzahl an Repetiereinheiten (n) multipliziert und zum Molekulargewicht der Endgruppen addiert. Vergleiche (62). Das Zahlenmittel wird somit über folgende Formel berechnet:

$$M_n = M_{\text{Endgruppe}} + M_{\text{Repetiereinheit}} \times n \quad (13)$$

Außerdem werden quantitative NMR-Berechnungen durchgeführt. Dazu wird die Intensität des Signals durch die Anzahl der Protonen dividiert und die Summe aller Signale als 100% gewertet. Der Anteil des jeweiligen Signals ergibt sich aus dem Verhältnis $100\% \cdot \text{Intensität} / \text{Summe der Intensitäten}$.

3.4.3 Größenausschlusschromatographie (GPC)

Die Messungen werden mit einem Gerät der Marke Merk-Hitachi mit einer Pumpe L 6000A durchgeführt. Dabei wird eine Vorsäule von Polymer Standards Service (PSS) mit den Abmessungen 5 μm , 8 x 50 mm und zwei Trennsäulen von PSS und SDV linear XL (5 μm , 8 x 300 mm) verwendet. Als Detektoren werden ein Waters 410 Differential Refractometer und ein Waters 996 Photodiode Array Detector benutzt. Die Säule wird mit Polystyrolstandards mit einer Molmassenverteilung von 680 bis 600000 g/mol (Polymer Standard Service) kalibriert. Ca. 8 mg Probe wird in Chloroform gelöst und

bei Raumtemperatur vermessen. Als Eluent wird Chloroform verwendet mit einem Durchsatz von 1,0 mL/min bei einem Injektionsvolumen von 100 μ L.

3.4.4 Thermoanalyse: Differential Scanning Calorimetry (DSC) gekoppelt mit Thermogravimetrie (TG)

Die DSC-Kurven werden mit Geräten von der Firma NETZSCH aufgenommen. Die Proben (ca. 5 mg) werden in einem Aluminiumpfännchen unter Helium bzw. unter Sauerstoff (50 mL/min) vermessen. Aus den Messdaten der DSC können Schmelzcharakteristika der Proben, wie Schmelzpunkt (T_m), Schmelzenthalpie (ΔH_m) und der Start der Probenzersetzung (T_{Onset}) sowie die Glasübergangstemperatur (T_g) berechnet werden.

Geräte: NETZSCH STA 449 C, NETZSCH TASC 414/4 Controller, NETZSCH CC 200 L Controller

Die thermogravimetrischen Messungen werden zeitgleich mit den DSC-Analysen durchgeführt und unterliegen somit denselben Temperaturprogrammen. Über die Daten der Thermogravimetrie werden die Anfangs- und Endtemperatur der Probenzersetzung (T_{Onset} und T_{End}), die Restmasse (m_{Rest}) sowie charakteristische Massenverluste (T_5 , T_{25} und T_{50}) ermittelt. Die Temperatur bei der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit (T_{max}) wird über das Maximum der ersten Ableitung der aufgenommenen TG-Kurve berechnet.

Standardmessung von 20°C bis 550°C in Heliumatmosphäre

Start: 20°C; Isotherm: 5 min; Dynamisch: 550°C mit verschiedenen Heizraten (5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min); Isotherm: 15 min

Glasübergangsmessung (Zur Bestimmung von T_g) in Heliumatmosphäre

1. Heizzyklus: Start: 20°C; Heizen: 170°C mit 10°C/min; Isotherm: 5 min

Kühlen: -20°C mit 10°C/min; Isotherm: 5 min

2. Heizzyklus: Heizen: 550°C mit 10°C/min

Standardmessung von 20°C bis 550°C in Sauerstoffatmosphäre

Start: 20°C, Isotherm: 5 min, Dynamisch: 550°C mit einer Heizrate von 50°C/min, Isotherm: 15 min

3.4.5 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

Die viskoelastischen Eigenschaften der pulverförmigen PLA-Proben werden über Dynamisch mechanische Analysen untersucht. Verwendet wird dabei ein Mechanical Analyzer DMA Q800, TA Instrument mit einer Applikation von nicht anspannendem Pulverhalter, eingebettet in eine duale Cantileverklammer. Bestimmt werden der mechanische Verlustfaktor $\delta = E''/E'$ und die Glasübergangstemperatur (T_g) als Peak von der Kurve des $\tan \delta$. Dabei wird eine multifrequente Spannungsmode bei 1 Hz verwendet. Der Temperaturscan wird von 20°C bis 120°C bei einer Heizrate von 3°C/min durchgeführt.

Der Pulverhalter besteht aus einer unteren Ablage (Länge: 35 mm und Breite: 11,8 mm) und einer oberen Platte mit drei angehobenen Blöcken. Ca. 300 mg Pulver werden in dem Pulverhalter mit einer Probendicke von 1,84 mm gleichmäßig verteilt. Der Pulverhalter wird im dualen Cantileverhalter angepasst und fixiert.

3.4.6 Berechnung der Kristallinität

Über die Ergebnisse der Schmelzenthalpie (ΔH_m) aus dem 1. Heizzyklus kann die Kristallinität (χ_c) der Polymerproben berechnet werden. Dabei wird das Verhältnis der Schmelzenthalpie der Polymerprobe (ΔH_m) und der Schmelzenthalpie für 100% kristalline PLA (ΔH_m^0) gebildet. Die Standardschmelzenthalpie von PLA fließt mit 93,6 J/g in die Berechnung mit ein (63). Der Term ΔH_c (Gewichtsanteil an PLA in Kompositen) kann dabei vernachlässigt werden, da er nur bei Polymerblends von Relevanz ist. In nachfolgender Formel 5 wird die Berechnung der Kristallinität dargestellt:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (14)$$

3.4.7 Berechnung der thermischen Stabilität nach der Kissinger-Methode

Die thermische Stabilität der Polymere wird mit Hilfe der Kissinger-Methode ermittelt. Für die Berechnung werden die Daten der Thermischen Analyse (DSC und TG) herangezogen. Die Aktivierungsenergie (E_A) hängt von der maximalen Degradationstemperatur (jene Temperatur, wo die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit auftritt) ab und wird auf keine Reaktionsordnung bezogen. (64) Die Proben müssen dafür bei verschiedenen Heizraten vermessen werden, um die Veränderung

der Degradationstemperatur zu ermitteln. Über das Auftragen der inversen maximalen Degradationstemperatur gegen eine Funktion der Heizrate ($\ln(\beta/T_m^2)$) können somit die Aktivierungsenergie und der preexponentielle Faktor A über die Kissinger-Gleichung bestimmt werden (65).

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = -\frac{E_A}{R \times T_m} + \ln \frac{A \times R}{E_A} \quad (15)$$

β entspricht dabei der Heizrate, T_m zeigt die Temperatur bei der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit, A ist der preexponentielle Faktor, R die allgemeine Gaskonstante und E_A steht für die Aktivierungsenergie (64).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen: Einfluss der Konzentration von Bernsteinsäureanhydrid und Reaktionszeit auf das Polymer

Über eine azeotrope Polykondensation wird Polymilchsäure (PLA) mit hohem Molekulargewicht synthetisiert. Mittels Bernsteinsäureanhydrid werden die Endgruppen des Polymers carboxyliert (PLA_COOH) und in weiteren Schritten werden freie Thiolgruppen in die Grundstruktur eingebracht (siehe Kapitel 3). Über die Variation der Konzentration von Bernsteinsäureanhydrid und Veränderung der Reaktionszeit können die Eigenschaften des Polymers gesteuert werden. Ziel der Untersuchungen ist es, die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden um die gewünschten Eigenschaften des Polymers hinsichtlich Struktur und Molekulargewicht zu erreichen und den Einfluss von Bernsteinsäureanhydrid während der Polykondensationsreaktion zu ermitteln.

Die nachfolgende Abbildung 6 zeigt die Synthese von Polymilchsäure mit carboxylierten Endgruppen mit Hilfe von Bernsteinsäureanhydrid.

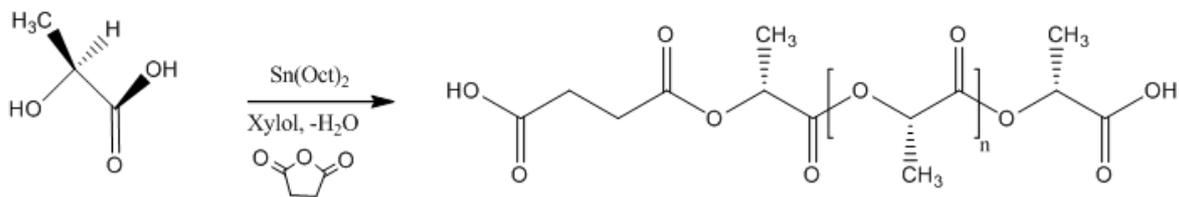


Abbildung 6: Synthese von PLA_COOH

Einfluss der Konzentration von Bernsteinsäureanhydrid auf das resultierende Polymer

Durch Variation der Konzentration an Bernsteinsäureanhydrid soll die Veränderung der Produkteigenschaften hinsichtlich Struktur und Molekulargewicht untersucht werden. Bei den resultierenden carboxylierten Polymeren handelt es sich um weiße Feststoffe ohne charakteristischen Geruch, welche über ¹H-NMR und GPC-Analysen untersucht werden.

In nachfolgender Tabelle 4 werden die zugegebenen Mengen an Bernsteinsäureanhydrid dargestellt.

Tabelle 4: Konzentration an zugegebenen Bernsteinsäureanhydrid

| Probe | Bernsteinsäureanhydrid [g] | Bernsteinsäureanhydrid [mol%] |
|---------------|----------------------------|-------------------------------|
| PLA_COOH_2,5% | 1,34 | 2,5 |
| PLA_COOH_1,3% | 0,70 | 1,3 |
| PLA_COOH_0,7% | 0,38 | 0,7 |
| PLA_COOH_0,1% | 0,06 | 0,1 |

Durch die azeotrope Polykondensation mit Bernsteinsäureanhydrid werden die Endgruppen von Polymilchsäure carboxyliert. Wie in der Reaktionsgleichung ersichtlich, werden dadurch auch CH₂-Gruppen in das Polymer eingebracht, welche über ¹H-NMR-Messungen detektiert werden können. Vergleicht man die ¹H-NMR-Spektren der vier Proben kann man Unterschiede in der Signalintensität des CH₂-Peaks erkennen. Die Menge an gebildetem Produkt kann somit qualitativ verglichen werden. In folgender Abbildung werden die ¹H-NMR-Spektren der Polymeren mit den vier unterschiedlichen Konzentrationen an Bernsteinsäureanhydrid dargestellt.

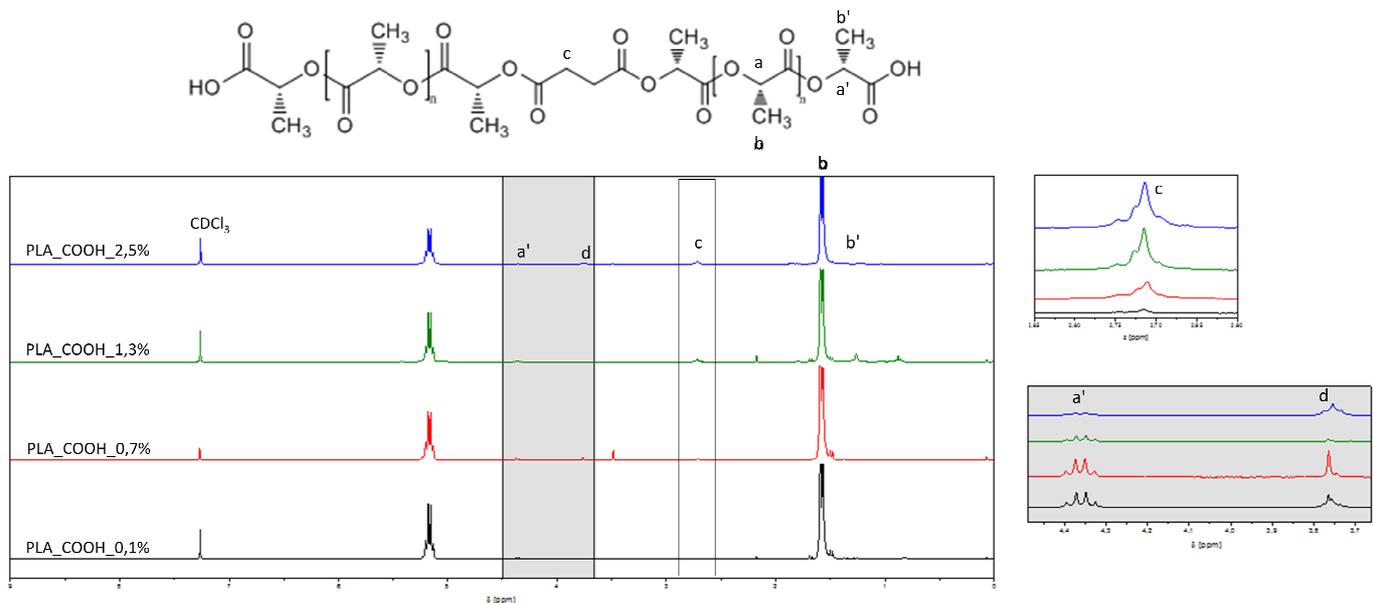


Abbildung 7: ¹H-NMR-Spektren der vier Polymerproben - Einfluss der Konzentration von Bernsteinsäureanhydrid

Da es sich bei den CH₂-Peaks um Endgruppenpeaks des Polymers handelt, zeigen sie verglichen mit den Peaks der Kettenatome nur geringe Intensitäten. Vergleicht man diese CH₂-Peaks (2,73 ppm) der Spektren untereinander, kann man feststellen, dass sie nur bei den Proben PLA_COOH_2,5%, PLA_COOH_1,3% und PLA_COOH_0,7% zu erkennen sind. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe PLA_COOH_0,1% kein Signal bei 2,73 ppm. Diese Ergebnisse stehen in direktem Zusammenhang mit der Menge an zugegebenem Bernsteinsäureanhydrid. Bei PLA_COOH_0,1% ist die Konzentration an

Bernsteinsäureanhydrid zu gering um ausreichende Endgruppen zu erzeugen. Diese Probe wird aus dem Grund für die nächsten Versuche nicht weiter verwendet. Bei den anderen drei genannten Polymeren lässt sich auf Grund der CH₂-Signale auf eine Endgruppenmodifizierung schließen. Zudem kann man in allen vier Spektren von PLA_COOH_2,5%, PLA_COOH_1,3%, PLA_COOH_0,7% und PLA_COOH_0,1% ein Signal des Endgruppenpeaks der Gruppe OCH₃ (3,74 ppm mit d gekennzeichnet) erkennen. Diese funktionelle Gruppe tritt im Vergleich zur theoretischen Struktur als Endgruppe auf und entsteht vermutlich durch die Aufarbeitung der Probe mit Methanol. Die freien Säuregruppen werden durch den Alkohol verestert. Auch bei Forschungen der Gruppe de Jong et al. ist diese funktionelle Gruppe in den ¹H-NMR-Spektren ersichtlich. (66)

Über eine quantitative Auswertung der NMR-Signale kann der Anteil an funktionellen Gruppen im Polymer bestimmt werden. Für die Berechnung der Anteile wird die CH-Gruppe des Polymers auf 1 normiert und der Anteil der Signale auf ein Proton bezogen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Quantitative Auswertung der ¹H-NMR-Signale der vier Polymerproben

| Probe | Anteil der ¹ H-NMR-Signale [%] | | | |
|---------------|---|-----------------|-----------------|------------------|
| | CH | CH ₃ | CH ₂ | OCH ₃ |
| PLA_COOH_2,5% | 49,3 | 49,7 | 0,49 | 0,49 |
| PLA_COOH_1,3% | 48,5 | 49,0 | 0,49 | 1,94 |
| PLA_COOH_0,7% | 49,2 | 50,2 | 0,12 | 0,49 |
| PLA_COOH_0,1% | 49,5 | 50,0 | - | 0,50 |

Die Signalanteile der Kettengruppen (CH und CH₃) unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Es ist hinsichtlich der Zugabemenge an Bernsteinsäureanhydrid kein Trend bei diesen Gruppen erkennbar. Deutlich zu erkennen ist jedoch die Abnahme des Signals der CH₂-Gruppe im Polymer. Wie auch schon bei dem qualitativen Vergleich der NMR-Spektren ersichtlich, nimmt die Signalintensität mit sinkender Konzentration an Bernsteinsäureanhydrid ab. Bei den Proben PLA_COOH_1,3% und PLA_COOH_2,5% sind in diesem Bereich keine Unterschiede mehr erkennbar. Diese Proben weisen den gleichen Anteil des Endgruppenpeaks auf. Vergleicht man die Ergebnisse der Gruppe OCH₃ lässt sich keine Tendenz feststellen. Die Signalintensität dieses Peaks hängt nicht von der zugegebenen Menge an Bernsteinsäureanhydrid ab, sondern entsteht erst durch den Aufarbeitungsschritt mit Methanol.

Über die ¹H-NMR-Ergebnisse kann eine Endgruppenmodifizierung durch größere Mengen an Bernsteinsäureanhydrid festgestellt werden. Durch die Aufarbeitung über die Destillationsbrücke

werden Lösungsmittelreste effektiv aus der Mischung entfernt und liefern Polymere mit verbesserter Reinheit, welche in den NMR-Spektren ersichtlich ist.

Mittels Größenausschlusschromatographie werden Zahlen- und Massenmittel der drei Polymerproben bestimmt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der GPC-Analyse.

Tabelle 6: GPC-Ergebnisse der Polymerproben

| Probe | M_n [g/mol] | M_w [g/mol] | PDI |
|---------------|------------------------------|------------------------------|------------|
| PLA_COOH_2,5% | 7010 | 12990 | 1,9 |
| PLA_COOH_1,3% | 5570 | 9270 | 1,7 |
| PLA_COOH_0,7% | 1960 | 3210 | 1,6 |

Die Daten der Tabelle zeigen das höchste Molekulargewicht bei PLA_COOH_2,5%. Die Werte liegen bei 7010 g/mol für M_n und 12990 g/mol bei M_w. Zu dieser Probe wurde am meisten Bernsteinsäureanhydrid (2,5 mol%) zugegeben. Im Vergleich dazu sinken M_n und M_w bei der anderen Probe in Abhängigkeit der zugegebenen Menge an Bernsteinsäureanhydrid ab. Die besten Ergebnisse der Endgruppenfunktionalisierung werden somit durch Zugabe von 2,5 mol% erreicht. Bessere Werte hinsichtlich M_n und M_w können wahrscheinlich durch höhere Konzentrationen an Bernsteinsäureanhydrid erzielt werden.

Wie in den NMR-Spektren schon ersichtlich, handelt es sich bei PLA_COOH_0,1% nicht um eine vergleichbare Probe, da keine sichtbare Endgruppenmodifizierung auf Grund von zu wenig Bernsteinsäureanhydrid zu erkennen ist. Die Probe wird aus diesem Grund für diese und weiteren Messungen nicht mehr berücksichtigt.

Vergleicht man reine PLA mit Polymilchsäure mit carboxylierten Endgruppen, treten deutlich andere Eigenschaften hinsichtlich des Molekulargewichtes auf. Über die Polykondensationsreaktion wird Bernsteinsäureanhydrid als Brücke zwischen zwei Polymilchsäureketten eingebaut (siehe nachfolgende Abbildung 8). Auch die Arbeitsgruppe um Hiltunen (67) führte Untersuchungen zu Modifikationen von Polymilchsäure mit difunktionellen Additiven durch. Sie konnten in ihren Studien zeigen, dass ähnlich wie bei unseren Untersuchungen, die difunktionelle Chemikalie an die Endgruppe von PLA angehängt wird und mit einer zweiten Polymilchsäure über die Säuregruppen oder die OH-Gruppen reagiert. Damit wird diese Substanz als Verbindung der zwei Polymerketten eingebaut. Über die Menge der unterschiedlichen difunktionellen Chemikalien (wie Adipinsäure oder 1,4-Butandiol) kann somit auch das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerketten gesteuert werden. (67)

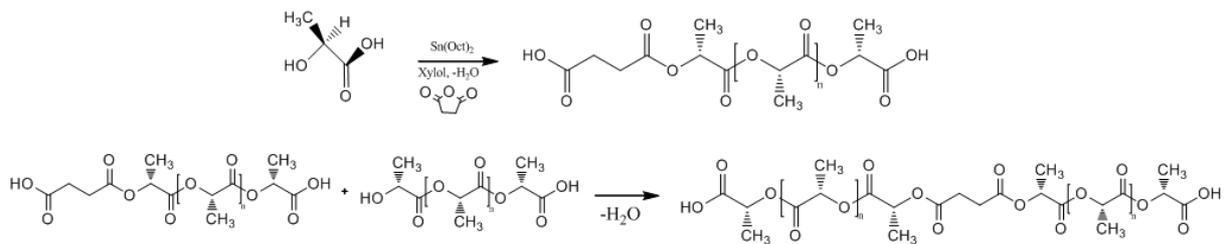


Abbildung 8: Polykondensationsreaktion mit Einbau von Bernsteinsäureanhydrid

Diese Ergebnisse werden auch durch die Untersuchungen des Molekulargewichts der beiden Polymere bestätigt. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der GPC-Analyse.

Tabelle 7: Molekulargewicht der Polymerproben PLA und PLA_COOH

| Probe | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PDI |
|---------------|------------------------|------------------------|-----|
| PLA | 3910 | 7710 | 2,0 |
| PLA_COOH_2,5% | 7010 | 12990 | 1,9 |

Durch den Einbau von Bernsteinsäureanhydrid in der Mitte zwischen zwei Polymilchsäureketten wird das Molekulargewicht der Probe PLA_COOH nahezu verdoppelt und damit die oben vorgeschlagene Reaktion bestätigt. Wie oben angesprochen, führten auch Hiltunen und seine Arbeitsgruppe (67) ähnliche Reaktionen durch. Auch bei ihnen wurde die difunktionelle Substanz als Verbindung zwischen den Polymerketten eingebaut. Da bei unseren Molekulargewichtsergebnissen fast eine Verdoppelung des Wertes für M_n auftritt (M_n von PLA_COOH ist fast doppelt so hoch wie für PLA) kann vermutet werden, dass nahezu alle Polymerketten unserer Synthese Ketten nach der oben vorgeschlagenen Reaktion (siehe Abbildung 7) bilden.

Einfluss der Reaktionszeit auf das resultierende Polymer

Durch eine regelmäßige Entnahme der Reaktionslösung wird der Reaktionsfortschritt der azeotropen Polykondensationsreaktion kontrolliert. Für die Ermittlung der optimalen Reaktionszeit wird mit der besten Konzentration an Bernsteinsäureanhydrid (2,5 mol%) aus den vorigen Versuchen gearbeitet. Bei den Proben PLA_COOH_1h, PLA_COOH_12h und PLA_COOH_18h handelt es sich dabei um weiße, pulverförmige Feststoffe ohne charakteristischen Geruch.

Von den drei Produkten werden ¹H-NMR Spektren aufgenommen. Die Spektren von PLA_COOH_1h und PLA_COOH_12h weisen Peaks durch Verunreinigungen von Ausgangssubstanzen und Lösungsmitteln auf. Diese müssten vor weiterer Verwendung der Polymere abgetrennt werden. Die

nachfolgende Abbildung zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymere mit unterschiedlicher Reaktionszeit.

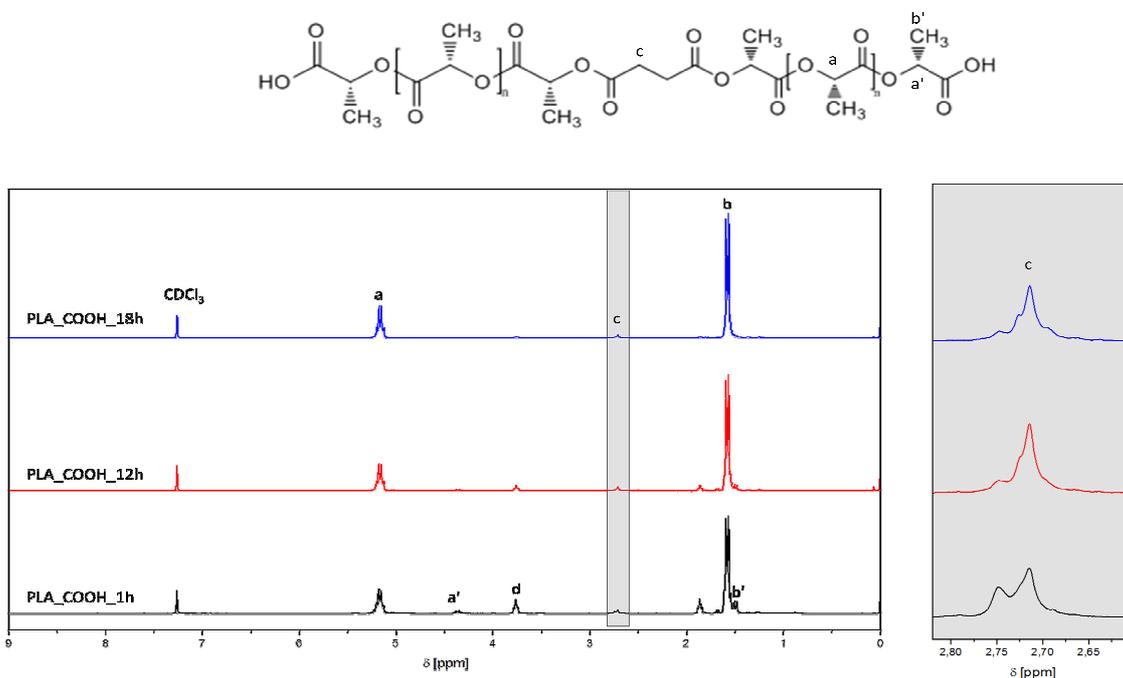


Abbildung 9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der drei Polymerproben - Einfluss der Reaktionszeit

Die deutlich besten Ergebnisse, bezogen auf die Intensität der CH_2 -Endgruppe der Polymere und des Molekulargewichts, sind bei der Probe PLA_COOH_18h zu erkennen. Das Spektrum zeigt keinerlei Verunreinigungen durch die Ausgangssubstanzen und es kann eindeutig auf eine gewünschte Endgruppenmodifizierung geschlossen werden. Auch bei den Polymeren PLA_COOH_1h und PLA_COOH_12h treten die Peaks der CH_2 -Gruppe auf, wodurch ebenfalls eine erfolgreiche Carboxylierung der Endgruppen erzielt wurde.

Über die quantitative Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale wird der Anteil an funktionellen Gruppen in Abhängigkeit der Reaktionszeit in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 8: Quantitative Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale - Einfluss der Reaktionszeit

| Probe | Anteil der $^1\text{H-NMR}$ -Signale [%] | | | |
|--------------|--|---------------|---------------|----------------|
| | CH | CH_3 | CH_2 | OCH_3 |
| PLA_COOH_1h | 40,5 | 44,3 | 1,01 | 14,2 |
| PLA_COOH_12h | 45,4 | 47,5 | 1,02 | 5,92 |
| PLA_COOH_18h | 49,3 | 49,7 | 0,49 | 0,49 |

Wie auch schon in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ersichtlich, treten in allen drei Proben die Endgruppenpeaks durch die Modifizierung mit Bernsteinsäureanhydrid auf. Die CH_2 -Gruppen stellen einen Anteil von ca. 1 % der funktionellen Gruppen bei den kürzeren Reaktionszeiten dar. Bei einer Reaktionszeit von 18 h nimmt dieser Anteil um die Hälfte ab. Im gleichen Maße sinkt auch der Anteil an OCH_3 -Gruppen als Endgruppen des Polymers. Beträgt der Anteil nach 1 h noch ca. 14%, sinkt dieser nach 18 h auf 0,5% ab. Wie schon vorher angesprochen, tritt diese Gruppe vorwiegend bei niedermolekularer Polymilchsäure auf. Je länger die Reaktionszeit, desto größer die Kettenlänge und Reste von Milchsäure werden weniger häufig eingebaut. Im Zuge dessen steigen die Anteile der CH- und CH_3 -Gruppen während der Reaktionszeit deutlich an. Die Ergebnisse zeigen, dass bei kurzen Reaktionszeiten kürzere Polymerketten gebildet werden – der Anteil an Endgruppen des Polymers ist höher, verglichen mit Messungen nach 18 h Reaktionszeit. Bei der letzten Probe ist der Anteil an Kettengruppen deutlich gestiegen. Vermutlich bilden sich längere Polymerketten, der Anteil an Endgruppen ist verglichen dazu gering.

Die Reinheit und das Molekulargewicht der Polymerproben werden über GPC-Analysen bestimmt. Über die Daten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden zum Vergleich das Zahlenmittel und die Anzahl der Repetiereinheiten ermittelt. Die Ergebnisse werden in der nächsten Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Molekulargewichtsbestimmung der drei Polymerproben

| Proben | GPC | | | $^1\text{H-NMR}$ | |
|--------------|---------------|---------------|-----|------------------|-----|
| | M_n [g/mol] | M_w [g/mol] | PDI | M_n [g/mol] | n |
| PLA_COOH_1h | 890 | 1290 | 1,5 | 1130 | 12 |
| PLA_COOH_12h | 1410 | 2480 | 1,8 | 1970 | 23 |
| PLA_COOH_18h | 7010 | 12990 | 1,9 | 7520 | 101 |

Das höchste Molekulargewicht tritt bei der Probe PLA_COOH_18h auf. Es ist deutlich höher als jenes der ersten beiden Polymerproben bei kürzeren Reaktionszeiten. Die Werte für M_n und M_w der Proben PLA_COOH_1h und PLA_COOH_12h liegen unter jenen von PLA_COOH_18h. Die Reaktionszeit dürfte zu kurz gewesen sein um bessere Ergebnisse zu erhalten. Verunreinigungen und Wasserreste sind noch in der Reaktionslösung vorhanden, wodurch der Polymerisationsgrad noch zu niedrig ist. Das Molekulargewicht steigt mit der Reaktionszeit an, da auch die Anzahl der Repetiereinheiten erhöht wird. Dies ist auch durch den Vergleich der Ergebnisse über die NMR-Berechnung ersichtlich. Über die NMR-Berechnung ist das Zahlenmittel etwas höher als über die GPC-Auswertung. Vermutlich liegt der Unterschied in den Ergebnissen an der Messmethode. Die Ermittlung des Molekulargewichts über die Größenausschlusschromatographie wird auf einen

Polystyrolstandard kalibriert. Dadurch kann es zu etwas ungenauen Ergebnissen bei Messungen von Polymilchsäure kommen.

Die beste Reaktionszeit hinsichtlich der Reinheit und des Molekulargewichts der Proben kann somit durch Zugabe von 2,5 mol% Bernsteinsäureanhydrid nach 18 h Reaktionszeit erreicht werden. Je länger die Reaktionszeit, desto wahrscheinlicher wird ein großer Umsatz der Polykondensationsreaktion und damit eine große Kettenlänge mit hohem Molekulargewicht des Polymers erzielt. Dadurch zeigt die Reaktion von 18 h auch die besten Ergebnisse hinsichtlich dieser Faktoren. Verändert man die Reaktionszeit, kann man bei kürzeren Synthesen deutliche Verunreinigungen durch die Ausgangssubstanzen erkennen. Zudem wird das Wasser in der Reaktionslösung nicht vollständig abgetrennt, wodurch keine hohen Polymerisationsgrade des Produktes erreicht werden können. Mit niedrigeren Konzentrationen an Bernsteinsäureanhydrid sinkt das Molekulargewicht der Polymere deutlich ab. Bernsteinsäureanhydrid wird als Endgruppe beim Polymer eingebaut und kann weiter mit einer anderen Kette an Polymilchsäure reagieren. Ist die Konzentration an Bernsteinsäureanhydrid zu gering, gibt es weniger Möglichkeiten die Ketten nach diesem Prinzip aufzubauen und das hohe Molekulargewicht kann nicht erreicht werden. Die Arbeitsgruppe um Hiltunen (67) führte die Synthese von Polymilchsäure unter ähnlichen Bedingungen durch. Das Polymer wurde ebenfalls über eine Polykondensationsreaktion synthetisiert. Dabei verwendete die Gruppe kürzere Reaktionszeiten (8 h), dafür jedoch höhere Temperaturen (160°C bis 210°C) und geringerem Druck (30 mbar). Es konnten mit diesen Reaktionsbedingungen hohe Molekulargewichte (ca. 15000 g/mol) von reiner Polymilchsäure erreicht werden. Auch in unserer Arbeit wurde die Carboxylierung der Endgruppen mit Bernsteinsäureanhydrid in einem Reaktionsschritt mit der Polykondensationsreaktion von Polymilchsäure durchgeführt. Vergleicht man die Molekulargewichte der Modifikationen von Polymilchsäure mit 1,4-Butandiol oder Adipinsäure von Hiltunen (67) und unsere Ergebnisse der Modifikation von Polymilchsäure können wir höhere Molekulargewichte der Polymere aufweisen (vergleiche 3800 g/mol PLA mit 1,4-Butandiol, 2700 g/mol PLA mit Adipinsäure bei 2 mol% Additiv mit unseren Ergebnissen von ca. 7000 g/mol PLA mit Bernsteinsäureanhydrid).

Für die weiteren Synthesen der Arbeit wird somit mit den oben genannten Bedingungen (2,5 mol% Bernsteinsäureanhydrid und 18 h Reaktionszeit) gearbeitet.

4.2 Vergleich der Eigenschaften von Polymilchsäure (PLA) und Polymilchsäure mit carboxylierten Endgruppen (PLA_COOH)

Über eine azeotrope Polykondensation wird Polymilchsäure (PLA) mit hohem Molekulargewicht synthetisiert und die Eigenschaften des Polymers untersucht. Diese sollen in dem Kapitel mit der synthetisierten Polymilchsäure mit carboxylierten Endgruppen (PLA_COOH) verglichen werden. PLA_COOH wird über eine azeotrope Polykondensationsreaktion hergestellt. Die Funktionalisierung der Endgruppen erfolgt mittels Bernsteinsäureanhydrid. Im ersten Kapitel wurden die optimalen Reaktionsbedingungen hinsichtlich Konzentration an Bernsteinsäureanhydrid (2,5 mol%) und Reaktionszeit (18 h Polykondensationsreaktion vor Zugabe von Bernsteinsäureanhydrid) ermittelt. Von der besten Polymerprobe werden nun die Eigenschaften ermittelt (Struktur, Molekulargewicht und thermische Eigenschaften) und mit der reinen Polymilchsäure verglichen.

In nachfolgender Abbildung 10 sind die Reaktionsgleichungen der beiden Polymere dargestellt. Gearbeitet wird mit L-Milchsäure als Ausgangsprodukt. Im günstigsten Fall entsteht bei der Reaktion nur die abgebildete isomere Form des Produktes.

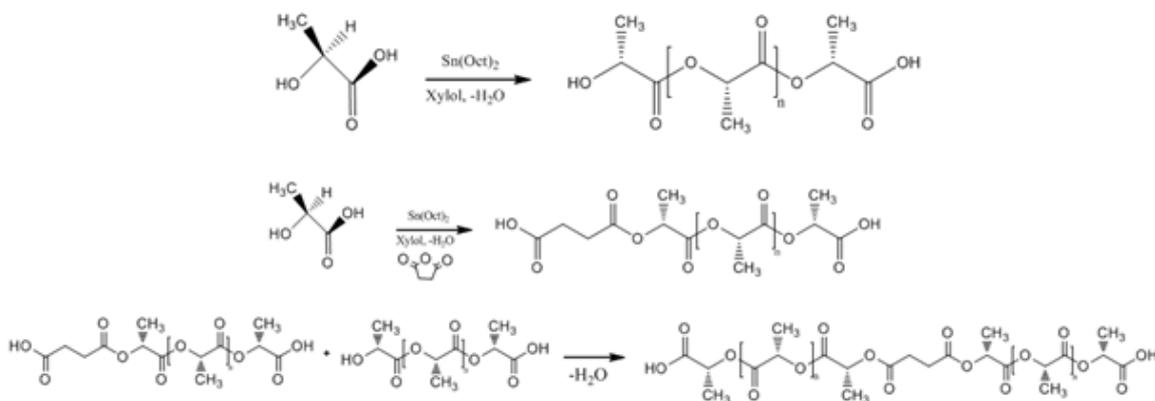


Abbildung 10: Synthese von PLA und PLA_COOH

Bei den Polymeren handelt es sich um weiße, pulverförmige Feststoffe ohne charakteristischen Geruch. Die Unterschiede in der Struktur der Polymere sind an den Endgruppen sowie an der Kettenlänge und damit dem Molekulargewicht ersichtlich. Die Kettengruppen unterscheiden sich nicht voneinander. Durch die Reaktion mit Bernsteinsäureanhydrid werden die Endgruppen von PLA_COOH carboxyliert, wodurch sich auch die Eigenschaften (thermische und rheologische Eigenschaften) des Polymers deutlich verändern. Auch das unterschiedliche Molekulargewicht der beiden Polymilchsäuren hat einen Effekt auf diese Ergebnisse.

Nachfolgende Abbildung 11 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der beiden Polymerproben.

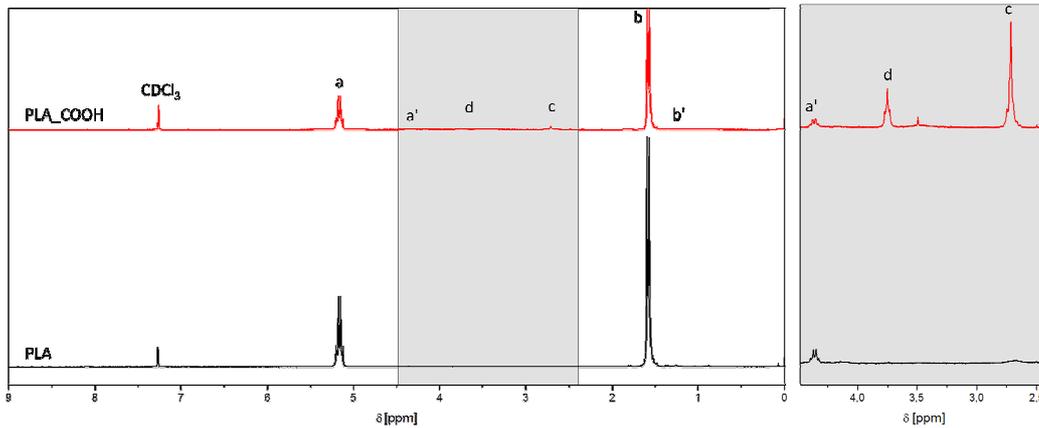
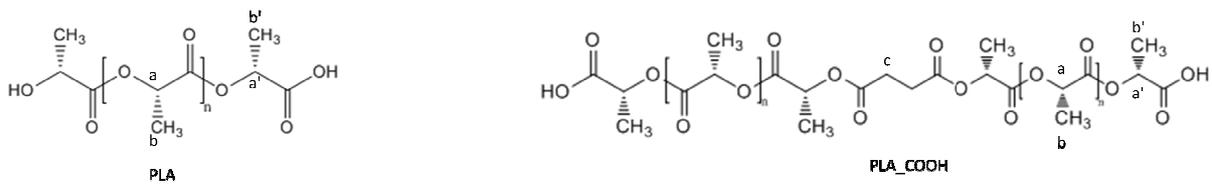


Abbildung 11: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der beiden Polymerproben

Wie angesprochen, unterscheiden sich die zwei Spektren nur durch die zusätzlichen Signale der OCH₃-Gruppe und der CH₂-Gruppe. Die CH₂-Gruppe (2,73 ppm) wird durch die Carboxylierung ins Polymer eingebracht. Die OCH₃-Gruppe (3,74 ppm) entsteht durch die Veresterung der freien Säuregruppen des Polymers durch die Aufarbeitung mit Methanol. Die Signale der NMR-Spektren sind in der folgenden Tabelle 10 nochmals kurz zusammengefasst.

Tabelle 10: Quantitative Auswertung der ¹H-NMR-Signale der beiden Polymere

| Probe | Anteil der ¹ H-NMR-Signale [%] | | | |
|----------|---|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | CH (5,17 ppm) | CH ₃ (1,58 ppm) | CH ₂ (2,73 ppm) | OCH ₃ (3,74 ppm) |
| PLA | 49,7 | 50,3 | 0 | 0 |
| PLA_COOH | 49,3 | 49,7 | 0,49 | 0,49 |

Wie in der Tabelle ersichtlich, sind nur geringe Unterschiede im Anteil der Signale zu erkennen. Wie auch bei der qualitativen Untersuchung zu sehen, treten nur bei PLA_COOH die Endgruppensignale auf.

Vergleicht man die (FT)IR-ATR-Spektren der beiden Polymere, treten bei beiden Proben die typischen IR-Banden von Polymilchsäure auf. Die IR-Spektren der Polymilchsäurepolymere sind in nachfolgender Abbildung 12 dargestellt.

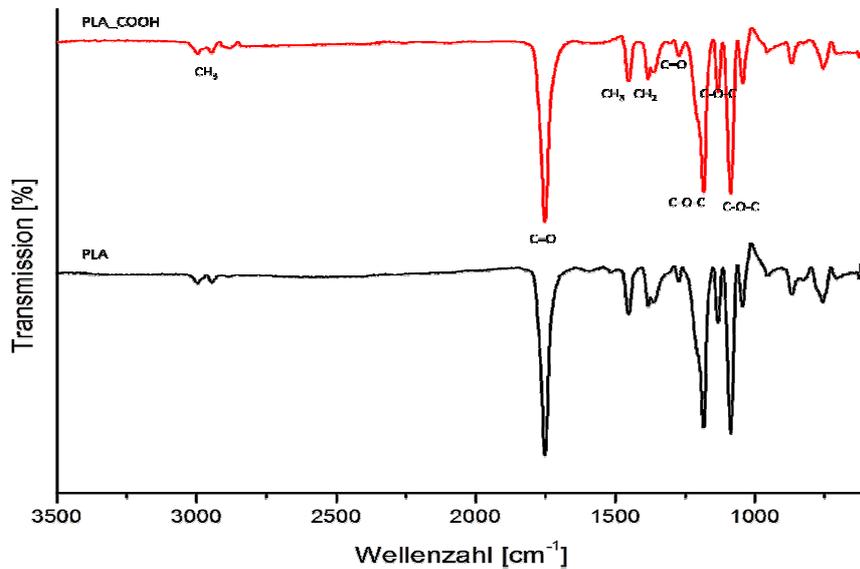


Abbildung 12: (FT)IR-ATR-Spektren der Proben PLA und PLA_COOH

Die Strukturunterschiede der PLA-Polymere sind in deren IR-Spektren nicht erkennbar. Die Signalbanden der Spektren zeigen zudem vergleichbare Intensitäten. Die Proben sind durch die IR-Spektren nicht unterscheidbar. Durch den Einbau von Bernsteinsäureanhydrid treten keine anderen charakteristischen funktionellen Gruppen in der Polymerkette auf, wodurch sich die Spektren qualitativ nicht unterscheiden. Über eine quantitative Auswertung könnten wahrscheinlich Unterschiede in der Intensität der Banden im Vergleich von PLA und PLA_COOH festgestellt werden. Die Arbeitsgruppe um Hiltunen (67) führte auch FT(IR)-Analysen der hergestellten Polymere durch. Sie konnten ebenfalls die typischen Polymilchsäurebanden detektieren und strukturelle Unterschiede hinsichtlich der Intensität der Banden in den Polymermodifikationen feststellen.

Unterschiede kann man deutlich bei den Molekulargewichten der Polymilchsäurepolymere in nachfolgender Tabelle 11 erkennen.

Tabelle 11: Molekulargewichte der Proben PLA und PLA_COOH

| Proben | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PDI |
|----------|------------------------|------------------------|-----|
| PLA | 21430 | 35560 | 1,7 |
| PLA_COOH | 7010 | 12990 | 1,9 |

Die Molekulargewichte sind über Größenausschlusschromatographie berechnet worden. Vergleichbare Ergebnisse mittels NMR-Berechnung können nicht erhalten werden, da die Endgruppensignale von CH₂-Gruppen und OCH₃-Gruppen bei der reinen Polymilchsäure nicht auftreten und so in die Berechnung nicht eingehen können. Die Ergebnisse zeigen ein M_n von 21430 g/mol und ein M_w von 35560 g/mol bei reiner Polymilchsäure. Die Werte für die carboxylierte Probe sinken deutlich ab. M_n und M_w betragen hier nur mehr 7010 g/mol und 12990 g/mol. Durch die Modifizierung mit Bernsteinsäureanhydrid sinkt das Molekulargewicht im Vergleich zur unmodifizierten Polymilchsäure. Die Verwendung von difunktionellen Additiven während der Polymerisation verringert das Molekulargewicht des Polymers.

Von den beiden Polymerproben werden die thermischen Eigenschaften mittels DSC, TG und DMA bestimmt. Mit der DSC-Bestimmung ist der charakteristische Effekt der Endgruppencarboxylierung und der Einfluss des Molekulargewichts auf die Schmelzeigenschaften des Polymers und den Glasübergang bestimmt worden. Beide Polymilchsäureproben zeigen semikristallinen Charakter. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen mittels DSC werden in nachfolgender Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Ergebnisse der DSC-Analysen der Proben PLA und PLA_COOH bei einer Heizrate von 10°C/min und einem Temperaturbereich von -20°C bis 550°C in Inertgasatmosphäre und bei einer Heizrate von 50°C/min und einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C in oxidierender Atmosphäre

| Inertgasatmosphäre | | | | |
|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------|---------------------------|
| Proben | 1. Heizzyklus | | | 2. Heizzyklus |
| | ΔH_{m1} [J/g] | T_{m1} [°C] | χ [%] | T_g [°C] |
| PLA | 46 | 157 | 49 | 58 |
| PLA_COOH | 29 | 145 | 31 | 52 |
| Oxidierende Atmosphäre | | | | |
| | 1. Heizzyklus | | | 2. Heizzyklus |
| | ΔH_{m1} [J/g] | T_{m1} [°C] | χ [%] | T_g [°C] |
| PLA | 151 | 157 | - | - |
| PLA_COOH | 47 | 157 | 50 | - |

Die Ergebnisse der Tabelle 12 zeigen Werte der Schmelzenthalpie (ΔH_m), der Schmelztemperatur (T_m), der Kristallinität (χ) und der Glasübergangstemperatur (T_g) der beiden Polymerproben. Die Schmelztemperaturen der Proben liegen bei 145°C und 157°C bei Messungen in Inertgasatmosphäre (Helium). Die Schmelzenthalpie und die Kristallinität sinken bei dem carboxylierten Polymer ab. Auch der Schmelzbereich der modifizierten Probe sinkt. Die Glasübergangstemperatur wird aus dem

zweiten Heizzyklus ermittelt und liegt in etwa im selben Temperaturbereich. Bei der modifizierten Probe liegt der Glasübergang bei 52°C, bei der reinen Polymilchsäure bei 58°C. Die Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Temperaturen ist durch das Einbringen der carboxylierten Endgruppen ins Polymer zu erklären.

Die Messergebnisse in oxidierender Atmosphäre unterscheiden sich deutlich von jenen in Inertgasatmosphäre. Die Schmelzenthalpie von Polymilchsäure beträgt das Dreifache als jener Wert in Inertgasatmosphäre. Dabei dürfte es sich jedoch um einen Messfehler handeln. Der Schmelzbereich in oxidierender Atmosphäre steigt bei der carboxylierten Probe im Vergleich zu der Messung in Inertgasatmosphäre an und liegt im Bereich der unmodifizierten Polymilchsäure. Auch die Kristallinität steigt in Anwesenheit von Sauerstoff. Die Kristallinität für die unmodifizierte Probe wird auf Grund der unwahrscheinlichen Schmelzenthalpie nicht berechnet. Abbildung 13 zeigt die DSC-Kurven der beiden Polymerproben in Inertgasatmosphäre.

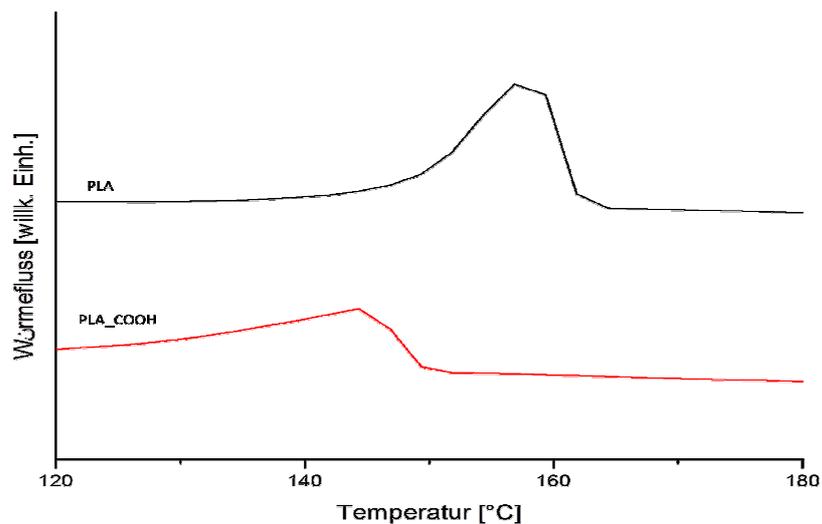


Abbildung 13: DSC-Analysen in Inertgasatmosphäre bei 10°C/min der Proben PLA und PLA_COOH

Die DSC-Analysen sind sehr stark abhängig vom Molekulargewicht der Proben. Niedermolekulare Polymere zeigen niedriger Glasübergangstemperaturen als höhermolekulare Proben. Die beiden Proben PLA und PLA_COOH unterscheiden sich sehr stark im Molekulargewicht und sind deshalb nicht direkt vergleichbar. Über die DSC-Ergebnisse kann somit keine Aussage über den Effekt der Endgruppenmodifizierung von Polymilchsäure getroffen werden.

Nachfolgend werden die Schmelzcharakteristika der beiden Proben in oxidierender Atmosphäre dargestellt.

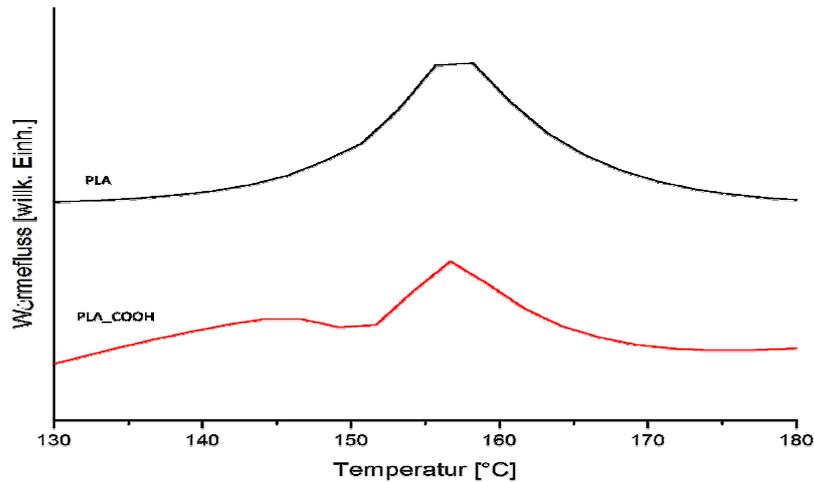


Abbildung 14: DSC-Analysen in oxidierender Atmosphäre bei 50°C/min der Proben PLA und PLA_COOH

Vergleicht man die beiden Abbildungen der Schmelzcharakteristika der beiden Polymere kann man Unterschiede in der Intensität der Schmelzbereiche (ΔH_m) erkennen. In oxidierender Atmosphäre tritt eine größere Schmelzenthalpie der Probe PLA auf.

Die viskoelastischen Eigenschaften der PLA-Proben werden über Dynamisch Mechanische Analysen (DMA) bestimmt. Nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tabelle 13: Bestimmung des mechanischen Verlustfaktors ($\tan\delta$) über DMA

| Probe | $\tan\delta$ (Peak 1) | $\tan\delta$ (Peak 1) | $\tan\delta$ (Peak 1) |
|----------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| | [°C] | Höhe | Breite bei halber Höhe [°C] |
| PLA | 73,8 | 0,020 | 21,3 |
| PLA_COOH | 75,7 | 0,004 | 23,8 |

Die Daten werden in einem Temperaturbereich von 20°C bis 120°C bei einer Heizrate von 3°C/min aufgenommen.

Die Ergebnisse werden auch in nachfolgender Abbildung dargestellt. Dabei wird der Verlustfaktor ($\tan\delta$) der beiden Polymere in Abhängigkeit der Temperatur abgebildet.

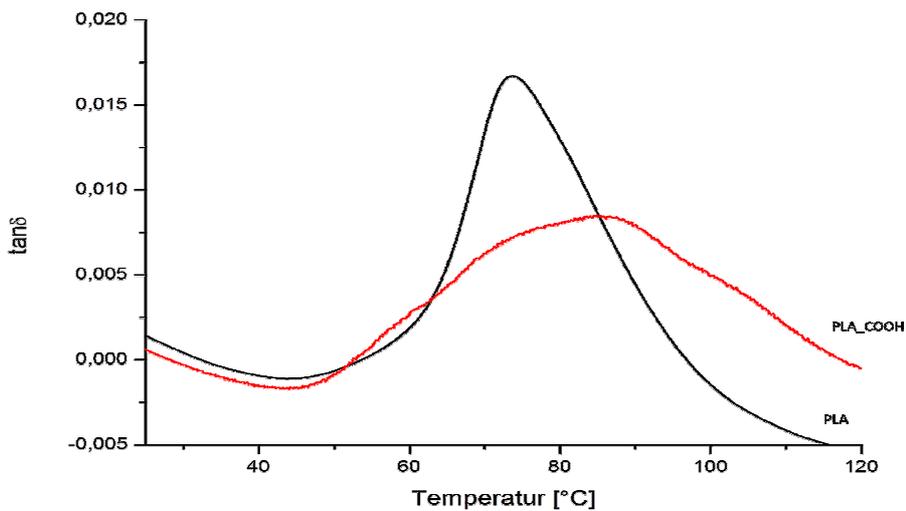


Abbildung 15: Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors der Proben PLA und PLA_COOH

In der Abbildung sind deutlich die Unterschiede des mechanischen Verlustfaktors der beiden Polymerproben zu erkennen. Bei der Probe PLA_COOH ist die Bewegung der amorphen Anteile im Polymer durch die Endgruppenmodifizierung, verglichen zur unmodifizierten Polymilchsäure, deutlich eingeschränkt. Dadurch kommt es zu einer Peakverbreiterung, sowie zu geringeren Peakhöhen. Das Peakmaximum zeigt dabei die Glasübergangstemperatur der Polymerproben an. Aufgrund der verringerten Kettenbeweglichkeit erreicht der mechanische Verlustfaktor in diesem Bereich den höchsten Wert.

Vergleicht man die Messung der Glasübergangstemperatur (T_g) der DMA-Analysen und der Messung über die Dynamische Differenzkalorimetrie kann man Unterschiede in den Ergebnissen erkennen. Die Glasübergangstemperatur zeigt über die DSC-Messung einen höheren Wert der Probe PLA_COOH gegenüber der unmodifizierten Polymilchsäure. Über die Dynamisch-mechanische Analyse wird dieses Ergebnis jedoch genau umgekehrt dargestellt. Dabei zeigt die Polymilchsäure höhere Werte als die carboxylierte Probe. Zudem sind die Werte von T_g zu einem höheren Temperaturbereich verschoben. Gründe dafür können in der unterschiedlichen Heizrate, der Probenform und der anderen Messmethode zu finden sein. Generell würde man niedrigere Werte für die carboxylierte Probe erwarten, da OH-Gruppen eine bessere Beweglichkeit aufweisen als COOH-Gruppen. Auch bei Lee et al. treten in den Untersuchungen der Endgruppen von Polymilchsäure eine niedrigere Glasübergangstemperatur für die Probe mit carboxylierten Endgruppen als für die PLA mit OH-Gruppen auf. (38) Jedoch unterscheiden sich unsere Polymere, wie angesprochen, sehr stark im Molekulargewicht. Deshalb kann im direkten Vergleich kein Schluss über die Effektivität der Endgruppencarboxylierung getroffen werden.

Über die thermogravimetrischen Untersuchungen wird die thermische Stabilität der beiden Polymerproben mittels drei Methoden (Standardmethode in Helium, Kissingermethode in Helium und Standardmethode in Sauerstoff) näher bestimmt.

Methode 1: Standardmethode in Helium. Der Gewichtsverlust der Proben wird in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von 20°C bis 550°C, bei einer Heizrate von 10°C/min und einem Heliumfluss von 50 mL/min bestimmt.

Nachfolgende Abbildung 16 zeigt die Massenänderung der beiden Polymerproben in Abhängigkeit der Temperatur unter den oben genannten Messbedingungen.

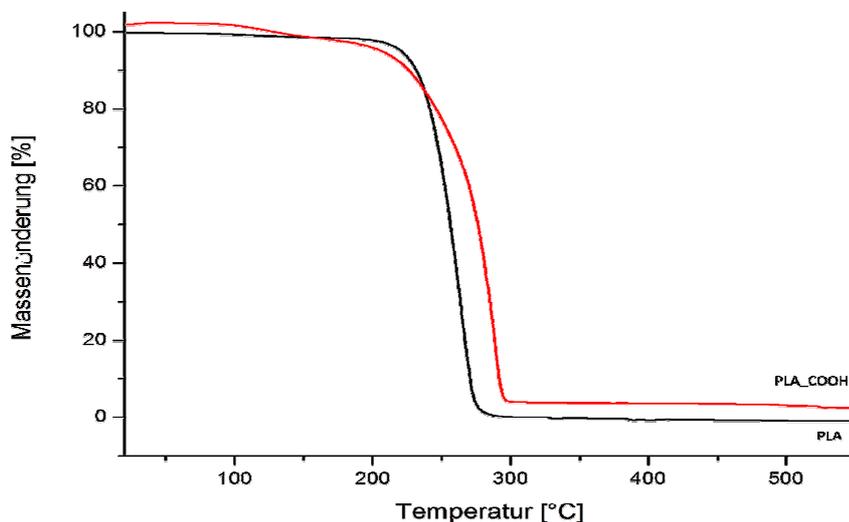


Abbildung 16: TG-Kurven der Proben PLA und PLA_COOH bei einer Heizrate von 10°C/min in Inertgasatmosphäre in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C

Bei Messungen in Inertgasatmosphäre startet die Zersetzung der unmodifizierten PLA bei 228°C und endet bei ca. 275°C mit einem totalen Gewichtsverlust von 99,95%. Bei PLA_COOH beginnt die Zersetzung etwas später (264°C), auch das Ende des thermischen Abbaus ist zu höheren Temperaturen verschoben (294°C). Außerdem kann man erkennen, dass sich die Temperatur bei der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit verändert. Der T_{\max} -Wert der PLA-Kurve zeigt sich bei etwa 266°C und entspricht dem Wendepunkt der Zersetzungskurven. Durch die Endgruppenmodifizierung mit Bernsteinsäureanhydrid verschiebt sich dieser Wert der PLA_COOH Probe um etwa 20°C zu höheren Temperaturen (288°C). Normalerweise würde ein Polymer mit einer geringeren Molmasse (in unserem Fall PLA_COOH) auch eine geringere thermische Stabilität als ein höhermolekulares

Polymer aufweisen. Da jedoch die Probe PLA_COOH eine höhere thermische Stabilität hinsichtlich der Zersetzung als die PLA-Probe zeigt, kann auf eine Verbesserung dieser Ergebnisse durch die Carboxylierung der Endgruppen von Polymilchsäure geschlossen werden. Die Arbeitsgruppe um Lee (38) führte Untersuchungen zur thermischen Stabilität von hyperverzweigten PLA-Netzwerken durch. Sie konnten zeigen, dass die Polymere mit den OH-Endgruppen eine geringere thermische Stabilität verglichen mit Polymilchsäure mit carboxylierten Endgruppen aufweisen. Sie vermuten, dass PLA mit OH-Endgruppen leichter zu einem zyklischen Monomer zersetzt wird als die modifizierten Proben. (38) Damit werden auch unsere Ergebnisse hinsichtlich der verbesserten thermischen Stabilität durch die Endgruppenmodifizierung von Polymilchsäure bestätigt.

Die Temperatur bei der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit (T_{max}) wird über die erste Ableitung der Thermogravimetrieurve bestimmt und wird in Abbildung 17 dargestellt.

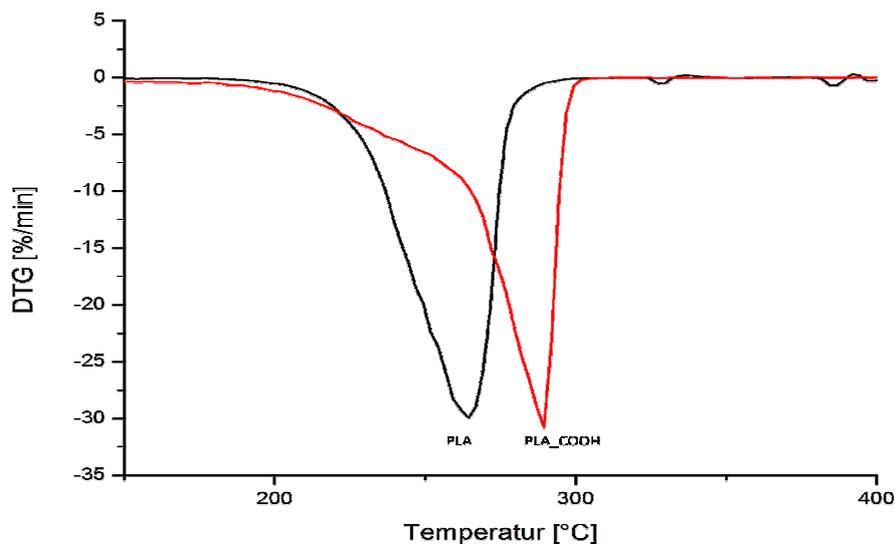


Abbildung 17: DTG-Kurven der Proben PLA und PLA_COOH in Inertgasatmosphäre bei einer Heizrate von 10°C/min in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C

Die Ergebnisse dieser thermogravimetrischen Untersuchungen sind nochmals in nachfolgender Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Ergebnisse der Proben PLA und PLA_COOH in Inertgasatmosphäre bei einer Heizrate von 10°C/min und in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C

| | Inertgasatmosphäre | | | | | | | |
|----------|-------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Proben | TG | | | | | | | DTG |
| | T _{Onset} [°C] | T ₅ [°C] | T ₁₀ [°C] | T ₂₅ [°C] | T ₅₀ [°C] | T ₇₅ [°C] | T _{End} [°C] | T _{max} [°C] |
| PLA | 228 | 221 | 232 | 245 | 257 | 265 | 274 | 266 |
| PLA_COOH | 264 | 206 | 226 | 254 | 276 | 287 | 294 | 288 |

Zusätzlich zu diesen Messungen werden jene Temperaturen bestimmt, wo ein gewisser Prozentsatz der Probe abgebaut worden ist. Die Ergebnisse werden in Tabelle 14 miteinander verglichen. Man sieht deutlich, dass die Zersetzungstemperaturen der Probe PLA_COOH in Inertgasatmosphäre höher liegen als im Vergleich zur unmodifizierten Polymilchsäure. Diese Ergebnisse konnte auch die Arbeitsgruppe um Lee (38) bestätigen, die eine höhere thermische Stabilität aufgrund der Endgruppenmodifizierung von Polymilchsäure nachweisen konnte.

Methode 2: Kissingermethode in Helium. Kinetische Parameter werden über die Ermittlung der Peakmaxima (T_{max}) aus der ersten Ableitung der Thermogravimetriekurven (DTG) durch Anwenden der Kissingergleichungen bestimmt. Die Messungen werden in Heliumatmosphäre (50 mL/min Flussrate) in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C bei verschiedenen Heizraten von 5, 10, 15 und 20°C/min durchgeführt.

Mittels der Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen in Helium können Aussagen über die Aktivierungsenergie und den preexponentielle Faktor der zwei Polymerproben getroffen werden. Berechnet werden die Ergebnisse über die Kissinger-Methode. Dabei wird die inverse maximale Degradationstemperatur gegen eine Funktion der Heizrate ($\ln(\beta/T_m^2)$) aufgetragen und in der Abbildung 18 dargestellt.

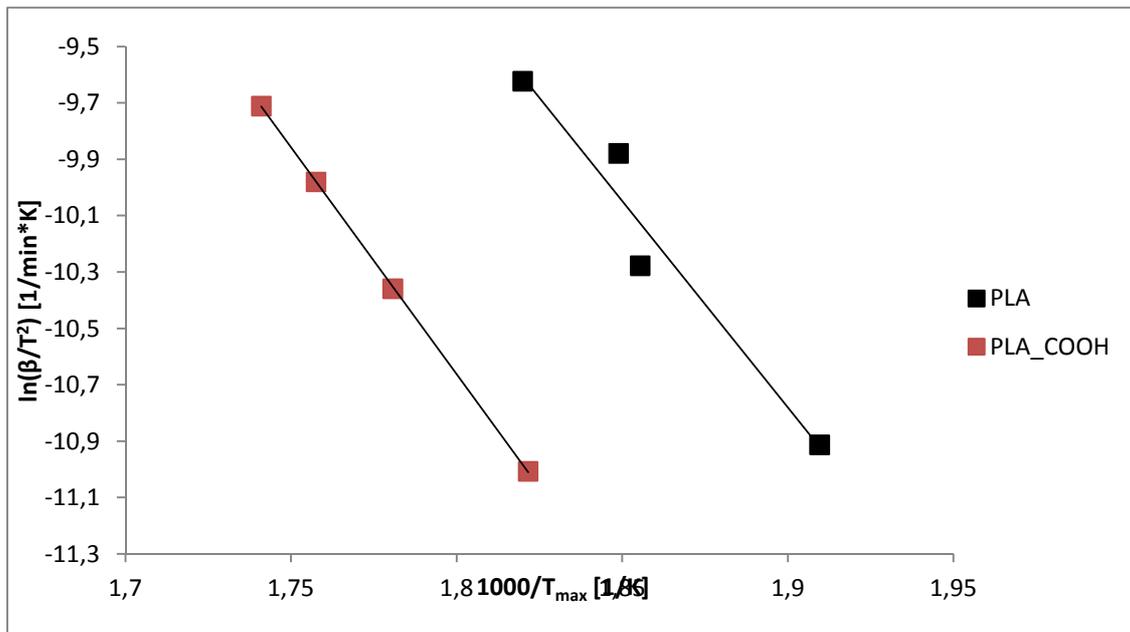


Abbildung 18: Berechnung der Aktivierungsenergie der Polymerproben über die Kissinger-Methode

Die Ergebnisse der Kissinger-Berechnung werden in nachfolgender Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 15: Berechnung der Aktivierungsenergie über Kissinger der Proben PLA und PLA_COOH

| Probe | E_A [kJ/mol] | R^2 | A [min^{-1}] |
|----------|----------------|-------|---------------------------|
| PLA | 126 | 0,95 | $9,25 \cdot 10^8$ |
| PLA_COOH | 135 | 0,99 | $1,68 \cdot 10^9$ |

Die Aktivierungsenergie (E_A) und der preexponentielle Faktor (A) ändern sich deutlich in Abhängigkeit der Endgruppenmodifizierung der Polymerproben. Die Probe PLA_COOH weist dabei die höchsten Werte auf. Damit können die Ergebnisse der thermoanalytischen Messungen bestätigt werden. Die thermische Stabilität verändert sich durch die Endgruppenmodifizierung. Wie in den thermogravimetrischen Messungen ersichtlich, steigt die Temperaturstabilität der Probe PLA_COOH bezogen auf die thermische Degradation.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen konnten auch durch die 1. Methode geprüft und bestätigt werden.

Methode 3: Standardmethode in Sauerstoff. Der Gewichtsverlust der Proben wird in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von 20°C bis 550°C, bei einer Heizrate von 50°C/min und einer Flussrate von 50 mL/min in Sauerstoffatmosphäre bestimmt.

In Abbildung 19 sind die Thermogravimetriekurven der beiden Polymerproben dargestellt.

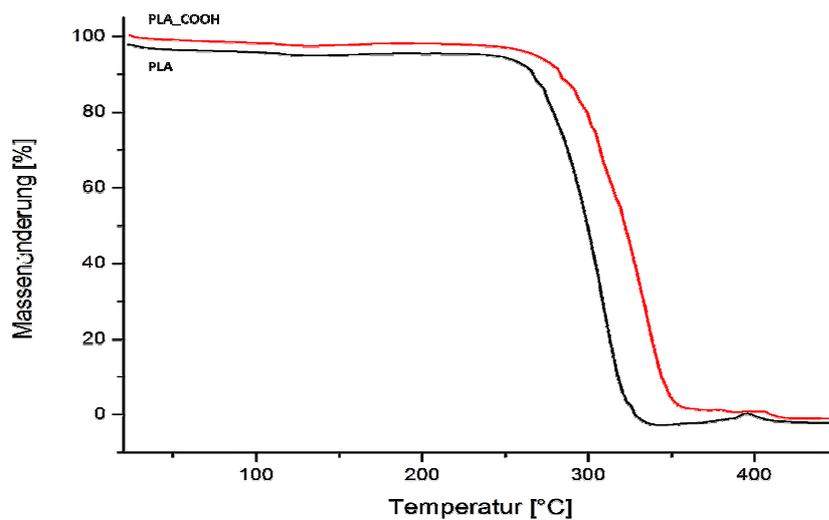


Abbildung 19: Thermogravimetrie in oxidierender Atmosphäre der Proben PLA und PLA_COOH bei einer Heizrate von 50°C/min in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C

Vergleicht man die Messergebnisse der beiden Proben in oxidierender Atmosphäre, sind die Zersetzungskurven der Polymere zu höheren Temperaturen verschoben. Der thermische Abbau beginnt und endet später. Die Verschiebung zu höheren Temperaturen findet auf Grund der veränderten Heizrate statt. Die Messungen der Polymere werden in oxidierender Atmosphäre mit 50°C/min aufgenommen. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen in oxidierender Atmosphäre werden in folgender Tabelle gezeigt.

Tabelle 16: Ergebnisse der Thermogravimetrie der Proben PLA und PLA_COOH in oxidierender Atmosphäre bei einer Heizrate von 10°C/min in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C

| Proben | Oxidierende Atmosphäre | | | | | | | |
|----------|-------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | TG | | | | | | | DTG |
| | T _{Onset} [°C] | T ₅ [°C] | T ₁₀ [°C] | T ₂₅ [°C] | T ₅₀ [°C] | T ₇₅ [°C] | T _{End} [°C] | T _{max} [°C] |
| PLA | 280 | 242 | 267 | 284 | 300 | 311 | 324 | 309 |
| PLA_COOH | 297 | 269 | 284 | 304 | 322 | 336 | 348 | 335 |

Auch in Anwesenheit von Sauerstoff kann die Stabilität der beiden Polymerproben nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der beiden anderen Methoden können durch diese Untersuchungen ebenfalls bestätigt werden.

Vergleicht man unmodifizierte PLA mit Polymilchsäure mit carboxylierten Endgruppen, kann man strukturelle Unterschiede durch die Funktionalisierung erkennen. Durch die Reaktion mit

Bernsteinsäureanhydrid werden CH_2 -Gruppen ins Polymer eingebracht, sowie OCH_3 -Gruppen als Endgruppen durch die Aufarbeitung mit Methanol dargestellt. Diese strukturellen Unterschiede lassen sich mittels $^1\text{H-NMR}$ identifizieren. Über (FT)IR-ATR-Spektroskopie kann man keine Funktionalisierung des Polymers erkennen. Es treten in beiden Polymeren nur die typischen Polymilchsäurebanden auf. Über Größenausschlusschromatographie wird das Molekulargewicht der beiden Proben bestimmt. Die Werte für M_n und M_w sind für das carboxylierte Polymer deutlich niedriger als bei der unmodifizierten Polymilchsäure. Vergleicht man jedoch die thermischen Eigenschaften der Polymerproben lässt sich durch die Endgruppencarboxylierung eine Verbesserung der thermischen Stabilität hinsichtlich der Zersetzung des Polymers feststellen. Dies konnte mit thermogravimetrischen Messungen und der Berechnung der Aktivierungsenergie über die Kissinger-Methode nachgewiesen werden. Für die weiteren Versuche wird die Probe PLA_COOH mit Chemikalien mit freien Thiolgruppen modifiziert, mit dem Ziel die thermischen Eigenschaften nochmals zu verbessern.

4.3 Modifizierung der Endgruppen von Polymilchsäure mit carboxylierten Endgruppen

Polymilchsäure mit carboxylierten Endgruppen wird über eine azeotrope Polykondensationsreaktion unter Wasserabspaltung mit Bernsteinsäureanhydrid synthetisiert. Im zweiten Schritt werden Chemikalien mit freien Thiolgruppen über die eingebrachten Carboxylgruppen mit dem Polymer verknüpft. Ziel dabei ist die Bestimmung der chemischen Struktur und der thermischen Eigenschaften der neuen Polymere, sowie das Erreichen einer verbesserten thermischen Stabilität hinsichtlich der Zersetzung der Proben. Am Ende soll eine Auswahl der geeignetsten modifizierten Proben getroffen werden.

Die Synthesen werden mit Chemikalien mit freien Thiolgruppen durchgeführt. Zum Einsatz kommen dabei L-Cystein, Cystamin-dihydrochlorid und Thioessigsäure. L-Cystein wird dabei vermutlich über eine Peptidbindung mit dem Grundpolymer verknüpft. Nachfolgend sind die Reaktionsgleichungen der durchgeführten Synthesen dargestellt.

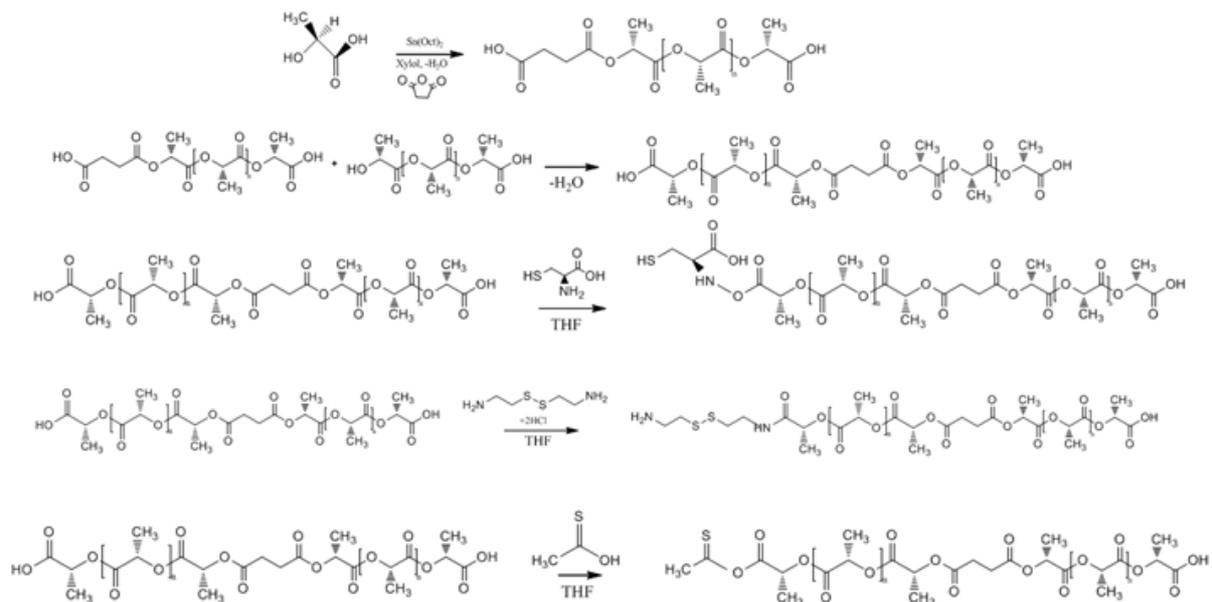
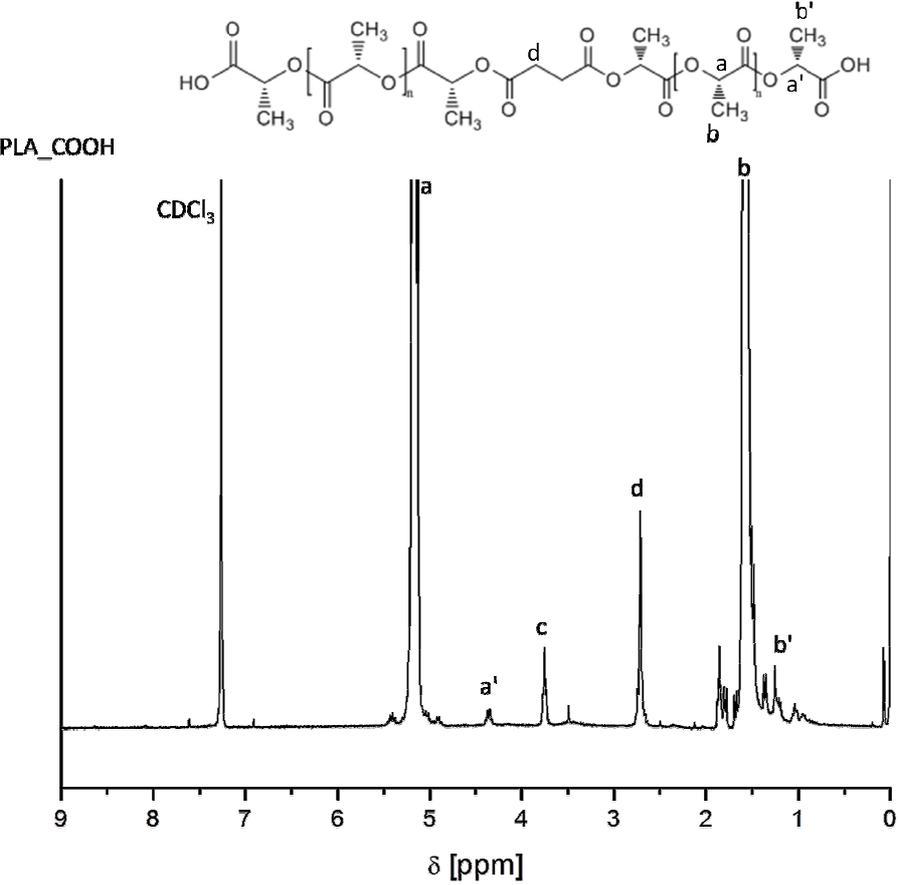
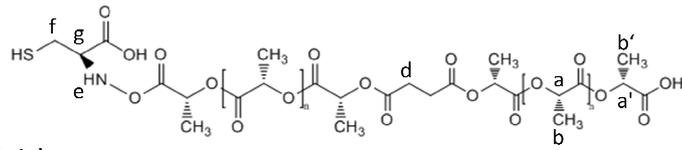


Abbildung 20: Synthese von PLA-COOH, PLA-COOH-L-Cystein, PLA-COOH-Cystamin-dihydrochlorid und PLA-COOH-Thioessigsäure

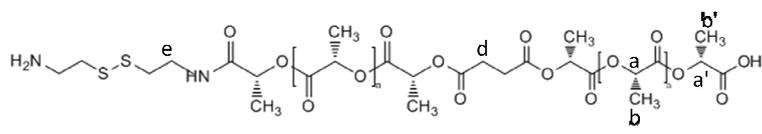
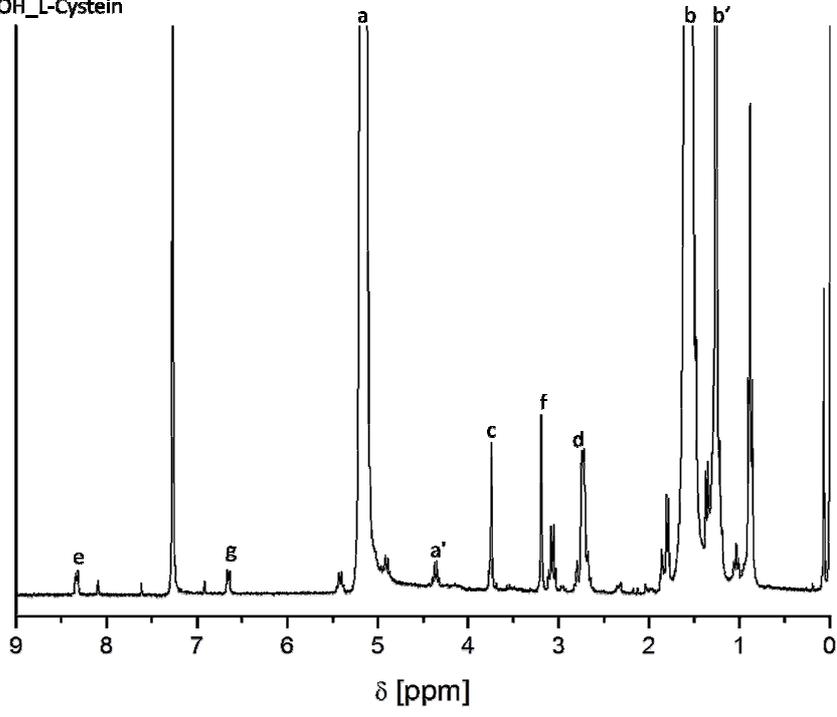
Alle drei Produkte sind pulverförmige Feststoffe mit einer weißen bis leicht braunen Farbe. Die Polymere, abgesehen von der Modifikation mit L-Cystein, weisen einen charakteristischen schwefelartigen Geruch auf.

Zur Strukturaufklärung der Modifikationen werden von den Proben $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen und mit der carboxylierten Polymilchsäure verglichen. Die Spektren werden in nachfolgender Abbildung dargestellt.

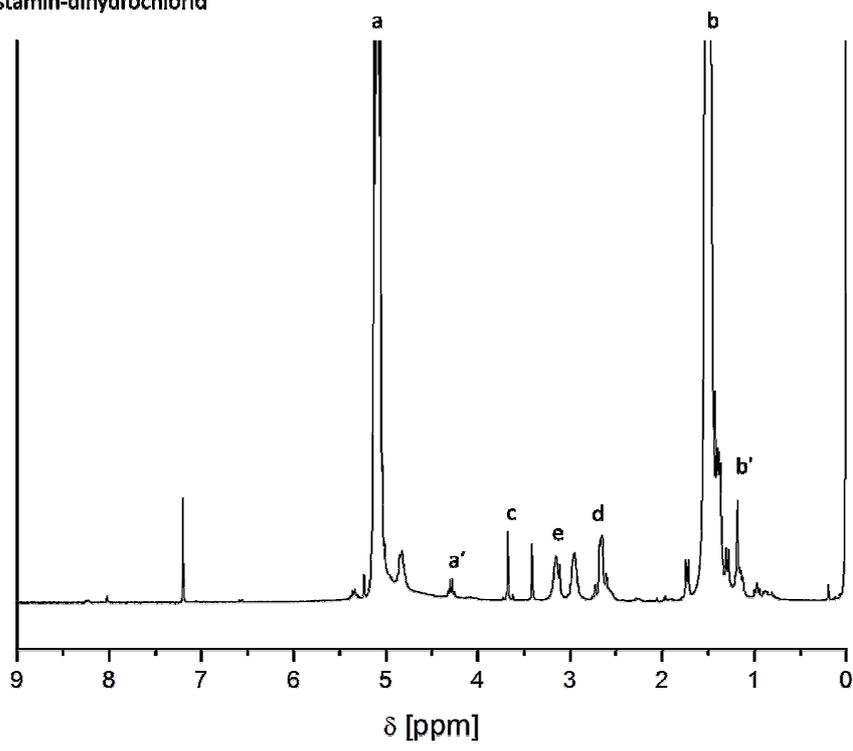




PLA_COOH_L-Cystein



PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid



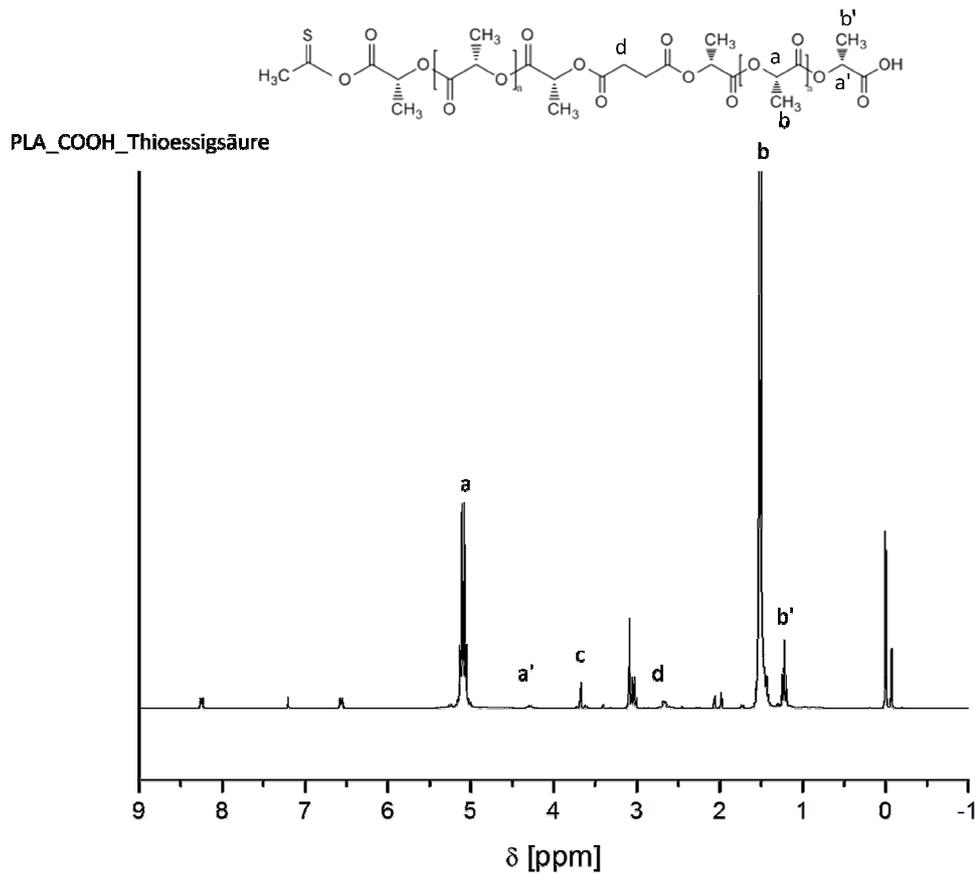


Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymerproben

Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lässt sich die Struktur der vier Polymerproben aufklären. L-Cystein ist, wie in der Einleitung vermutet, über eine Peptidbindung mit dem carboxylierten Milchsäurepolymer verknüpft. Auch die beiden anderen Modifizierungen entstehen durch eine Bindung an der carboxylierten Seite der Polymilchsäure. Die OCH_3 -Endgruppen (3,74 ppm, in den Spektren mit c gekennzeichnet) treten durch die Aufarbeitung der Polymere mit Methanol auf. Die freien Säuregruppen der Polymerproben werden durch das Ausfällen mit Methanol verestert.

Mittels Größenausschlusschromatographie werden die Werte für M_n und M_w , sowie der PDI der Polymerproben bestimmt und in Tabelle 17 gezeigt.

Tabelle 17: Molekulargewicht der PLA-Modifikationen

| Probe | M_n [g/mol] | M_w [g/mol] | PDI |
|----------------------------------|---------------|---------------|-----|
| PLA_COOH | 7010 | 12990 | 1,9 |
| PLA_COOH_L-Cystein | 5350 | 10190 | 1,9 |
| PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid | 4160 | 7650 | 1,8 |
| PLA_COOH_Thioessigsäure | 4190 | 8530 | 2,0 |

Die Tabelle zeigt die Abhängigkeit der PLA-Proben von der Modifizierung und den Effekt der Endgruppen auf das resultierende Molekulargewicht. Das höchste Molekulargewicht ist bei der carboxylierten Polymilchsäure zu erkennen. Im Vergleich dazu nehmen die Werte von M_n und M_w der modifizierten Proben ab. Das beste Molekulargewicht der Modifikationen zeigt die Probe PLA-COOH_L-Cystein. Die anderen beiden Polymere weisen ähnliche Werte bezogen auf das Zahlenmittel M_n auf.

Mittels DSC-Bestimmung wird der charakteristische Effekt der PLA-Modifizierung auf das Schmelzverhalten (ΔH_m und T_m) und die Kristallinität (χ) der Polymere untersucht. Alle drei Polymerproben zeigen wie die carboxylierte Polymilchsäure semikristallinen Charakter. Die Messungen wurden in Inertgasatmosphäre (Heizrate 10°C/min in Helium) und in oxidierender Atmosphäre (Heizrate 50°C/min in Sauerstoff) durchgeführt. Die gewonnenen DSC-Ergebnisse werden in nachfolgender Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Ergebnisse der DSC-Analysen der Polymerproben bei einer Heizrate von 10°C/min und einem Temperaturbereich von -20°C bis 550°C in Inertgasatmosphäre und bei einer Heizrate von 50°C/min und einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C in oxidierender Atmosphäre

| Inertgasatmosphäre | | | | | |
|---|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|-----------------|
| Proben | 1. Heizzyklus | | | | |
| | ΔH_{m1} [J/g] | T_{m1} [°C] | ΔH_{m2} [J/g] | T_{m2} [°C] | χ^a [%] |
| PLA_COOH | 29 | 145 | - | - | 31 |
| PLA_COOH_L-Cystein | 45 | 151 | 91 | 220 | 48 |
| PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid | 49 | 146 | - | - | 52 |
| PLA_COOH_Thioessigsäure | 42 | 140 | - | - | 44 |
| Oxidierende Atmosphäre | | | | | |
| | 1. Heizzyklus | | | | |
| | ΔH_{m1} [J/g] | T_{m1} [°C] | ΔH_{m2} [J/g] | T_{m2} [°C] | χ^a [%] |
| PLA_COOH | 47 | 157 | - | - | 50 |
| PLA_COOH_L-Cystein | 150 | 149 | 273 | 236 | (160) |
| PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid | 7 | 145 | - | - | 7 |
| PLA_COOH_Thioessigsäure | 41 | 133 | - | - | 44 |

$$^a \chi_C = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100\%$$

Die Ergebnisse der Tabelle 18 zeigen Werte der Schmelzenthalpie (ΔH_m), der Schmelztemperatur (T_m) und der Kristallinität (χ) der Polymerproben in Inertgasatmosphäre und oxidierender Atmosphäre. Deutlich erkennbar ist die Abhängigkeit der Messergebnisse von der unterschiedlichen Funktionalisierung der Endgruppen. Bei der Endgruppenmodifizierung mit L-Cystein treten in Inertgasatmosphäre ähnliche Werte wie bei den anderen modifizierten Proben auf. Die geringsten Werte bezüglich Schmelzenthalpie und Kristallinität zeigt die carboxylierte Polymilchsäure. Die Schmelzenthalpie der Probe PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid weist verglichen mit den anderen Proben mit 49 J/g den höchsten Wert auf. Die beiden Proben PLA_COOH_L-Cystein und PLA_COOH_Thioessigsäure zeigen etwas niedrigere Schmelzenthalpien verglichen mit der zuvor genannten Modifizierung. Die Schmelzbereiche der Polymermodifikationen liegen alle innerhalb von 11°C. Die niedrigsten Werte in Inertgasatmosphäre zeigt dabei PLA_COOH_Thioessigsäure. Die Kristallinität der Proben unterscheidet sich dagegen deutlich. Den höchsten Kristallinitätswert zeigt dabei die Probe PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid mit 52%. Sie liegt dabei um 21% höher als bei der carboxylierten Polymilchsäure.

Die Ergebnisse der Analysen in Sauerstoffatmosphäre liegen bei höheren Temperaturen und größeren Schmelzenthalpien. Durch die höhere Heizrate (50°C/min) sind die Werte nicht direkt mit den Ergebnissen aus der Messung in Inertgasatmosphäre zu vergleichen. Auch bei den Werten aus der Sauerstoffmessung lässt sich derselbe Trend bezüglich der Schmelzpunkte wie bei den Messungen in Inertgas erkennen. Die Probe PLA_COOH_Thioessigsäure weist mit 133°C den niedrigsten Schmelzpunkt auf und die Probe PLA_COOH zeigt den höchsten Wert mit 157°C. Der Schmelzpunkt von PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid verändert sich nicht wesentlich. Die Schmelzenthalpie für die Probe PLA_COOH steigt stark an in oxidierender Atmosphäre. Den höchsten Wert zeigt dabei die Probe PLA_COOH_L-Cystein mit 150 J/g. Dieser Wert entspricht etwa dem Dreifachen Wert im Vergleich zur Messung in Inertgas. Wie auch bei den Messungen in Inertgas, zeigt die Probe PLA_COOH_L-Cystein einen zweiten Schmelzbereich. Bei der Probe PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid lässt sich ein umgekehrter Trend feststellen. Die Schmelzenthalpie sinkt bei dieser Probe stark ab.

In nachfolgender Abbildung 22 sind die Schmelzpunkte der vier Polymerproben in Inertgas dargestellt. Es wird zum Vergleich der Schmelzpunkte nur der erste Schmelzbereich der Probe von PLA_COOH_L-Cystein dargestellt.

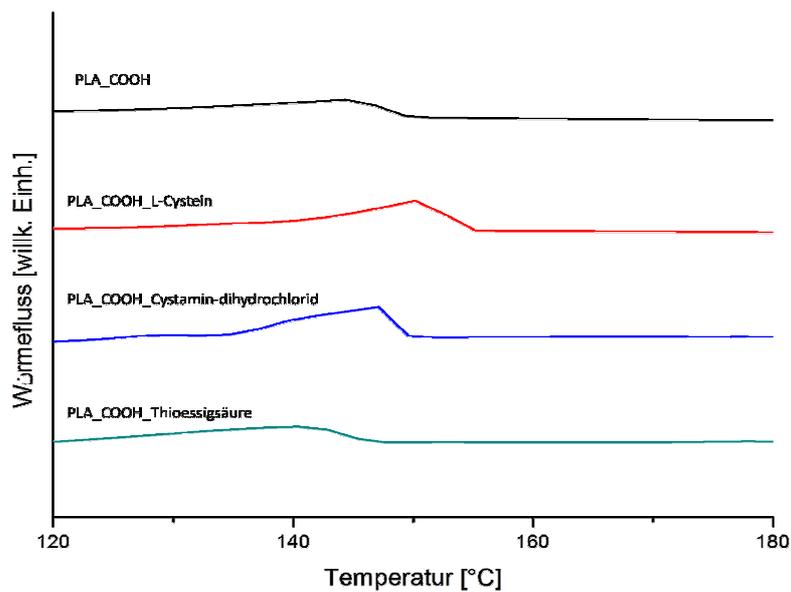


Abbildung 22: DSC-Kurven der Polymere bei einer Heizrate von 10°C/min in Inertgasatmosphäre in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C

Vergleicht man die Schmelzcharakteristika der Modifizierungen unterscheiden sich die Werte bezüglich Schmelzenthalpie und Schmelztemperatur der Polymerproben. Die Schmelzcharakteristika der carboxylierten Polymilchsäure weisen jedoch deutlich niedrigere Werte auf. Die Unterschiede treten durch die verschiedenen Strukturen der modifizierten Polymere und durch den Einfluss des unterschiedlich hohen Molekulargewichts auf.

In nachfolgender Abbildung 23 werden die Schmelzpunkte der vier Polymerproben in oxidierender Atmosphäre dargestellt.

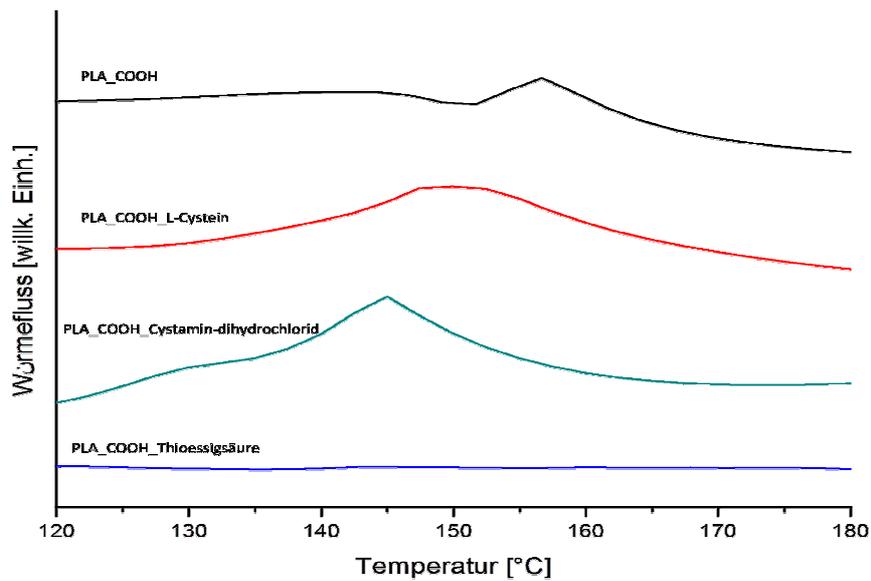


Abbildung 23: Schmelzbereiche der vier Polymerproben in oxidierender Atmosphäre bei einer Heizrate von 50°C/min in einem Temperaturbereich von 20°C bis 450°C

Wie auch schon in den Daten in Tabelle 18 ersichtlich, tritt die höchste Schmelzenthalpie bei der Probe mit L-Cystein auf. In oxidierender Atmosphäre zeigt das modifizierte Polymer mit Thioessigsäure nur eine sehr geringe Schmelzenthalpie und ist im Vergleich zu den anderen drei Proben zu gering um in der Abbildung deutlich sichtbar zu sein.

Über die thermogravimetrischen Untersuchungen wird die thermische Stabilität der vier Polymerproben mittels zwei Methoden (Standardmethode in Helium und Standardmethode in Sauerstoff) näher bestimmt.

Methode 1: Standardmethode in Helium. Der Gewichtsverlust der Proben wird in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von 20°C bis 550°C, bei einer Heizrate von 10°C/min und einem Heliumfluss von 50 mL/min bestimmt.

Nachfolgende Abbildung 24 zeigt die Thermogravimetriekurven der vier Polymerproben in Inertgasatmosphäre mit den oben genannten Bedingungen.

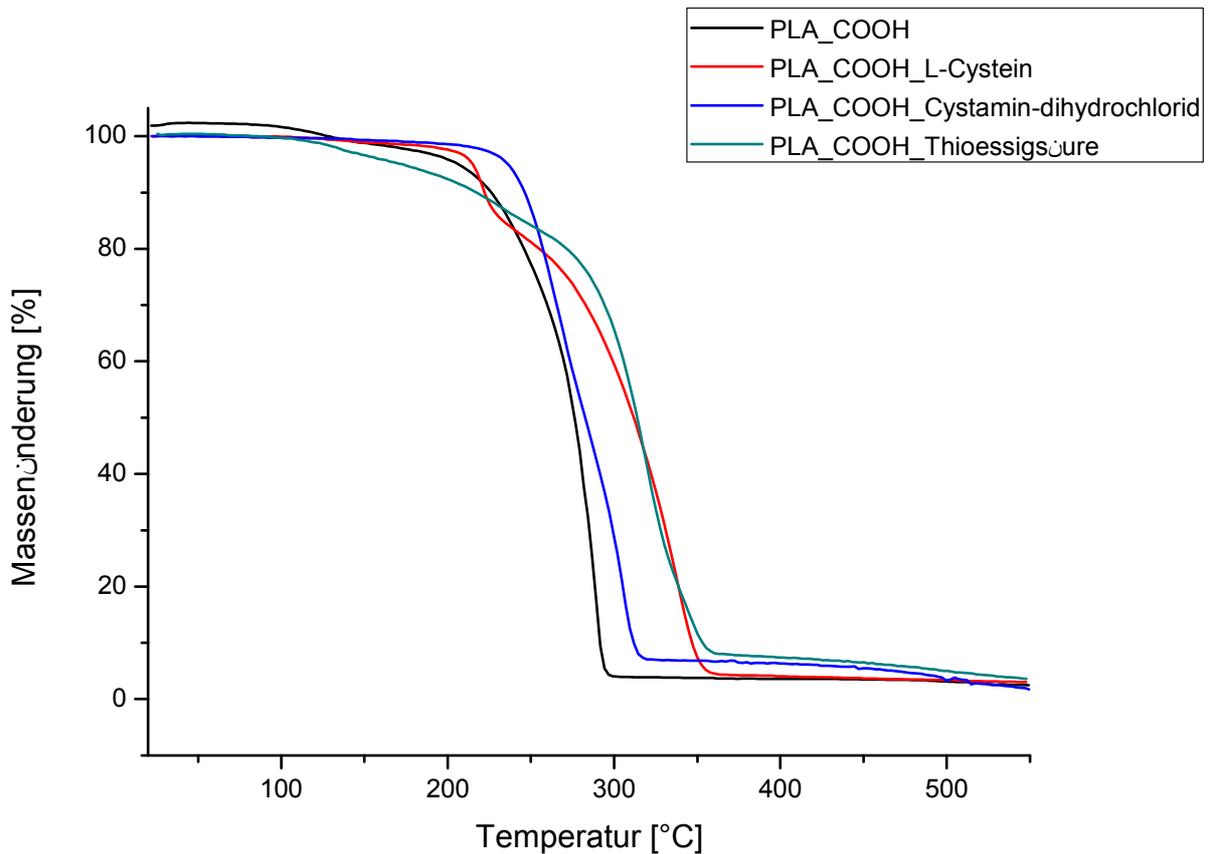


Abbildung 24: TG-Ergebnisse der Polymere bei einer Heizrate von 10°C/min in Inertgasatmosphäre in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C

Man kann in der Abbildung erkennen, dass die Kurve von PLA_COOH_Cystein-dihydrochlorid, verglichen mit PLA_COOH, deutlich nach rechts verschoben ist. Die thermische Zersetzung beginnt bei dieser Probe später als bei der carboxylierten Polymilchsäure. Das Polymer ist somit stabiler als die PLA_COOH-Probe. Ähnliche Ergebnisse zeigen die beiden anderen Modifikationen. Bei der Probe PLA_COOH_Thioessigsäure beginnt die thermische Zersetzung etwas früher als bei PLA_COOH, die Werte von T_{\max} (Temperatur bei der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit) und T_{End} (Endtemperatur der Zersetzung) liegen jedoch bei höheren Temperaturen. Eine Besonderheit zeigt das Polymer PLA_COOH_L-Cystein. Die Probe zersetzt sich in einem zweistufigen Prozess. Wahrscheinlich wird im ersten Schritt Cystein vom Polymer abgespalten. Erst im zweiten Schritt der Degradation zersetzt sich die carboxylierte Polymilchsäure. Dadurch zeigt auch diese Modifikation eine verbesserte thermische Stabilität hinsichtlich der Zersetzung verglichen mit der carboxylierten Polymilchsäure.

Die Temperatur mit der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit wird über die erste Ableitung der Thermogravimetriekurve bestimmt und in Abbildung 25 dargestellt.

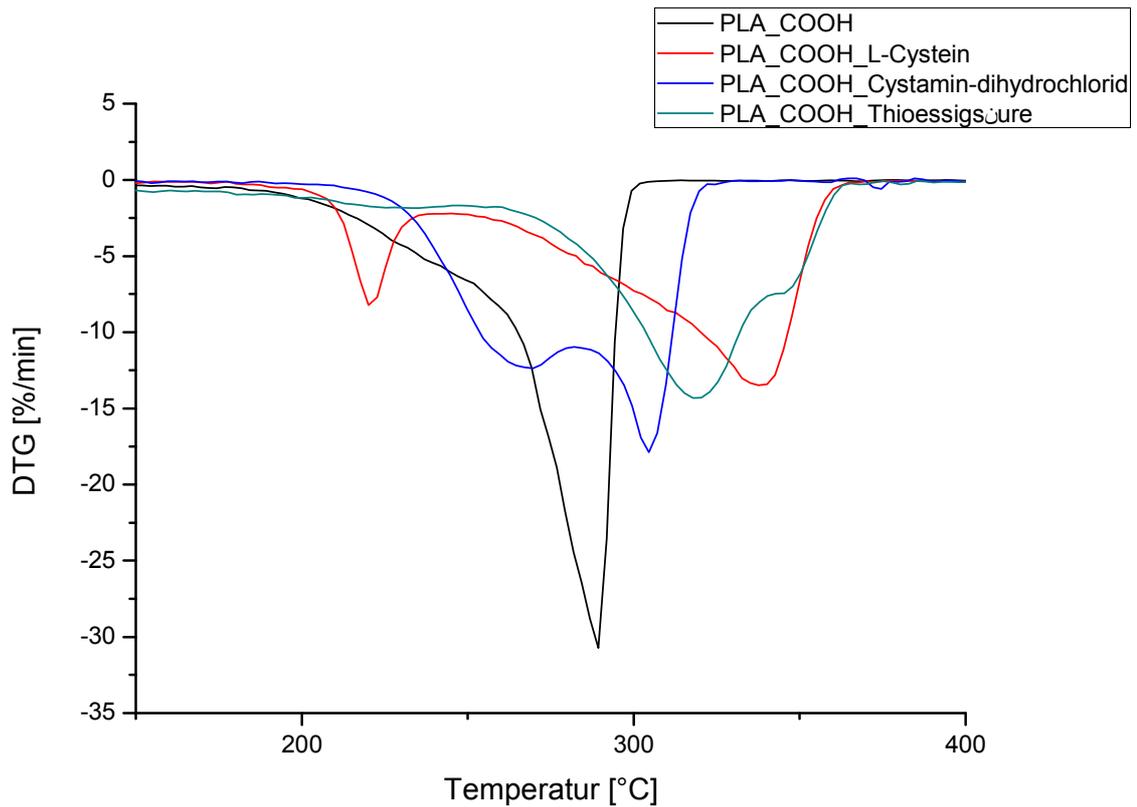


Abbildung 25: DTG-Kurven der vier Polymerproben bei einer Heizrate von 10°C/min und in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C

Verglichen mit carboxylierter Polymilchsäure sind die Werte für T_{\max} zu höheren Temperaturen verschoben. Durch die zweistufige Zersetzung der Probe mit L-Cystein sieht man auch in dieser Abbildung einen zweiten Peak in der ersten Ableitung der Kurve. Auch bei den anderen Polymeren sind deutlich zwei Peaks zu erkennen. Vermutlich befinden sich nicht reagierte Ausgangssubstanzen in den Proben, welche sich zuerst zersetzen. Der zweite Peak zeigt dann die eigentlich Degradation des Polymers an.

Die Ergebnisse der Thermogravimetrie werden in nachfolgender Tabelle 19 nochmals verdeutlicht.

Tabelle 19: Ergebnisse der Thermogravimetrie der Polymere bei einer Heizrate von 10°C/min in Inertgasatmosphäre

| Probe | TG | | | | | | DTG |
|----------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| | T ₅ | T ₁₀ | T ₂₅ | T ₅₀ | T ₇₅ | T _{End} | T _{max} |
| | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] |
| PLA_COOH | 206 | 226 | 254 | 276 | 287 | 294 | 288 |
| PLA_COOH_L-Cystein | 215 | 222 | 272 | 312 | 335 | 351 | 337 |
| PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid | 236 | 246 | 262 | 283 | 303 | 313 | 304 |
| PLA_COOH_Thioessigsäure | 172 | 218 | 286 | 314 | 333 | 344 | 319 |

Wie auch schon in den Graphiken dargestellt, sieht man eine Verbesserung der thermischen Stabilität hinsichtlich der thermischen Degradation durch das Einbringen von verschiedenen Endgruppen ins Polymer.

Methode 2: Standardmethode in Sauerstoff. Der Gewichtsverlust der Proben wird in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von 20°C bis 450°C, bei einer Heizrate von 50°C/min und einer Flussrate von 50 mL/min in Sauerstoffatmosphäre bestimmt.

In Abbildung 26 sind die Thermogravimetriekurven der beiden Polymerproben dargestellt.

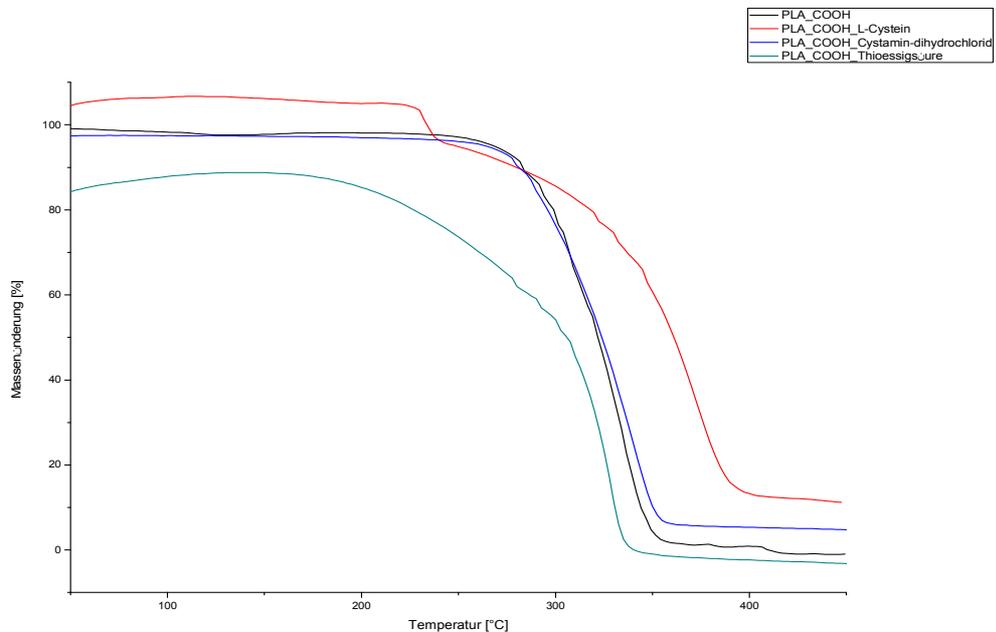


Abbildung 26: Thermogravimetriekurven oxidierender Atmosphäre der vier Polymerproben bei einer Heizrate von 50°C/min in einem Temperaturbereich von 20°C bis 450°C

Vergleicht man die Messergebnisse der Proben in oxidierender Atmosphäre, sind die Zersetzungskurven der Polymere zu höheren Temperaturen verschoben. Der thermische Abbau beginnt und endet später. Die Verschiebung zu höheren Temperaturen findet auf Grund der veränderten Heizrate statt. Die Messungen der Polymere werden in oxidierender Atmosphäre mit 50°C/min aufgenommen.

Auch in Anwesenheit von Sauerstoff kann die Stabilität der Polymerproben nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der ersten Methode können durch diese Untersuchungen bestätigt werden.

Die Ergebnisse zusammenfassend lässt sich sagen, dass über eine azeotrope Polykondensationsreaktion die Endgruppen von Polymilchsäure carboxyliert wurden und anschließend mit Chemikalien mit freien Thiolgruppen verknüpft worden sind. Die Struktur kann über die Ergebnisse der ¹H-NMR-Spektroskopie weitgehend aufgeklärt werden. Bei der Modifizierung mit L-Cystein kann die Bildung einer Peptidbindung und damit die Verknüpfung mit dem modifizierten PLA-Polymer bestätigt werden. Das Molekulargewicht aller synthetisierten Proben sinkt im Vergleich zur carboxylierten Polymilchsäureprobe. Positive Ergebnisse könne über die thermoanalytischen Untersuchungen ermittelt werden. Im Vergleich zur carboxylierten Polymilchsäure zeigen die Proben eine verbesserte Stabilität bei höheren Temperaturen hinsichtlich der Zersetzungstemperatur.

4.4 Hyperverzweigtes Polymilchsäurenetzwerk

Über eine Ringöffnende Polymerisationsreaktion soll Lactid mit Pentaerythrit zu einem hyperverzweigten PLA-Netzwerk umgesetzt werden. Durch die Netzwerkstruktur sollen die Eigenschaften von Polymilchsäure verändert werden. In weiterer Folge werden die Endgruppen mit Bernsteinsäureanhydrid carboxyliert und mit Chemikalien mit freien Thiolgruppen verknüpft. Die Eigenschaften hinsichtlich Struktur, Molekulargewicht und thermischer Stabilität sollen ermittelt und mit unmodifizierter Polymilchsäure verglichen werden. Nachfolgende Abbildung 27 zeigt die Synthesemethode des hyperverzweigten PLA-Netzwerkes.

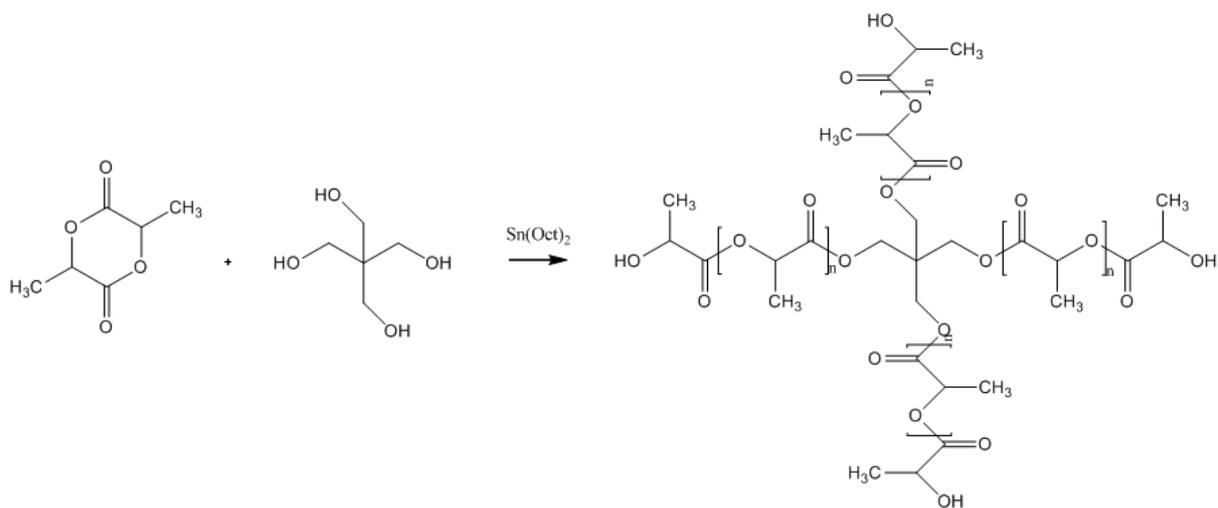


Abbildung 27: Synthese des hyperverzweigten PLA-Netzwerkes (PLA_4OH)

Wie schon von Lee et al. (61) vorgeschlagen, wird die Reaktion über eine Ringöffnende Polymerisation durchgeführt. Dabei wird mit den publizierten Reaktionsbedingungen dieser Forschungsgruppe gearbeitet. Sie zeigen in ihrem Paper „Multifunctional initiation of lactide polymerization by stannous octoate/pentaerythritol“ (68) die besten Ergebnisse mit einem Molverhältnis der Ausgangssubstanzen von 32 auf. Untersucht wurden dabei die Molverhältnisse 2, 4, 8, 16 und 32 von Lactid zu Pentaerythrit. In unserer Arbeit werden zwei weitere Molverhältnisse von Lactid zu Pentaerythrit getestet um die beste Auswahl hinsichtlich der ablaufenden Reaktion evaluieren zu können. Nachfolgende Tabelle 20 gibt eine kurze Übersicht über die durchgeführten Synthesen.

Tabelle 20: Übersicht über die durchgeführten Synthesen des PLA-Netzwerkes

| Probe | Lactid[mol] | Pentaerythrit [mol] |
|------------|-------------|---------------------|
| PLA_4OH_32 | 32 | 1 |
| PLA_4OH_50 | 50 | 1 |
| PLA_4OH_75 | 75 | 1 |

Wie in Tabelle 20 gezeigt, sind drei verschiedene Molverhältnisse für die Synthese des hyperververzweigten Netzwerkes getestet worden. Jedoch sind nur Ergebnisse von der Probe PLA_4OH_50 erhalten worden. Die anderen beiden Proben PLA_4OH_32 und PLA_4OH_75 haben keine Ausbeute über die angewendete Synthesemethode eingebracht. Auch bei der Probe PLA_4OH_50 ist die Ausbeute sehr gering ausgefallen. Durch die OH-Endgruppen handelt es sich um eine polare, kugelförmige Struktur, die dadurch vermutlich in Lösung bleibt.

Über $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wird die Struktur des Netzwerkes untersucht und in Abbildung 28 dargestellt.

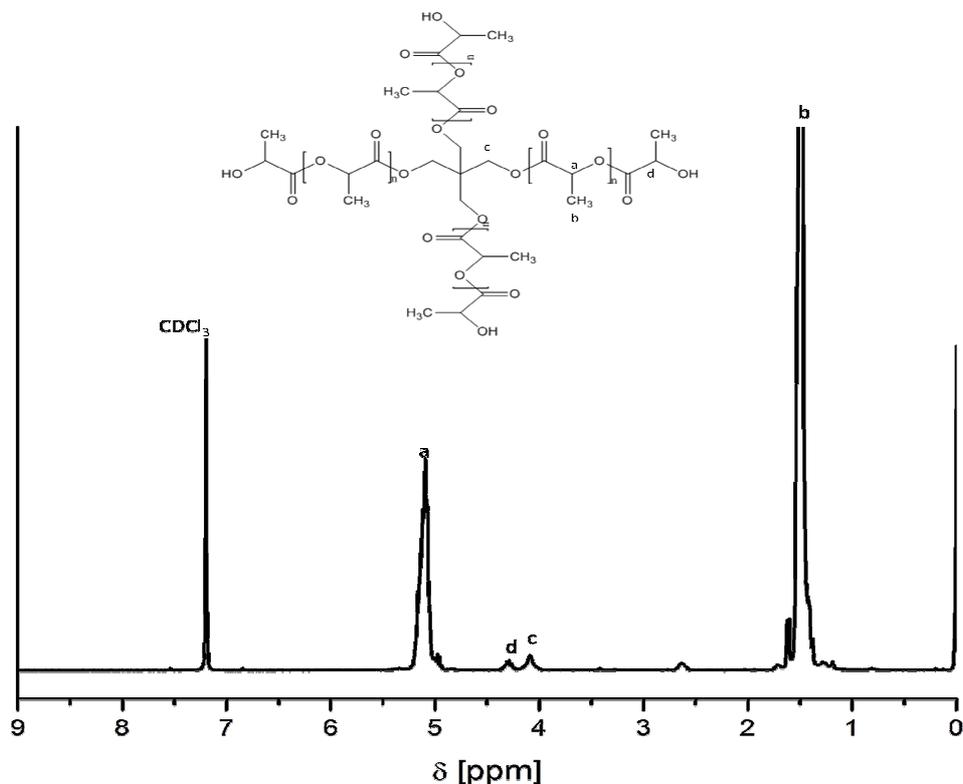


Abbildung 28: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe PLA_4OH_50

Abbildung 27 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe PLA_4OH_50. Im Vergleich zur Literatur treten auch die charakteristischen Peaks der Probe im NMR-Spektrum auf. Dabei handelt es sich um die CH-

und CH₃-Gruppe der Polymerkette, sowie der CH₂-Peak im Zentrum der Probe und die endständige CH-Gruppe des Polymers. Bei dem Peak bei 2,8 ppm dürfte es sich um Verunreinigungen durch die Ausgangssubstanzen handeln.

Mittels Größenausschlusschromatographie wird das Molekulargewicht und die Reinheit der Polymerprobe bestimmt und mit den Literaturwerten verglichen. Die Ergebnisse werden in nachfolgender Tabelle 21 gezeigt.

Tabelle 21: Molekulargewicht der Probe PLA_4OH_50 verglichen mit den Literaturwerten

| Probe | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PDI |
|----------------------------|------------------------|------------------------|-----|
| PLA_4OH_50 | 13250 | 15170 | 1,1 |
| PLA_4OH aus Literatur (38) | 31700 | 51900 | 1,8 |

Wie in der Tabelle 21 ersichtlich, unterscheiden sich die Werte des Molekulargewichts der Proben deutlich voneinander. In der Publikation von Lee et al. werden keine Angaben zum Molverhältnis der Ausgangssubstanzen gemacht. Die Werte für M_n und M_w sind um mehr den Faktor drei höher als bei unserer synthetisierten Probe PLA_4OH_50. Vermutlich handelt es sich auf Grund des niedrigen Molekulargewichts daher bei der Probe PLA_4OH_50 nicht um ein hyperverzweigtes Netzwerk.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese eines hyperverzweigten PLA-Netzwerks über eine Ringöffnende Polymerisationsreaktion durchgeführt wurde. Lee et al. führten die Synthese dabei unter den gleichen Bedingungen wie auch bei unseren Experimenten angewendet durch (Die Ausgangssubstanzen L-Lactid und Pentaerythrit werden vermischt und mit dem Katalysator verrührt. Der Reaktionskolben wird anschließend bei 90°C drei Mal mit Stickstoff gespült und die Reaktion 5 h bei 130°C unter Vakuum gerührt. Anschließend wird das Polymer in Chloroform gelöst und in kaltem Methanol ausgefällt.).

Das Molverhältnis der Ausgangssubstanzen wurde variiert, um möglichst gute Reaktionsbedingungen zu erreichen. Jedoch ist nur bei der Probe PLA_4OH_50 eine Ausbeute erzielt worden. Die Struktur des Polymers kann über ¹H-NMR bestimmt werden. Das Spektrum unterscheidet sich nicht von der in der Literatur dargestellten Probe. Jedoch konnte das Molekulargewicht der Vergleichsprobe nicht annähernd erreicht werden. Vermutlich handelt es sich daher bei unserer PLA-Probe nicht um ein hyperverzweigtes Netzwerk. Für weitere Versuche müssen die Reaktionsbedingungen zuerst optimiert werden. Danach wird eine Carboxylierung der Endgruppen mit Bernsteinsäureanhydrid und in weiterer Folge eine Modifizierung der Probe mit Chemikalien mit freien Thiolgruppen angestrebt.

Die Synthese von hypervverzweigten PLA-Netzwerken bzw. PLA-Dendrimeren ist auch bei anderen Forschergruppen auf Interesse gestoßen. Die Dendrimere werden über eine Ringöffnende Polymerisation von Lactid mit Polyhydroxy-Verbindungen als Initiator durchgeführt. Synthetisiert wurden PLA-Dendrimere mit z. B. 8 primären Aminogruppen um die Reaktion mit dem Katalysator $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ zu initiieren. Die Reaktion wurde bei 150°C durchgeführt, verlief jedoch trotz der hohen Temperaturen nur sehr schleppend ab. Die Arbeitsgruppe um Duda startete mit mehr Aminogruppen und verwendete Temperaturen um 80°C . Diese Reaktionen verliefen erfolgsversprechender und lieferten gut definierte PLA-Sternpolymere. Als beliebter Kern der PLA-Dendrimere wird daher Polyethylenimin verwendet, da es die erfolgsversprechendsten Ergebnisse lieferte. (69)

Für weitere Versuche ein hypervverzweigtes PLA-Netzwerk herzustellen, könnte daher ein PEI-Kern zur Initiierung des Katalysators verwendet werden. Einen verbesserten Einfluss auf das Produkt könnte auch eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur bringen, wie auch bei den oben genannten Autoren angewendet. (69)

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden über eine azeotrope Polykondensationsreaktion mit Bernsteinsäureanhydrid die Endgruppen von Polymilchsäure carboxyliert. Bernsteinsäureanhydrid wird an die Endgruppen der PLA angeknüpft und verbindet zwei Polymerketten miteinander. Als die besten Synthesebedingungen konnten in Versuchen die Zugabe von 2,5 mol% Bernsteinsäureanhydrid und 18 h Reaktionszeit ermittelt werden. Im Vergleich zur unmodifizierten Polymilchsäure zeigt die carboxylierte Struktur veränderte thermische Eigenschaften. Die Zersetzungstemperatur des Polymers wird bei der modifizierten Probe zu höheren Temperaturen verschoben. Dies konnte über thermogravimetrische Analysen und über die Berechnung der Aktivierungsenergie mittels Kissinger-Methode nachgewiesen werden.

In weiterer Folge wurde die carboxylierte PLA mit Chemikalien mit freien Thiolgruppen modifiziert um eine mögliche Veränderung der thermischen Eigenschaften zu untersuchen. Die Zersetzungstemperaturen der Polymere konnten durch diesen Modifizierungsschritt erneut erhöht werden. Die besten Ergebnisse zeigten die Modifizierungen mit L-Cystein, Cystamin-dihydrochlorid und Thioessigsäure. Bei L-Cystein ist im Vergleich zu den anderen Polymeren eine zweistufige Degradation erkennbar. L-Cystein wird über eine Peptidbindung mit dem Polymer verknüpft. Auch die anderen Modifikationen zeigen eine Bindung über die carboxylierten Endgruppen der Polymilchsäure. Durch diese Modifizierung konnte die thermische Stabilität der Polymere gegenüber der carboxylierten Probe verbessert werden. Die Ergebnisse konnte über die thermogravimetrischen Messungen nachgewiesen werden.

Im letzten Teil der Arbeit sollte die Synthese eines hyperverzweigten PLA-Netzwerkes realisiert werden um die thermischen Eigenschaften des Polymers weiter zu untersuchen. Jedoch konnte über die angewendete Synthesemethode (ringöffnende Polymerisation von Lactid mit Pentaerythrit) kein Polymilchsäurenetzwerk synthetisiert werden. Angestrebt wurde eine Synthese des Netzwerkes mit anschließender Endgruppencarboxylierung mit Bernsteinsäureanhydrid und Modifizierung durch Chemikalien mit freien Thiolgruppen. Dies konnte jedoch in dieser Arbeit mit den bestehenden Reaktionsbedingungen nicht erreicht werden. Eine Verbesserung der Synthesemethode (und Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen) ist Voraussetzung für weitere Analysen.

Publikationsliste von Katrin Berger

B. Siegmund, K. Berger, E. Leitner, 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone as a multidimensional key flavour compound in strawberries, 9th Wartburg Symposium on Flavour Chemistry and Biology, 13.-16. April 2010, Eisenach, Deutschland, Poster.

B. Siegmund, K. Berger, E. Leitner, 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon (Furaneol®) als mehrdimensionaler Schlüsselaromakomponente in Erdbeeren, Österreichische Lebensmittelchemiker Tage, 19.-21. Mai 2010, Schloss Seggau, Österreich, Poster.

Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 22 zeigt eine Liste der verwendeten Abkürzungen in der Masterarbeit.

Tabelle 22: Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Name |
|----------------------|---|
| (FT)IR-ATR | Fourier transformierte Infrarotspektroskopie – abgeschwächte Totalreflexion |
| CDCl ₃ | Deuteriertes Chloroform |
| DMA | Dynamisch-mechanische Analyse |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| DTA | Differenz-Thermoanalyse |
| GPC | Größenausschlusschromatographie |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie |
| PLA | Polymilchsäure |
| PLA_COOH | Polymilchsäure mit carboxylierten Endgruppen |
| ROP | Ringöffnende Polymerisation |
| Sn(Oct) ₂ | Zinn(II)-2-ethylhexanoat |
| TG | Thermogravimetrie |
| THF | Tetrahydrofuran |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Synthesemethoden von Polymilchsäure (8)..... | |
| Abbildung 2: Chemische Struktur von D- und L-Milchsäure..... | 10 |
| Abbildung 3: Chemische Strukturen von L-, meso- und D-Lactid (7)..... | 10 |
| Abbildung 4: Anwendungen von PLA (2) | 15 |
| Abbildung 5: Schematische Darstellung einer DMA-Kurve eines amorphen Kunststoffes | 24 |
| Abbildung 6: Synthese von PLA_COOH..... | 39 |
| Abbildung 7: ¹ H-NMR-Spektren der vier Polymerproben - Einfluss der Konzentration von Bernsteinsäureanhydrid | 40 |
| Abbildung 8: Polykondensationsreaktion mit Einbau von Bernsteinsäureanhydrid | 43 |
| Abbildung 9: ¹ H-NMR-Spektren der drei Polymerproben - Einfluss der Reaktionszeit | 44 |
| Abbildung 10: Synthese von PLA und PLA_COOH | 47 |
| Abbildung 11: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren der beiden Polymerproben | 48 |
| Abbildung 12: (FT)IR-ATR-Spektren der Proben PLA und PLA_COOH | 49 |
| Abbildung 13: DSC-Analysen in Inertgasatmosphäre bei 10°C/min der Proben PLA und PLA_COOH . | 51 |
| Abbildung 14: DSC-Analysen in oxidierender Atmosphäre bei 50°C/min der Proben PLA und PLA_COOH | 52 |
| Abbildung 15: Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors der Proben PLA und PLA_COOH..... | 53 |
| Abbildung 16: TG-Kurven der Proben PLA und PLA_COOH bei einer Heizrate von 10°C/min in Inertgasatmosphäre in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C..... | 54 |
| Abbildung 17: DTG-Kurven der Proben PLA und PLA_COOH in Inertgasatmosphäre bei einer Heizrate von 10°C/min in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C | 55 |
| Abbildung 18: Berechnung der Aktivierungsenergie der Polymerproben über die Kissinger-Methode | 57 |
| Abbildung 19: Thermogravimetriekurven oxidierender Atmosphäre der Proben PLA und PLA_COOH bei einer Heizrate von 50°C/min in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C..... | 58 |
| Abbildung 20: Synthese von PLA_COOH, PLA_COOH_L-Cystein, PLA_COOH_Cystamin-dihydrochlorid und PLA_COOH_Thioessigsäure | 60 |
| Abbildung 21: ¹ H-NMR-Spektren der Polymerproben..... | 63 |
| Abbildung 22: DSC-Kurven der Polymere bei einer Heizrate von 10°C/min in Inertgasatmosphäre in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C | 66 |
| Abbildung 23: Schmelzbereiche der vier Polymerproben in oxidierender Atmosphäre bei einer Heizrate von 50°C/min in einem Temperaturbereich von 20°C bis 450°C..... | 67 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 24: TG-Ergebnisse der Polymere bei einer Heizrate von 10°C/min in Inertgasatmosphäre in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C | 68 |
| Abbildung 25: DTG-Kurven der vier Polymerproben bei einer Heizrate von 10°C/min und in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C | 69 |
| Abbildung 26: Thermogravimetriekurven oxidierender Atmosphäre der vier Polymerproben bei einer Heizrate von 50°C/min in einem Temperaturbereich von 20°C bis 450°C..... | 70 |
| Abbildung 27: Synthese des hypervverzweigten PLA-Netzwerkes (PLA_4OH) | 72 |
| Abbildung 28: ¹ H-NMR-Spektrum der Probe PLA_4OH_50..... | 73 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 1: Liste der verwendeten Chemikalien..... | 30 |
| Tabelle 2: Probenverzeichnis | 31 |
| Tabelle 3: Modifizierungsreagenzien der durchgeführten Synthesen..... | 33 |
| Tabelle 4: Konzentration an zugegebenen Bernsteinsäureanhydrid..... | 40 |
| Tabelle 5: Quantitative Auswertung der ¹ H-NMR-Signale der vier Polymerproben..... | 41 |
| Tabelle 6: GPC-Ergebnisse der Polymerproben | 42 |
| Tabelle 7: Molekulargewicht der Polymerproben PLA und PLA_COOH | 43 |
| Tabelle 8: Quantitative Auswertung der ¹ H-NMR-Signale - Einfluss der Reaktionszeit..... | 44 |
| Tabelle 9: Molekulargewichtsbestimmung der drei Polymerproben | 45 |
| Tabelle 10: Quantitative Auswertung der ¹ H-NMR-Signale der beiden Polymere | 48 |
| Tabelle 11: Molekulargewichte der Proben PLA und PLA_COOH..... | 49 |
| Tabelle 12: Ergebnisse der DSC-Analysen der Proben PLA und PLA_COOH bei einer Heizrate von 10°C/min und einem Temperaturbereich von -20°C bis 550°C in Inertgasatmosphäre und bei einer Heizrate von 50°C/min und einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C in oxidierender Atmosphäre..... | 50 |
| Tabelle 13: Bestimmung des mechanischen Verlustfaktors (tanδ) über DMA..... | 52 |
| Tabelle 14: Ergebnisse der Proben PLA und PLA_COOH in Inertgasatmosphäre bei einer Heizrate von 10°C/min und in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C..... | 56 |
| Tabelle 15: Berechnung der Aktivierungsenergie über Kissinger der Proben PLA und PLA_COOH | 57 |
| Tabelle 16: Ergebnisse der Thermogravimetrie der Proben PLA und PLA_COOH in oxidierender Atmosphäre bei einer Heizrate von 10°C/min in einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C..... | 58 |
| Tabelle 17: Molekulargewicht der PLA-Modifikationen | 63 |
| Tabelle 18: Ergebnisse der DSC-Analysen der Polymerproben bei einer Heizrate von 10°C/min und einem Temperaturbereich von -20°C bis 550°C in Inertgasatmosphäre und bei einer Heizrate von 50°C/min und einem Temperaturbereich von 20°C bis 550°C in oxidierender Atmosphäre | 64 |
| Tabelle 19: Ergebnisse der Thermogravimetrie der Polymere bei einer Heizrate von 10°C/min in Inertgasatmosphäre | 70 |
| Tabelle 20: Übersicht über die durchgeführten Synthesen des PLA-Netzwerkes | 73 |
| Tabelle 21: Molekulargewicht der Probe PLA_4OH_50 verglichen mit den Literaturwerten | 74 |
| Tabelle 22: Abkürzungsverzeichnis..... | 78 |

Literaturverzeichnis

1. **Lim, L.-T., Auras, R. and Rubino, M.** Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*. 2008, 33, pp. 820-852.
2. **Gupta, A. P. and Kumar, V.** New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*. 2007, 43, pp. 4053-4074.
3. **Rasal, R. M., Janorkar, A. V. and Hirt, D. E.** Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*. 2010, 35, pp. 338-356.
4. **Kumar, R. and Kumar, S.** Properties of plastics and composites prepared from different sources/grades of PLA. [book auth.] V. Piemonte. *Polylactic acid: synthesis, properties and applications*. s.l. : Nova Science Publishers, Inc., 2012, pp. 1-25.
5. **Auras, R., Harte, B. and Selke, S.** An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*. 2004, 4, pp. 835-864.
6. **Garlotta, D.** A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*. 2002, 9, pp. 63-84.
7. **Avèrous, L.** Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. [book auth.] L. Avèrous, B. Mohamed Naceur and G. Alessandro. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Amsterdam : Elsevier, 2008, p. 433.
8. **Hartmann, H.** High molecular weight polylactic acid polymers. [book auth.] D. L. Kaplan. *Biopolymers from Renewable Resources*. Berlin : Springer-Verlag, 1998, pp. 367-411.
9. **Maharana, T., Mohanty, B. and Negi, Y. S.** Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in Polymer Science*. 2009, 34, pp. 99-124.
10. **Islam, M. S.** Synthesis of polylactic acid for biomedical, food packaging and structural applications: a review. [book auth.] V. Piemonte. *Polylactic acid: synthesis, properties and applications*. s.l. : Nova Science Publishers, Inc., 2012, pp. 219-234.
11. **Mehta, R., et al.** Synthesis of poly(lactic acid): A review. *Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer Reviews*. 2005, 45, pp. 325-349.
12. **Sodergard, A. and Stolt, M.** Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress of Polymer Science*. 2002, 27, pp. 1123-1163.
13. **Stridsberg, K. M., Ryner, M. and Albertsson, A. C.** Controlled ring-opening polymerization: Polymers with designed macromolecular architecture. *Advanced Polymer Science*. 2001, 157, pp. 41-65.
14. **Schwach, G., et al.** Stannous octoate-versus zinc-initiated polymerization of racemic lactide. *Polymer Bulletin*. 1994, 32, pp. 617-623.

15. **Du, Y. J., et al.** ABA type copolymers of lactide with poly (ethylene glycol). Kinetic, mechanistic, and model studies. *Macromolecules*. 1995, 28, pp. 2124-2132.
16. **Carrasco, F. and Maspoch, M. L.** Melt processing of poly(lactic acid): Molecular architecture, mechanical behaviour and stability against thermal decomposition. [book auth.] V. Piemonte. *Poly(lactic Acid): Synthesis, Properties and Applications*. New York : Nova Science Publishers, Inc, 2012, pp. 43-71.
17. **Amass, W., Amass, A. and Tighe, B.** A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*. 1998, 47, pp. 89-144.
18. **Auras, R., Harte, B. and Selke, S., Hernandez, R.** Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. *Journal of Plastic Film and Sheeting*. 2003, 19, pp. 123-135.
19. **Sawyer, D. J.** Bioprocessing - no longer a field of dreams. *Macromolecular Symposia*. 2003, 201, pp. 271-281.
20. **Drumright, R. E., Gruber, P. R. and Henton, D. E.** Polylactic acid and technology. *Advanced Materials*. 2000, 12, pp. 1841-1846.
21. **Dorgan, J. R., et al.** Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. *Macromolecular Symposia*. 2001, 175, pp. 55-66.
22. **Athanasidou, K. A., Niederauer, G. C. and Agrawal, C. M.** Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polycaprolactone copolymers. *Biomaterials*. 1996, 17, pp. 93-102.
23. **Vink, E. T. H., et al.** Application of life cycle assessment to NatureWorks polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability*. 2003, 80, pp. 403-419.
24. **Rasal, R. M. and Hirt, D. E.** Toughness decrease of PLA-PHBHHx blend films upon surface-confined photopolymerization. *Journal of Biomed Materials Research Part A*. 2008, 88A, pp. 1079-1086.
25. **Grijpma, D. W., et al.** High impact strength as-polymerized PLLA. *Polymer Bulletin*. 1992, 29, pp. 571-578.
26. **Janorkar, A. V., Metters, A. T. and Hirt, D. E.** Modification of poly(lactic acid) films: enhanced wettability from surface-confined photografting process. *Macromolecules*. 2004, 37, pp. 244-251.
27. **Tokiwa, Y. and Calabia, B. P.** Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2006, 72, pp. 244-251.
28. **Ouchi, T. and Ohya, Y.** Design of lactide copolymers as biomaterials. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2004, 42, pp. 453-462.

29. **Kricheldorf, H. R.** Syntheses of Biodegradable and Biocompatible Polymers by Means of Bismuth Catalysts. *Chemical Reviews*. 2009, 109, pp. 5579-5594.
30. **Qian, H. and Wang, B. J. and S.** *Polymer Degradation and Stability*. 2000, 68, pp. 423-429.
31. **Uhrich, K. E., et al.** Polymeric Systems for Controlled Drug Release. *Chemical Reviews*. 1999, 99, pp. 3181-3198.
32. **Chiellini, E. and Solaro, R.** Biodegradable Polymeric Materials. *Advanced Materials*. 1996, 8, pp. 305-313.
33. **Conn, R. E., et al.** Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. *Food and Chemical Toxicology*. 1995, 33, pp. 273-283.
34. **Plackett, D., et al.** Biodegradable composites based on polylactide and jute fibres. *Composites Science and Technology*. 2003, 63, pp. 1287-1296.
35. **Yang, S., et al.** Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). *Polymer Testing*. 2008, 27, pp. 957-963.
36. *Study on Modification of Polylactide by Functional polymer.* **Tan, Z., et al.** Nanjing China : s.n., 2011. ISBN 978-1-4244-9172-8.
37. **Wu, T.-M. and Wu, C.-Y.** Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, 91, pp. 2198-2204.
38. **Lee, S. H., et al.** Synthesis and Degradation of End-Group-Functionalized Polylactide. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2001, 39, pp. 973-985.
39. **Haines, P. J.** *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2002.
40. **Laye, P. G.** Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry. [book auth.] P. J. Haines. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Manchester : The Royal Society of Chemistry, 2002, pp. 55-94.
41. **Watson, P. D., et al.** A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*. 1964, 36, pp. 1233-1238.
42. **Mackenzie, R. C.** Nomenclature in Thermal analysis. [book auth.] P. J. Elvin and I. M. Kolthoff. *Treatise on Analytical Chemistry*. New York : John Wiley & Sons, 1983, pp. 1-16.
43. **Heal, G. R.** Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry. [book auth.] P. J. Haines. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Manchester : The Royal Society of Chemistry, 2002, pp. 10-54.
44. **Price, D. M.** Thermomechanical, Dynamic Mechanical and Dielectric Methods. [book auth.] P. J. Haines. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Manchester : The Royal Society of Chemistry, 2002, pp. 94-128.

45. http://fb05.fh-bonn-rhein-sieg.de/annamedia/Bilder/projekte/Dentalmassen/Funktionsprinzip_DSC_DMA_DEA.pdf. [Online] [Cited: September 03, 2012.]
46. **Yuzay, I. E., et al.** Effects of synthetic and natural zeolites on morphology and thermal degradation of poly(actic acid) composites. *Polymer Degradation and Stability*. 2010, 95, pp. 1769-1777.
47. **Redfern, J. P.** Differential thermal analysis. [book auth.] R. C. Mackenzie. *Fundamental aspects*. London : Academic Press, 1970, p. 134.
48. **Flynn, J. H.** Ther 'temperature integral' - and its use and abuse. *Thermochim Acta*. 1997, 300, pp. 83-92.
49. **Budrugaec, P.** The evaluation of the non-isothermal kinetic parameters of the thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials: its use and abuse. *Polymer Degradation and Stability*. 2000, 71, pp. 185-187.
50. **Khawam, A. and Flanagan, D. R.** Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: II. Nonisothermal kinetic studies. *Thermochimica Acta*. 2005, 436, pp. 101-112.
51. **Budrugaec, P.** Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, 89, pp. 265-273.
52. **Kissinger, H. E.** Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1956, 57, pp. 217-221.
53. **Chen, D., Gao, X. and Dollimore, D.** A generalized form of the Kissinger equation. *Thermochimica Acta*. 1993, 215, pp. 109-117.
54. **Yang, Q., et al.** Analysis of wheat straw lignin by thermogravimetry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010, 87, pp. 65-69.
55. **Doyle, C. D.** Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*. 1962, 6, pp. 639-642.
56. **Friedman, H. L.** Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science C*. 1964, 6, pp. 183-195.
57. **Jelic, D., Tomic-Tucakovic, B. and Mentus, S.** A kinetic study of copper(II) oxide powder reduction with hydrogen, based on thermogravimetry. *Thermochimica Acta*. 2011, 521, pp. 211-217.
58. **Burnham, A. K. and Dinh, L. N.** A comparison of isoconversional and model-fitting approaches to kinetic parameter estimation and application predictions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, 89, pp. 479-490.
59. **Prout, E. G. and Tompkins, F. C.** Ther thermal decomposition of potassium permanganate. *Transactions of the Faraday Society*. 1944, 40, pp. 488-498.

60. **Burnham, A. K. and Braun, R. L.** An appropriate kinetic model for well-preserved algal kerogens. *Energy & Fuels*. 10, pp. 49-59.
61. **Lee, S., et al.** Synthesis and Degradation of End-Group-Functionalized Polylactide. *Journal of Polymer Science A*. 2001, 39, pp. 973-985.
62. Polymerization for Advanced Applications - Polymer Analysis by NMR. *Material Matters*. 2006, Vol. I, 1.
63. **Jang, W. Y., et al.** Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2007, 13, pp. 457-464.
64. **Chen, D., Gao, X. and Dollimore, D.** *Thermochim. Acta* 215. 1993, p. 109.
65. **Yang, Qing, et al.** Analysis of wheat straw lignin by thermogravimetry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010, 87, pp. 65-69.
66. **de Jong, S. J., et al.** New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus. *Polymer*. 2001, 42, pp. 2795-2802.
67. **Hiltunen, K., et al.** Synthesis and Characterization of Lactid Acid Based Telechelic Prepolymers. *Macromolecules*. 1996, 29, pp. 8677-8682.
68. **Kim, S. H., et al.** Multifunctional initiation of lactide polymerization by stannous octoate/pentaerythritol. *Die Makromolekulare Chemie (Macromolecular Chemistry and Physics)*. 1992, 193, pp. 1623-1631.
69. **Zhang, C.-X., et al.** Amphiphilic multiarm star polylactide with hyperbranched polyethylenimine as core: A systematic reinvestigation. *Polymer*. 2012, 53, pp. 3900-3909.
70. **EPA.** Municipal solid waste in the United States, 2005 facts and figures. *Environmental Protection Agency*. 2005.