

# Polylactide

– Biologisch abbaubare Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen für neue Anwendungen





In den vergangenen Jahren haben gesellschaftlich geprägte Gründe aus völlig unterschiedlichen Richtungen die Förderung der Verwendung von Biopolymeren auch im Verpackungssektor forciert und werden in den folgenden Jahren die Einführung solcher Kunststoffe in unterschiedlichen Anwendungsgebieten fördern /1/. Bedingt durch die wachsenden Entsorgungsprobleme des Wohlstandsmüllberges, der mangels Fläche in Europa kaum mehr deponiert werden kann, der andererseits aufgrund öffentlicher Akzeptanzprobleme aber auch nicht verbrannt werden soll, traten in letzter Zeit Biopolymere in den Vordergrund der Überlegungen zur Reduzierung der Verpackungsmüllmengen. Biopolymere können nach Gebrauch durch die kombinierte Einwirkung von Wärme, Feuchtigkeit und Mikroorganismen in ihre Grundbestandteile zerlegt werden. Sicher sind die in Europa im Aufbau befindlichen Kompostieranlagen nicht in der Lage, große Mengen Biopolymere sofort aufzunehmen und umzusetzen, doch haben sie den entscheidenden Vorteil, sich in allen bekannten Entsorgungswegen wie Deponierung, Verbrennung, Kompostierung, sogar im Recycling unkritisch zu verhalten.

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

Unter den Biopolymeren werden viele aufgrund technologischer Probleme innerhalb der nächsten Jahre nicht wirtschaftlich sinnvoll in größeren Mengen zu produzieren sein (PHB/PHV). Gute technologische Chancen für eine wirtschaftliche Produktion werden dem Polylactid (PLA) eingeräumt, da es jahrzehntlang aus der

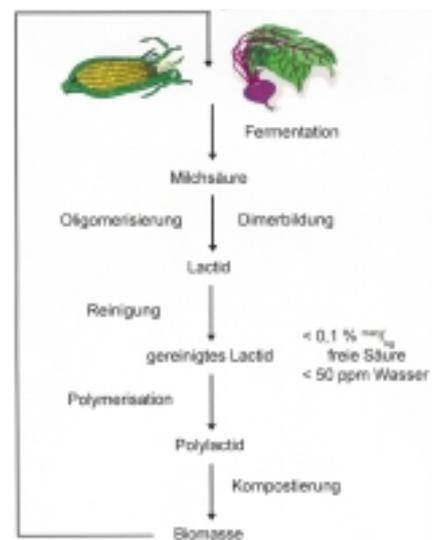


Abb. 1: Lebenszyklus von Polylactid.

medizinischen Anwendung bekannt ist /2/ und das thermische, chemische und mechanische Verhalten /3/ sowie das Abbauverhalten /4/ weitgehend erforscht sind. PLA wird aus dem natürlichen Rohstoff Milchsäure über unterschiedliche Synthesewege erzeugt. Abbildung 1 zeigt zur Veranschaulichung den Lebensweg eines biologisch abbaubaren Polylactids.

Sven Jacobsen ■  
Polylactide ■

Im Rahmen eines europäischen Verbundprojektes wurde am Institut für Kunststofftechnologie (IKT) der Universität Stuttgart aufbauend auf einem komplett neuentwickelten Katalysator-Cokatalysator System die Ringöffnungspolymerisation vom Lactid zum Polylactid, die bisher nur im Batch-Prozess zu realisieren war,

auf einen kontinuierlichen Polymerisationsprozess übertragen. Dabei kam die Technologie der reaktiven Extrusion, basierend auf gleichsinnig drehenden dichtkämpfenden Zweiwellenextrudern, zum Einsatz. Es wurde ein Verfahrens- und Schneckenkonzept entwickelt, mit dem es möglich ist, die Polymerisationsreaktion im Extrusionssystem bis zum chemischen Gleichgewicht zu führen und dabei parallel gegen thermischen Abbau zu stabilisieren, so daß das resultierende Polymer nicht mehr durch aufwendige und/oder kostenintensive nachträgliche Aufbereitungsschritte zu modifizieren ist, sondern in diesem Zustand direkt dem Verarbeitungsprozess zugeführt werden kann. Dadurch ist die Basis für die Entwicklung eines kontinuierlichen kostengünstigen, auch für große Produktionsvolumina geeigneten Prozesses gelegt worden, mit dessen Hilfe die weitere Einführung von Polylactid in Massenanwendungen ermöglicht werden kann.

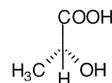
## Grundlagen und Polymerisationstechnik

### Polymilchsäure – Polylactid

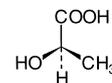
Die Abkürzung PLA steht als Synonym sowohl für Polylactid als auch für Polymilchsäure (engl. Poly(LacticAcid)). Beide Begriffe bezeichnen das chemisch gleiche Makromolekül, unterscheiden sich aber im Darstellungsverfahren und können sich weiter in der Abfolge der Monomereinheiten unterscheiden. Grundstoff für die PLA-Produktion ist die Milchsäure, die in zwei optischen Isomeren vorkommt (Abb. 2). Milchsäure oder 2-Hydroxypropionsäure wurde zuerst vom schwedischen Chemiker Scheele 1780 entdeckt. Er isolierte sie aus Sauer Milch als ungereinigten braunen Sirup. Ein weiterer schwedischer

Die fermentative Milchsäureherstellung ist heute Stand der Technik und versorgt die Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikindustrie mit diesem billigen Grundstoff. Diese fermentative Herstellung geht inzwischen im überwiegenden Fall von Zucker als Basisrohstoff aus, jedoch können alle landwirtschaftlichen Produkte und auch Abfallstoffe verwendet werden. Die Fermentation erzeugt meist die reine natürlich vorkommende L-Milchsäure. Alternativ gibt es eine Reihe von Verfahren, die die Milchsäure auf synthetischen Darstellungswegen erzeugen, wobei ein racemisches Gemisch aus gleichen Teilen der beiden optischen Isomere der Milchsäure entsteht. Allerdings ist dieses racemische Gemisch nur schwer in L- und D-Milchsäure zu trennen. Wirtschaftlich hat sich die synthetische Produktion als zu teuer und nicht selektiv genug erwiesen, so daß heute über 90 Prozent der weltweit erzeugten Milchsäure fermentativ hergestellt wird. PLA ist damit einer der für die nahe Zukunft sinnvollsten Vertreter der Biopolymere, um in einem weiten Anwendungsgebiet mit traditionellen petrochemischen Polymeren konkurrieren zu können. Die Eigenschaften von PLA sind bekannt und unter Zuhilfenahme von traditionellen Techniken veränderbar. PLA wird aus rein pflanzlichen Rohstoffen über die schon bekannte Milchsäuregenerierung erzeugt, ist mit herkömmlichen Verfahren verarbeitbar und nach Gebrauch kompostierbar, wobei die Zerlegung der Makromoleküle bis zu den natürlichen Ausgangssubstanzen zurückgeführt werden kann. Weiterhin verhält es sich neutral oder unschädlich in Verbrennungsanlagen und auf Deponien, wobei auch chemisches oder stoffliches Recycling von PLA denkbar ist.

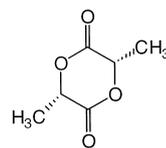
Wesentliches Hemmnis bei der verbreiteten Einführung von PLA in Massmärkten wie dem Verpackungssektor bleibt der zu hohe Preis des Polymeren. Bedingt durch die medizinische Tradition wurden kaum Anstrengungen zu verbilligter Massenproduktion unternommen, so daß auch heute noch aufwendige zeit- und kostenintensive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



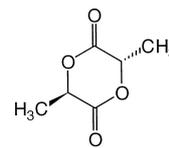
L-Milchsäure



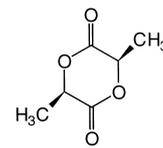
D-Milchsäure



L,L-Lactid



Meso-Lactid



D,D-Lactid

Abb. 2: Milchsäure-Isomere und daraus resultierende Lactid-Dimere.

Chemiker, Berzelius, wiederholte Scheeles Experimente und fand Milchsäure auch in frischer Milch und in Rindfleisch. 1839 stellte Fremy Milchsäure durch Fermentation aus Carbohydraten wie Sucrose, Lactose, Stärke und Dextrin dar. Die industrielle Herstellung von Milchsäure wurde 1881 begonnen. Wird Milchsäure auf natürlichem fermentativem Weg erzeugt, so werden spezifisch optisch aktive Formen der Milchsäure entstehen. Homofermentative Lactobakterien generieren dabei ausschließlich L(+) Milchsäure, heterofermentative Lactobakterien entweder eine racemische Mischung oder hauptsächlich D(-) Milchsäure. Das Verhältnis zwischen L- und D-Milchsäure hängt dabei im wesentlichen vom pH-Wert und dem Alter der Bakterienkultur ab. Dagegen ist durch synthetische Produktion erzeugte Milchsäure immer optisch inaktiv, das heißt eine racemische Mischung. Seit den 60er Jahren wurde Milchsäure auch in nennenswerten Mengen über unterschiedliche synthetische Wege produziert. Heute jedoch werden nur noch kleinere Mengen synthetisch dargestellt, da die Nachfrage nach natürlich hergestellter Milchsäure angestiegen ist und die fermentativen Prozesse inzwischen auch kostengünstiger durchgeführt werden können.

Über eine Polykondensationsreaktion kann direkt aus Milchsäure ein Polymer erzeugt werden. Die heute verwendeten Polykondensationsverfahren basieren auf der Polymerisation im Lösemittel /5/, wobei das Lösemittel die Aufnahme und den Abtransport des bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassers übernimmt. Dabei entstehen hochmolekulare reine Polymere, die nach der Rekrystallisation aus dem Lösemittel weder Katalysatorreste noch Fremdstoffe enthalten und damit für alle denkbaren Einsatzmöglichkeiten Verwendung finden können. Für

eine großtechnische Produktion ist diese Technologie nur geeignet, falls aufgrund vorhandener Synergien das benötigte Lösungsmittel in eine bereits bestehende Chemieanlage integriert werden kann. Die erreichbaren Kosten liegen bei über drei ECU pro Kilogramm für Produktionen ab 5-10.000 Jahrestonnen Polymer und bei etwa 2,5 ECU pro Kilogramm für eine Produktionsanlage bis zu 50.000 Jahrestonnen. Polykondensationstechniken ohne Lösemittel scheiterten bisher entweder an den zu langen Reaktionszeiten oder an den zu niedrigen erzielbaren Molekulargewichten. Daher haben diese Technologien bis heute keine Verbreitung gefunden, obwohl einige interessante Forschungsansätze vorhanden sind.

ger niedermolekularer Anteil während des Polymerisationsprozesses entfernt werden muß. Daher hat es sich allgemein durchgesetzt, die Ringöffnungspolymerisation in Masse durchzuführen. Als Alternativen in der Massepolymerisation bieten sich sowohl die diskontinuierlichen Batch-Verfahren als auch kontinuierliche Reaktorverfahren an. Batch-Verfahren führen bei großen benötigten Mengen und damit großen Reaktoren schnell zu Problemen der Beherrschbarkeit der Temperaturführung und der Durchmischung, wodurch die resultierende Polymerisationsgeschwindigkeit im wesentlichen diffusionskontrolliert ist. Das einzig großtechnisch realisierte Verfahren zur kontinuierlichen Ringöffnungspolymerisation

liche Verbindungen (Abb. 3) katalysiert, die ursprünglich in anionische und kationische Initiatoren unterschieden wurden /6/. Trotz allem haben verschiedene Studien gezeigt, daß die meisten Metall-Verbindungen die Kettenreaktion über kovalente Bindungen initiieren /7/. Es wird allgemein akzeptiert, daß die Polymerisation einem Koordinierungs-Einfüge-Mechanismus folgt, dessen Details von der verwendeten Metall-Verbindung abhängen. Unter diesen organometallischen Verbindungen sind zwei Hauptgruppen von besonderem Interesse.

Die erste ist die Gruppe der Lewis-Säure Katalysatoren, zu denen Metall-Halide, -Oxide und -Carboxylate gehören. Ein

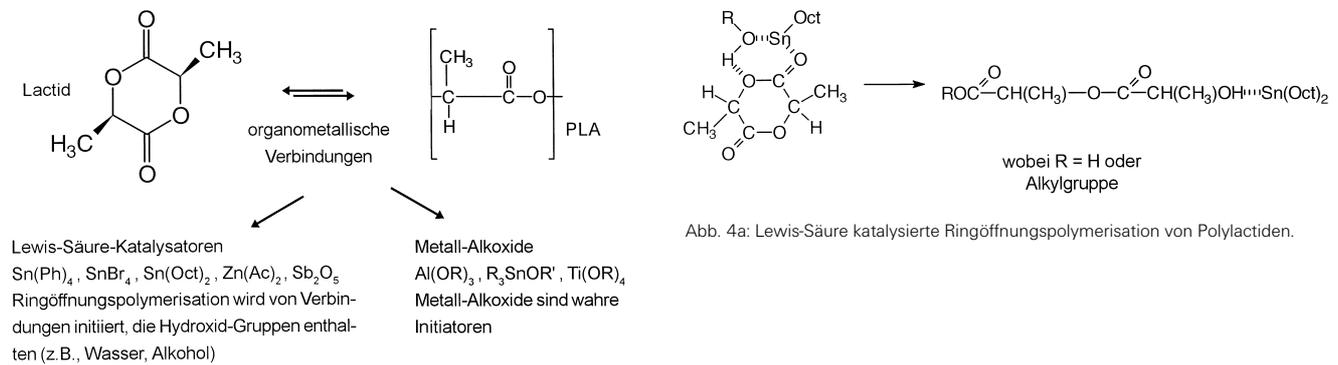


Abb. 3: Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Polylactiden.

Eine Alternative zur Polykondensation ist der Umweg über das zyklische Dimer der Milchsäure, das Lactid. Aufgrund der optischen Isomerie der Milchsäure können aus den zwei Milchsäure Isomeren drei Arten von Lactid-Dimeren dargestellt werden (Abb. 2). Zwei L-Milchsäuren bilden das L,L-Lactid, zwei D-Milchsäuren das D,D-Lactid, eine L- und eine D-Milchsäure das Meso-Lactid. Diese Lactide können über eine Ringöffnungspolymerisation in PLA umgewandelt werden. Die so erzeugten Polymere besitzen Eigenschaften, die zum Teil, wie schon bei den Polykondensaten, von der Zusammensetzung des Polymeren aus den verschiedenen optischen Isomeren abhängen. So ist reines Poly-L-Lactid, wie auch reines Poly-D-Lactid, ein teilkristallines Polymer, das mit geringen Anteilen der jeweils anderen Milchsäure seine Kristallisationsfähigkeit zunehmend verliert. Polylactid aus reinem Meso-Lactid ist dagegen ein rein amorpher Werkstoff.

Die Ringöffnungspolymerisation hat gegenüber der Polykondensationsreaktion den Vorteil, daß kein Wasser oder sonsti-

von Lactiden basiert auf einem Rohrreaktor, in dessen Verlauf das Polymer gebildet wird. Charakteristisch ist die lange Reaktionszeit und damit die Größe des Reaktors. Das entstehende PLA enthält nach Ende der Polymerisation den Katalysator, der auch Transesterifikationsreaktionen beschleunigt, und neigt daher im Vergleich zum üblicherweise katalysatorfreien Polykondensat eher zu Abbaureaktionen während der Polymerverarbeitung. Die Entfernung des Katalysators ist nur über eine Lösemittelrekristallisation zu erreichen. Jedoch wurde der Weg der Ringöffnungspolymerisation absichtlich gewählt, um das Lösemittel aus dem Prozeß zu eliminieren. Daher werden dem Polylactid eine Reihe von Stabilisatoren (insbesondere Radikalfängern) zugegeben, um die thermische Stabilität während der Weiterverarbeitung zu garantieren.

### Chemischer Hintergrund der Ringöffnungspolymerisation

Die Ringöffnungspolymerisation von Lactid wird üblicherweise durch organometal-

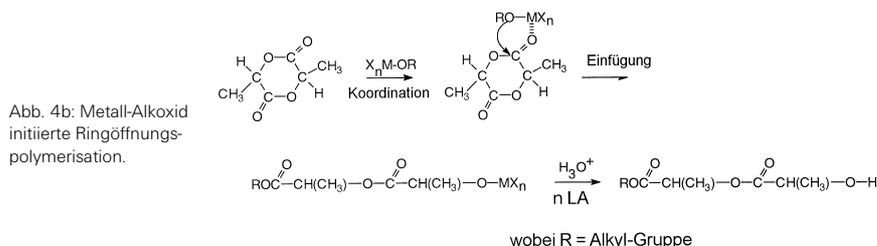
Hauptvertreter dieser Gruppe ist das Zinnoktoat ( $\text{Sn}(\text{II})\text{di}(\text{ethyl-2-hexanoat})$ ). Obwohl der genaue Reaktionsmechanismus noch nicht eingehend geklärt wurde, ist allgemein anerkannt, daß die Ringöffnungspolymerisation, die durch diese Gruppe von Materialien katalysiert wird, durch Hydroxid Gruppen an beispielsweise Wasser und Alkoholen initiiert wird. Wasser und Alkohole können als Verunreinigungen im Lactid enthalten sein oder je nach Wunsch zugegeben werden (Abb. 4a). Obwohl einige organometallische Verbindungen bekannt sind, die die Synthese von hochmolekularen Polyestern erlau-

ben, bleibt die Kontrolle der tatsächlichen Ringöffnungspolymerisation problematisch. Die Lewis Säure Katalysatoren sind nicht chemisch an die wachsende Kette gebunden und sind deshalb in der Lage, mehr als eine Kette zu aktivieren. Dies führt dazu, daß der Polymerisationsgrad nicht direkt durch das molare Verhältnis von Monomer und Katalysator beeinflusst werden kann. Weiterhin treten inter- und intramolekulare Transesterifikationsreaktionen auf, die das Kettenwachstum behindern, die Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung begünstigen und zur Bildung von ringförmigen Oligomeren führen.

Die zweite Gruppe von Katalysatorsystemen, die dafür bekannt ist, die Ringöffnungspolymerisation von Lactiden effektiv zu beschleunigen, ist die Gruppe der Metall-Alkoxide, und hieraus insbesondere die Magnesium-, Zinn-, Titan-, Zirkonium-, Zink- und Aluminium-Alkoxide. Diese Metall Alkoxide sind im Gegensatz zu den zuvor genannten Lewis Säure Katalysatoren wirkliche Initiator der Ringöffnungspolymerisation (Abb. 4b). Die Ringöffnungspolymerisation läuft hierbei in zwei Schritten ab, wobei zunächst ein Komplex zwischen Initiator und Monomer gebildet wird, gefolgt von einer Neuausrichtung der kovalenten Bindungen. Demnach wird das Monomer zwischen der Metall-Sauerstoff Bindung des Initiators eingefügt, indem die Acyl-Sauerstoff-Bindung des zyklischen Monomers gespalten wird, so daß das Metall mittels einer Alkoxid Bindung in die wachsende Kette eingebunden werden kann. Poly lactide werden heutzutage oft durch die Ringöffnungspolymerisation von Lactid in Masse, katalysiert durch Zinn-Oktoat, dargestellt. Zinn-Oktoat ist dabei für seine besonders hohe Polymerisationsgeschwindigkeit und seine Akzeptanz durch die FDA (Food and Drug Administration) als für den Kontakt mit Nahrungsmitteln zulässiger Stoff bekannt. Die optimale Konzentration eines Katalysators hängt dabei von der benötigten Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur ab, aber auch von der verlangten Schmelzestabilität des erzielten Endprodukts. Hier ist besonders zu beachten, daß Zinn-Oktoat als Lewis Säure ein starker Kataly-

sator für Ester-Austausch-Reaktionen ist und daher sowohl inter- als auch intramolekulare Transesterifikationsreaktionen beschleunigt. Um die Herstellung von PLA ökonomisch sinnvoll zu gestalten, ist die Verwendung der reaktiven Extrusion ein sehr attraktiver Ansatz, vorausgesetzt, die Polymerisation von Lactid in Masse kann durch ein sehr effektives Katalysatorsystem so beschleunigt werden, daß beide, sowohl die kinetischen Bedingungen der Polymerisationsreaktion als auch die Bedingungen der Schmelzestabilität, erfüllt sind. Es ist schon lange bekannt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit von Lactid zu Polylactid mit steigendem Gehalt an Zinn-Oktoat zunimmt. Jedoch ist auch bekannt, daß bei hohen Konzentrationen an Zinn-Oktoat Abbaureaktionen schon während der Polymerisation oder während späterer Verarbeitung in der Schmelze das Molekulargewicht des Polylactids negativ beeinflussen. Um die Polymerisationsgeschwindigkeit von Lactid, katalysiert durch Zinnoktoat, weiter zu beschleunigen, dabei aber die thermische Stabilität des Polylactids zu verbessern, wurden Grundlagenuntersuchungen für die Verwendung von Triphenylphosphin, einer Lewis Base, als Cokatalysator von Zinn-Oktoat am CERM in Liege, Belgien, durchgeführt /8/.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Polymerisation von L-Lactid zu PLLA in Form einer Tabelle wiedergegeben, die in Masse durch Sn(Oct)<sub>2</sub> katalysiert wurde. Die Zeitabhängigkeit der L-Lactid Umwandlung und des Molekulargewichts des PLLA als Funktion des Monomer- Sn(Oct)<sub>2</sub> Verhältnisses (R) wurde bei einer Temperatur von 110°C untersucht. Wie vermutet, führt eine Erhöhung von R zu einer Reduktion der Polymerisationsgeschwindigkeit (Tabelle 1, Einträge 1 bis 3). Die Monomerumwandlung nähert sich einem Endwert zwischen 93 Prozent und 99 Prozent an, wenn R von 10<sup>2</sup> auf 10<sup>4</sup> erhöht wird. Dies zeigt, daß eine Erhöhung der Sn(Oct)<sub>2</sub> Konzentration das Monomer-Polymer-Gleichgewicht zu kleinerem Monomerumwandlungsgrad verschiebt. Weiterhin nimmt das maximal erzielbare Molekulargewicht mit höherer Katalysatorkonzentration ab. Diese Beobachtungen unterstützen die Tatsache, daß die Lactid Polymerisation katalysiert durch Sn(Oct)<sub>2</sub> sehr empfindlich gegenüber Transesterifikationsreaktionen ist, deren Einfluß mit zunehmendem Sn(Oct)<sub>2</sub>-Gehalt ansteigt. Kinetische Versuche wurden auch bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 110°C und 180°C für ein konstantes Monomer-Sn(Oct)<sub>2</sub>-Verhältnis von 10<sup>3</sup> durchgeführt (Tabelle 1, Einträge 2, 4 bis 6).



**Tabelle 1:** Einfluß des molaren Monomer - Sn(Oct)<sub>2</sub> Verhältnisses (R) und der Polymerisationstemperatur (T<sub>p</sub>) auf die Kinetik der Massepolymerisation von L-Lactid.

Eintrag	R	T <sub>p</sub> [°C]	t <sub>90</sub> [h] <sup>(1)</sup>	t <sub>100</sub> [h] <sup>(1)</sup>	M <sub>n100</sub> · 10 <sup>-3(2)</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	100	110	1,5	3,0	53	1,9
2	1000	110	10,0	20,0	220	2,0
3	10000	110	22,0	50,0	304	2,5
4	1000	130	4,0	8,0	175	2,0
5	1000	150	0,6	2,0	154	2,0
6	1000	180	0,25	0,6	87	2,1

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

(2) M<sub>n</sub> von PLLA bei maximal möglichem Monomerumsatz.

Die Erhöhung der Temperatur erhöht auch die Polymerisationsgeschwindigkeit, verringert aber das maximal erzielbare Molekulargewicht, insbesondere bei Temperaturen höher als 150°C. Die maximale Monomerumwandlung liegt bei 98 Prozent für Temperaturen bis zu 150°C und bei 95 Prozent für 180°C. Alle diese Beobachtungen können über das Auftreten von Transesterifikationsreaktionen erklärt werden, die das Kettenwachstum behindern und das Monomer-Polymer-Gleichgewicht zugunsten der Depolymerisation verschieben, sobald die Temperatur ansteigt. In Abbildung 5 ist der typische Verlauf des Molekulargewichts und des Monomerumwandlungsgrades als Funktion der Reaktionszeit wiedergegeben. Dieser Verlauf ist hier für eine Reaktionstemperatur von 130°C und  $R = 10^3$  dargestellt, kann aber als typisch für alle untersuchten Reaktionstemperaturen und Katalysatorkonzentrationen betrachtet werden. Die Monomerumwandlung steigt zunächst steil an und nähert sich dann asymptotisch dem Gleichgewichtsumsatz an. Das Molekulargewicht hingegen nimmt zunächst ebenso schnell zu, erreicht dann nach einer gewissen Zeit, zu der der Gleichgewichtsumsatz noch nicht erreicht ist, ein Maximum und nimmt anschließend wieder ab, um sich einem Endwert anzunähern.

Wird Triphenylphosphin  $P(\phi)_3$  in einem äquimolaren Verhältnis zu  $Sn(Oct)_2$  zugegeben, wirkt  $P(\phi)_3$  als Beschleuniger für die Polymerisationsreaktion (Tabelle 2). So reduzieren sich bei einem molaren Monomer- $Sn(Oct)_2$  Verhältnis von  $5 \cdot 10^3$  (Tabelle 2, Eintrag 2) die Zeiten, nach denen 90 Prozent Umsatz beziehungsweise maximaler Monomerumsatz erreicht werden, von 27 Minuten auf 20 Minuten und von 60 Minuten auf 45 Mi-

**Tabelle 2:** Positiver Effekt von Triphenylphosphin  $P(\phi)_3$  auf die Kinetik der Massepolymerisation von L-Lactid, katalysiert durch einen Zinn(II) basierenden Katalysator bei 180°C: (a)  $Sn(Oct)_2$ , (b)  $Sn(Oct)_2 \cdot P(\phi)_3$

R	$t_{90}$ [min] <sup>(1)</sup>		$t_{100}$ [min] <sup>(1)</sup>		$M_{n100} \cdot 10^{-3(2)}$		$M_w/M_n$	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
1000	15	10	35	18	87	131	2,1	1,6
5000	27	20	60	45	102	153	2,0	1,6
10000	48	36	150	120	128	259	1,8	1,5

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

(2)  $M_n$  von PLLA, erzielt bei maximaler Monomerumwandlung

nuten, sobald das  $Sn(Oct)_2$  durch den  $Sn(Oct)_2 \cdot P(\phi)_3$  Komplex ersetzt wird. Weiterhin wird das erzielbare Molekulargewicht bei maximaler Monomerumwandlung in Anwesenheit von  $P(\phi)_3$  von  $M_n 102.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  auf  $153.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhöht. Demnach wirkt  $P(\phi)_3$  als Kokatalysator positiv auf den Einbau von Monomereinheiten, um höhermolekulares PLLA zu erreichen, zumindest, wenn die Reaktionszeit nicht weit über den Punkt hinaus verlängert wird, an dem maximale Monomerumwandlung erzielt wird. Ein ähnlicher Effekt kann für unterschiedliche Monomer- $Sn(Oct)_2 \cdot P(\phi)_3$  Verhältnisse beobachtet werden (Tabelle 2). Weiterhin sollte festgehalten werden, daß innerhalb der Zeit zum Erreichen der maximalen Monomerumwandlung keine Racemisierung, das heißt keine Umwandlung der optischen Isomere in die jeweils andere Form, festgestellt werden kann.

### Verfahrenstechnik – Auswahl des Schneckenkonzeptes

Im Rahmen dieser Entwicklungen wurde als Reaktionsaggregat ein dichtkämmernder gleichsinnig drehender Doppelschneckenextruder verwendet. Dieser Doppelschneckenextruder ist durch einen Schneckendurchmesser von 25 Millimetern und ein Längen/Durchmesser (L/D)-Verhältnis von 48 gekennzeichnet. Der Extruder ist auf seiner Gesamtlänge sowohl im Gehäusebereich als auch im Schneckenbereich modular aufgebaut und in zehn einzeln zu temperierende Zonen unterteilt. Aufgrund des großen L/D-Verhältnisses und der damit größeren Verweilzeit ist dieser Extrudertyp besonders gut für reaktive Extrusionsprozesse geeignet. Die selbstreinigenden Schneckenprofile eines solchen Doppelschneckenextruders verhindern ein übermäßiges Verweilen von Polymerpartikeln und damit die Ansammlung von Abbauprodukten. Besonders wichtig für den Verlauf einer Polymerisationsreaktion sind die Verfahrensparameter Verweilzeit, Verweilzeitverteilung, Temperaturführung und Mischwirkung. Insbesondere die Mischwirkung, der bei diffusionskontrollierten Polymeri-

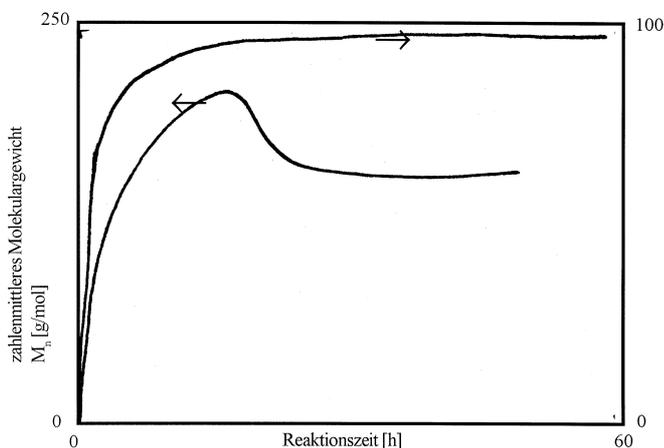


Abb. 5: Verlauf des Zahlenmittleren Molekulargewichts und des Monomerumsatzes als Funktion der Reaktionszeit.

sationsreaktionen, wie der hier vorliegenden Lactidpolymerisation, eine wichtige reaktionsbeschleunigende Bedeutung zukommt, kann durch geeignete Wahl der Schneckenkonfiguration beeinflusst werden. Bedingt durch die niedrige Viskosität des Ausgangsmonomeren Lactid ist kaum mit dissipativem Energieeintrag zu rechnen, und das Lactid muß ausschließlich über Wärmeleitung durch die Zylinderfläche auf Reaktionstemperatur gebracht werden.

Aufgrund der Randbedingungen wurde ein Verfahrenskonzept zur Lactidpolymerisation erarbeitet, das in Abbildung 6a schematisch dargestellt ist. Das in kristalliner Pulverform vorliegende Lactid wird zunächst mit der entsprechenden Menge an in Toluol gelöstem Katalysator-Cokatalysator-Gemisch versetzt, vermischt und im Vakuum wird das Lösemittel Toluol entfernt. Das so präparierte Lactid wird mit dem ebenfalls in Pulverform vorliegenden Stabilisator vermischt und in einem Taumelmischer homogenisiert. Diese vorbereitete Mischung wird zu Beginn der Verfahrenslänge über eine gravimetrische Dosiereinrichtung dem Extruder zugeführt. Das Lactid wird aufgeschmolzen,

auf Reaktionstemperatur aufgeheizt, reagiert zu Polylactid aus und wird als fertiges Polymer durch einen Statikmischer, der am Kopf des Extruders angebracht ist, ausgetragen. Die bei den Extrusionsversuchen eingesetzte Schneckenkonfiguration ist in Abbildung 6b dargestellt. Bei der reaktiven Extrusion lassen sich die im wesentlichen ablaufenden Mechanismen in drei Hauptgruppen zusammenfassen. Diese Mechanismen sind die Strömung, der Wärmetransport und die Reaktion, und sie alle stehen in Wechselwirkung zueinander und prägen mit diesen Wechselwirkungen das Betriebsverhalten des Extruders und die Qualität des Endproduktes. Die Strömung nimmt Einfluß auf den Mischungszustand der Schmelze, auf die Verweilzeit und damit den Verlauf der Reaktion. Zusätzlich wird durch Dissipation und Konvektion der Wärmetransport beeinflusst. Andererseits nehmen auch die Reaktion und der Wärmetransport Einfluß auf den Strömungszustand der Schmelze, da der thermische und chemische Zustand der Schmelze das Fließverhalten definieren. Weiterhin beeinflussen sich Reaktion und Wärmetransport auch gegenseitig, da sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Temperatur ist als auch die freiwerdende Reaktionswärme den thermischen Zustand des Systems verändert.

Allgemein können diese Zusammenhänge durch die vier fundamentalen Differentialgleichungen

- Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad} \rho + \rho \cdot \text{div} \vec{v} = 0$$

- Impulsgleichung

$$\rho \frac{D \vec{v}}{D t} = \rho \cdot \vec{g} + \nabla \sigma$$

- Energiegleichung

$$P_{\text{Eng}} + (\dot{H}_{\text{Ex}} - \dot{H}_{\text{In}}) + \dot{Q}_{\text{H}} - \dot{Q}_{\text{C}} - \dot{Q}_{\text{Loss}} + \dot{H}_{\text{R}} = 0$$

- reaktionskinetische Gleichung

$$u = f(T, p, t)$$

beschrieben werden. Dabei zeigen die ersten drei Gleichungen das Verhalten jeder Polymerschmelze in einem Doppelschneckenextruder. In der Regel können diese Gleichungen durch Randbedingungen oder geltende Stoffgesetze für das Fließverhalten des Polymeren so vereinfacht werden, daß der Zustand des Gesamtsystems numerisch erfaßt werden kann. In diesem Fall der reaktiven Extrusion, in dem die vierte Gleichung die Entwicklung der Reaktion beschreibt, ist es jedoch nicht möglich, diese vier Differentialgleichungen zur einfachen Beschreibung der Verhältnisse heranzuziehen. Zum einen können in diesem speziellen Fall der Polymersynthese kaum Vereinfachungen angewandt werden, insbesondere ist das Fließverhalten nicht durch eine einfache Gleichung beschreibbar. Weiterhin ist der exakte chemische Ablauf der verwendeten Ringöffnungspolymerisation weiterhin umstritten, so daß auch hier keine Beschreibung der chemischen Reaktion vorliegt. Das reaktionskinetische Verhalten wird sich im Extruder zudem deutlich von einem modellkinetisch ermittelten unterscheiden. Damit ist man bei der Auslegung des Schneckenkonzeptes auf qualitative Abschätzungen limitiert. Neben den allgemeinen Anforderungen an den Schneckenaufbau, wie etwa langzeitkonstanter Materialeinzug des Monomeren und hinreichender Druckaufbau zur Überwindung des Werkzeugwiderstandes, sind bei der Durchführung der Ringöffnungspolymerisation von Lactiden folgende weitere Anforderungen zu beachten:

- Schnelles Aufschmelzen des Monomeren und schnelles Erreichen der Reaktionstemperatur.
- Vermeidung von Leckagen des niedermolekularen Monomeren durch die Trennebenen des modular aufgebauten Zylinders.

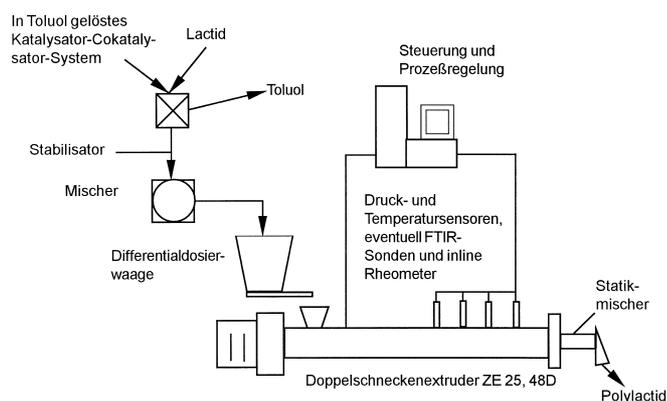


Abb. 6a: Verfahrenskonzept zur Ringöffnungspolymerisation von PLA.

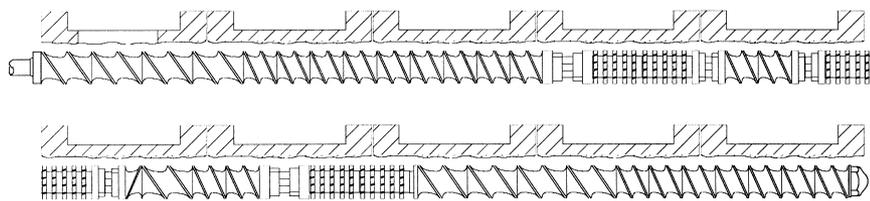


Abb. 6b: Schneckenkonfiguration zur Ringöffnungspolymerisation von PLA.

- Hohe Mischwirkung und ausreichende Verweilzeit in der Reaktionszone.
- Steuerbare Massetemperatur in der Zone höchster Reaktivität.
- Vermeidung von Temperaturspitzen in der Reaktionszone, um Neben- und Abbaureaktionen zu verhindern.
- Homogenes Einmischen des Stabilisatorsystems in das entstehende Polymer.
- Sicherstellung stabiler Förderung trotz stetig ansteigender Viskosität.
- Vermeidung von Förder- und damit Reaktionspulsationen, verbunden mit schwankender Produktqualität.

Die prinzipielle Forderung nach konstantem Materialeintrag wird durch eine Dauerkühlung des Einzuggehäuses realisiert, um im Einzugsbereich Feststoffförderung zu erzielen. Die dazu konträre Forderung nach einem schnellen Aufschmelzen des Monomeren und einer Temperaturerhöhung bis auf Reaktionstemperatur kann nur dadurch erzielt werden, daß ab dem zweiten Gehäuse alle weiteren Gehäuse auf Reaktionstemperatur gebracht werden. Bedingt durch die niedrigere Viskosität des Monomeren ist mit einer Unterstützung der Temperaturerhöhung durch dissipative Effekte nicht zu rechnen, so daß die gesamte Temperaturerhöhung ausschließlich durch Energieeintrag mittels Wärmeleitung aus den Gehäusen realisiert werden muß. Erst nach dem Start der Polymerisationsreaktion unterstützt die freiwerdende Reaktionsenthalpie (-26 J/g) und die dissipierte Energie des nun viskoser Mediums die thermische Entwicklung des Materials, so daß sogar Wärme über das Gehäuse entzogen werden muß, um Temperaturspitzen in der Reaktionszone zu vermeiden, und um damit inter- und intramolekulare Transesterifikationsreaktionen zu verhindern.

Aus diesen zwei Gründen ist die Heiz-/Kühlleistung der Gehäuse eher hoch zu dimensionieren. Da es sich bei dem Monomeren um eine äußerst niederviskose Flüssigkeit handelt, ist bedingt durch den modularen Aufbau von Gehäuse und Schnecke damit zu rechnen, daß Monomer in die Spalte zwischen den Schnecken- und Gehäuseelementen einwandert, dort auspolymerisiert und sich dort auch wieder zersetzt. Durch Einfügen von Teflon-dichtfolien in den entsprechenden Trennebenen kann dies zum Teil vermieden werden. Eine der wesentlichen Forderungen ist eine hohe Mischwirkung und eine

ausreichende Verweilzeit in der Reaktionszone, um einen hohen Reaktionsumsatz zu erzielen. Da die Polymerisationsreaktion zum Polylactid bei Umsätzen > 80 Prozent nur noch diffusionskontrolliert ist, wird zum Ende der Reaktion die intensive Durchmischung des Materials um so wichtiger /9-12/. Diese intensive Durchmischung wird durch drei im wesentlichen ähnlich aufgebaute Schneckenkombinationen in der Reaktionszone erzielt. Jede dieser Kombinationen besteht aus einem breiten fördernden Knetelement, das Scherenergie in das Material einbringt und damit die thermische Ausgangssituation der Reaktion verbessert. Diesem folgt ein längerer Abschnitt aus Zahnmischelementen, in denen durch vielfaches Aufteilen und Neuzusammenführen der Materialströme eine intensive distributive Durchmischung ermöglicht wird, um die statistischen Möglichkeiten für ein Treffen potentieller Reaktionspartner zu erhöhen. Jede dieser drei Knetblock-Zahnscheiben Kombinationen wird über gegenfördernde oder aufstauende Elemente begrenzt, um den Füllgrad und damit die Wirkungsgüte der Elemente zu erhöhen.

dere am Schneckenende vor der Düse realisiert werden. Dabei ist insbesondere darauf zu achten, daß der Düsendruck nicht zu hoch wird. Während des Prozesses sind Änderungen an den Verfahrensparametern zu vermeiden oder nur langsam vorzunehmen, um instabile Prozeßzustände zu verhindern.

In Tabelle 3 sind zwei typische Poly-L-Lactide zum Vergleich nebeneinander gestellt. Das eine (Tabelle 3, Eintrag 2) ist nach dem neu entwickelten Verfahren bei einer Gehäusetemperatur von 180°C polymerisiert, das andere (Tabelle 3, Eintrag 1) ist bei 180°C in konventioneller Technik in der Glasampulle polymerisiert. Für beide Reaktionen wurde jedoch schon das neuentwickelte Katalysatorsystem Sn(Oct)<sub>2</sub> • P(φ)<sub>3</sub> verwendet. Der Vergleich zweier auf so unterschiedliche Arten hergestellter Polymere ist nur schwer möglich, da, obwohl die gleichen Startbedingungen gewählt wurden, die Reinheit in einem Extruder nie diejenige in einer Glasampulle erreicht. Dies führt zu einer deutlichen Reduktion des erzielten Molekulargewichts. Bei nahezu gleicher Monomerumwandlung liegt die Zeit, die für die

<b>Tabelle 3:</b> Vergleich zwischen in der Glasampulle und in reaktiver Extrusion auf einem gleichsinnig drehenden, dicht kämmenden Doppelschneckenextruder mit einem äquimolaren Sn(Oct) <sub>2</sub> •P(φ) <sub>3</sub> -Komplex im Verhältnis [L-La] <sub>0</sub> /[Sn] = 5000 bei 180°C hergestellten Poly(L-Lactid).					
Eintrag	Verfahren	M <sub>n</sub> • 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Umwandlung [%]	Zeit [min] für Umwandlung
1	Glasampulle	246	1,9	98,5	40
2	reaktive Extrusion	91,1	1,8	99	~7

Da, wie schon oben erwähnt, die intensive Durchmischung des Materials mit steigendem Umsatz wichtiger wird, wurde das abstauende Element von Kombination zu Kombination stromabwärts kräftiger gewählt. Das anfänglich ausgewählte gegenfördernde Knetblockelement wurde in der zweiten Kombination durch ein rückförderndes Element ergänzt und in der dritten Kombination schließlich durch eine Stauscheibe ersetzt. Die verbleibenden Forderungen nach konstanter Förderung trotz stetig ansteigender Produktviskosität und die Vermeidung von Förder- und Reaktionspulsationen kann nur durch genügende Fördererlemente vor den abgestauten Kombinationen und insbeson-

komplette Umwandlung benötigt wurde, in der Glasampulle bei 40 Minuten, während sie bei der reaktiven Extrusion um mehr als den Faktor 5 reduziert wurde. Die Verweilzeit des Materials im Extruder wurde dabei aus dem freien Volumen des verwendeten Extruders und dem Durchsatz abgeschätzt. Diese Verkürzung der Reaktionszeit ist im wesentlichen auf die innige Durchmischung während des Polymerisationsprozesses zurückzuführen.

## Eigenschaften der erzeugten Polymere

### Mechanische Kennwerte von mittels reaktiver Extrusion erzeugten Polylactiden

In Abbildung 7 ist dabei der prinzipielle Verlauf der mechanischen Eigenschaften eines nach dem Spritzgießen typischen amorphen Polylactids als Funktion der Temperatur zu erkennen. Dargestellt ist der Speichermodul der Belastung. Der Versuch wurde im Penetrationsmodus durchgeführt, das heißt ein Stempel dringt in einen scheibenförmigen Probekörper ein und schwingt dabei um seine Ruhelage. Dieser Modus wurde gewählt, um zum einen Einflüsse der Gravitation, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, und zum anderen Spannungen durch Schrumpf oder Ausdehnung der Probekörper bei Temperaturänderung zu vermeiden. Deutlich ist der Einbruch der mechanischen Eigenschaften beim Überschreiten des Glasübergangs bei 55°C zu erkennen. Danach verbleiben die mechanischen Werte auf niedrigem Niveau und nehmen nur marginal mit ansteigender Temperatur ab. Bei Erreichen des Kristallisationstemperaturbereiches steigen die mechanischen Werte, bedingt durch den zunehmenden kristallinen Anteil, wieder stark an. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit der Kristallisation von Polylactiden.

Um diesen Einfluß der Temperatur auf das mechanische Verhalten von Polylactiden weiter zu verdeutlichen, wurden Zugversuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der entsprechenden Zugversuche sind in Abbildung 8 wiedergegeben. Deutlich ist im niedrigen Temperaturbereich das spröde, für amorphe Werkstoffe typische Verhalten zu erkennen. Bei hohem Elastizitätsmodul bricht das Material im Zugversuch spröde nach zur geringer erreichbarer Verformung von fünf bis sechs Prozent. Wird die Temperatur von 25°C auf 30°C und schließlich 35°C erhöht, so erniedrigt sich der Elastizitätsmodul und entsprechend die erreichbare Bruchspannung von 59 MPa auf 42 MPa und schließlich auf 35 MPa. Die erreichbare maximale Bruchdehnung bleibt unverändert bei fünf bis sechs Prozent.

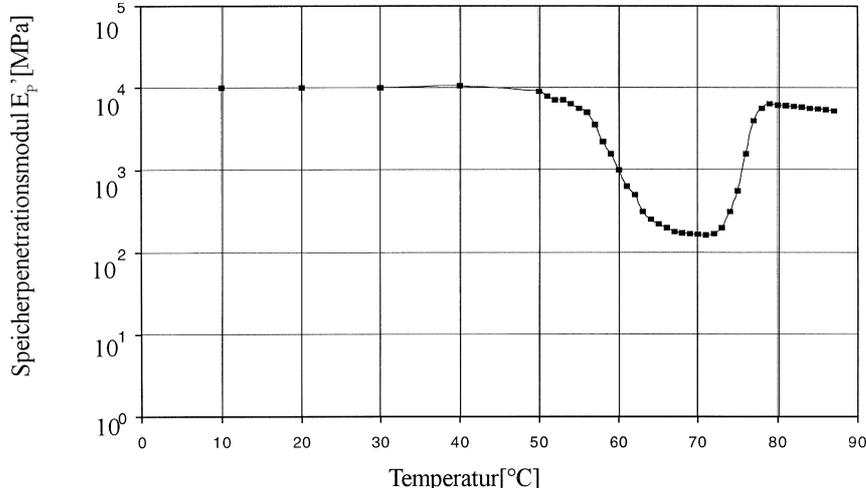


Abb. 7: Prinzipieller Verlauf der mechanischen Eigenschaften von Polylactid als Funktion der Temperatur.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 40°C und 45°C, das heißt im Anfangsbereich des Glasübergangs, tritt beim Erreichen dieses Dehnungswertes eine Streckgrenze auf, die Molekülketten sind in der Lage, aneinander abzugleiten und die aufgezwungene Verformung dadurch aufzunehmen. Damit verbunden ist eine deutliche Reduktion der ertragbaren Spannung, die mit steigender Verformung ein Minimum durchläuft und anschließend mit steigender Verformung wieder zunimmt. Die Streckspannung wird dabei mit steigender Temperatur weiter abnehmen, während die zugehörige Streckdehnung nahezu unverändert bleibt.

Der beschriebene erneute Anstieg der ertragbaren Spannung bei zunehmender Dehnung läßt sich durch eine bei linearen Polyestern typische Erscheinung erklären, einer parallelen Ausrichtung der linearen Kettenmoleküle in Beanspruchungsrichtung und eine damit verbundene Selbstverstärkung des Polymers. Die in Abbildung 8 aufgetragenen Spannungswerte  $\sigma$  beziehen sich dabei auf die Ausgangs- querschnittsfläche  $A_0$ . Bezieht man

hingegen die Spannung auf die reale Querschnittsfläche  $A(\epsilon)$ , so werden Spannungswerte erreicht, die sogar deutlich über den ursprünglichen Spannungswerten liegen.

Bei gegebener Versuchstemperatur und Verformungsgeschwindigkeit steigt die erzielbare Spannung dabei bis zu einer maximal erzielbaren Orientierung der Molekülketten an und erreicht schließlich ein Plateau. Höhere Versuchstemperaturen erzielen prinzipiell geringere erreichbare Spannungswerte, da die mögliche Orientierung aufgrund der höheren Eigenbeweglichkeit der Makromoleküle redu-

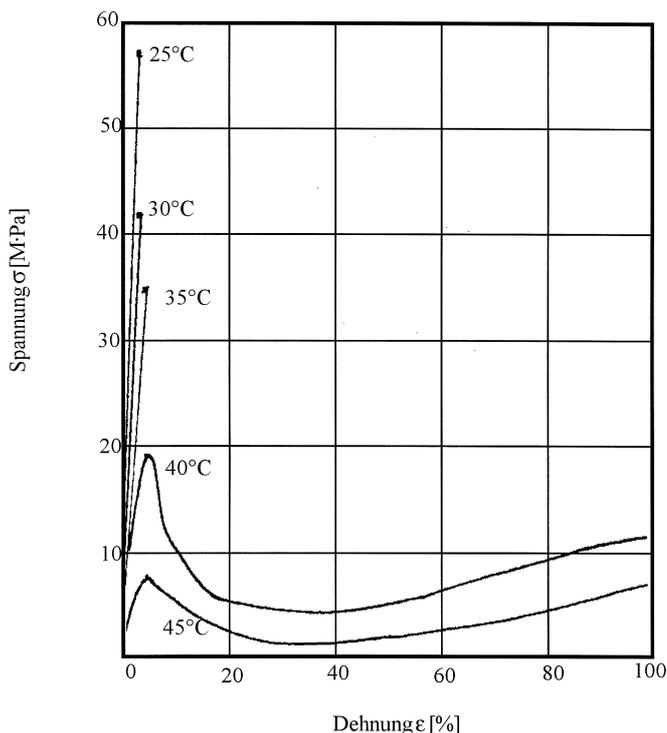


Abb. 8: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Polylactiden bei unterschiedlichen Temperaturen.

ziert ist. Dieser dargestellte Effekt wird bei vielen technischen Formgebungsprozessen verwendet, zum Beispiel beim Faser-spinnen, beim biaxialen Verstrecken von Flachfolien sowie beim Streckblasformen. Diese Prozesse können durch uniaxiales Verstrecken von Normzugstäben nachgestellt werden. In Abbildung 9 sind die mechanischen Eigenschaften uniaxial verstreckter Zugstäbe wiedergegeben, die mit einer Geschwindigkeit von 2000 mm·min<sup>-1</sup> bei unterschiedlichen Temperaturen um 200 Prozent verstreckt wurden. Die resultierenden Eigenschaften Zugfestigkeit und Reißdehnung wurden dann bei 25°C und einer Prüfgeschwindigkeit von fünf mm·min<sup>-1</sup> bestimmt. Deutlich ist die Eigenverstärkung durch die Molekül-orientierung zu erkennen, die Zugfestigkeitswerte zwischen 60 und 90 MPa ergibt (vgl. 59 MPa bei 25°C eines unverstreckten Materials). Bei konstanter Verstreckrate von 200 Prozent nimmt dabei sowohl die resultierende Zugfestigkeit als auch die Reißdehnung mit steigender Verstrecktemperatur ab.

### Einfluß der Verfahrensparameter während der reaktiven Extrusion auf die erzielbaren mechanischen Eigenschaften

Wie schon erwähnt, nehmen die Verfahrensparameter bei der reaktiven Extrusion von Polylactiden aus dimerem Lactid entscheidenden Einfluß auf die Qualität und die Eigenschaften der erzielten Polymere. Dadurch verändern sich nicht nur das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung, sondern insbesondere auch der Umsatzgrad der Reaktion, das heißt wieviel des ursprünglichen Monomeren in Polymer umgewandelt wurde. Alle hier vorgestellten produzierten Polymere liegen in bezug auf ihr Molekulargewicht oberhalb eines Wertes, beim dem selbst große Veränderungen des Molekulargewichts keinen entscheidenden Einfluß mehr auf die mechanischen Eigenschaften der Polymere haben. Dasselbe gilt im wesentlichen auch für die Molekulargewichtsverteilung, die bei den erzeugten Polylactiden in einem Bereich liegt, in dem kein Einfluß auf mechanische Kennwerte festgestellt werden kann. Ganz im Gegensatz dazu hat der Umsatzgrad einen wesentlichen Einfluß, da das im Polymer verbleibende Monomere als natürlicher Weichmacher fungiert. Dieser Weichmacher führt in gewissen Grenzen zu einer nahezu linearen Abnahme von

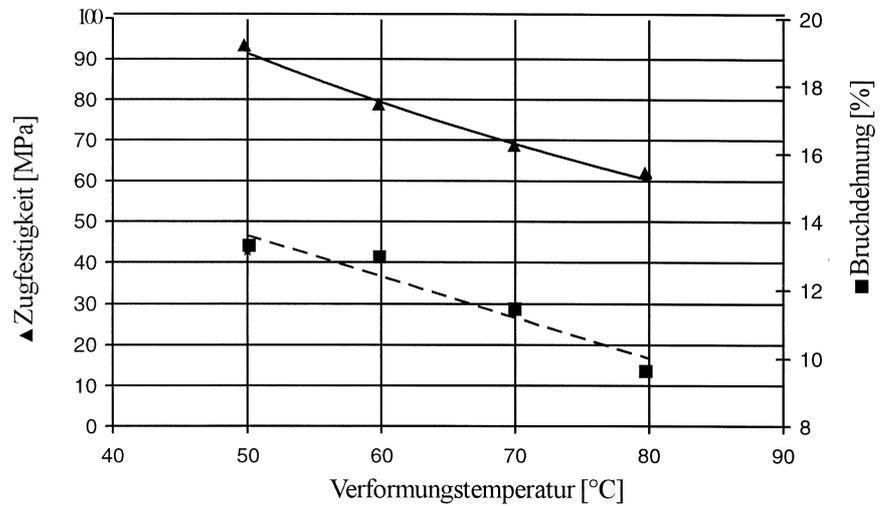


Abb. 9: Resultierende mechanische Eigenschaften von uniaxial um 200 Prozent verstreckten Zugproben (Verstreckgeschwindigkeit 2 m min<sup>-1</sup>).

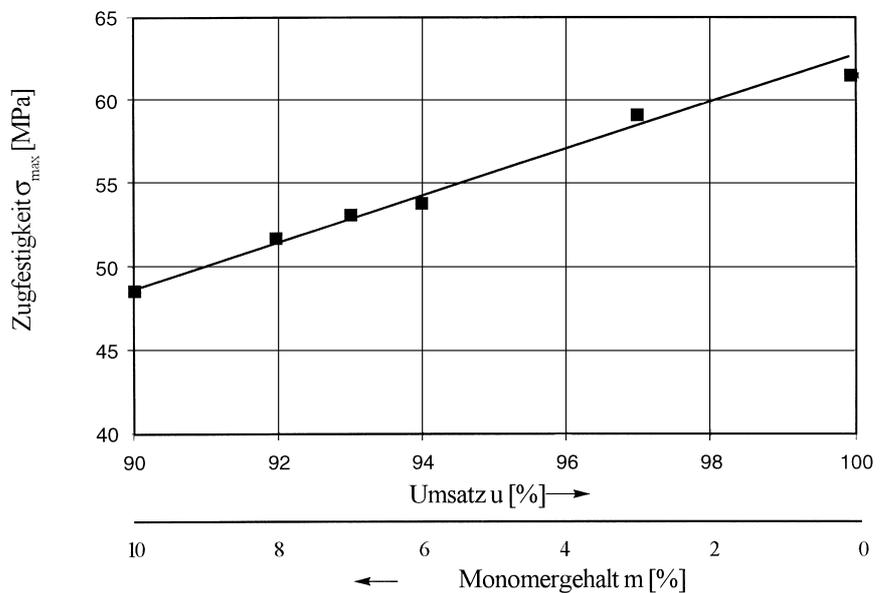


Abb. 10: Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  als Funktion des Umsatzes oder des verbleibenden Monomeren-Anteils (bei 25°C, Prüfgeschwindigkeit 5 mm · s<sup>-1</sup>).

Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit und Elastizitätsmodul und zu einer vergleichbaren Zunahme der erzielbaren Bruchdehnung. In Abbildung 10 ist dazu die Entwicklung der Zugfestigkeit von mittels reaktiver Extrusion erzeugten Polylactiden als Funktion des Umsatzgrades dargestellt. Alle aufgetragenen Polylactide haben ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 68.000 und 69.000 g · mol<sup>-1</sup> und eine Molekulargewichtsverteilung von 1,7 bis 1,8. Als Vergleichswert wurde bei 100 Prozent Umsatzgrad ein Polylactid aufgetragen, das nach der Polymerisation einer Lösemittelrekristallisation unterzogen wurde, in deren Verlauf das noch vorhandene Monomere sowie der enthaltene Katalysator entfernt wurde. Die Zugfestigkeiten wurden bei 25°C ermittelt.

Der dargestellte lineare Zusammenhang kann unterhalb 90 Prozent Monomereumsatz nicht mehr gehalten werden, vielmehr brechen hier die erzielbaren mechanischen Eigenschaften drastisch ein.

## Adaption des Verfahrens für weitere Polymere und Copolymere

Das entwickelte Verfahren, mittels eines Doppelschneckenextruders eine vergleichsweise langsam ablaufende Ringöffnungspolymerisation zu beschleunigen, innerhalb des Extruders zum Reaktionsgleichgewicht zu führen und somit kontinuierlich Polymer zu erzeugen, ist unter bestimmten Randbedingungen auch auf andere Polymere und Copolymere mit ähnlichen Ausgangsmonomeren oder -dimeren anwendbar. Eine Auswahl solcher Monomere ist in Abbildung 11 wiedergegeben. Hierzu gehören sowohl Lactone wie das  $\epsilon$ -Caprolacton als auch Dilactone wie Glycolid. Wesentliche Grundbedingungen für die Übertragbarkeit des hier entwickelten Verfahrens auf andere Monomere sind:

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

Bedingt durch diese Randbedingungen reduziert sich die Zahl der möglichen erzeugbaren Polymere, jedoch ist in den meisten Fällen durch eine Adaption der verwendeten Katalysatorsysteme eine Reaktionskinetik denkbar, die es ermöglicht, diese Polymere mittels reaktiver Extrusion zu erzeugen. Sollen mit diesem Polymerisationsverfahren zusätzlich auch Copolymere aus mehreren unterschiedlichen Monomeren erzeugt werden, so sind zusätzlich noch folgende Randbedingungen zu beachten:

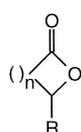
- Die Reaktionskinetik beider Monomere ist ähnlich und kann mit demselben Katalysatorsystem beschleunigt werden.

- Beide Monomere werden bei der Copolymerisation vollständig oder fast vollständig verbraucht.

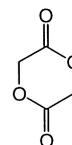
Diese Randbedingungen schränken die Zahl der möglichen Copolymere extrem ein, vor allem ist in den meisten Fällen die Reaktionskinetik der beiden Monomere, bedingt durch sterische Effekte, deutlich unterschiedlich, so daß häufig ein Monomer völlig homopolymerisiert und das zweite nicht oder kaum polymerisiert. Als Alternative zur beschriebenen reinen Copolymerisation, ausgehend von zwei oder mehreren Monomeren, besteht die Möglichkeit, vorgefertigte, mit Alkoholgruppen terminierte Oligomere als Startermoleküle einem Monomer hinzuzugeben. Dadurch startet die Homopolymerisation des Monomeren an den Endgruppen der

Oligomere und baut diese als Blöcke vordefinierter Größe in das Polymer ein (vgl. dazu die Reaktionsstruktur in Abbildung 12). Hierüber kann ein Blockcopolymer definierter Zusammensetzung und mit definierten Fremdmolekülblöcken erzeugt werden. Erste positive Ergebnisse konnten dabei bei der Homopolymerisation von Lactiden erzielt werden, die durch voroligomerisierte Blöcke von Poly- $\epsilon$ -caprolacton oder Polyethylenglycol gestartet wurde.

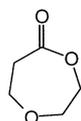
So konnte gezeigt werden, daß kleine Mengen (1 oder 2 Gew.-%) voroligomerisierter PCL Blöcke ( $M_n = 4000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\delta = 1,5$ ; vgl. Tabelle 4, Einträge 2,3) keinen wesentlichen Einfluß auf den reaktionskinetischen Verlauf der Polymerisation in reaktiver Extrusion haben.



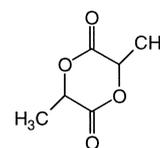
R = H; n = 1:  $\beta$ -PL,  $\beta$ -propiolactone  
R = H; n = 2:  $\gamma$ -BL,  $\gamma$ -butyrolactone  
R = H; n = 3:  $\delta$ -VL,  $\delta$ -valerolactone  
R = H; n = 4:  $\epsilon$ -CL,  $\epsilon$ -caprolactone  
R =  $\text{CH}_3$ ; n = 1:  $\beta$ -BL,  $\beta$ -butyrolactone



Glycolide



DXO, 1,5-dioxepan-2-one



Lactide



Pivalolactone

Abb. 11: Cyclische Monomere für die Ringöffnungspolymerisation.

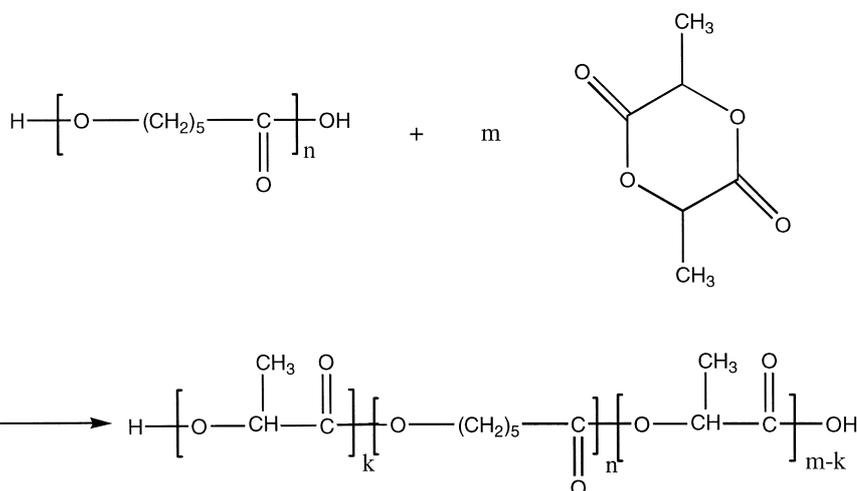


Abb. 12: Blockcopolymerisation von Poly(Lactid-co- $\epsilon$ -caprolacton) ausgehend von praepolymerisierten  $\epsilon$ -caprolacton-Blöcken.

**Tabelle 4:** Einfluß der Anwesenheit von hydroxy-terminiertem Oligo- $\epsilon$ -caprolacton (OCL) auf die Polymerisation von L,L-Lactid mittels reaktiver Extrusion.

Eintrag	Anteil OCL [Gew.-%]	$M_n$	$M_w/M_n$	Umsatz [%]	Polym.-zeit [min]
1	0	87000	1,7	94	~7
2	1	66600	1,3	97	~7
3	2	43800	1,4	95	~7

Die reaktive Extrusion wurde bei einer Gehäusetemperatur von 180°C, einem Durchsatz von einem Kilogramm pro Stunde und einer Drehzahl von 100 min<sup>-1</sup> durchgeführt. Als Katalysatorsystem wurde die schon vorgestellte Kombination Sn(Oct)<sub>2</sub> • P( $\phi$ )<sub>3</sub> in einem molaren Monomer-Zinn(II)-Verhältnis von 5000 verwendet. Nach Verlassen des Extruders hatten alle Materialien das Reaktionsgleichgewicht erreicht. Aus dem ermittelten Monomerumsatz konnte kein entsprechender Trend abgeleitet werden, der einen Hinweis auf einen negativen Einfluß der Oligomere auf die Reaktionskinetik bietet. Das zahlenmittlere Molekulargewicht nimmt mit zunehmendem Anteil an Caprolacton-Blöcken ab, was auf die erhöhte Anzahl potentieller Kettenstartstellen für die Polymerisation zurückzuführen ist. Vergleichbare Ergebnisse werden mit der Zugabe von kleinen Anteilen vorpolymerisierter hydroxy-terminierter Polyethylenglykole ( $M_n = 1500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) erzielt.

### Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Comonomerzugabe

Wie aus Voruntersuchungen bekannt, treten mechanische Eigenschaftsänderungen bedingt durch die Zugabe von Comonomeren erst bei hohen Zugabemengen auf, bei der Zugabe von  $\epsilon$ -caprolacton zum Beispiel oberhalb 25 Gew.-%  $\epsilon$ -caprolacton Anteil (Abb. 13). Viel schneller und effektiver können geringe Mengen an Comonomeren aber die thermophysikalischen Produkteigenschaften Glasübergangstemperatur, Schmelz- und Kristallisationstemperatur beeinflussen. Wie aus Abbildung 8 zu erkennen war, sind deutliche Unterschiede im mechanischen Verhalten innerhalb eines eng begrenzten Temperaturspektrums erzielbar. Durch gezielte Zugabe bereits geringer Comonomer-Anteile kann der Glasübergang deutlich verschoben werden und damit ein komplett verändertes mechanisches

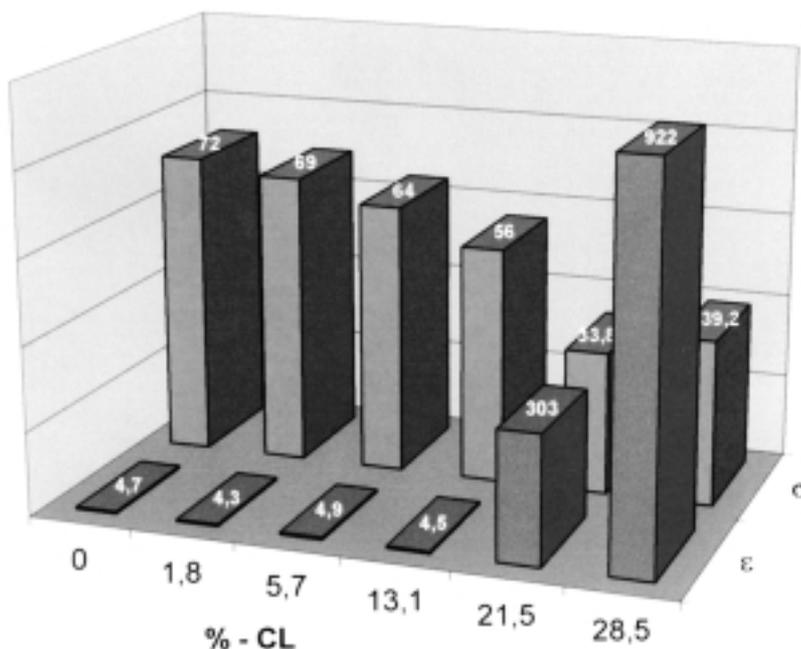


Abb. 13: Eigenschaftsvariation von PLA durch Copolymerisation mit  $\epsilon$ -caprolacton.

Verhalten bei einer gegebenen Prüf- und Gebrauchstemperatur erzielt werden. So kann durch die Zugabe von zwei Gew.-% hydroxyterminiertem Polyethylenglycol bei 25°C ein mechanisches Verhalten erzielt werden, wie es bei reinem Polylactid erst bei 40°C zu erwarten ist. Der Elastizitätsmodul beträgt dabei 1100 MPa, die maximal erreichbare Spannung 30 MPa und die Reißdehnung 160 Prozent (Daten ermittelt bei einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm·s<sup>-1</sup>).

Also können die mechanischen Kennwerte auch durch geringe Zugaben an Comonomeren in weiten Grenzen variiert werden, es muß jedoch angemerkt werden, daß das prinzipielle Problem der extremen Eigenschaftsänderungen in dem schmalen Temperaturbereich des Glasübergangs dadurch nicht beseitigt, sondern nur auf ein anderes, niedrigeres Temperaturniveau verschoben wird.

### Zusammenfassung und Ausblick auf zukünftige Anwendungsfelder

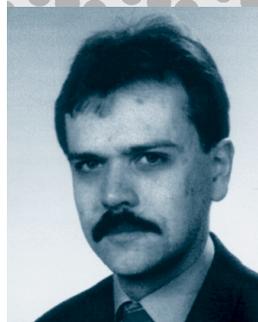
Poly lactide als aussichtsreichste Vertreter der biologisch abbaubaren Kunststoffe werden in den kommenden Jahren immer weiter in den Verpackungsmarkt eindringen. Mit dazu beitragen werden Entwicklungen wie die oben beschriebene, die neue kostengünstige kontinuierliche Produktionsmethoden für die Herstellung des Polymeren erlauben, aber auch ständige Verbesserungen in den Produktionsprozessen zur Milchsäure- und Lactidherstellung. Weitere Akzente sollte eine Deregulierung des europäischen Agrarmarktes setzen, die dafür sorgt, daß ausreichend nachwachsende Rohstoffe zu Weltmarktpreisen verfügbar sind, die in entsprechende abbaubare Polymere umgewandelt werden können.

Poly lactide können mit allen herkömmlichen Kunststoffverarbeitungsverfahren aufbereitet und so für Produkte ganz unterschiedlicher Art herangezogen werden (Abb. 14). Aktuelle Beispiele sind tiefgezogene Verpackungen für Kaltlebensmittel wie Joghurt oder Quark, die selbst schon Milchsäure in nennenswertem Anteil enthalten. Andere Anwendungsfelder sind geschäumte Trays für Früchte, Gemüse oder Fleisch, darüber hinaus Folienverpackungen für Frischprodukte wie Fleisch und Käse aber auch für Kekse, Süßigkeiten oder Schüttgüter (Nudeln, Reis ...). Weiter sind Gewebe und Vliesstoffe aller Art denkbar, die auch als antibakterielle Wundauflage Verwendung finden können. Aber auch streckgeblasene Flaschen und Hohlkörper sind denkbare Produkte. Wesentliche Hindernisse bei der weiteren Verbreitung dieses Polymeren sind noch der zu hohe Preis, die geringe Verfügbarkeit und das spröde Eigenschaftsprofil. Das Eigenschaftsprofil kann, wie oben gezeigt, durch entsprechende Weiterentwicklung hin zu Polylactid basierten Copolymeren so verändert werden, daß auch flexible weiche Polymermaterialien zur Verfügung stehen. Die Verfügbarkeit wird sich in den kommenden Jahren durch den Aufbau entsprechender Produktionskapazitäten nur langsam erhöhen. Das Preisniveau wird entsprechend dem Aus-

bau der Produktionskapazitäten ebenfalls sinken und sich voraussichtlich auf dem Niveau typischer Polyester einpendeln. Zusätzliche Anwendungsbereiche werden sicher durch andere biologisch abbaubare Polymere abgedeckt.

## Literatur

- /1/ H.-G. Fritz, T. Seidenstücker et al., Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials, EUR 16102 EN, (1994)
- /2/ H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, Macromol. Symp. 103, 85-102, (1996)
- /3/ K. Jamshidi, S.-H. Hyon, Y. Ikada, Polymer, Vol.29, December, pp.2228-2234, (1988)
- /4/ H. Pranamuda, Y. Tokiwa, H. Tanaka, Applied and Environmental Microbiology, Arp., Vol 63, No. 4, 1637-1640, (1997)
- /5/ M. Ajjoka, K. Enomoto, K. Suzuki and A. Yamaguchi, Bull.Chem.Soc.Jpn. 68, 2125-2131, (1995)
- /6/ R. D. Lundberg, E. F. Cox „Ring opening polymerisation“,(K. C. Frisch, S. L. Reegen, eds.) Marcel Dekker, New York, London, 6, 266 (1969)
- /7/ H. R. Kricheldorf, I. Kreisel-Saunders, Macromol. Symp. 32, 285 (1990)
- /8/ Ph. Degee, Ph. Dubois, R. Jerome, S. Jacobsen, H.-G. Fritz, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 37, 2413-2420 (1999)
- /9/ S. Jacobsen, Ph. Degee, H.-G. Fritz, Ph. Dubois, R. Jerome, Polymer Engineering and Science, July, Vol. 39, No.7, 1311-1319 (1999)
- /10/ S. Jacobsen, H.-G. Fritz, Ph. Degee, Ph. Dubois, R. Jerome, accepted Polymer, (1999)
- /11/ H.-G. Fritz, S. Jacobsen, R. Jerome, Ph. Degee, Ph. Dubois, Deutsche Offenlegungsschrift DE 196 28 472, (1998)
- /12/ S. Jacobsen, H.-G. Fritz, Ph. Degee, Ph. Dubois and R. Jerome, Macromol. Symp. 153, 261-273 (2000)



## Dipl.-Ing. Sven Jacobsen

**Geboren am 28. Oktober 1969 in Esslingen, studierte Allgemeinen Maschinenbau an der Universität Stuttgart und der University of Auckland, Neuseeland, mit den Vertiefungsrichtungen Kunststofftechnologie und Technologien zur Energieeinsparung. 1994 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kunststofftechnologie auf dem Gebiet der reaktiven Extrusion. Dort promoviert er über die Darstellung von Polylactiden mittels reaktiver Extrusionspolymerisation bei Prof. Dr.-Ing. Hans-Gerhard Fritz. Zuletzt leitete er in der Abteilung Aufbereitungstechnik die Gruppe Kunststoffaufbereitung. 1999 wurde Sven Jacobsen für seine Arbeit auf dem Gebiet der Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen mit der Goldenen Ähre des Prix Cerealier ausgezeichnet. Inzwischen ist er in der Industrie tätig.**



Abb. 14: Heute schon erhältliche Produkte aus biologisch abbaubaren Polymeren.