Mandy Müller

Entwicklung einer Messmethodik zur Molmassenbestimmung von modifiziertem Polylactid mittels Größenausschlusschromatographie

eingereicht als

Diplomarbeit

an der

HOCHSCHULE MITTWEIDA

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Umwelttechnik/ Biotechnologie

Dresden, 2011

Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. F. Köster
Zweitprüfer: Prof. Dr. rer. nat. K. Harre

Tag der Ausgabe: 30.04.2011
Tag der Einreichung: 15.08.2011

Hochschule Mittweida – University of Applied Sciences
Fakultät Mathematik/ Naturwissenschaften/ Informatik

Aufgabenblatt für die Diplomarbeit

Frau Mandy Müller:
Entwicklung einer Messmethodik zur Molmassenbestimmung von modifiziertem Polylactid mittels Größenausschlusschromatographie. - 2011. - 87 S. Dresden, Hochschule Mittweida, Fachbereich Mathematik/ Naturwissenschaften/ Informatik, Diplomarbeit, 2011

Aufgabenstellung:
Die Größenausschlusschromatographie (GPC) ist eine Methode, mit der es möglich ist die Molmassen sowie die Molmassenverteilungen von Polymeren zu bestimmen. Bei dem zu analysierenden Polymer handelt es sich um das Biopolymer Polylactid. Dieses soll mit Hilfe von einem Vernetzer und Elektronenbestrahlung modifiziert und damit anwendungsorientiert optimiert werden. Die Hauptaufgabe der Diplomarbeit besteht darin, das GPC-System an die Messanforderungen von Polylactid anzupassen. Dafür ist die Entwicklung einer geeigneten GPC-Messroutine, die die Präparation des Polylactid beinhaltet, erforderlich. Anschließend wird mittels der neu entwickelten GPC-Messroutine der Einfluss von einem Vernetzer und anschließender Elektronenbestrahlung auf das Polylactid bestimmt.

Teilaufgaben:
- Bestimmung des geeigneten Lösemittels für das als Granulat vorliegende Polylactid mit Hilfe der Methode Kapillarviskosimetrie.
- Entwicklung einer GPC Messroutine für Polylactid, was die Wahl von Flussmittel, Probenpräparation, Säulen, Injektionsvolumen, Messtemperatur, Proben-konzentration und Detektoren beinhaltet.
- Durchführung einer geeigneten GPC-Kalibrierung für die Messung von Polylactid.
- Präparation des Polylactids mit verschiedenen Vernetzerkonzentrationen und nachfolgender Elektronenbestrahlung mit verschiedenen Dosen.
- Bestimmung des Einflusses von einem Vernetzer und Elektronenbestrahlung mit der entwickelten GPC-Messroutine.

Inhaltsverzeichnis.....II
Abkürzungsverzeichnis..... IV
Formelverzeichnis..... V
Verzeichnis der Formelzeichen..... VI
Abbildungsverzeichnis..... IX
Tabellenverzeichnis.....XII
Einleitung.....1

1 Grundlagen und Stand der Technik.....4
1.1 Biopolymere..... 4
1.2 Aufbau und Eigenschaften von Polylactid.....6
1.3 Molmasse und Molmassenverteilung.....9
1.4 Viskosität verdünnter Polymerlösungen..... 12
1.5 Modifizierung von PLA..... 13
2 Molmassenbestimmung an bestrahlten und unbestrahlten PLA.....14
2.1 Löslichkeit und Löslichkeitsparameter..... 14
2.2 Bestimmung der Molmasse..... 16
2.2.1 Kapillarviskosimetrie..... 16
2.2.2 Größenausschlusschromatographie.....21
2.3 Elektronenstrahlanlage..... 32
2.4 Spin Coater..... 34

3 Experimentelle Durchführung..... 36
3.1 Kapillarviskosimetrie..... 36
3.2 Präparation des PLA-Granulates für die Entwicklung einer Messroutine..... 38
3.3 Präparation des PLA-Granulates mit Vernetzer für die Elektronenbestrahlung.....39
3.4 Elektronenbestrahlung.....40
3.5 GPC für die bestrahlten und unbestrahlten PLA-Folien..... 41
3.6 PLA mit Vernetzer mit und ohne BHT..... 41
4 Entwicklung einer GPC-Messroutine für PLA..... 43
4.1 Vorbetrachtung..... 43
4.2 Überblick..... 44
4.3 Durchführung und Ergebnisse..... 45

4.3.1 Löslichkeit.....45
4.3.1.1 Berechnungen.....45
4.3.1.2 Kapillarviskosimetrie.....46
4.3.2 Messung an der GPC.....50
4.3.2.1 PLA-Folien in THF und Trifluoressigsäure.....50
4.3.2.2 Umstellung auf Chloroform.....52
4.3.2.3 Säulenwechsel.....53
4.3.2.4 Universelle Kalibrierung.....55
4.3.2.5 Probenkonzentration.....61
4.3.2.6 Auswahl der Detektoren.....62
4.4 Ergebnis der Entwicklung einer GPC-Messroutine.....63
5 Ergebnisse und Diskussion bestrahltes/ unbestrahltes PLA.....65
5.1 Massenbestimmung in Abhängigkeit von der Zeit.....65
5.2 Molmassen der bestrahlten und unbestrahlten PLA-Folien.....66
5.3 PLA mit Vernetzer mit und ohne BHT.....71
6 Fazit.....74
7 Ausblick.....76
Anlagen.....77
Literaturverzeichnis.....83
Erklärung.....87

Abkürzungsverzeichnis

BHT	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
CAS-Nr.	Chemical Abstract Service – Number
$CHCL_3$	Chloroform
CO_2	Kohlendioxid
DI-Wasser	destilliertes Wasser
DP	Differenzdruck
ESS	enger Polymerstandard
GPC	Größenausschlusschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IP	Einlassdruck
LM	Lösemittel
LS-Detektor	Lichtstreudetektor
PCL	Polycaprolactone
PE	Polyethylen
PHA	Polyhydroxyalkanoate
PLA	Polylactid
PDLA	aus D-Milchsäure aufgebautes PLA
PLLA	aus L-Milchsäure aufgebautes PLA
PS	Polystyrol
PSS	breiter Polymerstandard
PVC	Polyvinylchlorid
RI-Detektor	Brechungsindex-Detektor
SEC	Size exclusion Chromatographie
SiO	Siliziumoxid
Std	Standard
TAIC	Triallylisocyanurat
TFE	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran

Formelverzeichnis

(1) Zahlenmittel der Molmasse (Menges/ Haberstroh/ Michaeli/.../, 2002) S. 56
(2) Viskostätsmittel der Molmasse (Menges/ Haberstroh/ Michaeli/.../, 2002) S. 56
(3) Massenmittel der Molmasse (Menges/ Haberstroh/ Michaeli/.../, 2002) S.56
(4) Zentrifugenmittel der Molmasse (Tieke, 1997) S. 10
(5) Polymolekularitätsindex (Arndt/ Müller, 1996) S. 95
(6) Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Menges/ Haberstroh/ Michaeli/.../, 2002) S. 324
(7) Hildebrandt Löslichkeitsparameter (Menges/ Haberstroh/ Michaeli/.../, 2002) S. 324
(8) Löslichkeitsparameter (Menges/ Haberstroh/ Michaeli/.../, 2002) S. 324
(9) Hagen-Poiseuillesche-Gesetz (Arndt/ Müller, 1996) S. 144
(10) Hagenbach-Korrektur (DIN 51562)
(11) Berechnung der relativen Viskosität (Tieke, 1997) S. 221
(12) Berechnung der spezifischen Viskosität (Tieke, 1997) S. 221
(13) Berechnung der reduzierten Viskosität (Arndt/ Müller, 1996) S. 145
(14) Berechnung der Grenzviskosität (Tieke, 1997) S. 221
(15) Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung (Tieke, 1997) S. 222
(16) Molmassenbestimmung (Eigene Darstellung)
(17) Huggins-Auftrag (Tieke, 1997) S. 221
(18) Schulz-Blaschke-Auftrag (Tieke, 1997) S. 221
(19) Berechnung der Signalintensität (Arndt/ Müller, 1996) S. 240
(20) RI-Detektor Konzentration (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S. 231
(21) Brechungsindex der Lösung (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S. 231
(22) Brechungsindex der Lösung, Polarisierbarkeit (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../,2009) S. 231
(23) Berechnung hydrodynamische Volumen (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 13
(24) Beschreibung großer Moleküle (Braun/ Cherdron/ Ritter, 1999) S. 89
(25) Beschreibung kleine Moleküle (Braun/ Cherdron/ Ritter, 1999) S. 89
(26) Berechnung der Bodenzahl (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 37
(27) Berechnung der Porengröße (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 37
(28) Signal-Rausch-Verhältnis (Schulz, 2009)

Verzeichnis der Formelzeichen

c	Polymerkonzentration	[mg/ml]
D	Dosis	[kGy]
$E_{kohäsion}$	Kohäsionsenergie	[J/mol]
F	Summer der Inkremente	$[(J/cm^3)^{1/2}]$
F_i	Beiträge zur Köhäsionsenergie	$[(J/cm^3)^{1/2}]$
h	Porenhöhe	[µm]
h_T	Tischhöhe	[mm]
I_s	Strahlstrom	[mA]
K	Konstante des Polymer-Lösemittel-Systems	[ml/g]
K'	apparatspezifische Konstante	$[mm^2/s^2]$
K_H	Huggins-Koeffizient	[ ]
K_{SB}	Schulz-Blaschke-Koeffizient	[ ]
l	Kapillarlänge	[m]
L	Länge der Säule	[mm]
M	Molmasse	[g/mol]
M_i	Molmasse eines Makromoleküls	[g/mol]
$\overline{M}_n$	Zahlenmittel der Molmasse	[g/mol]
$\overline{M}_v$	Viskositätsmittel	[g/mol]
$\overline{M}_w$	Massenmittlere Molmasse	[g/mol]
$\overline{M}_z$	Zentrifugenmittel	[g/mol]
n	Brechungsindex der Lösung	[ ]
N	Bodenzahl	[ ]
n_0	Brechungsindex des reinen Lösemittels	[ ]
N_A	Avogadro-Konstante	$[mol^{-1}]$
n_i	Zahl der Makromoleküle	[ ]
n_p	Brechungsindex der Polymerlösung	[ ]
N_{real}	tatsächliche Bodenzahl	[ ]

PD	Polydispersitätsindex	[ ]
$P_{rauschen}$	Leistung des Nutzsignals	[Nm/s]
P_{Signal}	Leistung des Rauschens	[Nm/s]
r	Radius der Kapillare	[m]
R_h	hydrodynamischer Radius	[m]
S	Signalintensität	[ ]
S/N	Signal-Rausch-Verhältnis	[ ]
t	Zeit	[s]
T	absolute Temperatur	[K]
t_{korr}	korrigierte Zeit	[s]
T_G	Glasübergangstemperatur	[°C]
T_M	Schmelztemperatur	[°C]
T_R	Retentionszeit	[min]
U	Unheitlichkeit	[ ]
U_B	Beschleunigungsspannung	[keV]
V	Molvolumen	[cm³/mol]
V_0	äußere Volumen der Poren	[ml]
V_e	Elutionsvolumen	[ml]
V_h	hydrodynamisches Volumen	[cm³/mol]
V_L	Volumen der Lösung	[cm³/mol]
V_i	innere Volumen der Poren	[ml]
V_{Pr}	Probenvolumen	[m³/s]
T_R	Retentionszeit	[s]
V_T	Tischgeschwindigkeit	[mm/min]
w_{50}	Halbwertsbreite eines Polymerpeaks	[s]
α	empirisch ermittelte Konstante	[ ]
α_P	molekulare Polarisierbarkeit	[ ]
β	empirisch ermittelte Konstante	[ ]
δ	Löslichkeitsparameter	$[(J/cm^3)^{1/2}]$

δ_1	Löslichkeitsparameter Polymerlösung	$[(J/cm^3)^{1/2}]$
δ_2	Löslichkeitsparameter Lösemittel	$[(J/cm^3)^{1/2}]$
f_1	Volumenanteil des Lösemittels	[ ]
f_2	Volumenanteil des Polymers	[ ]
ΔG_m	freie Lösungsenthalpie	[ ]
ΔH_m	Enthalpie des Mischens	[ ]
Δp	Druckdifferenz (= ρ g h)	[Pa]
ΔS_m	Entropie des Mischens	[ ]
Δt	Korrekturzeit	[s]
$[\eta]$	Grenzviskosität	[ml/g], [cm^3/g]
η	Viskosität	[mm^2/s]
η_0	Viskosität der Lösemitteln	[ml/g]
η_c	Viskosität der Lösung	[ml/g]
η_{red}	reduzierte Viskosität	[ml/g]
η_{rel}	relative Viskosität	[ ]
η_{spez}	spezifische Viskosität	[ ]
ρ	Dichte	[g/cm^3]

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Rohstoffbasis und Abbaubarkeit von Biopolymeren im Vergleich zu konventionellen Kunststoffen (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 5.....4
Abbildung 1-2: Schematische Darstellung der Kunststoffklassen (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 4; (Horvath/ Dingenouts, 2011) S.1-2.....5
Abb.1-3: Meso-Lactid als Ausgangsstoff für PLA (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 106.....7
Abb.1-4: Ringöffnungspolymerisationsreaktion von PLA (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 107.....7
Abb.1-5: Typische Molmassenverteilung eines synthetischen Polymers (Menges/ Haberstroh, 2002) S. 61.....10
Abb.2-6: Huggings-Auftrag von η_{spez}/c gegen c von verschiedenen Polymer-Lösemittel-Systemen (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 20.....20
Abb.2-7: Trennung der Polymermoleküle nach hydrodynamischen Volumen (HS Zürich, 2011) S.52.....22
Abb.2-8: Aufbau einer GPC-Anlage (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 29.....23
Abb.2-9: Schematische Darstellung einer Lichtstrahlablenkung im RI-Detektor: A, Lichtquelle; B, Masken; C, Objektiv; D, Messzelle; E, Spiegel, F, Nullabgleich, G, Photosensor (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S. 232.....26
Abb.2-10: Viskositätsdetektor, Wheatstone'sche Brücke mit 4 Kapillaren (Malvern, 2011).28
Abb.2-11: universelle Kalibrierkurve mit Polymerstandards (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 27.....30
Abb.2-12:a) Elektronenstrahlanlage der HTW Dresden, b) Schnittdarstellung eines Elektronenstrahlgenerators (Steinhauser, 2010) S. 7/ S. 16..... 33
Abb.2-13: Spin Coater SPIN 150 der Firma APT GmbH (Eigene Darstellung).....34
Abb.3-14: Tetrahydrofuran (Tieke, 1997) S. 101.....36
Abb.3-15: Chloroform (Eigene Darstellung).....36
Abb.3-16: a) Aufbau der Viskosimetrie (li.: TRIPLEX VARIOMAT, mitte: Wasserbad, re.: Fisherbrand FBH 806), b) Kapillarviskosimeter nach UBBELOHDE a) (Eigene Darstellung) b) (Tieke, 1997) S. 220.....37
Abb.4-17: Fließschema der Arbeitsschritte zur Entwicklung einer GPC-Messroutine für PLA (Eigene Darstellung).....44

Abb.4-18: Strukturformel PLA (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 107..... 45
Abb.4-19: Vergleich der Durchflusszeiten von PLA in THF bei 30 °C und 40 °C (Eigene Darstellung).....46
Abb.4-20: Vergleich der Durchflusszeiten von PLA in Chloroform bei 30 °C und 40 °C (Eigene Darstellung).....47
Abb.4-21: Huggins-Auftrag: Vergleich von PLA in THF und Chloroform bei 30 °C (Eigene Darstellung).....47
Abb.4-22: Schulz-Blaschke-Auftrag: Vergleich von PLA in THF und Chloroform bei 30 °C (Eigene Darstellung).....48
Abb.4-23: Huggins-Auftrag: Vergleich von PLA in THF und Chloroform bei 40 °C (Eigene Darstellung).....48
Abb.4-24: Schulz-Blaschke-Auftrag Vergleich von PLA in THF und Chloroform bei 40 °C (Eigene Darstellung).....48
Abb.4-25: Trifluoressigsäure (Eigene Darstellung)..... 50
Abb.4-26: PLA-Folien in THF und Variation von Trifluoressigsäure mit Plgel 5 µm MIXED-D Säulen (Eigene Darstellung).....51
Abb.4-27: Variation der PLA-Konzentration in Chloroform + BHT mit Plgel 5 µm MIXED-D Säulen (Eigene Darstellung)..... 53
Abb.4-28: Bestimmung der Bodenzahl mit BHT in Chloroform (Eigene Darstellung)..... 54
Abb.4-29: Polymerstandards zur Kalibrierung der ResiPore Säule mit Chloroform (Eigene Darstellung)..... 58
Abb.4-30: Enger und breiter Polymerstandard zur Kalibrierung der ResiPore Säule mit Chloroform (Eigene Darstellung).....58
Abb.4-31: Test der Kalibrierung mit Polystyrol (Eigene Darstellung)..... 59
Abb.4-32: Molmassenverteilung von Polystyrol (Eigene Darstellung)..... 59
Abb.4-33: Konzentrationsbestimmung von PLA in Chloroform + BHT (Eigene Darstellung).....61
Abb.4-34: Messung PLA in verschiedenen Konzentrationen mit RI- und LS-Detektor (Eigene Darstellung)..... 62
Abb.5-35: Abnahme des Gewichtes der PLA-Folien in Abhängigkeit von der Zeit (Eigene Darstellung).....65

Abb.5-36: massenmittlere Molmasse $\overline{M}_w$ bei der Bestrahlung unter Luftatmosphäre (Eigene Darstellung).....66
Abb.5-37: Zahlenmittel $\overline{M}_n$ bei der Bestrahlung unter Luftatmosphäre (Eigene Darstellung).....67
Abb.5-38: Massenmittlere Molmasse $\overline{M}_w$ bei der Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre (Eigene Darstellung)..... 67
Abb.5-39: Zahlenmittel $\overline{M}_n$ bei der Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre (Eigene Darstellung).....68
Abb.5-40: PLA mit 1 M% TAIC mit/ohne BHT (Eigene Darstellung)..... 71
Abb.5-41: PLA mit 2 M% TAIC mit/ohne BHT (Eigene Darstellung)..... 72
Abb.5-42: PLA mit 10 M% TAIC mit/ohne BHT (Eigene Darstellung)..... 72

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Eigenschaften des Polyethylens (PE) mit unterschiedlichen Molmassen bei Raumtemperatur (Ehrenstein, 1999) S. 51.....11
Tabelle 1-2: Wirkung der Molmassenzunahme (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 2...12
Tabelle 3-3: Zusammensetzung der Polymerlösungen (Eigene Darstellung).....37
Tabelle 3-4: Bestrahlungsdosis D [kGy] und der dazugehörige Strahlstrom [mA] (Eigene Darstellung).....40
Tabelle 3-5: Zusammensetzung der Probelösungen PLA mit/ohne BHT und Vernetzer (Eigene Darstellung).....42
Tabelle 4-6: Zusammensetzung der Polymerlösungen (Eigene Darstellung).....46
Tabelle 4-7: Ergebnisse aus der Messung von PLA in Chloroform und THF mittels Kapillarviskosimetrie (Eigene Darstellung).....49
Tabelle 4-8: Zusammensetzung der Polymerlösungen (Eigene Darstellung).....50
Tabelle 4-9: Bestimmung der Bodenzahl mit Hilfe von BHT (Eigene Darstellung).....55
Tabelle 4-10: Molmassen und Grenzviskositäten der Polymerstandards (Titley/ Scholes, 2006).....56
Tabelle 4-11: Test der Kalibrierung mit Hilfe von Polystyrol (Eigene Darstellung).....60
Tabelle 5-12: Ausgangsgewicht der PLA-Folien nach Spin Coating (Eigene Darstellung)..65
Tabelle 5-13: Prozentuale Abnahme des Gewichtes in Abhängigkeit von der Zeit (Eigene Darstellung).....65
Tabelle 5-14: Betrachtung der Beeinflussung der Vernetzer unter Luft- und Stickstoffatmosphäre (Eigene Darstellung).....68
Tabelle 5-15: Lineare und exponentielle Anpassung der massenmittleren Molmasse (Eigene Darstellung).....70
Tabelle 5-16: PLA unbestrahlt mit verschiedenen Vernetzerkonzentrationen mit/ohne BHT (Eigene Darstellung).....73
Tabelle 5-17: Ergebnisse der Entwicklung einer GPC-Messroutine.....74

Einleitung

Konventionell hergestellte Polymer-Werkstoffe basieren auf fossilen Rohstoffen wie Kohle, Erdgas und Erdöl.[1] Seit Jahrzehnten wächst das Bestreben natürliche Ressourcen zu schonen, Kosten in der Produktion sowie in der Bearbeitung zu minimieren, Umweltschutz zu betreiben und für Generationen die Umwelt nachhaltig zu schützen. Diese Aspekte förderten und fördern die Entwicklung von petrochemischen Polymeren zu den biokompatiblen Biopolymeren. Biopolymere werden aus nachwachsenden Rohstoffen wie Stärke, Milchsäure und Sacchariden mit großer Ausbeute gewonnen und zeichnen sich durch vollständige biologische Abbaubarkeit aus.[2]

Das größte Potential herkömmliche Polymere zu ersetzen hat das thermoplastische und teilkristalline Polylactid (PLA). Es besteht aus einer Kette von Milchsäuremolekülen, die durch einfache Hydrolyse zu Milchsäure abbaubar sind und damit vollständig kompostierbar.[3] Der wesentliche Vorteil des Polylactids im Vergleich zu anderen Biopolymeren besteht darin, dass es aus einer „breiten biogenen Rohstoffbande zuckerhaltiger Nährstoffe“[4] gewonnen wird. Die einfache Herstellung und Reproduzierbarkeit des Biopolymers macht es möglich, konventionelle Kunststoffe zu ersetzen und als konkurrenzfähiges Produkt auf dem Weltmarkt vertreten zu sein.[5]

Um petrochemische Kunststoffe ersetzen zu können, ist es notwendig Biopolymere mit deren mechanischen und physikalischen Eigenschaften auszustatten. Beispielsweise die hohe Wärmeformbeständigkeit und die Gasundurchlässigkeit, welche eine hohe Schmelztemperatur erfordert. Da PLA eine relativ geringe Schmelztemperatur von etwa 176 °C[6] besitzt, stellen diese Anforderungen an das Polymer ein Problem dar. Denn die Tatsache der geringen Schmelztemperatur verursacht die thermische Unbeständigkeit und Gasdurchlässigkeit.

1 Vgl. (Ehrenstein, 1999) S. 1
2 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths 2009) S. 21
3 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths 2009) S. 7
4 (Endres/ Siebert-Raths 2009) S. 104
5 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths 2009) S. 104
6 Vgl. (Donald, 2001) S. 63-82

Um PLA angepasster zu gestalten, ist es notwendig, die molare Masse, d.h. die Anzahl der Molekülketten pro Milliliter, zu erhöhen. Dies ist durch die Verwendung von geeigneten Vernetzern wie Triallylisocyanurat (TAIC), welches als Verbindungspunkt für die Molekülketten fungiert, und mit zusätzlicher Elektronenbestrahlung, was die Vernetzungsrate der Molekülketten stimulieren soll, möglich.[7]

Es ist eine exakte Analyse erforderlich, da Veränderungen in der molekularen Zusammensetzung des Polymers, d.h. Veränderungen in der mittleren Molmasse und der Molmassenverteilung durch die Zugabe von einem Vernetzer und der Elektronenbestrahlung festzustellen ist.[8] Die präzise Bestimmung der Molmasse kann mit vielen Analysetechniken erfolgen. Eine wesentliche Technik ist dabei die Größenausschlusschromatographie bzw. Gelpermeationschromatographie (GPC).[9] Die HTW Dresden verfügt über eine GPC, mit der zuvor die molekulare Zusammensetzung von Polylactid in einer Reihe von Untersuchungen bestimmt wurde. Dabei schwankten die ermittelten Molmassen sowie die Molmassenverteilungen stark, sodass keine reproduzierbaren Messergebnisse für Polylactid erzielt werden konnten.[10] Da es sich bei der Analysemethode GPC um eine Flüssigchromatographie handelt, ist es erforderlich, dass PLA in geeignetem Lösemittel zu lösen. Aufgrund der Abweichungen und nicht reproduzierbaren Messergebnisse, ergeben sich verschiedene Fragen:

– Ist das Polylactid (PLA) ausreichend in dem gewählten Lösemittel gelöst?
– Ist die Vorbereitung des PLAs für die Messung mittels GPC optimal gewählt?
– Bestehen Wechselwirkungen zwischen dem GPC-Säulenmaterial und den gelösten PLA-Proben?
– Ist eine neue Kalibrierung mit einem Polymerstandard, welches dem PLA eher gleicht, als das was bisher verwendet wird, notwendig und
– sind die Parameter der GPC an die Anforderungen von PLA eingestellt?

Aus jenen Fragen resultieren folgende Aufgaben:

– Das geeignete Lösemittel für PLA mit Hilfe der Methode Kapillarviskosimetrie zu bestimmen.

7 Vgl. (Morgenstern/ Harre/ Heinrich, 2011) S. 1-2
8 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 92
9 Vgl. (Morgenstern/ Harre/ Heinrich, 2011) S. 3
10 Vgl. (Hering, 2010) S. 50

- Die PLA-Proben in geeigneter Konzentration und Lösung für die Messung mittels GPC vorzubereiten.
- Die GPC an die Messanforderungen von PLA anzupassen und dazu eine geeignete GPC-Messroutine, welche die Auswahl von Detektoren, Säulen, Flussrate, Injektionsvolumen, Messzeit, Messtemperatur und eine neue Kalibrierung mit einem geeigneten Polymerstandard beinhaltet, zu entwickeln.
- Anschließend wird mit Hilfe der neu erstellten GPC-Messroutine der Einfluss des gewählten Vernetzers in den PLA-Proben und darauf folgender Elektronenbestrahlung bestimmt.

Ziel dieser Arbeit ist es Polylactid im geeigneten Lösemittel und in geeigneter Konzentration, für die Bestimmung der Molmasse mittels GPC vorzubereiten. Des Weiteren wird angestrebt die Messmethode der GPC sowie die dazu erforderlichen Einstellungen für die Bewertung der Molmassen von PLA zu optimieren, sodass in zukünftigen Untersuchungen aussagekräftige, reproduzierbare und vor allem zuverlässige Messergebnisse erzielt werden können. Darüber hinaus sollen die Untersuchungen bezüglich der Verwendung des Vernetzers Triallylisocyanurat und der anschließenden Elektronenbestrahlung zur Erhöhung der Molmasse von PLA für nachfolgende Untersuchungen als Ansatz dienen.

1 Grundlagen und Stand der Technik

1.1 Biopolymere

Es existiert noch keine allgemein anerkannte Beschreibung dieses Begriffes. Eine derzeit akzeptierte Definition leitet sich von zwei wesentlichen Eigenschaften ab, wovon mindestens eine erfüllt sein muss:

- Biopolymere bestehen nicht aus fossilen Rohstoffen und/oder
- sind biologisch abbaubar und kompostierbar.

Daraus ergeben sich drei wesentliche Biopolymergruppen:

1. Abbaubare petrobasierende Biopolymere z.B. Polycaprolactone und verschiedene Polyester[11],
2. abbaubare biobasierende Biopolymere z.B. Polyhydroxyalkanoate (PHA) und Polycaprolactone (PCL) und
3. nicht abbaubare biobasierende Rohstoffe z.B. Naturlatex.[12]

Die Abbildung 1-1 zeigt schematisch die Klassifizierung der Polymere.

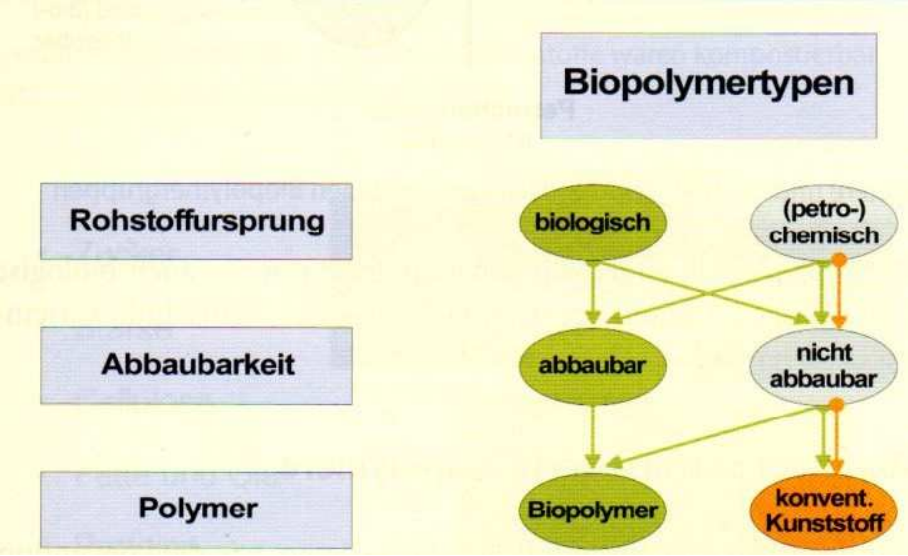


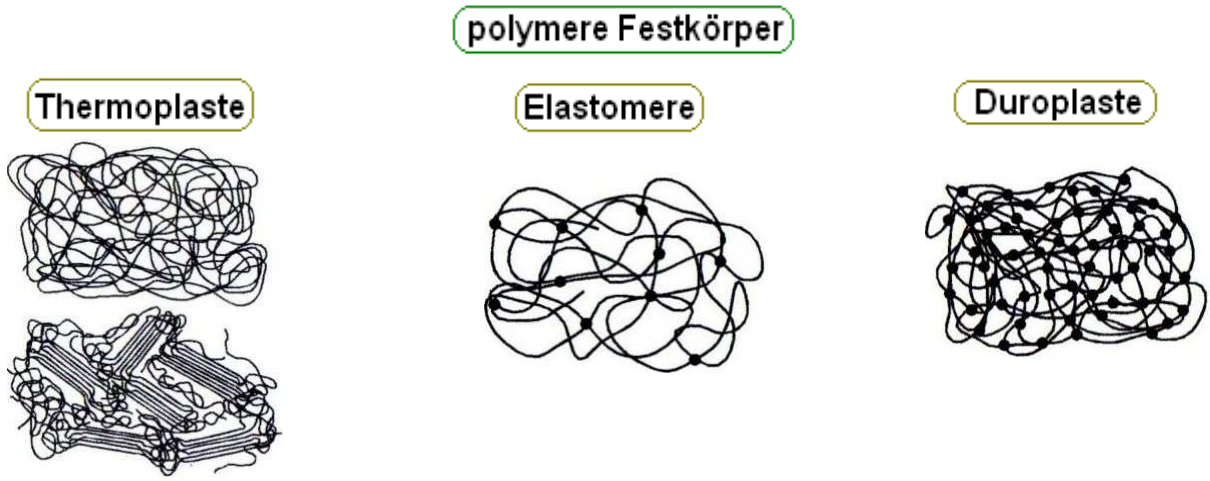
Abb. 1-1: Rohstoffbasis und Abbaubarkeit von Biopolymeren im Vergleich zu konventionellen Kunststoffen

Die zweite Biopolymergruppe, abbaubare biobasierende Biopolymere, ist besonders interessant. Denn zu dieser gehört das zu untersuchende Polylactid (PLA).

11 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 94
12 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 5-7

Zur Herstellung dieser Kunststoffe dienen verschiedene stärke- und zuckerhaltige Pflanzen, beispielsweise Kartoffeln, Mais oder Rüben.[13] Neben der positiven Tatsache der Erzeugung aus regenerativen Quellen und der damit verbundenen biologischen Abbaubarkeit, ist die gute CO_2-Bilanz ein positiver Effekt.[14]

Wie konventionelle Kunststoffe unterteilen sich Biopolymere in drei wesentliche Kunststoffklassen, welche in der Abbildung 1-2 dargestellt sind[15]:



Amorphe und teilkristalline unvernetzte Polymere. Sie sind in organischen Lösemittel löslich und schmelzbar.	Amorphe, leicht vernetzte Polymere. Sie sind dehnbar, jedoch nicht in die Schmelze überführbar. In Lösemitteln werden sie nicht gelöst, sondern quellen nur.	Engmaschige dehnbare Netzwerkstruktur. Im ausgehärteten Zustand nicht schmelzbar, unlöslich und geringe bis keine Quellung.

Abbildung 1-2: Schematische Darstellung der Kunststoffklassen

Da es sich bei dem zu charakterisierenden Polymer um einen Thermoplasten handelt, wird folgend nur diese Polymerklasse betrachtet.

Thermoplaste bestehen aus linearen Makromolekülen, die kurze Seitenketten aufweisen können.[16] Durch Wärmezufuhr oder Zusatz von Lösemittel erhöht sich die Beweglichkeit der Ketten und der Kunststoff wird weich. Dies ist der wesentliche Unterschied gegenüber den Duroplasten und den Elastomeren.[17]

13 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 7
14 Vgl. (Morgenstern/ Harre/ Heinrich, 2011) S. 1
15 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 4
16 Vgl. (Horvath/ Dingenouts, 2011) S.1-2
17 Vgl. (Menges/ Haberstroh/ Michaeli/.../, 2002) S. 31-32

Ist die Erwärmung groß genug die zwischenmolekularen Kräfte[18] des Kunststoffes aufzuheben, schmilzt dieser und die Zugfestigkeit nimmt rapide ab Entscheidend ist, wie in Kapitel Einführung erwähnt, die Schmelztemperatur (T_M) und die Glasübergangstemperatur (T_G), denn es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der molekularen Zusammensetzung des Polymers, der Wärmeformbeständigkeit und den thermischen Eigenschaften. Um die Wärmebeständigkeit zu erhöhen, ist eine Anhebung der Schmelztemperatur erforderlich. Möglich ist dies durch die Erhöhung der Molmasse und der damit verbundenen Verstärkung der zwischenmolekularen Kräfte, was die Beweglichkeit der Ketten verringert. Aufgrund der abnehmenden Beweglichkeit nimmt allerdings auch die Glasübergangstemperatur zu. Problematisch ist dies, da nur oberhalb dieser Temperatur das Polymer leicht verformbar und bearbeitbar ist. Unterhalb dieser Temperatur liegt das Material spröde und brüchig vor.[19] Zweck der Molmassenerhöhung ist, das PLA thermisch beständiger zu machen, was mit der Erhöhung der Schmelztemperatur einhergeht. Dabei darf die Glasübergangstemperatur nicht unberücksichtigt bleiben.

1.2 Aufbau und Eigenschaften von Polylactid

Polylactid (PLA) mit der Summenformel $C_3H_6O_3$ ist ein Makromolekül, bestehend aus Milchsäuremolekülen. Es wird der Kunststoffklasse Thermoplast zugeordnet. Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure) ist eine natürlich vorkommende Säure. Sie wird über die zwei aktiven Formen L(+)- und D(-)-Milchsäure, wie in Abbildung 1-3 dargestellt, klassifiziert.[20]

18 Bindungskräfte zwischen den Molekülen der chemischen Verbindung, z.B. Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen. Die physikalischen Eigenschaften von Polymeren sind abhängig von der Stärke der Bindungen.
19 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 208-210
20 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 103-106; Vgl. (Lu/ Mikos, 1999) S. 627-632

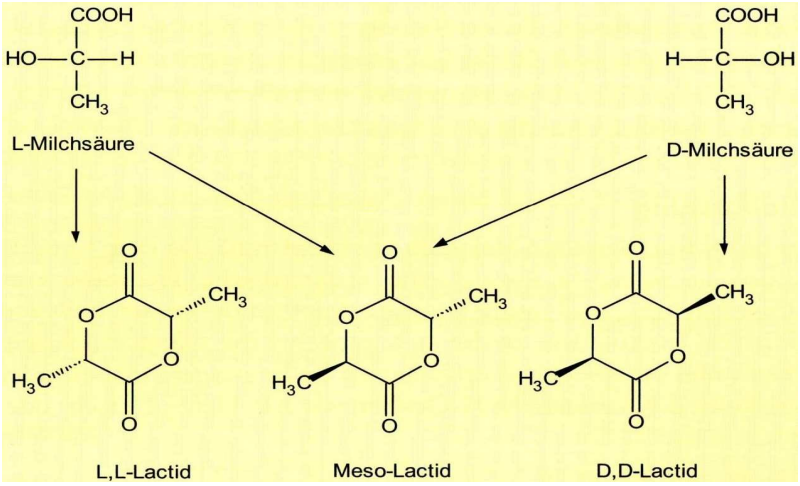


Abb.1-3: Meso-Lactid als Ausgangsstoff für PLA

„Etwa 70 – 90 % des Weltproduktionsvolumens“[21] der Milchsäure wird über Fermentationsprozesse mit Hilfe von Bakterien-, Pilz-, Zellkulturen oder Enzymen hergestellt. Polylactid wird aus zyklischen Diestern der Milchsäure (kurz: Meso-Lactid bzw. Dilactid) gewonnen. Diese sind ringförmige Zusammenschlüsse von Milchsäuremolekülen. Die zyklische Konformation kann, wie in Abbildung 1-4 dargestellt, durch Ringöffnungspolymerisation aufgetrennt werden. Durch thermische Katalyse bei etwa 140 ºC bis 180 ºC und mit der Zugabe von Zinnoxid wird die Polymerisation eingeleitet. Nach der Ringöffnungspolymerisation liegen die ursprünglich zyklischen Molekülverbindungen in Kettenform vor (Abbildung 1-4).[22]

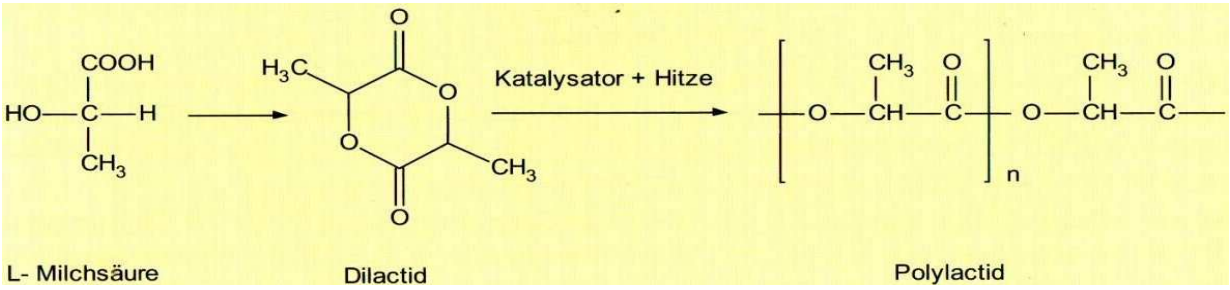


Abb.1-4: Ringöffnungspolymerisationsreaktion von PLA

Die Eigenschaften von PLA variieren, je nach dem Verhältnis der eingesetzten Milchsäure-Isomeren (L(+)- und D(-)-Milchsäure), der Molmasse und dem Kristallinitätsgrad.

21 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 103
22 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 103-108

Im Allgemeinen werden folgende Parameter für PLA angegeben: Das Biopolymer hat eine Dichte von 1,24 g/cm³, eine Schmelztemperatur T_M von 176 °C und eine Glasübergangstemperatur T_G von etwa 65 ºC.[23] Seine positiven Eigenschaften sind hohe Kratzfestigkeit, hohe Transparenz, geringe Flammbarkeit, hohe UV-Beständigkeit und vor allem seine Biokompatibilität. Des Weiteren ist dieser Kunststoff öl- und fettbeständig, unkritisch bei Kontakt mit Lebensmitteln und schweißbar. Neben den positiven Eigenschaften, die Biopolymere aufweisen, wie Kompostierbarkeit und rückstandslose Abbaubarkeit, besitzt PLA weitere wesentliche Vorteile gegenüber anderen Polymeren. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass PLA aus einer großen Rohstoffbande zuckerhaltiger Nährstoffe in großen Mengen gewonnen werden kann.[24] Die „Umsatzrate beträgt dabei mehr als 95 % des eingebrachten Kohlenstoffs“[25]. Es können beispielsweise mit „einem Hektar Mais 2 – 4 t PLA erzeugt werden“[26]. Aufgrund dieser Tatsachen ist es im Vergleich zu konventionellen Polymeren zu konkurrenzfähigen Preisen auf dem Weltmarkt vertreten.
Ein wichtiges Anwendungsgebiet besteht in der Medizintechnik. Hier kann PLA z.B. als Nahtmaterial, Stents, Knochenplatten oder Schrauben fungieren, da es sich im menschlichen Organismus durch einfache Hydrolyse zu Milchsäure abbaut. Es ist in der Lebensmittelindustrie zugelassen und kann im Garten- oder Landschaftsbau als Hilfsmaterial eingesetzt werden.[27]
Nachteilig sind Eigenschaften wie geringe Wärmeformbeständigkeit, relativ hohe Hydrophilie und die Gasdurchlässigkeit, weil das Eindringen von kleinen Molekülen wie Sauerstoff und Wasser möglich ist. Als Verpackungsmaterial ist es deswegen nur eingeschränkt verwendbar, weil die Gasdurchlässigkeit das Material an sich und auch der sich darin befindliche Inhalt gefährdet ist.[28]

23 Vgl. (Morgenstern/ Karre/ Heinrich, 2011) S. 1
24 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 187-189
25 (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 104
26 (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 104
27 Vgl. (Hering, 2010) S. 11
28 Vgl. (Hering, 2010) S. 188

1.3 Molmasse und Molmassenverteilung

Die Kenntnis der exakten Molmasse und deren Verteilung sind wichtige Kriterien zur Beurteilung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften von PLA. Die Größe und die Zahl der Makromoleküle sind u.a. entscheidend für die Löslichkeit von Polymeren in einem Lösemittel.[29] Nachfolgend werden die jeweiligen Begriffe erklärt.

Die Molmasse oder molare Masse wird definiert als „die Summe der relativen Atommassen aller Atome im Molekül“[30] einer chemischen Verbindung. Bei synthetisch hergestellten Polymeren kann die Molmasse, im Unterschied zu niedermolekularen Verbindungen[31] nicht auf direktem Weg bestimmt werden, da sie ein Gemisch aus Makromolekülen mit verschiedenen Molmassen sind. Es ist nur möglich Durchschnittsgrößen der Molmassen anzugeben, die sogenannte Molmassenverteilung.[32]

Die anteilsmäßige Aufteilung der molaren Massen der enthaltenen Moleküle wird durch folgende Größen dargestellt: Das Massenmittel der Molmasse $\overline{M}_w$ beschreibt die Größe der Makromoleküle, das Zahlenmittel der Molmasse $\overline{M}_n$ gibt die Teilchenzahl an, das Viskositätsmittel $\overline{M}_v$ gibt die die Beziehung zwischen dem Staudinger-Index und der Molmasse wieder und das Zentrifugenmittel $\overline{M}_z$ bezieht sich auf das Sedimentationsverhalten des Polymers im Lösemittel.[33] Zur vollständigen Beschreibung der Molmassenverteilung sind das Viskositätsmittel $\overline{M}_v$ und das Zentrifugenmittel $\overline{M}_z$ an dieser Stelle erwähnt. Es wird in den folgenden Untersuchungen nicht näher auf diese eingegangen.

Eine typische Molmassenverteilung eines synthetischen Polymers ist in der Abbildung 1-5 dargestellt. Dabei entspricht n_i der Zahl der Makromoleküle gleicher Molmasse, mit der Molmasse eines Makromoleküles M_i.[34]

29 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 9
30 (Arndt/ Müller, 1996) S. 92
31 Niedermolekulare Verbindungen sind chemische Verbindungen aus kurzen Molekülketten.
32 Vgl. (Tieke,1997) S. 10
33 Vgl. (Menges/ Haberstroh/ Michaeli/.../, 2002) S. 55-56
34 Vgl. (Braun/ Cherdron/ Ritter, 1999) S. 76-77; Vgl. (Menges/ Haberstroh/ Michaeli/.../, 2002) S. 61

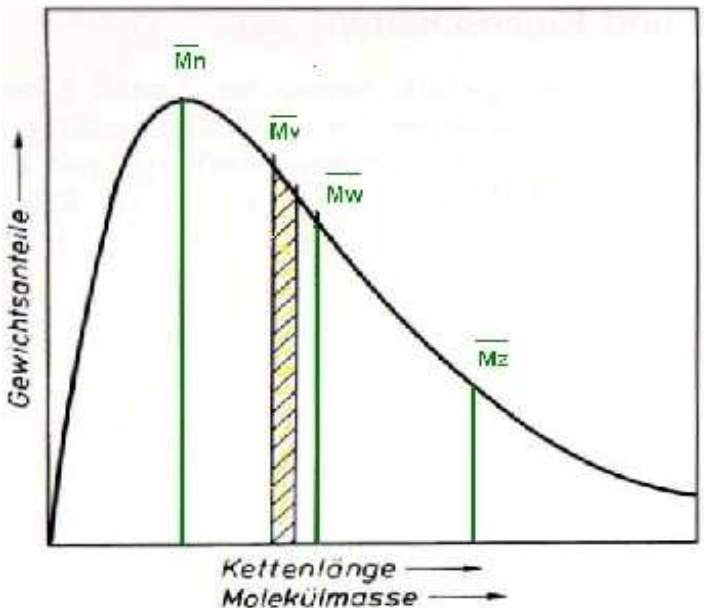


Abb.1-5: Typische Molmassenverteilung eines synthetischen Polymers

Zahlenmittel:

$$\overline{M_n} = \frac{\left(\sum\left(n_i \cdot M_i\right)\right)}{\left(\sum n_i\right)} \qquad \text{[g/mol]} \qquad (1)$$

Viskositätsmittel:

$$\overline{M_v} = \left(\frac{\left(\sum n_i \cdot M_i^a\right)}{\left(\sum n_i\right)}\right)^{\left(\frac{1}{a}\right)} \qquad a \neq 1 \qquad \text{[g/mol]} \qquad (2)$$

Massenmittel:

$$\overline{M_w} = \frac{\left(\sum\left(n_i \cdot M_i^2\right)\right)}{\left(\sum n_i\right)} \qquad \text{[g/mol]} \qquad (3)$$

Zentrifugenmittel:

$$\overline{M_z} = \frac{\left(\sum\left(n_i \cdot M_i^3\right)\right)}{\left(\sum n_i^2\right)} \qquad \text{[g/mol]} \qquad (4)$$

Aus den gegebenen Beziehungen kann der Polymolekularitätsindex PD, den polydisperse Polymere[35] ausweisen, entnommen werden. Er ist ein Maß für die Breite einer Molmassenverteilung. Je größer der PD ist, desto breiter ist diese.

35 Polydisperse Polymere bestehen aus einer Vielzahl von Molekülketten gleicher Art, die sich in ihren Molmassen unterscheiden.

Der PD ergibt sich aus dem Verhältnis von Zahlenmittel $\overline{M}_n$ und Massenmittel $\overline{M}_w$. Aus dem PD lässt sich die Uneinheitlichkeit U ermitteln. U ist ein mathematisches Maß für die Uneinheitlichkeit der Makromolekülketten und somit der Molmassenverteilung.[36] Je kleiner U ist, desto einheitlicher sind die Makromoleküle und desto enger ist deren Molmassenverteilung.[37] Für den PD gilt:

$$PD = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \geq 1 \longrightarrow U = (PD - 1) \rightarrow U = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} - 1 \qquad (5)$$

Mit der Erhöhung der Molmasse steigt die Dichte und damit der Aggregatzustand des jeweiligen Polymers. In der Tabelle 1-1 wird eine kurze Übersicht über die Abhängigkeit am Beispiel Polyethylen wiedergegeben.[38]

Tabelle 1-1: Eigenschaften des Polyethylens (PE) mit unterschiedlichen Molmassen bei Raumtemperatur

Molmasse $\overline{M}_w$ [g/mol]	**Dichte ρ [g/cm³]**	**Aggregatzustand**
1.400 – 10.000	0,92 – 0,96	fest
250 – 1.400	0,87 – 0,93	fest
70 - 240	0,63 – 0,78	flüssig
60	-	gasförmig

Mit der Erhöhung der Molmasse steigt die Länge der Molekülketten und die Verschlaufungen zwischen den Ketten nehmen zu. Das hat zur Folge, dass sich die Ketten in ihrer Bewegung behindern. Damit erhöht sich nicht nur die Viskosität des Polymeres in Lösung, sondern erschwert auch die Kristallitbildung. Der amorphe Anteil nimmt gegenüber dem kristallinen Anteil zu. Mit diesen strukturellen Veränderungen ändert sich die Dichte des Polymers, da die kristalline Anordnung der Moleküle im idealen Zustand der größten Dichte entspricht. Die zwischenmolekularen Kräfte wirken nicht gleichmäßig, das E-Modul nimmt ab und es kommt zum Kettenbruch.[39] Es ist nicht nur von Bedeutung, dass die Molmasse für die gewünschten Stabilitäten ausreichend hoch ist, sondern dass diese nur bis zu einem bestimmten Maximum eingestellt wird.

36 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 95-96
37 Vgl. (Braun/ Cherdron/ Ritter, 1999) S. 77-78
38 Vgl. (Ehrenstein, 1999) S. 51-52
39 Vgl. (Ehrenstein, 1999) S. 51-52

Zusammenfassend wird in der Tabelle 1-2 der Einfluss der Molmasse auf die physikalischen Eigenschaften von Polymeren dargestellt.

Tabelle 1-2: Wirkung der Molmassenzunahme[40]

Eigenschaften	**Molmassenzunahme bewirkt**
Zugfestigkeit	+
Dehnbarkeit	+
Festigkeit	+
Sprödigkeit	+
Härte	+
Abriebfestigkeit	+
Chemische Beständigkeit	+
Glastemperatur	+
Löslichkeit	-

Eigenschaft wird: + ausgeprägter
- schwächer

1.4 Viskosität verdünnter Polymerlösungen

Ein Merkmal gelöster kettenförmiger Makromoleküle ist, dass sie in Lösung viel Raum bzw. ein großes Volumen einnehmen. Schon bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen erhöht sich die Viskosität der Lösung stark. Die Viskosität einer Lösung ist abhängig von der Art des Lösemittels, der Temperatur, der Art des Polymers, der Molmasse und der Konzentration des Polymers.[41]

Da die Viskosität abhängig von dem Polymeranteil in der Lösung ist, kann ein Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Molmasse des gelösten Polymers zur Viskosität der Lösung festgestellt werden. Je höher die Konzentration und je größer die Molmasse des gelösten Polymers ist, desto größer ist die Viskosität und somit die Kraft gegen das Fließen.[42] Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Viskosität ab. Diese Tatsache ist ein wichtiges Kriterium für die Bestimmung des geeigneten Lösemittels für das zu charakterisierende Polylactid.

40 Vgl. (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 2
41 Vgl. (Tieke, 2001) S. 219
42 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 156

Die Viskosität und die damit verbundene Molmasse kann, neben zahlreichen anderen Messmethoden durch das Verfahren der Kapillarviskosimetrie ermittelt werden.[43]

1.5 Modifizierung von PLA

Die Modifikation von PLA hat den Zweck, dessen mechanische Eigenschaften zu optimieren und es anwendungsorientiert zu gestalten. In vorangegangenen Untersuchungen erwies sich die Plasmabehandlung als gute Methode die Wasserdampfdurchlässigkeit zu minimieren und damit die Sperrwirkung von PLA zu erhöhen. Mit Hilfe der Plasmabehandlung werden neben der Reinigung der Oberfläche, reaktive Gruppen an der Oberfläche des Polymeres gebildet. An jene können beispielsweise SiO_x - Schichten gebunden werden, was die Sperrwirkung erhöht und damit die Gasdurchlässigkeit verringert.[44]

Zur Erhöhung des Kristallinitätsgrades werden dem PLA Nukleierungsmittel zugesetzt. Diese dienen der Optimierung verschiedener mechanischer Eigenschaften wie der Wärmeformbeständigkeit und der verringerten Aufnahme von Wasser. Nukleierungsmittel sind Kristallisationskeime, die als Ausgangspunkt für die Bildung von Aggregaten von vielen kristallinen Bereichen (sogenannte „Sphärolithe“[45]) dienen. Beim Prozess des Erstarrens werden diese Hilfsmittel zugeführt und bewirken, dass die Erstarrung schon deutlich über der Schmelztemperatur stattfindet. Dabei können sich zahlreiche gleichförmige Sphärolithe ausbilden.[46]

Eine weitere Methode zur Modifizierung von PLA ist die Elektronenbestrahlung. Mit diesem Verfahren ist es möglich mit Hilfe von Elektronen Energie in das Polymer zu übertragen. Unter Stickstoff- oder Luftatmosphäre wirken die Elektronen ionisierend auf das Material. Das hat zur Folge, dass der Energieeintrag je nach Intensität biologische, chemische oder physikalische Veränderungen im bestrahlten Material hervorruft. Im Fall der Polymere wird der Zusammenschluss von Molekülketten stimuliert. Die Bestrahlungsdosis spielt dabei eine zentrale Rolle: Je höher diese ist, desto mehr Energie wird auf bzw. in das Material übertragen.

43 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 154-155
44 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 188
45 (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 189
46 Vgl. (Endres/ Siebert-Raths, 2009) S. 188-189

Ist die Bestrahlungsdosis zu hoch, wird das Material aufgrund des zu hohen Energieeintrags zerstört, die Molekülketten brechen auf und die Molmasse verringert sich.[47]

Die Kombination von Elektronenbestrahlung und die Einarbeitung von Vernetzern ist eine weitere Möglichkeit die Molmasse von PLA zu erhöhen. Vernetzer wie Triallylisocyanurat (TAIC) sind multifunktionale Monomere, die aufgrund ihrer Doppelbindungen an die Monomerketten des PLAs anbinden können und diese damit verlängern. Dies beschreiben Tran Minh Quynh und Hiroshi Mitomo in der Veröffentlichung von 2008. Sie stellten eine Mischung aus Polyl(L-lactid) (PLLA) und Polyl(D-lactid) (PDLA) im Verhältnis 1:1 her und fügten diesem verschiedene Massenanteile an TAIC (0,5 M%, 1 M%, 3 M% und 5 M%) zu. Nach der Trocknung dieses Gemisches wurden die Proben bei unterschiedlichen Dosen (10 kGy – 100 kGy) unter Stickstoffatmosphäre mit Elektronen bestrahlt. Nach der Analyse mittels dynamischer Differenzkalorimetrie stellten sie fest, dass die Vernetzerkonzentration von 0,5 M% zu gering war, um eine Erhöhung der Molmasse des PLAs zu erzielen. Ab einer Konzentration von 1 M% TAIC konnte eine Erhöhung der Molmasse erreicht werden. Die Bestrahlungsdosis von 30 kGy und eine Vernetzerkonzentration von 3 M% wiesen den größten Erfolg auf.[48]

2 Molmassenbestimmung an bestrahlten und unbestrahlten PLA

2.1 Löslichkeit und Löslichkeitsparameter

Zur Beurteilung der Löslichkeit von PLA in den verschiedenen Lösemitteln gehören folgende Begriffserklärungen sowie mathematische Zusammenhänge. Die Löslichkeit bzw. die Mischbarkeit von Polymeren in Lösemitteln ist abhängig von dessen strukturellem Aufbau. Je nach amorphem und kristallinem Anteil werden die Polymermoleküle von den Lösemittelmolekülen durchspült, d.h. je nach Aufbau vermindert das Lösemittel unterschiedlich stark die zwischenmolekularen Kräfte im Polymer.[49]

47 Vgl. (Nagasawa/ Kaneda/ Kanazawa/.../, 2005) S. 611-616; (Loo/ Ooi/ Boey, 2005) S. 1359-1367
48 Vgl. (Quynh/ Mitomo/ Zhao/.../, 2008) S. 2358-2365
49 Vgl. (Menges/ Haberstroh, 2002) S. 324-325

Die kristallinen Anteile von Thermoplasten lassen sich kaum mit Lösemittel durchdringen, da diese die größte Packungsdichte aufweisen. Der amorphe Anteil hingegen wird gut vom Lösemittel durchdrungen. Je stärker die Abweichung von dem Durchdringungsverhalten ist, desto größer ist die Tendenz zur Nichtmischbarkeit. Das Lösevermögen eines Lösemittels ist somit umso größer, je ähnlicher es dem zu lösenden Polymer ist.[50]
Mit zunehmender Molmasse nimmt die Löslichkeit ab und damit auch die Quellung. Das ist darauf zurückzuführen, dass die zwischenmolekularen Anziehungskräfte und die Anzahl der Verschlaufungen mit Erhöhung der Kettenlänge zunehmen. Das Eindringen der Lösemittelmoleküle in die Molekülketten wird erschwert.[51]
Für die Abschätzung des Lösevermögens von Lösemitteln und die Charakterisierung der thermodynamischen Eigenschaften von Polymeren wird die Gibbs-Helmholtz-Gleichung herangezogen:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \qquad (6)$$

Darin bedeutet ΔG_M die freie Lösungs- oder Mischungsenthalpie, ΔH_M die Enthalpie des Mischens, ΔS_M die Entropie des Mischens und T die absolute Temperatur. ΔH_M beschreibt die Wechselwirkungen zwischen chemisch gleichen bzw. chemisch ungleichen Molekülpaaren und ΔS_M gibt den Ordnungszustand einer Mischung an. Eine vollständige Mischbarkeit liegt vor, wenn $\Delta G_M < 0$ ist. Im umgekehrten Fall liegt der Zustand vollständiger Nichtmischbarkeit vor.[52] Da ΔS_M stets positiv ist, muss die Enthalpie des Mischens ΔH_M einen bestimmten positiven Wert einnehmen, damit die freie Lösungsenthalpie ΔG_M möglichst gering bzw. negativ ist.
Hildebrandt entwickelte eine Methode die Löslichkeit mit den Kohäsionseigenschaften (Bindungskräfte zwischen den Atomen sowie zwischen Molekülen) von Lösemitteln und Polymeren zu kombinieren:

$$\frac{(\Delta H_M)}{V_L} = f_1 \cdot f_2 \quad (\delta_1 - \delta_2) \qquad (7)$$

50 Vgl. (Menges/ Haberstroh, 2002) S. 325-326
51 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 71-76
52 Vgl. (Menges/ Haberstroh, 2002) S. 324

Dabei sind f_1 und f_2 die Volumenanteile, δ_1 und δ_2 die Löslichkeitsparameter von Polymer und Lösemittel und V_L das Volumen der Lösung. Für den Löslichkeitsparamater δ gilt:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{Kohäsion}}{V_L}} \qquad \left[\left(\frac{J}{cm^3}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)}\right] \qquad (8)$$

Die Kohäsionsenergie $E_{Kohäsion}$ ist hierbei die Energie, die nötig ist um zwischenmolekulare Wechselwirkungen aufzuheben. Sind die Lösungsparameter vom Lösemittel und vom Polymer ähnlich bis hin zu gleich findet eine Lösung des Polymeres statt.[53]

2.2 Bestimmung der Molmassen

2.2.1 Kapillarviskosimetrie

Eine einfache manuell durchführbare und computerunabhängige Methode der Viskositätsbestimmung von Flüssigkeiten stellt die Kapillarviskosimetrie dar. Es wird je nach Art der Kapillaren unterschieden: „Kapillarviskosimetrie nach OSTWALD oder Kapillarviskosimetrie nach UBBELHODE“[54].

Die Bestimmung der Viskosität beruht auf der Erkenntnis, dass eine Flüssigkeit mit der Erhöhung der eingebrachten Teilchen eine Viskositätserhöhung erfährt, welche proportional zu dem hydrodynamisch wirkenden Teilchen ist. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen der Molmasse von Makromolekülen und der Viskositätserhöhung (genauer der Erhöhung der Grenzviskosität [η]).[55]

Es ist jedoch problematisch einen genauen Zusammenhang herzuleiten, deshalb ist die Viskosimetrie keine Absolutmethode zur Molmassenbestimmung. Die direkt messbare Größe ist die Durchflusszeit, d.h. wie lang eine Probelösung braucht, um durch eine Kapillare zu fließen. Aus den Mittelwerten der Durchflusszeiten werden die Viskositäten berechnet.[56]

53 Vgl. (Menges/ Haberstroh, 2002) S. 324
54 (Arndt/ Müller, 1996) S. 155
55 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 143-145
56 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 144-145

Mit Hilfe dieser Werte kann über die Kuhn-Mark-Houwink-Beziehung die Molmasse des Polymers bestimmt werden. Grundlage für die Messung der Viskosität ist das Hagen-Poiseuillesche-Gesetz. Es stellt eine Verknüpfung zwischen der Zeit, die eine Probelösung braucht eine Kapillare zu durchfließen und der Viskosität (kinetische) her:[57]

$$\eta_{kin} = \frac{(\rho \cdot \pi \cdot r^4 \cdot g \cdot h \cdot t)}{(8 \cdot V_{Pr} \cdot l)} \qquad [mm^2/s] \qquad (9)$$

η_{kin}.. kinetische Viskosität [mm²/s]

r... Radius der Kapillare [m]

ρ... Dichte [g/cm³]

Δp... Druckdifferenz (= ρ g h) [Pa]

t... Zeit [s]

$V_{Pr.}$.. Probenvolumen [m³/s].

Das Hagen-Poiseuillesche-Gesetz setzt laminare Strömung voraus. Zwar trifft dies innerhalb der Kapillare zu, doch bedingt durch die Geometrie der Kapillare kommt es am Anfang sowie am Ende zu Verwirbelungen. Somit ist eine Korrektur der Durchflusszeit $t_{korr.}$ notwendig.[58]

Es ergibt sich die Hagenbach-Korrektur:

$$t_{korr.} = t - \Delta t \qquad [s] \qquad (10)$$

Je nach Kapillarentyp können die Korrekturzeiten Δt aus Tabellen (DIN 51562) entnommen werden (siehe Anlage 1, S. 77).

Die relative Viskosität beschreibt das Verhältnis zwischen der Viskosität einer Lösung von Polymermolekülen η_c (mit einer Polymerkonzentration c) und der Viskosität des reinen Lösemittels $\eta_{0.}$

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_c}{\eta_0} = \frac{(t_{Lösung,korr.})}{(t_{LM,korr.})} \qquad (11)$$

57 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 144
58 Vgl. DIN 51562

Aus der relativen Viskosität lässt sich die spezifische Viskosität (η_{spez}) schließen und ist dimensionslos.

$$\eta_{spez.} = \frac{(\eta_c - \eta_0)}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \qquad (12)$$

Selbst in sehr geringer Konzentration beeinflusst das gelöste Polymer die Viskosität. Die reduzierte Viskosität (η_{red}) beschreibt den Beitrag eines gelösten Polymers zur gesamten Viskosität der Lösung.[59]

$$\eta_{red.} = \left(\frac{1}{c}\right) \cdot \left(\frac{(\eta_c \cdot \eta_0)}{\eta_0}\right) = \frac{\eta_{spez}}{c} \qquad [ml/g] \qquad (13)$$

Dabei entspricht c der Konzentration des Polymers in Lösung. Die Viskositätserhöhung durch den gelösten Stoff hängt von dessen hydrodynamischem Volumen (geometrische Gestalt) ab. Wird die Konzentration c auf c = 0 extrapoliert und somit der Grenzwert gebildet, kann der Staudinger-Index bzw. die intrinsische Viskosität (auch Grenzviskosität) [η] ermittelt werden.[60] Diese steht für das hydrodynamische Volumen je Gramm Polymer und ermöglicht die Bestimmung der mittleren Molmasse von gelösten Polymeren.[61]

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{spez}}{c}\right) \qquad [ml/g] \qquad (14)$$

Mit Hilfe der Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung kann eine Beziehung zwischen Staudinger-Index zur Molmasse des Polymers aufgestellt werden:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha} \qquad [ml/g] \qquad (15)$$

59 Vgl. (Tieke, 1997) S. 220-221
60 Vgl. (Braun/ Cherdron/ Ritter, 1999) S. 79
61 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 145

$$M = \sqrt[\alpha]{\left(\frac{[\eta]}{K}\right)} \quad [g/mol] \quad (16)$$

K... Konstante des Polymer-Lösemittel-Systems [ml/g]

α... empirisch ermittelte Konstante, abhängig vom Polymer (dimensionslos)

M... Molmasse [g/mol]

[η]... Grenzviskosität [ml/g].

K und α sind in einem gegebenen Polymer-Lösemittel-System konstante Faktoren. Der Kuhn-Mark-Houwink-Exponent α beschreibt den Zustand der Polymerknäule in Lösung und liegt zwischen 0 (Stäbchenförmig) und 2 (Kugelform). Ist α = 0,5, werden die Polymerknäule nicht mit Lösemittel durchspült. Dieser Zustand wird Theta-Zustand genannt. Liegt α zwischen 0,5 und 1, sind die Polymerknäule teilweise mit Lösemittel durchspült und ist α = 1, sind diese völlig durchspült. Der Faktor K zeigt die Wechselwirkung des Polymers mit dem Lösungsmittel an.[62] Um die Molmasse des jeweiligen Polymers in Lösung aus der Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung zu ermitteln, gibt es zwei Auftragsmöglichkeiten, den Auftrag nach Huggins- und den Schulz-Blaschke-Auftrag. Der Schnittpunkt mit der Ordinate stellt die zur Berechnung der Molmasse zu bestimmende Grenzviskosität [η] dar.[63]

Nach dem Ansatz von Huggins wird die reduzierte Viskosität gegen die Konzentration c aufgetragen:

$$\eta_{red.} = \frac{\eta_{spez}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (17)$$

Nach dem Ansatz von Schulz-Blaschke wird die reduzierte Viskosität gegen die spezifische Viskosität aufgetragen:

$$\eta_{red.} = \frac{\eta_{spez}}{c} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{spez} \quad (18)$$

62 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 146-147

63 Vgl. (Braun/ Cherdron/ Ritter, 1999) S. 81-83

Die Koeffizienten k_H und K_{SB} sind abhängig von den Wechselwirkungen zwischen den gelösten Makromolekülen und den Lösemittelmolekülen.[64] In einem guten Lösemittel liegen die Werte für K_H zwischen 0,3 – 0,4 und für K_{SB} bei etwa 0,3. Liegen die Werte bei 0,5 handelt es sich um den Theta-Zustand. Dabei werden die Polymerknäule nicht durchspült und der Lösungszustand verschlechtert sich. Werte über 0,5 deuten auf eine Kontraktion der Makromoleküle hin.[65] Am Beispiel verschiedener Polymere mit unterschiedlichen Molmassen (Abbildung 2-6) ist der Huggins-Auftrag zur Ermittlung der Grenzviskosität [η] aufgezeigt.[66]

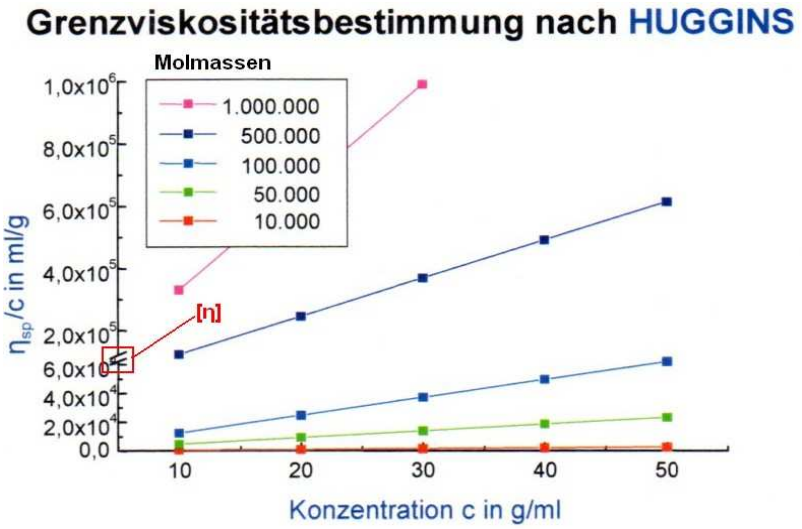


Abb.2-6: Huggings-Auftrag von η_{spez}/c gegen c von verschiedenen Polymer-Lösemittel-Systemen

Mit beiden Verfahren ist es möglich, eine zuverlässige Aussage über die Molmasse zu treffen. Welcher Auftrag verwendet wird, wird in der Praxis nach der Abweichung des jeweiligen Regressionskoeffizienten R^2 der Regressionsgeraden aus den ermittelten Viskositäten (reduzierte und spezifische Viskosität) entschieden. Beide Aufträge werden zur Ermittlung des geeigneten Lösemittels herangezogen.

64 Vgl. (Tieke, 1997) S. 221-222
65 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 146
66 Vgl. (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 20

2.2.2 Größenausschlusschromatographie

Die Größenausschlusschromatographie (GPC) oder SEC für Size exclusion Chromatographie ist eine Trennmethode zur Bestimmung der Molmasse und Molmassenverteilung von Polymeren.[67] Der Trennprozess erfolgt mit porösen Mikropartikelmaterial, z.B. mit organischen Gelen gefüllten Säulen (stationäre Phase).[68] Die verdünnten Polymerlösungen werden mit einem Elutionsmittel, welches dem Lösemittel der Polymerlösung entspricht, unter Druck auf die Trennsäulen gegeben (mobile Phase).[69] Eluiert die Polymerlösung durch die Säulen, wechselwirken die Polymermoleküle je nach hydrodynamischen Volumen (V_h), d.h. wie viel Raum ein Polymer in der Lösung einnimmt mit den Säulenporen. Je nach Gestalt der Molekülketten eluieren sie in die Poren oder werden direkt mit dem Flussmittel zu den Detektoren transportiert.[70]

Bei der GPC handelt es sich um eine Relativmethode, da die direkt zugängliche Messgröße die Retentionszeit T_R bzw. das Elutionsvolumen V_e der Polymere in der Lösung ist.[71] Die Retentionszeit bzw. die Verweildauer in den Poren erhöht sich mit dem geringeren hydrodynamischen Volumen des Moleküles. Das ist der wesentliche Unterschied zu anderen chromatographischen Trennmethoden, wie der Hochleistungs-flüssigkeitschromatographie (HPLC).[72]

67 Vgl. (Menges/ Haberstroh, 2002) S. 61
68 Vgl. (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 9-11
69 Vgl. (Tieke, 1997) S. 224-226
70 Vgl. (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S. 130; Vgl. (Schwedt, 1994) S. 49-50
71 Vgl. (Laborpraxis, 2010) Nr. 45
72 Vgl. (HS Zürich, 2011) S. 52

Die nachstehende Abbildung 2-7 veranschaulicht den GPC- Trennmechanismus.

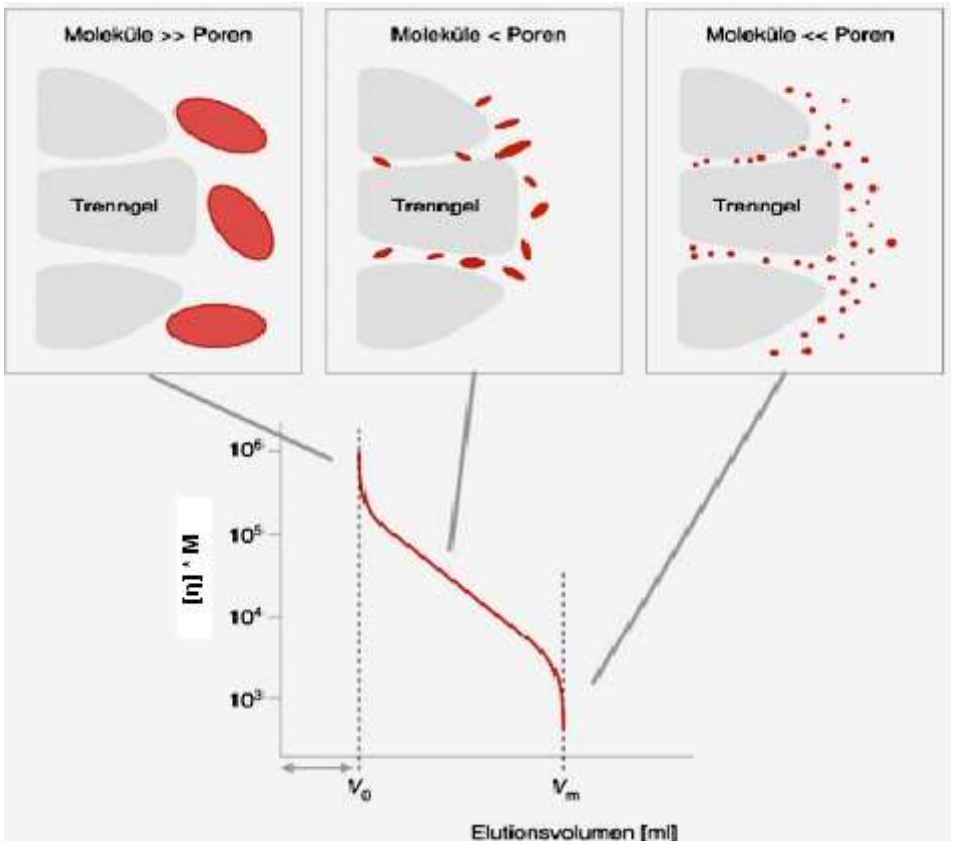


Abb.2-7: Trennung der Polymermoleküle nach hydrodynamischen Volumen

Um reproduzierbare Messwerte aus der GPC zu erhalten bestehen gewisse Anforderungen an die stationäre sowie an die mobile Phase. Die Voraussetzungen sind[73]:

- Das Lösemittel muss die zu analysierende Probe gut lösen, ohne sie dabei chemisch zu verändern.
- Die stationäre Phase darf durch die mobile Phase nicht beschädigt werden.
- Zwischen stationärer und mobiler Phase dürfen keine Wechselwirkungen bestehen.
- Die stationäre Phase darf nicht mit der zu charakterisierenden Probe chemisch wechselwirken und muss mechanisch sowie chemisch beständig sein.[74]

Folgend wird auf den Aufbau einer GPC-Anlage eingegangen, dabei werden die Bestandteile näher erläutert.

73 Vgl. (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 2-3
74 Vgl. (Laborpraxis, 2011) Nr.4

Aufbau eines GPC-Systems

Eine GPC-Anlage besteht im Wesentlichen aus vier Elementen: Der isokratischen Pumpe, dem Autosampler, den Detektoren und den Säulen. Die Verarbeitung sowie die Auswertung erfolgt mittels einer Multi-Detektor-Software.

Der Aufbau einer GPC ist in folgender Abbildung 2-8 schematisch dargestellt.[75]

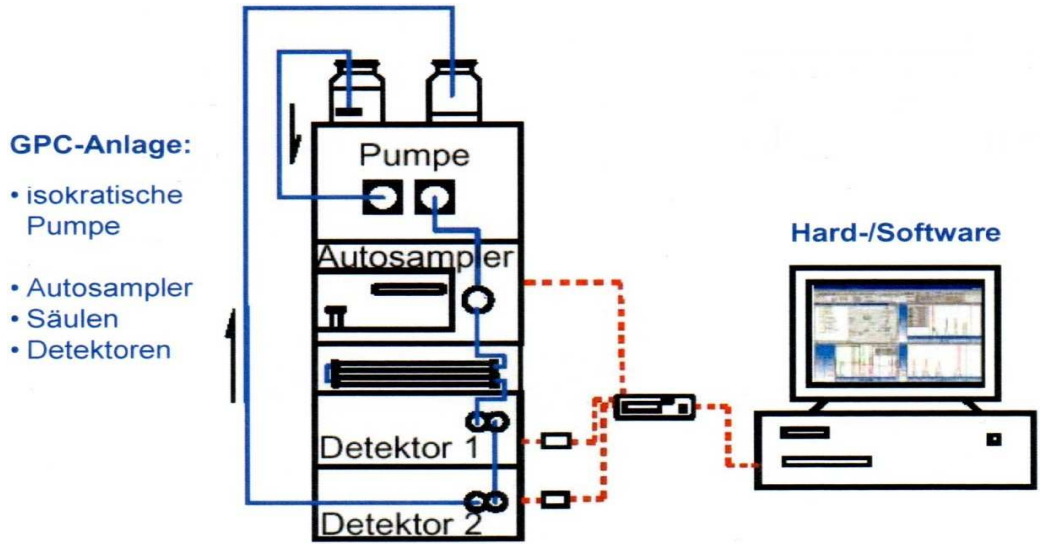


Abb.2-8: Aufbau einer GPC-Anlage

Dabei ist der Detektor 1 der Viskositätsdetektor und Detektor 2 der Brechungsindex-Detektor. Diese Kombination von Detektoren wird in der Analytik von Polylactid häufig angewendet.

Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten der GPC-Anlage aus der Abbildung 2-8 näher betrachtet.

Isokratische Pumpe:

Die Pumpe mit Injektionsventil hat die Funktion kontinuierlich die mobile Phase durch die chromatographische Trennsäule zu fördern. Bei der isokratischen Pumpe bleibt die Zusammensetzung des Eluenten und die Fließmittelstärke im Trennprozess konstant.

Die Förderleistung der Pumpe beträgt zwischen 0,1 – 1 ml/min und ermöglicht eine konstante Förderleistung bei konstantem Druck, um Retentionszeiten guter Wiederholbarkeit zu erhalten.[76]

75 Vgl. (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 29
76 Vgl. (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S. 119-120

Autosampler:

Der Autosampler erfüllt die Aufgabe die Proben ohne manuellen Eingriff in das System zu injizieren. Damit ist gewährleistet, dass eine definierte Menge an Probe in das System fließt. Die Fehlerquelle der manuell unterschiedlichen Einspritzungen kann damit ausgeschlossen werden.[77]

Säulen:

Die Funktion der Säulen besteht darin, die Moleküle des gelösten Polymers nach ihren hydrodynamischen Volumen zu trennen. Sie sind mit verschiedenem porösen Packungsmaterial ausgekleidet (stationäre Phase). Die Säulen werden je nach erwarteter Molmasse und chemischer Struktur des zu charakterisierenden Polymers ausgewählt. Neben der unterschiedlichen Länge und dem Durchmesser der Säulen wird im Wesentlichen nach dem Packungsmaterial unterschieden. Kriterien sind dabei die Korngröße (3 µm bis 10 µm), der Porendurchmesser (4 nm bis 400 nm) und die Porösität.[78] Bei der Entwicklung einer GPC-Messroutine für die Messung von PLA stehen zwei Säulentypen zur Verfügung: die Plgel 5 µm MIXED-D Säulen mit einer Korngröße von 5 µm und die ResiPore Säulen mit einer Korngröße von 3 µm.

Detektoren:

Es kommen in der GPC verschiedene Detektoren zum Einsatz. Dabei wird zwischen Konzentrationsdetektor und molmassensensitivem Detektor unterschieden. Bei der Entwicklung einer Messmethode für PLA werden die Detektoren

- Konzentrationsdetektoren: Lichtstreudetektor und Brechungsindex-Detektor (RI-Detektor) und
- Molmassensensitiver Detektor: Viskositätsdetektor verwendet und getestet.

Lichtstreudetektor:

Der Lichtstreudetektor (LS-Detektor) ist ein Laserlichtstreugerät. Er besteht aus einem Laser und einer Glaszelle, durch die das Flussmittel und die Polymerlösung fließt. Um diese sind zwei Dioden im Winkel von 90 ° und 45 ° angeordn et.

77 Vgl. (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S. 123-127
78 Vgl. (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 9-11

Mit Hilfe der Dioden ist die Streuintensität bzw. Signalintensität S, in Abhängigkeit der Winkel, messbar.[79] Die Intensität des Messsignals ist proportional zum Produkt aus Konzentration c und Molmasse M in der β-Potenz.[80] Die β-Potenz entspricht dabei dem Kuhn-Mark-Houwink-Exponenten α:

$$S \sim c \cdot M^{\beta} \qquad (19)$$

S... Signalintensität.

Brechungsindex-Detektor (RI-Detektor):

Ein weiterer Konzentrationsdetektor ist der RI-Detektor. Es handelt sich dabei um einen universell einsetzbaren Detektor. Mit dem Brechungsindexdetektor werden die Verbindungen registriert, die einen anderen Brechungsindex aufweisen, als das reine Flussmittel bzw. Lösemittel. Somit ist es möglich, Veränderungen des Brechungsindex relativ zum Eluenten aufzeichnen zu können. Das Messprinzip beruht auf der Ablenkung eines Lichtstrahles, wenn dieser durch eine Zweikammerdurchflusszelle strömt. In der einen Kammer befindet sich das Referenzlösemittel (reines Lösemittel), welches während des Messprozesses unverändert bleibt mit einem Brechungsindex n_0. In der zweiten Kammerhälfte befindet sich die zu analysierende Probelösung, d.h. der Säuleneluent mit dem Brechungsindex n_p.[81]

Die beiden Kammern trennt innen eine Flüssigkeit/Glas und außen eine Glas/Luft Grenzfläche. An diesen Flächen wird der Lichtstrahl gebrochen und jede Lichtbrechung registriert. Die „Glasgrenzfläche bleibt dabei unberücksichtigt“[82]. Das Prinzip der Lichtstrahlbrechung bzw. Lichtstrahlablenkung ist in der Abbildung 2-9 dargestellt.

79 Vgl. (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S. 239-241
80 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 240
81 Vgl. (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S. 231-232
82 (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S. 231

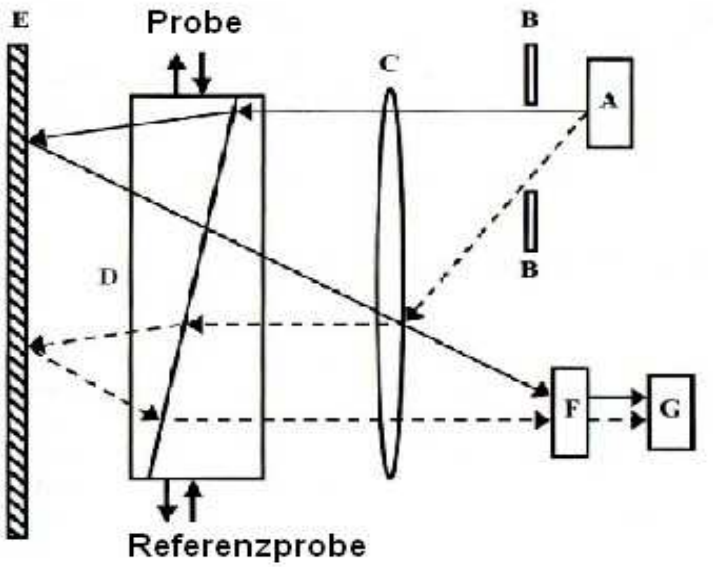


Abb. 2-9: Schematische Darstellung einer Lichtstrahlablenkung im RI-Detektor: A, Lichtquelle; B, Masken; C, Objektiv; D, Messzelle; E, Spiegel, F, Nullabgleich, G, Photosensor

Um den Zusammenhang zwischen der Konzentration und den Brechungsindizes zu verdeutlichen und wie die daraus folgende Molmasse bestimmt wird, werden die folgenden Gleichungen angeführt. Die Konzentration c des gelösten Polymeres wird in Bezug auf die Brechungsindizes der Lösung n, des reinen Lösungsmittel n_0 und der Polymerlösung n_p ausgedrückt durch folgende Gleichung[83]:

$$c = \frac{(n - n_0)}{(n_p - n_0)} \tag{20}$$

Der Brechungsindex einer Lösung verändert sich mit der Konzentration c des Polymeres in der Lösung. Dafür wird die Gleichung 20 umgestellt und es ergibt sich folgende Formel:

$$n = n_0 + (n_p - n_0) \cdot c \tag{21}$$

83 Vgl. (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S.231-232

In der Form von molekularen Polarisierbarkeit stellt sich die Gleichung folgend dar:

$$n^2 = n_0^2 + 4 \cdot \pi \cdot \alpha_p \cdot \left(\frac{cN_A}{M} \right) \quad (22)$$

n... Brechungsindex der Lösung

n_0... Brechungsindex des reinen Lösemittels

c... Konzentration des Polymers in Lösung

α_p … molekulare Polarisierbarkeit

M... Molmasse [g/mol]

N_A... Avogadro-Konstante ($N_A = 6.0221415 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}).[84]

Es gibt die Möglichkeit, die Konzentrationsdetektoren zu kombinieren und nur mit diesen zu messen. Eine weitere Möglichkeit die Molmasse von Polymeren zu bestimmen, besteht darin, einen Konzentrationsdetektor mit einem molmassensensitiven Detektor, den Viskositätsdetektor zu kombinieren.

Viskositätsdetektor:

Dieser molmassensensitive Detektor erfasst die spezifische Viskosität [η_{spez}] der Polymerlösung im Durchfluss, d.h. in Abhängigkeit von Elutionsvolumen V_e und der Viskositäten [η]. Die Konzentration des Polymers in Lösung muss dabei gegeben sein. Das Messprinzip beruht auf der Wheaston'sche Brückenschaltung bestehend aus 4 Kapillaren mit einem Innendurchmesser von etwa 0,25 mm. Der Aufbau ist in der Abbildung 2-10 dargestellt.[85]

84 Vgl. (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S. 231-232
85 Vgl. (Malvern, 2011)

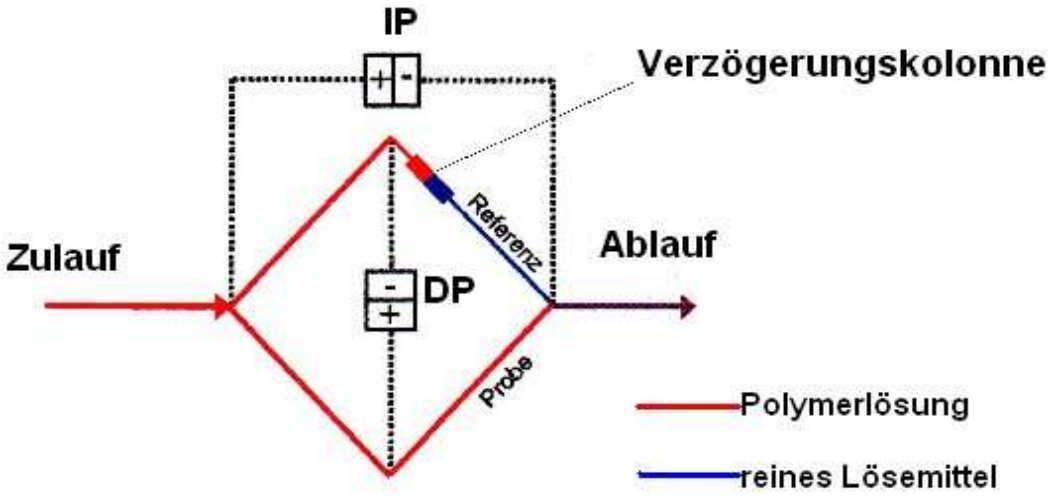


Abb.2-10: Viskositätsdetektor, Wheatstone'sche Brücke mit 4 Kapillaren

Der Differenzdruck (DP) misst zwischen der oberen und unteren Hälfte der Brücke. Durchfließt das System nur der reine Eluent, ist der DP gleich Null.

Läuft die zu analysierende Probe durch die Viskositätsbrücke, steigt der DP an, bis die Probe komplett durchgeflossen ist. Der Einlassdruck (IP) misst zwischen dem Eingang und dem Ende der gesamten Brücke. Die Verzögerungskolonne besteht aus einem oberen und unteren Teil. Im oberen Teil sammelt sich die erste Hälfte der zu charakterisierenden Probe und breitet sich druckfrei aus. Gleichzeitig fließt die andere Hälfte der Probe direkt zu einer analytischen Kapillare. Da die Probe eine höhere Viskosität als der reine Eluent besitzt, entsteht ein positiver DP-Peak bzw. Viskositätspeak im Chromatogramm. Verlässt diese Hälfte der Probe die Brücke, nimmt das DP-Signal seinen Basiswert wieder an. Die erste Hälfte der Probe befindet sich noch in der Verzögerungskolonne und verlässt nun diese über die vierte Kapillare. Dabei entsteht ein Rückdruck, dieser wird im Chromatogramm als negativer Peak dargestellt. Ist die Probe vollständig aus der Brücke ausgetreten, befindet sich nur noch das reine Laufmittel in der Brücke und es kann eine neue Probe gemessen werden.[86]

Der Vorteil der Kombination von LS-Detektor oder RI-Detektor und Viskositätsdetektor ist, dass die Bestimmung der Molmassen auf der Grundlage der Kalibrierkurve auch für unbekannte Polymere und für kleine Moleküle möglich ist.[87]

86 Vgl. (Malvern, 2011)
87 Vgl. (Striegel/ Kirkland/ Yau/.../, 2009) S. 257-259

Kalibrierung der GPC

Da es sich wie erwähnt bei der Messung mittels der GPC um eine Relativmethode zur Bestimmung der Molmasse handelt, ist eine universelle Kalibrierung notwendig. Dies erfolgt mit Hilfe eines Polymerstandards, der dem zu charakterisierenden Polymer gleicht. Das hydrodynamische Volumen V_h der Polymermoleküle bestimmt das Elutionsverhalten bzw. Elutionsvolumen V_e. Bei Kenntnis der Grenzviskosität [η], die mit einem Viskositätsdetektor bestimmt werden kann, ist die Molmasse über das hydrodynamische Volumen V_h zugänglich[88]:

$$V_h = [\eta] \cdot M \qquad [cm^3/mol] \qquad (23)$$

V_h... hydrodynamisches Volumen eines Polymerknäules [cm³/mol]

[η]... Grenzviskosität [cm³/g]

M... Molmasse [g/mol].

Um von der Retentionszeit eines zu charakterisierenden Polymers auf die Molmasse und dessen Molmassenverteilung schließen zu können, ist eine vorherige universelle Kalibrierung aus Referenzstandards notwendig. Dieser Vorgang wird im Folgenden näher erläutert.

Grundsätzlich gilt das alle Polymere, die in der Form log ([η] * M) gegen V_e dargestellt sind, auf einer sogenannten universellen Kalibrierung liegen und zwar unabhängig von ihrer chemischen Struktur. Die universelle Kalibrierkurve wird aus einer Reihe von Polymerstandards eines bestimmten Polymertyps mit bekannter Molmasse und enger Molmassenverteilung erstellt. Je nach verwendetem Polymer-Lösemittel-System sind K und α gegeben, sodass die Grenzviskositäten [η] aus der Kuhn-Mark-Houwink-Beziehung für die Polymerstandards mit gegebenen Molmassen ermittelt werden können.[89] Die universelle Kalibrierkurve wird nun aus dem Auftrag von [η] * M gegen V_e (Abbildung 2-11) erstellt.[90]

88 Vgl. (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 12-13
89 Vgl. (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 27
90 Vgl. (Tieke, 1997) S. 226

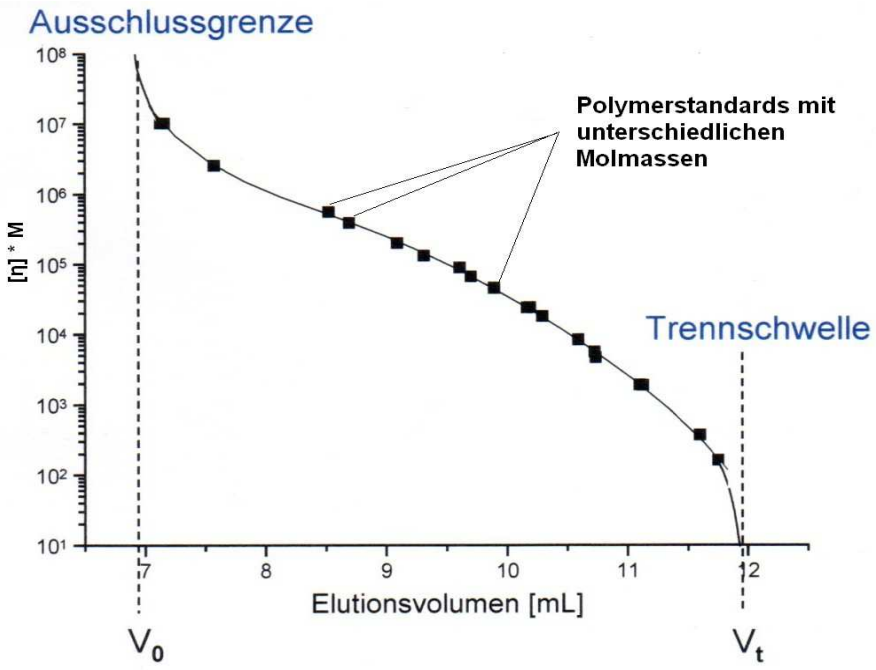


Abb.2-11: universelle Kalibrierkurve mit Polymerstandards

Die Trennkapazität des Säulenmaterials liegt nach der Kalibrierung zwischen der Ausschlussgrenze (High Limit) und der Trennschwelle (Low Limit).
Mit Hilfe eines Detektors z.B. Viskositätsdetektors gelingt es nun, durch die Bestimmung der Grenzviskosität [η], für jedes Polymer des gleichen Typs die Molmasse zu berechnen. Sind die Moleküle der zu untersuchenden Polymerlösung größer als die Poren, eluieren diese direkt durch die Säulen zu den Detektoren.
Sie werden durch folgende Gleichung beschrieben:

$$V_e = V_0 \qquad (24)$$

V_e... Elutionsvolumen [ml]

$V_{0\ ...}$ äußere Volumen der Poren [ml]

Moleküle, die kleiner sind als die kleinsten Poren des Säulenmaterials können nicht weiter aufgetrennt werden und haben somit das gesamte Porenvolumen zur Verfügung. Ihr Verhalten wird mit folgender Gleichung beschrieben.

$$V_e = V_0 + V_i \qquad (25)$$

V_i … innere Volumen der Poren [ml][91]

Alle Moleküle, die sich zwischen der Ausschlussgrenze und der Trennschwelle bewegen werden getrennt.

91 Vgl. (Braun/ Cherdron/ Ritter, 1999) S. 89-90

Eine quantitative Größe für die Beurteilung der Trenneffizienz des Säulenmaterials ist die theoretische Bodenzahl N. Die Trennstrecke der chromatischen Säule wird theoretisch in Abschnitte zerlegt. Viele Böden bewirken einen höheren Trenneffekt.[92]
Die Bodenzahl lässt sich mit einem Standardmaterial z.B. BHT (2,6-Di-butyl-4-methylphenol) für die betreffende Säule bestimmen. Die Parameter für die Berechnungen werden von den Herstellern angegeben:

$$N = \left(\frac{554}{L}\right) \cdot \left(\frac{Tr}{w_{50}}\right)^2 \qquad (26)$$

N... theoretische Bodenzahl (dimensionslos)

T_R... Retentionszeit [min]

L... Länge der Säule [cm]

w_{50}.. Halbwertsbreite des Peaks [min].

Aus der berechneten theoretischen Bodenzahl N kann die Porengröße h des Säulenmaterials bestimmt werden. Je kleiner diese ist, desto mehr Böden befinden sich in der Säule:

$$h = \frac{L}{N} \quad [\mu m] \qquad (27)$$

h... Porengröße [µm]

L... Länge der Säule [mm]

N... theoretische Bodenzahl (dimensionslos).[93]

Aus dem Zusammenwirken der Detektoren und der universellen Kalibrierung wird die Molmasse des zu charakterisierenden Polymers bestimmt. Der LS-Detektor und RI-Detektor erfassen das Signal direkt proportional zur Konzentration. Der Viskositätsdetektor gibt das Signal direkt proportional zur Molmasse wieder. Folgendes Schema zeigt das Zusammenwirken der Detektoren:

Viskositätsdetektor	≈ [η]	+	universelle Kalibrierkurve	→ Molmasse
LS- oder RI-Detektor			log [η] * M	

92 Vgl. (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 37-38
93 Vgl. (Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../, 2011) S. 38

2.2.3 Elektronenstrahlanlage

Mit Hilfe der Elektronenstrahltechnologie ist es möglich Energie über die Kinetik von Elektronen in Werkstoffe zu übertragen. Für dieses Verfahren werden freie Elektronen an einer Kathode erzeugt. Diese „Elektronen werden bis zu 2/3 Lichtgeschwindigkeit [...], in einem elektrostatischen Feld bzw. Beschleunigungsfeld [...], in Richtung des zu bestrahlenden Materials beschleunigt“[94]. Hierbei wird in der Technik zwischen thermischen und nicht-thermischen Prozessen unterschieden, denn die kinetische Energie der Elektronen wird in der Form von Wärme oder Anregungsenergie übertragen. Die Elektronenbestrahlung soll im vorliegenden Fall das Polylactid nicht-thermisch modifizieren und somit die Molmasse des Biopolymers erhöhen. Die Energieübertragung kann die Bindungsrate der Molekülketten von Polymeren stimulieren und steigern.
Bei den nicht-thermischen Prozessen wird in die Prozesskammer ein demontierbares Zusatzmodul (Scanner) verbaut und die Hochvakuumsektion der Strahlerzeugung gegen den Atmosphärendruck in der Prozesskammer abgeschirmt. Der Strahl wird dabei durch eine 14 µm dicke Folie aus Titan (Lenardfenster) an die Umgebungsluft überführt.[95] Die hohe Leistungsdichte des Strahls könnte das zu bestrahlende Material und das Lenardfenster thermisch schädigen. Um dies zu vermeiden wird der Strahl mit Hilfe von elektromagnetischen Feldern so schnell abgelenkt, dass eine gleichmäßig bestrahlte Fläche entsteht. Treten diese Elektronen auf das Material wechselwirken sie mit dessen Molekülen.[96]
Der Elektronenstrahlgenerator kann in zwei wesentliche Teilsysteme gegliedert werden, in die Strahlerzeugung und in die Strahlablenkung mit den betreffenden Baugruppen. In der Abbildung 2-12 ist die verwendete Anlage und deren Bestandteile dargestellt.

94 (Steinhauser, 2010) S. 5-6
95 (Steinhauser, 2010) S. 5
96 Vgl. (Steinhauser, 2010) S. 6-9

a)

b)

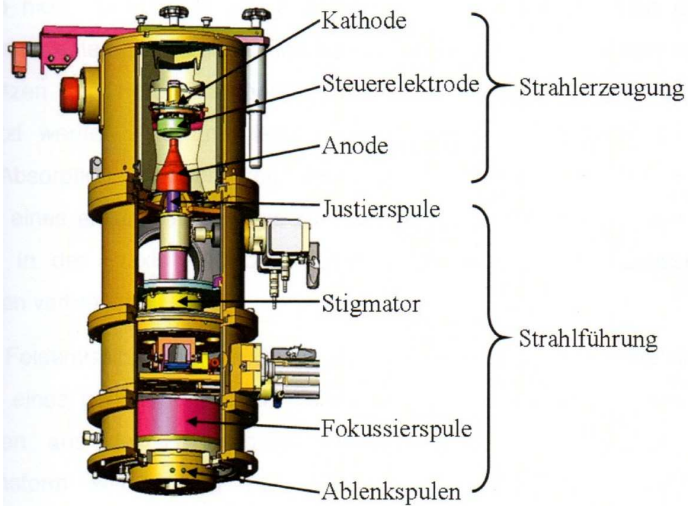


Abb.2-12:a) Elektronenstrahlanlage der HTW Dresden, b) Schnittdarstellung eines Elektronenstrahlgenerators

Die Kathode dient als negatives Potential für die Beschleunigung der Elektronen und stellt diese bereit. Die gegenüberliegende Anode ist der positiv geladene Pol des elektrischen Beschleunigungsfeldes und hat die Funktion den Elektronenstrahl zu lenken. Ermöglicht wird dies durch den kegelförmigen Aufbau mit einer Durchgangsbohrung in der Mitte, durch welche die Elektronen das Beschleunigungsfeld verlassen können.

Die Steuerelektrode erfüllt die Aufgabe eines elektrischen Sperrfeldes, welches die Elektronen teilweise oder vollständig am Austritt aus dem Erzeugersystem hindert. An der Steuerelektrode wird je nach Anwendung eine definierte Spannung angelegt. Wird die Spannung beispielsweise gesenkt kann die Stärke des Sperrfeldes so manipuliert werden, dass ein Teil der Elektronen in das Beschleunigungsfeld entweichen können. Eine weitere Funktion der Steuerelektrode besteht darin den Elektronenstrahl zu formen und zu fokussieren, bevor dieser in den Strahlführungsbereich übergeht.[97]

Die Justierspule ist eine Ringspule aus gewickeltem Draht, welche mit Eisen hoher Permeabilität ummantelt ist. Sie wird von Gleich- oder Wechselstrom gespeist. Dabei entsteht ein Magnetfeld, durch welches die Elektronen auf eine helixförmige Bahn gelenkt und somit fokussiert werden. Durch die Fokussierung wird vermieden, dass durch „Kathodenverschleiß oder Störfeldern“[98], der Elektronenstrahl schief auf das zu bestrahlende Material trifft.

97 Vgl. (Steinhauser, 2010) S. 7-16
98 (Steinhauser, 2010) S. 12

Falls der Strahl durch Fehllenkung asymmetrische Formen annimmt, kann mittels eines so genannten Stigmators die rotationssymmetrische Form wieder hergestellt werden. Der Stigmator ist wie die Justierspule ein Vielpolelement, jedoch mit anderer Polung und Anzahl von Ringspulen. An der Fokussier- und Ablenkspule finden die Bündelung und Positionierung des Elektronenstrahls statt. Je nach Anwendung kann so der Elektronenstrahl gebündelt oder breitgefächert auf das zu bearbeitende Material auftreffen. Während des Eindringprozesses der Elektronen in das Material entstehen für den Menschen und seine Umgebung gefährliche Röntgenstrahlen. Das macht es notwendig, die Arbeitskammer mit einem Bleimantel sowie „Labyrinthdichtungen“[99] auszurüsten.
Je nach Anzahl der Elektronenstrahlgeneratoren und Größen der zu bestrahlenden Werkstücke variiert die Gestalt dieser Kammer. In der industriellen Anwendung liegt das Kammervolumen zwischen 0,5 m³ bis 1000 m³. Zur Prozessbeobachtung wird meist eine in der Kammer installierte Kamera oder ein Sichtfenster verwendet.[100]

2.4 Spin Coater

Zur Vorbereitung der PLA-Proben für die Lösungstests sowie für die Elektronenbestrahlung dient der in der Abbildung 2-13 abgebildete Spin Coater SPIN 150 der Firma APT GmbH. Mit diesem ist es möglich, über die Zentrifugalkraft dünne, gleichmäßige und homogene Schichten bzw. Folien herzustellen.

Abb.2-13: Spin Coater SPIN 150 der Firma APT GmbH

99 (Steinhauser, 2010) S. 16
100 Vgl. (Steinhauser, 2010) S. 11-17

Er besteht im Wesentlichen aus drei Elementen: der Beschichtungskammer, dem Bedienungspult und der Vakuumpumpe. In der Beschichtungskammer befindet sich eine Plattform, auf die das Trägermaterial platziert wird. Das Trägermaterial wird mittels einer Vakuumpumpe angesaugt und ist so beim Rotationsprozess fixiert. Mit einem gewählten Programm, welches über das Bedienungspult eingestellt wird und die gewünschten Parameter wie Anlauf- und Rotationszeit, Beschleunigungs- und Drehzahl beinhaltet, wird der Aufschleuderungsprozess gesteuert.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Kapillarviskosimetrie

Für die Bestimmung der Grenzviskosität und damit zur Charakterisierung der Löslichkeit von handelsüblichen Polylactid-Granulat (Biopolymer Typ: 3251D der Firma NatureWorks®) in den gegebenen Lösemitteln, wurde das Verfahren Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde gewählt.

Folgende Chemikalien dienten zur Reinigung der Kapillaren:

- Aceton (C_3H_6O) , CAS-Nr.: 67-64-1,
- Ethanol (C_2H_6O) , CAS-Nr.: 64-17-5,
- Wasserstoffperoxid (H_2O_2), CAS-Nr.: 7722-84-1 (wässrige Lösung) und
- Schwefelsäure (H_2SO_4) , CAS-Nr.: 7664-93-9.

Es kamen folgende Lösemittel zum Einsatz:

- Tetrahydrofuran (C_4H_8O), HPLC rade, Reinheit 99,9 %, der Firma Fa. Chem$^{solute®}$,CAS-Nr.: 109-99-9 und
- Chloroform ($CHCl_3$), Reinheit 99,5 %, der Firma Fa. Chem$^{solute®}$, CAS-Nr.:67-66-3.[101]

Abb.3-14: Tertrahydrofuran

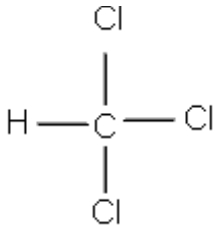


Abb.3-15: Chloroform

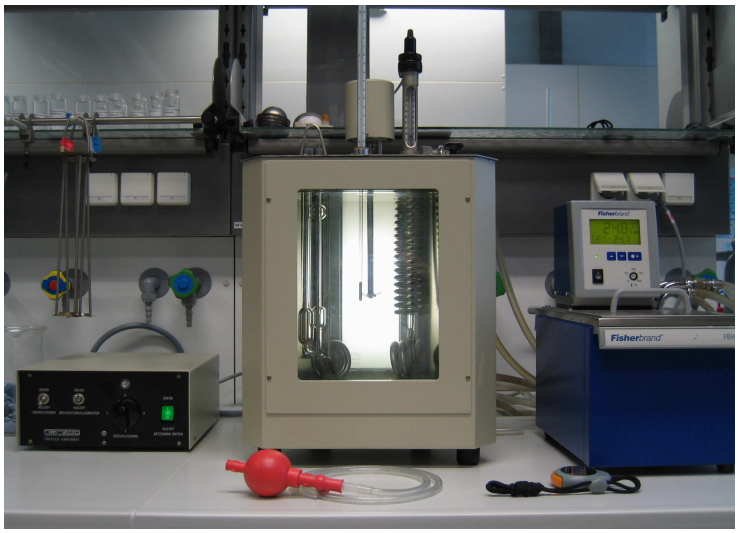
Folgende Kapillaren der Firma SI Analytics GmbH wurden verwendet:

- Typ 0a mit der Kapillarkonstante K' = 0,00487 mm²/s² für die Polymerlösungen PLA in Tetrahydrofuran
- Typ 0 mit der Kapillarkonstante K' = 0,001054 mm²/s² für die Polymerlösung PLA in Chloroform.

101 (Tieke, 1997) S. 101

Die Intensität des Rührers im Wasserbad wurde mit dem TRIPLEX VARIOMAT gesteuert und mittels Fisherbrand FBH 806 die Temperatur des Wasserbades reguliert. In der Abbildung 3-16 a) ist der Aufbau der Viskosimetrie und b) das Kapillarviskosimeter dargestellt:

a)



b)

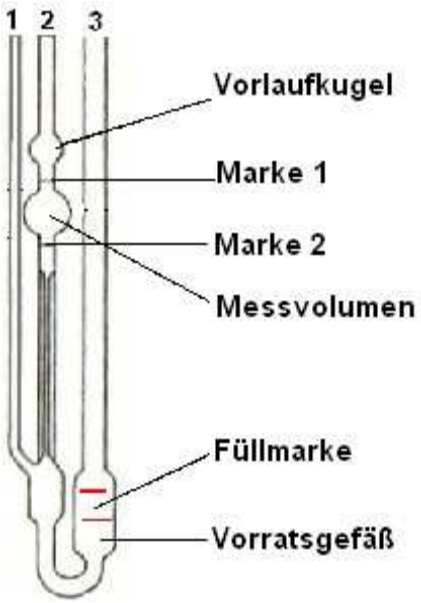


Abb.3-16: a) Aufbau der Viskosimetrie (li.: TRIPLEX VARIOMAT, mitte: Wasserbad, re.: Fisherbrand FBH 806), b) Kapillarviskosimeter nach UBBELOHDE (1... Belüftungsrohr, 2... Kapillarrohr, 3... Befüllrohr) .

Herstellung der Lösung:

1. Schritt: Es wurden Stammlösungen mit der Ausgangskonzentration 1,6 g PLA auf 160 ml THF und 1,6 g PLA auf 160 ml Chloroform hergestellt.
2. Schritt: Aus den jeweiligen Stammlösungen wurden Verdünnungsreihen erstellt. Die PLA-Konzentrationen in Lösung betrugen: 1,25 mg/ml, 2,5 mg/ml, 5 mg/ml und 7,5 mg/ml. Die Zusammensetzungen der Polymerlösungen sind aus der Tabelle 3-3 zu entnehmen.

Tabelle 3-3: Zusammensetzung der Polymerlösungen

Probe	Stammlösung [ml]	THF [ml]	$CHCl_3$ [ml]
1	2,5	17,5	17,5
2	5	15	15
3	10	10	10
4	15	5	5

Das Kapillarviskosimeter wurde senkrecht mit einer Stativklammer bis über die Marke 1 in das bereits temperierte Wasserbad eingetaucht. Mit einer Pipette wurde die Probelösung über das Befüllrohr (3) bis zur Mitte der Füllmarken pipettiert. Zur Angleichung der Temperatur von Bad und Polymerlösung verblieb die Kapillare 10-15 Minuten im Wasserbad. War die Angleichung der Temperaturen vollzogen, wurde das Belüftungsrohr (1) mit einem Finger verschlossen und die Polymerlösung mittels einem Blasbalg über das Kapillarrohr (2) bis über die Marke 1 gezogen. Darauf folgend musste das Belüftungsrohr schnell geöffnet und der Blasbalg entfernt werden. Nun wurde die Durchflusszeit der Polymerlösung von der Marke 1 bis zur Marke 2 mit einer Stoppuhr gemessen. Nach DIN EN ISO 1628-1 musste die Durchflusszeit ohne Leeren solange gemessen werden, bis zwei aufeinander folgende Durchflusszeiten ermittelt wurden, die sich um maximal 0,25 % voneinander unterschieden. Die Mittelwerte der Durchflusszeiten wurden mit der Hagenbach-Korrektur nach DIN 51562 korrigiert.
Bei jeweils 30 °C und 40 °C wurden die Durchlaufzeiten der Proben 1 bis 4 gemessen. Im Kapitel 5 Entwicklung einer GPC-Messroutine für PLA sind die Ergebnisse aufgeführt.
Zur Reinigung der Kapillaren wurde eine Lösung bestehend aus 50 ml Wasserstoffperoxid und 150 ml Schwefelsäure hergestellt. Diese wurde in die Kapillaren pipettiert und für etwa 1 Stunde stehen gelassen. Die Lösung wurde vorsichtig in eine Sammelglasflasche überführt und später fachgerecht entsorgt. Die Kapillaren mussten mit reichlich destilliertem Wasser (DI-Wasser) gespült und bei 80 °C für 4 Stunden im Trockenofen unter Luftatmosphäre getrocknet werden.

3.2 Präparation des PLA-Granulates für die Entwicklung einer Messroutine

Es wurden 50 g PLA-Granulat (Typ: 3251D der Firma NatureWorks®) in 500 ml Chloroform (Reinheit 99,5 % der Firma Fa. Chem$^{solute®}$) über 12 Stunden in einem Erlenmeyerkolben gelöst. Mit Hilfe des Spin Coaters SPIN 150 der Firma APT GmbH konnten aus den jeweiligen Polymerlösungen dünne Folien hergestellt werden. Zu Beginn wurden die Petrischalen einzeln auf der Plattform des Spin Coaters mit Hilfe der Vakuumpumpe fixiert.

Auf die Petrischalen wurden je 1,7 ml Polymerlösung pipettiert, der Deckel wurde geschlossen und mit den folgenden Einstellungen wurde das Spin Coater Programm gestartet:

Programm: 6
Zeit: 20 s
U/min: 400 und
Upm/sec: 600.

War dieser Prozess abschlossen wurde das Vakuum abgeschaltet und die Proben kurz an der Luft und anschließend über 12 Stunden bei 80 °C im Trockenofen getrocknet. Danach wurden die Folien von den Petrischalen entfernt und in einer Kristallisationsschale mit Deckel gelagert.

3.3 Präparation des PLA-Granulates mit Vernetzer für die Elektronenbestrahlung

Es wurden Polymerlösungen mit der Ausgangskonzentration 100 ml Chloroform und 8 g Polylactid-Granulat Typ: 3251D, mit den Vernetzerkonzentrationen (in Massenprozent) 0 M%, 1 M%, 2 M% und 10 M% hergestellt. Die Massenprozente beziehen sich auf 8 g PLA. Als Vernetzer diente TAIC (Triallylisocyanurat, $C_{12}H_{15}N_3O_3$, 98 % Stabilized, CAS-Nr.: 1025-15-6 der Firma ACROS ORGANICS). Die Polymerlösungen wurden 12 Stunden verschlossen in einem Erlenmeyerkolben stehen gelassen.
Mit Hilfe des Spin Coaters SPIN 150 der Firma APT GmbH konnten, wie im Kapitel 3.2 beschrieben, je 40 dünne Folien hergestellt werden. Die Trockenzeit im Ofen bei 80 °C betrug 48 Stunden und war zu jenem Zeitpunkt frei gewählt. Um die Trockenzeit für zukünftige Versuche abschätzen zu können und eventuell zu verkürzen, wurde anhand von vier Vergleichsproben unter gleichen Bedingungen die Massenkonstanz kontrolliert. Die mit PLA-Folie benetzten Petrischalen kamen nach der Trocknung in einfache transparente PE-Folienbeutel.

3.4 Elektronenbestrahlung

Die PLA-Folien in den PE-Folienbeutel wurden in der Elektronenstrahlanlage der HTW Dresden unter Luftatmosphäre sowie unter Stickstoffatmosphäre bestrahlt. Bei der Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre wurden die PE-Folienbeutel zuvor mit Stickstoff gespült und verschlossen. Dies war bei der Bestrahlung unter atmosphärischen Bedingungen nicht notwendig. Die Proben wurden direkt unter dem Elektronengenerator platziert und die Arbeitskammer geschlossen.

Für die Bestrahlung von PLA wurden in der Arbeitsgruppe durch umfassende vorherige Untersuchungen die einzustellenden Parameter ermittelt.

Folgende Einstellungen wurden vorgenommen:

- Beschleunigungsspannung: U_B =150 keV,
- Messtemperatur: 25 °C,
- Tischgeschwindigkeit: V_T= 10000 mm/min,
- Tischhöhe: h_T = 100 mm und
- Strahlstrom I_s und Bestrahlungsdosis werden folgend in der Tabelle 3-4 aufgelistet.

Tabelle 3-4: Bestrahlungsdosis D [kGy] und der dazugehörige Strahlstrom I_S [mA]:

Probe	**Bestrahlung unter Luftatmosphäre, D [kGy]**	**Bestrahlung unter Luftatmosphäre, Strahlstrom I_s [mA]**	**Bestrahlung unter Stickstoff-atmosphäre, D [kGy]**	**Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre, Strahlstrom I_s [mA]**
1 bis 4	0	0	0	0
	14	2	14	3,5
	28	4	28	5,5
	54	8,5	54	10

Nach der Bestrahlung wurden die Proben aus der Arbeitskammer entnommen und trocken gelagert. Für die weiteren Untersuchungen wurden die dünnen PLA-Folien vorsichtig von der Petrischalenoberfläche gelöst und ausgewogen.

3.5 GPC für die bestrahlten und unbestrahlten PLA-Folien

Als Flussmittel für die GPC diente reines Chloroform. Für die Messungen wurden je 2 mg/ml der bestrahlten und unbestrahlten PLA-Folien in 4 ml Chloroform mit 0,25 g/l BHT (Eluent) in Vial's gegeben und für 24 Stunden gelöst. BHT (2,6-Di-butyl-4-methylphenol, $C_{15}H_{24}O$, der Firma MERCK) diente als Stabilisator für das Chloroform und als Flussmarker im Chromatogramm für die GPC.
Nachdem die PLA-Folien völlig gelöst waren, konnte mit der Bestimmung der Molmasse mittels GPC begonnen werden. Die Einstellungen der GPC (PL GPC 50 Plus von Polymerlaboratories, Varian Inc. Company) bei den Messungen sind nachfolgend stichpunktartig aufgeführt.

Workbook:	Universelle Kalibrierung PS Std für PLA
Methode:	universelle Kalibrierung 2 PS
Trennsäule:	ResiPore, Seriennr.: 3M-RESI-005-27, 300 x 7,5 mm
Injektionsvolumen:	100 µl
Injektionsanzahl:	2
Messdauer je Injektion:	22 Minuten
Messtemperatur:	40 °C
Flussmittel:	Chloroform (rein)
Flussrate:	1 ml/min
Detektoren:	RI-Detektor und Viskositätsdetektor
Auswertungssoftware:	Cirrus™

3.6 PLA mit Vernetzer mit und ohne BHT

Mit dieser Untersuchung wurde geprüft, ob der Stabilisator BHT Einfluss auf die Polymerlösung PLA mit Vernetzer hat. Des Weiteren wurde geprüft, ob sich noch TAIC in den unbestrahlten Proben befindet. Dazu wurden sechs Polymerlösungen mit jeweils 4 ml reinem Chloroform hergestellt. Die Massenprozente des TAIC beziehen sich auf 2 mg/ml PLA in der Lösung. Die Tabelle 3-5 zeigt die Zusammensetzung der Probelösungen.

Tabelle 3-5: Zusammensetzung der Probelösungen PLA mit/ohne BHT und Vernetzer

Probe	BHT [mg/ml]	TAIC [M%]
1	0,25	1
2	0	1
3	0,25	2
4	0	2
5	0,25	10
6	0	10

Die Polymerlösungen wurden in Probenbehälter (Vial's) überführt und für etwa 12 Stunden stehen gelassen. Danach erfolgte die Messung mit den gleichen GPC-Einstellungen wie unter 3.5 beschrieben.

4 Entwicklung einer GPC - Messroutine für PLA

4.1 Vorbetrachtung

In den vorherigen Untersuchungen bestand das Polymer-Lösemittel-System aus PLA und Tetrahydrofuran. Mit Hilfe der PL GPC 50 Plus von Polymerlaboratories, Varian Inc. Company wurde unter folgenden Messbedingungen die Molmasse von PLA bestimmt.

Trennsäulen:	Plgel 5 µm MIXED D, Seriennr. 5M-MD-75-114, 300 x 7,5 mm
	Plgel 5 µm MIXED D, Seriennr. 5M-MD-75-115, 300 x 7,5 mm
Messtemperatur:	30 °C
Messzeit je Injektion:	24 Minuten
Injektionsanzahl:	2
Elutionsmittel:	THF
Flussrate:	1 ml/min
Injektionsvolumen:	50 µl
Detektoren:	RI-Detektor
	Viskositätsdetektor
Kalibrierung:	PS-Standard.
Software:	Cirrus™

Die ermittelten Molmassen sowie die Molmassenverteilungen schwankten stark, sodass keine reproduzierbaren Messergebnisse für Polylactid in THF erzielt werden konnten. Es wurde angenommen, dass sich ungelöstes PLA in der Lösung befand, sodass die Auftrennung nach dem hydrodynamischen Volumen der Polymermoleküle nicht möglich war. Des Weiteren wurde vermutet, dass Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase (Säulenmaterial) und mobiler Phase (Polymerlösung) bestanden. Die GPC war zu jenem Zeitpunkt nicht an die Messanforderungen von PLA angepasst. Daraus ergab sich die Entwicklung einer Messroutine für die Bestimmung der Molmasse für PLA.

Die Trenneffektivität einer GPC wird durch verschiedene Parameter beeinflusst. Kritische Parameter sind dabei die Messtemperatur, die verwendeten Säulen, die Probenkonzentration, das Injektionsvolumen, die Injektionsanzahl, die Kalibrierung und die verwendeten Detektoren.

4.2 Überblick

Im folgenden Schema werden die Arbeitsschritte aufgezeigt.

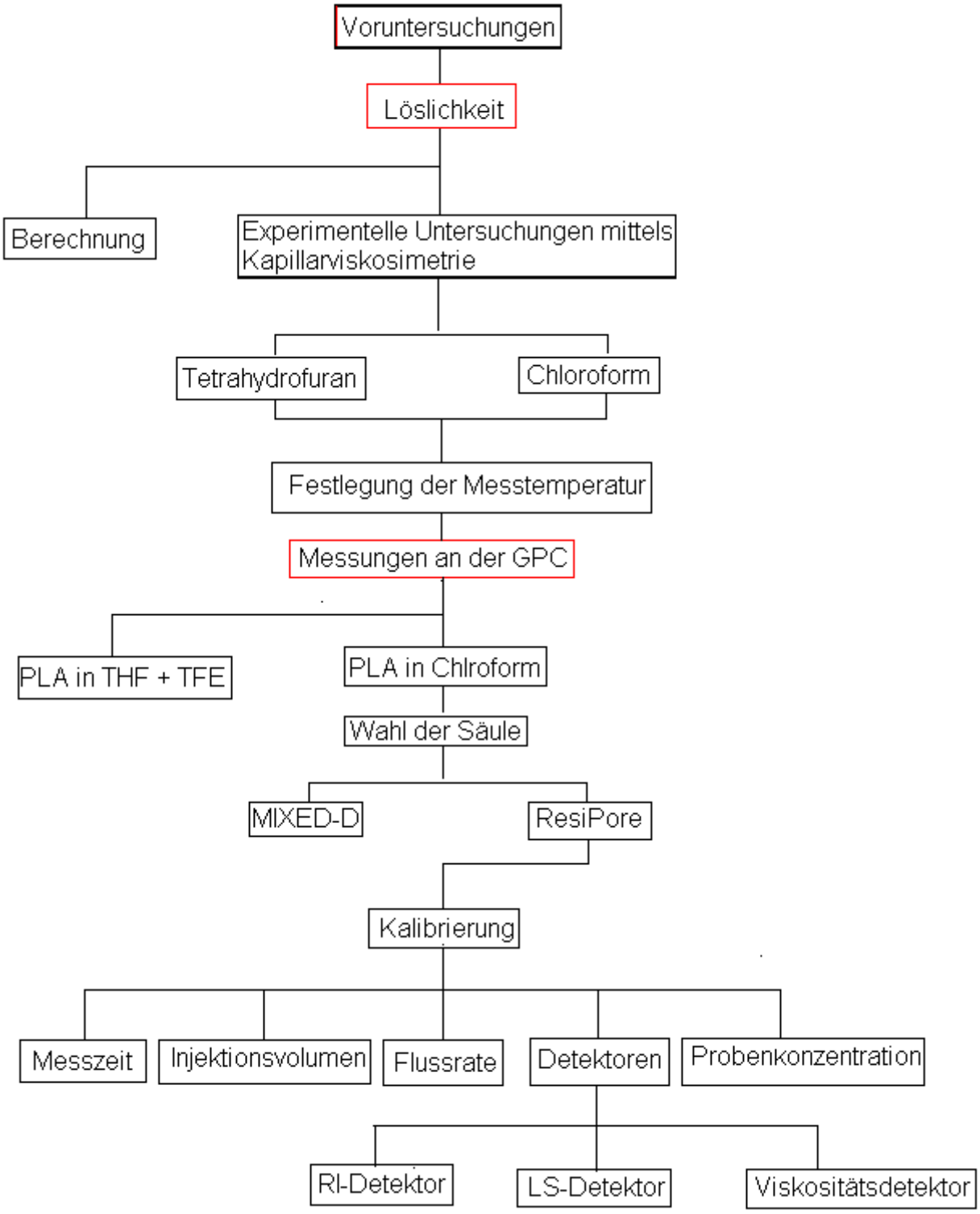


Abb.4-17: Fließschema der Arbeitsschritte zur Entwicklung einer GPC-Messroutine für PLA

4.3 Durchführung und Ergebnisse

4.3.1 Löslichkeit

4.3.1.1 Berechnungen

Im ersten Schritt wurde theoretisch die Löslichkeit von PLA in THF sowie in Chloroform bestimmt. Gegeben waren die Molmasse mit M_{PLA} = 90,08 g/mol und der Dichte ρ_{PLA} = 1,24 g/cm³. Damit konnte das Molvolumen V bestimmt werden:

$$V = \frac{M}{\rho} = 72{,}645 \ \frac{cm^3}{mol}.$$

Die Monomereinheiten des Polymers werden in Gruppen zerlegt. Diesen Gruppen bzw. Inkrementen ist jeweils ein Beitrag F_i [(J/cm³)$^{1/2}$] zur Kohäsionsenergie zugeordnet. Für das PLA ergaben sich folgende Beiträge nach der Methode von P.A.SMALL[102]:

1x	-CH(CH3)-	= 495
1x	-O-	= 143
1x	-CO-	= 563
F = ∑ F_i		= 1201 (J/cm³)$^{1/2}$

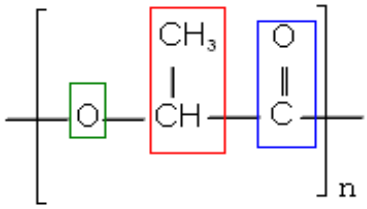


Abb.4-18: Strukturformel PLA

Die Kohäsionsenergie wird ermittelt aus dem Quadrat der Summe von Inkrementen, dividiert durch die Polymerdichte.

$$E_{Kohäsion} = \frac{F^2}{V} \approx 19856 \text{ J/mol}$$

Der Löslichkeitsparameter für PLA δ_{PLA} ergibt sich aus:

$$\delta_{PLA} = \left(\frac{E_{Kohäsion}}{V}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)} = 16{,}53 \text{ (J/cm³)}^{1/2}.$$

Die Löslichkeitsparameter für die verwendeten Lösemittel (Chloroform und THF) sind:

$\delta_{Chloroform}$ = 19,02 (J/cm³)$^{1/2}$ und

$\delta_{Tetrahydrofuran}$ = 19,46 (J/cm³)$^{1/2}$ [103].

102 Vgl. (Arndt/ Müller, 1996) S. 74
103 (Tieke, 1997) S. 205

Beim Vergleich der Löslichkeitsparameter der Lösemittel mit dem vom PLA ist festzustellen, dass Chloroform dem PLA am ähnlichsten ist. Es ist jedoch noch keine genaue Aussage über die Löslichkeit des PLAs in den jeweiligen Lösemittel möglich.

4.3.1.2 Kapillarviskosimetrie

Es wurden 20 ml Polymerlösungen folgender Zusammensetzung (Tabelle 4-6) hergestellt:

Tabelle 4-6: Zusammensetzung der Polymerlösungen

Probe	c_{PLA} [g/ml]	Stammlösung [ml]	THF [ml]	$CHCl_3$ [ml]
1	1,25	2,5	17,5	17,5
2	2,5	5	15	15
3	5	10	10	10
4	7,5	15	5	5

Die Durchflusszeiten von den reinen Lösemitteln und den Polymerlösungen wurden gemessen, die Mittelwerte daraus nach der Methode Hagenbach korrigiert und die Grenzviskositäten mit den Huggins-Auftrag und den Schulz-Blaschke-Auftrag bestimmt. Darauffolgend wurden mit Hilfe der Kuhn-Mark-Houwink-Beziehung die jeweiligen Molmassen berechnet. Die Messungen erfolgten bei 30 °C und 40 °C.

In den Diagrammen 4-19 und 4-20 werden die korrigierten Mittelwerte der Durchflusszeiten bei 30 °C und 40 °C gegenübergestellt.

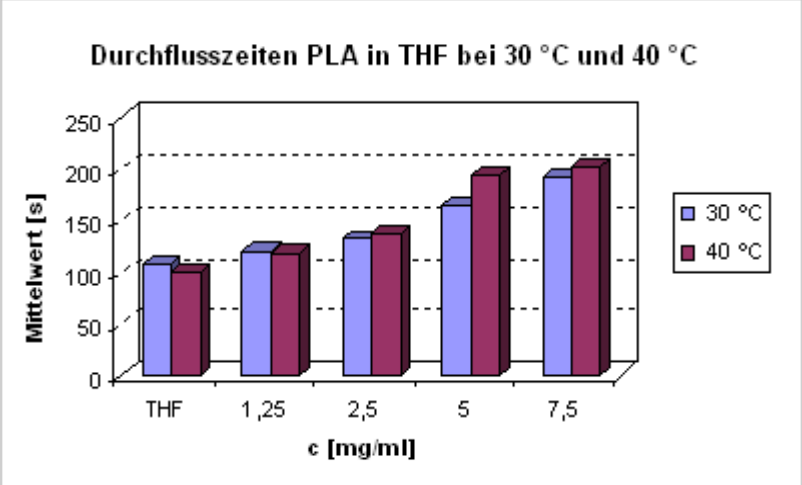


Abb.4-19: Vergleich der Durchflusszeiten von PLA in THF bei 30 °C und 40 °C

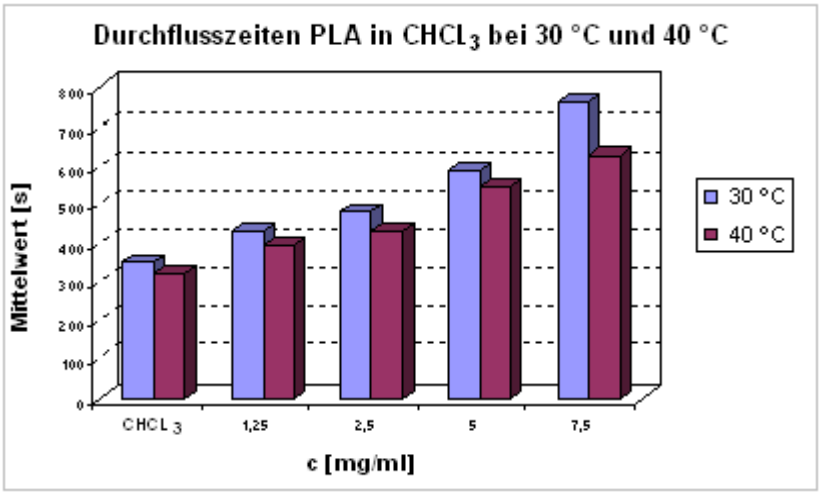


Abb.4-20: Vergleich der Durchflusszeiten von PLA in Chloroform bei 30 °C und 40 °C

Schon bei der Betrachtung der Durchflusszeiten (Abbildung 4-19 und 4-20) ist festzustellen, dass diese von PLA in THF mit Erhöhung der Temperatur zunahm. Die Viskosität der Lösung stieg mit Erhöhung der Temperatur folglich an. Zur Charakterisierung eines guten Lösemittels für Polymere wurde angenommen, dass die Viskosität bei höheren Temperaturen abnimmt, da das Polymer besser gelöst ist. Somit schien THF die PLA-Knäule nicht ausreichend zu durchspülen. Die Theorie bestätigte sich bei der PLA-Chloroform-Lösung, denn deren Viskosität nahm mit Erhöhung der Temperatur ab. In den Diagrammen 4-21 bis 4-24 sind die Auftragsmöglichkeiten nach Huggins und Schulz-Blaschke von PLA in THF und in Chloroform bei 30 °C und 40 °C gegenüber gestellt.

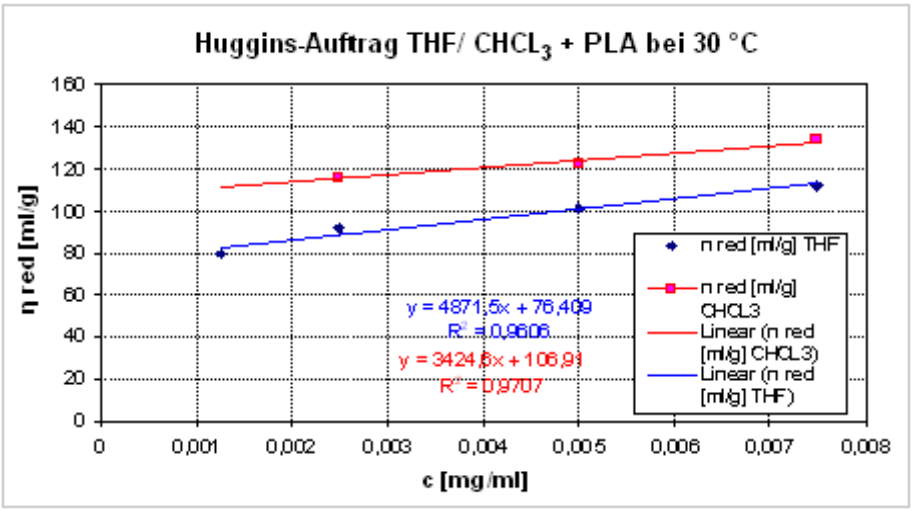


Abb.4-21: Huggins-Auftrag: Vergleich von PLA in THF und Chloroform bei 30 °C

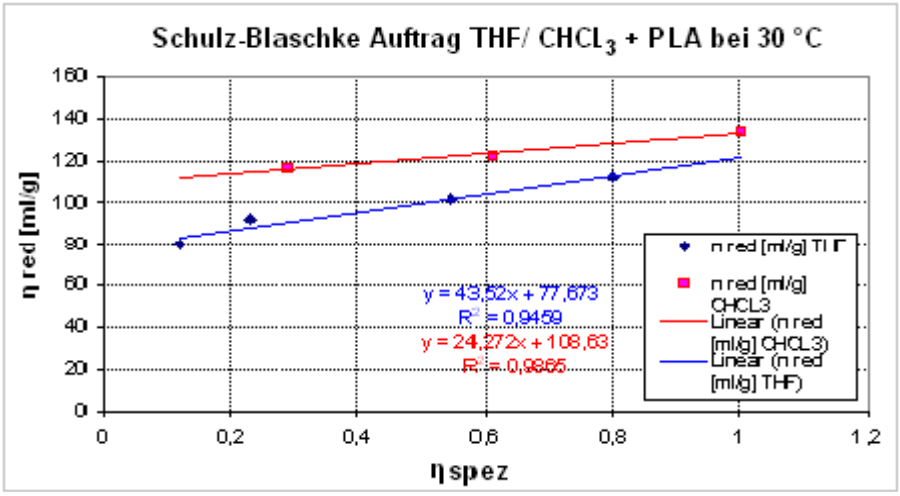


Abb.4-22: Schulz-Blaschke-Auftrag: Vergleich von PLA in THF und Chloroform bei 30 °C

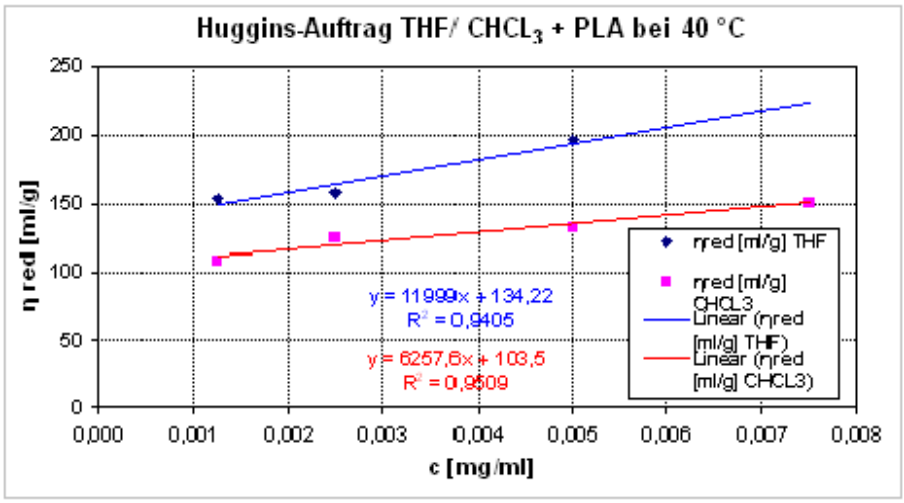


Abb.4-23: Huggins-Auftrag: Vergleich von PLA in THF und Chloroform bei 40 °C

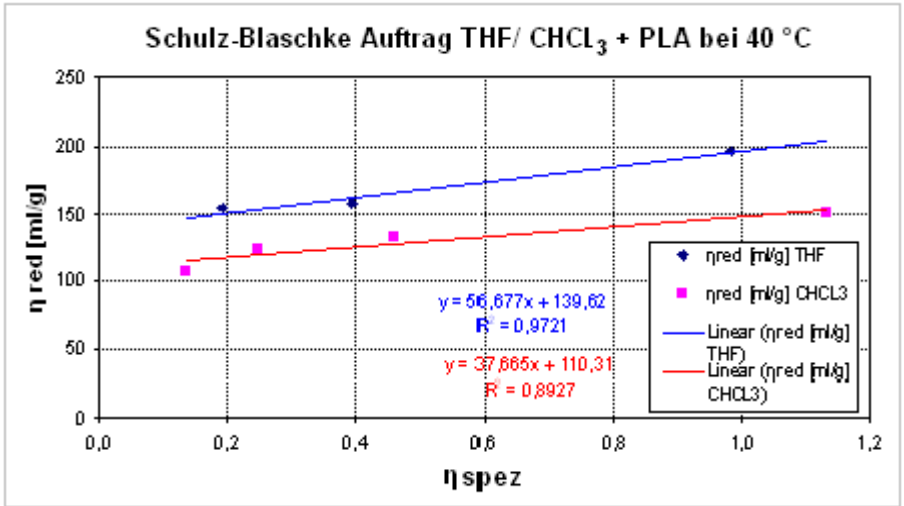


Abb.4-24: Schulz-Blaschke-Auftrag: Vergleich von PLA in THF und Chloroform bei 40 °C

Für die Berechnungen der Koeffizienten K_H und K_{SB} sowie für die Berechnungen der jeweiligen Molmassen wurden für die Polymerlösung PLA in THF folgende Konstanten gewählt: K = 0,064 ml/g und α = 0,68. Für die Polymerlösung bestehend aus PLA und Chloroform wurde gewählt: K = 0,0545 ml/g und α = 0,73[104]. Die ermittelten Parameter sind aus der Tabelle 4-7 zu entnehmen.

Tabelle 4-7: Ergebnisse aus der Messung von PLA in Chloroform und THF mittels Kapillarviskosimetrie

T [°C]	LM	η [ml/g] Huggin's	η [ml/g] Schulz-Blaschke	K_H	K_{SB}	M [g/mol] Huggin's	M[g/mol] Schulz-Blaschke
30	THF	76,41	77,63	0,93	0,56	32300	34300
40	THF	134,22	139,62	0,67	0,41	77000	82000
30	$CHCL_3$	106,91	108,63	0,29	0,22	32400	33100
40	$CHCL_3$	103,50	110,31	0,31	0,21	33500	35200

Im Idealfall liegt K_H zwischen 0,3 – 0,4 und K_{SB} bei etwa 0,3. Für PLA in THF bei 30 °C wurde ein K_H Wert von 0,93 und ein K_{SB} Wert von 0,56 ermittelt. Die Koeffizienten liegen also weit über den Idealwerten. Es kann damit angenommen werden, dass PLA in THF schlecht gelöst war, d.h. die Polymerknäule wurden nicht mit dem Lösemittel durchspült. Bei der Messung mit 40 °C ergaben sich für PLA in THF K_H = 0,67 und K_{SB} = 0,41. Zwar nähern sich die Koeffizienten dem Idealfall an, doch liegen sie noch immer nah an bzw. über 0,5, sodass dies als schlechter Lösungszustand von PLA in THF verstanden werden kann. Bestätigt wird dies bei der Betrachtung der ermittelten Molmassen. Diese waren bei 40 °C doppelt so groß, wie die bei 30 °C. Dies würde bedeuten, dass wesentlich mehr PLA gelöst wäre. Jedoch sind die Molmassen von rund 80.000 g/mol bei 40 °C nicht nachvollziehbar, da der Hersteller für PLA eine Molmasse von rund 60.000 g/mol angibt. Ein direkter Vergleich zu den Angaben des Herstellers ist nicht möglich, da dieser keine Angaben zur Methode der Molmassenbestimmung von PLA machte. Doch die gravierende Differenz der Molmassen bei den unterschiedlichen Messtemperaturen kann als weiterer Hinweis der schlechten Löslichkeit von PLA in THF gedeutet werden.

104 (Donald, 2001) S. 77

Für PLA in Chloroform wurde bei 30 °C ein K_H Wert von 0,29 und ein K_{SB} Wert von 0,22 ermittelt. Der Huggins-Koeffizient liegt nah am Idealwert von 0,3, d.h. dass das PLA sehr gut in Chloroform gelöst war. Der Schulz-Blaschke-Koeffizient ist zwar geringer als der Idealwert von 0,3, dies ist dennoch positiv zu werten. Die Koeffizienten blieben bei der Messung mit 40 °C fast unverändert. Das PLA war sowohl bei 30 °C als auch bei 40 °C gleich gut gelöst. Die Molmassen von PLA in Chloroform blieben trotz Variation der Messtemperatur relativ konstant. Zwar entsprechen die ermittelten Molmassen von rund 30.000 g/mol nicht den Herstellerangaben, da jedoch wie erwähnt keine Angaben zur Molmassenbestimmung gegeben waren, ist ein Bezug zu diesen nicht möglich. Es wurde folgend eine Molmasse für PLA von etwa 30.000 g/mol angenommen. Chloroform konnte als sehr gutes Lösemittel charakterisiert werden.

4.3.2 Messung an der GPC

4.3.2.1 PLA-Folien in THF und Trifluoressigsäure

Als Flussmittel für die GPC sowie als Lösemittel für PLA diente zu jenem Zeitpunkt, wie unter dem Kapitel 4.1 erwähnt, Tetrahydrofuran. Trotz der Erkenntnis aus dem vorherigen Kapitel 4.3.2.1, dass Chloroform das geeignete Lösemittel für PLA darstellt, wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt: Mit dem Zusatz von Trifluoressigsäure (TFE, $C_2HF_3O_2$, CAS-Nr.: 76-05-1) in THF sollte der Lösungsvorgang von PLA optimiert werden. Dabei wurde angenommen, dass Trifluoressigsäure die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen des PLAs und der Tetrahydrofuran-Moleküle aufbricht. Die Polymerlösungen waren wie in Tabelle 4-8 dargestellt zusammengesetzt. Die Volumenprozente der TFE beziehen sich auf die Konzentration von PLA.

Tabelle 4-8: Zusammensetzung der Polymerlösungen

Probe	THF [ml]	c_{PLA} [mg/ml]	TFE V%
1	4	2	0,2
2	4	2	0,4
3	4	4	0,2
4	4	4	0,4

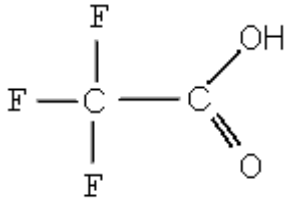


Abb.4-25: Trifluoressigsäure

Unter folgenden Messbedingungen wurden die Untersuchungen an der GPC durchgeführt:

Trennsäulen:	Plgel 5 µm MIXED-D, Seriennr.: 5M-MD-75-114, 300 x 7,5 mm
	Plgel 5 µm MIXED-D, Seriennr.: 5M-MD-75-115, 300 x 7,5 mm
Workbook:	universelle Kalibrierung PMMA
Messtemperatur:	30 °C
Elutionsmittel:	reines THF
Flussrate:	1 ml/min
Injektionsvolumen:	50 µl
Detektoren:	RI-Detektor, Viskositätsdetektor
Messzeit:	24 min. pro Injektion und mit der Auswertungssoftware Cirrus™.

Das Diagramm 4-26 stellt das resultierende Chromatogramm dar.

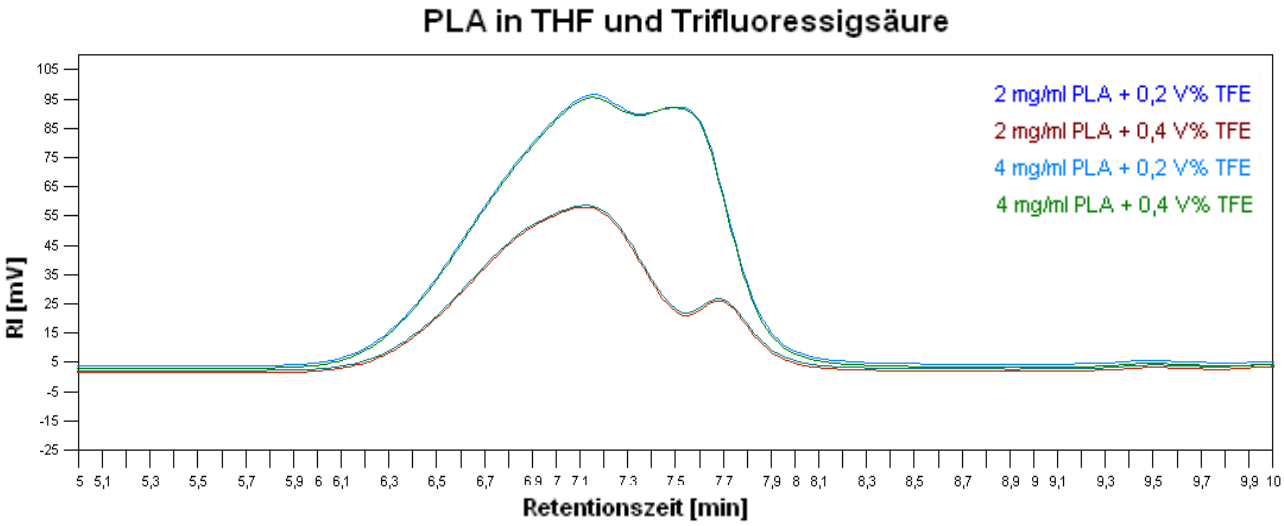


Abb.4-26: PLA-Folien in THF und Variation von Trifluoressigsäure mit Plgel 5 µm MIXED-D Säulen

Wie ihm zu entnehmen ist, waren die Maxima der PLA-Peaks nicht ausgeprägt, es entstand kein zu erwartendes Plateau. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Polymerknäule trotz Zuführung von Trifluoressigsäure in THF nicht wie erwartet gelöst waren. Die Trifluoressigsäure bewirkte keine Verbesserung der Lösungseigenschaft von THF. Da es sich bei der Trifluoressigsäure um eine sehr aggressive Säure handelt und somit das Säulenmaterial beschädigt werden konnte, wurden keine weiteren Tests damit durchgeführt. Die Messungen von PLA in THF mit den Plgel 5 µm MIXED-D Säulen wurden eingestellt.

4.3.2.2 Umstellung auf Chloroform

Es war erforderlich das GPC-System auf Chloroform umzustellen. Die Säulen wurden ausgebaut und eine Verbindung zwischen Injektionssystem und Detektoren hergestellt. Die Detektoren wurden mit reinem Chloroform bei einer Flussrate von 1 ml/min etwa 30 Minuten gespült. Dabei war das Purge-Ventil an der Pumpe geöffnet. Danach wurde es geschlossen, die Pumpe abgestellt und die Plgel 5 µm MIXED-D Säulen wieder angeschlossen. Diese wurden 40 Minuten bei einer Flussrate von 1 ml/min und bei 40 °C ohne mit den Detektoren angeschlossen zu sein mit reinem Chloroform gespült. Das Gemisch aus THF und Chloroform wurde separat in einem Glasbecher aufgefangen. Nach 30 Minuten konnten die Säulen wieder an die Detektoren angeschlossen werden. Das System wurde bei einer Flussrate von 0,1 ml/min 24 Stunden mit Chloroform gespült. Für die Messungen wurde eine Messtemperatur von 40 °C festgelegt, denn bei dieser lagen die Kuhn-Mark-Houwink-Koeffizienten von PLA in Chloroform, wie im Kapitel 4.3.1.2 ausgeführt, nah an den Idealwerten.

Bei den Messungen diente als Eluent bzw. als Lösemittel für die PLA-Folien Chloroform mit 0,25 g/l BHT. Zur Messung von PLA in Chloroform wurden zwei Polymerlösungen hergestellt:

1) 4 ml Eluent + 2 mg/ml PLA und
2) 4 ml Eluent + 4 mg/ml PLA.

Mit der Auswertungssoftware: Cirrus™ und unter folgenden Bedingungen wurden die Messungen durchgeführt:

Trennsäulen:	Plgel 5 µm MIXED-D, Serial No. 5M-MD-75-114, 300 x 7,5 mm
	Plgel 5 µm MIXED-D, Serial No. 5M-MD-75-115, 300 x 7,5 mm
Workbook:	universelle Kalibrierung PMMA
Messtemperatur:	40 °C
Elutionsmittel:	reines Chloroform
Flussrate:	1 ml/min
Injektionsvolumen:	50 µl
Detektoren:	RI-Detektor
	Viskositätsdetektor
Messzeit:	24 min. pro Injektion.

Das Ergebnis ist in der Abbildung 4-27 dargestellt:

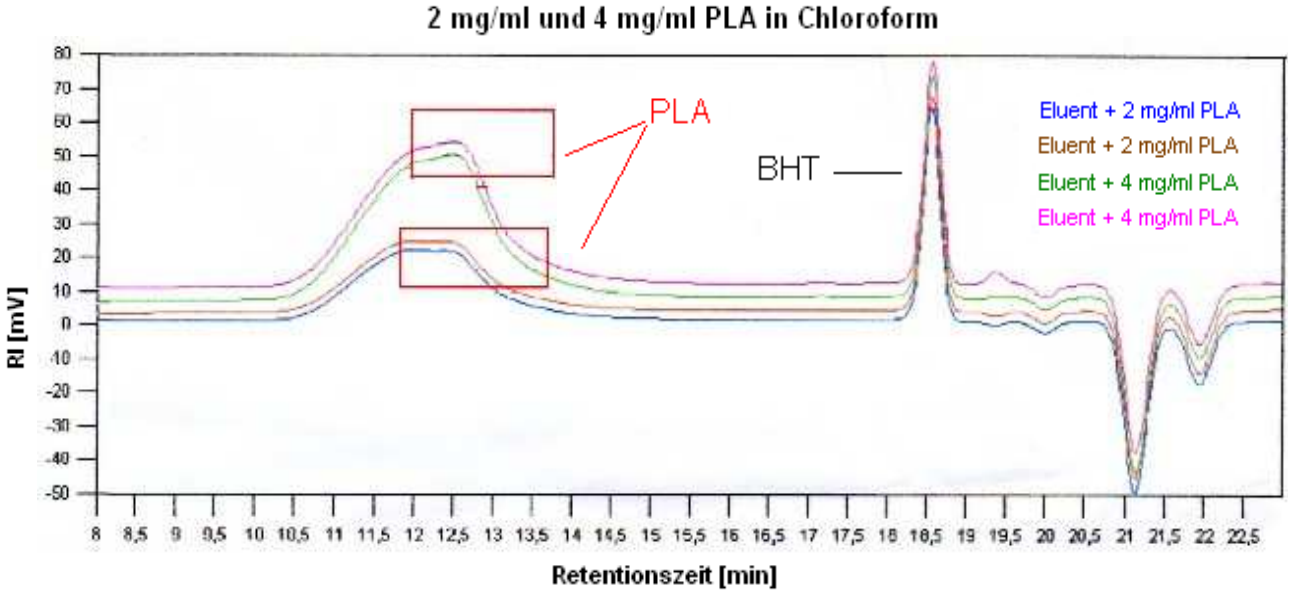


Abb.4-27: Variation der PLA-Konzentration in Chloroform + BHT mit Plgel 5 µm MIXED-D Säulen

Zwar sind die PLA-Peaks im Vergleich zur Lösung von PLA in THF (Diagramm 4-26) wesentlich besser ausgeprägt, doch es sind noch immer Peak-Schultern zu erkennen. Dies deutet auf einen schlechten Lösungszustand von PLA in Chloroform hin. Die Untersuchungen mit Hilfe der Kapillarviskosimetrie bestätigen diese Annahme nicht. Womöglich bestanden Wechselwirkungen zwischen dem Chloroform und dem Packungsmaterial der Säulen. Die Plgel 5 µm MIXED-D Säulen schienen ungeeignet für die Messung der Molmasse von PLA zu sein. Sie wurden folglich durch ResiPore Säulen ersetzt.

4.3.2.3 Säulenwechsel

Die Plgel 5 µm MIXED-D Säulen wurden, ohne mit den Detektoren verbunden zu sein, mit Toluol unter einer Flussrate von 1 ml/min gespült und anschließend im Kühlschrank gelagert. Die Säulen ResiPore 3M-RESI-005-28, 300 x 7,5 mm und ResiPore 3M-RESI-005-27, 300 x 7,5 mm wurden ohne Verbindung zu den Detektoren an das Injektionssystem angeschlossen. Bei einer Flussrate von 0,1 bis 1 ml/min wurden sie stufenweise mit reinem Chloroform 20 Minuten gespült. Danach wurden die Detektoren angeschlossen und der Druck beobachtet.

Da der Druck auf bis zu 9,55 mPa anstieg, war der Ausbau einer Säule erforderlich. Der Druck regulierte sich daraufhin auf etwa 4,5 mPa. Der Anstieg des Drucks lässt sich auf den geringen Durchmesser der Säulen zurückführen. Die Gesamtlänge von 600 mm der beiden Säulen förderte den Anstieg des Druckes zusätzlich.

Daraufhin wurde das GPC-System bei 40 °C und einer Flussrate von 0,1 ml/min 24 Stunden mit reinem Chloroform gespült. Damit war gewährleistet, dass das Packungsmaterial der Säule durch das Flussmittel ausreichend quellen konnte und sich so ein Gleichgewicht einstellte. Um die Quellung beurteilen zu können, wurde nach 24 Stunden die tatsächliche Bodenzahl mit der theoretischen Bodenzahl verglichen.

Dazu wurden zwei Polymerlösungen bestehend aus 4 ml Chloroform mit 0,25 g/l BHT und 0,05 g/l BHT hergestellt. Die Messbedingungen waren wie unter 4.3.2.2 beschrieben. Lediglich das Injektionsvolumen wurde auf 100 µl erhöht, da der Hersteller der Säule dieses empfiehlt. Diese Umstellung wurde sowohl hier als auch bei der Kalibrierung und den weiteren Untersuchungsschritten eingeführt. Mit den Angaben des Herstellers (siehe Anlage 2, S. 78) war es möglich die theoretische Bodenzahl zu bestimmen und der tatsächlichen Bodenzahl gegenüber zu stellen.

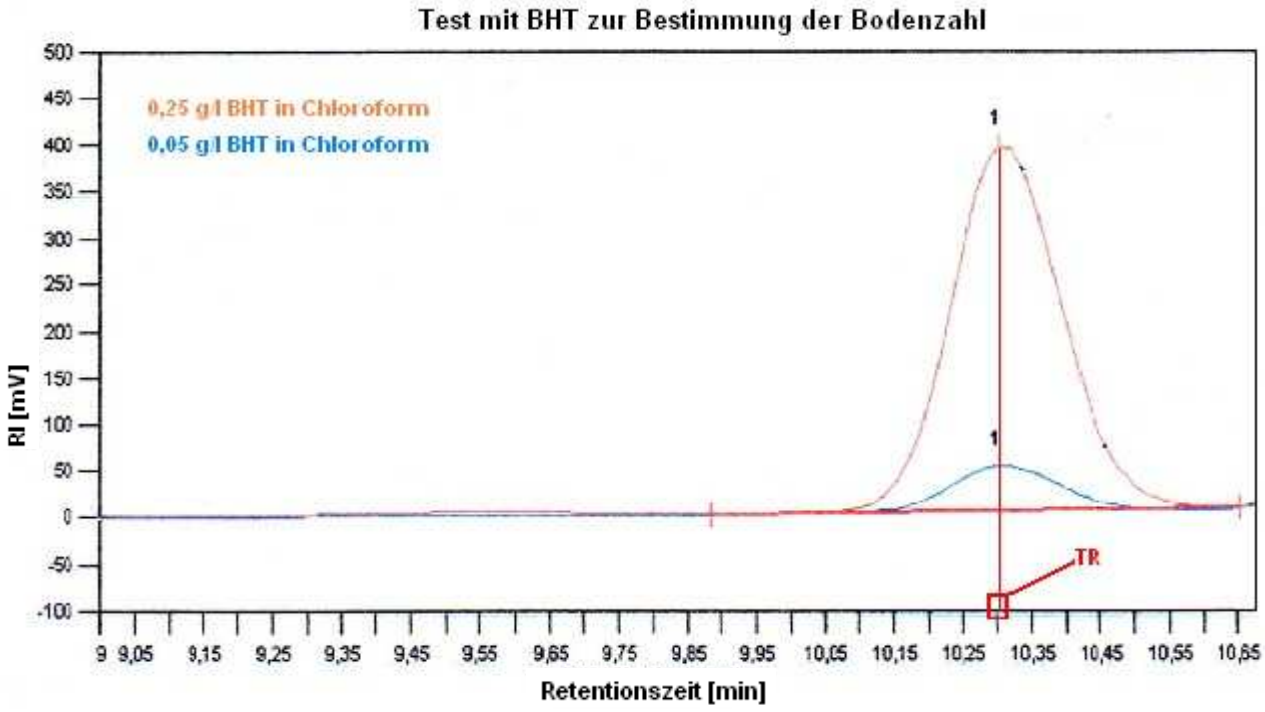


Abb.4-28: Bestimmung der Bodenzahl mit BHT in Chloroform

Die ermittelten Retentionszeiten und die Peakbreite w_{50} sind aus folgender Tabelle 4-9 zu entnehmen:

Tabelle 4-9: Bestimmung der Bodenzahl mit Hilfe von BHT

Probe	**Start T_R [min]**	**Max. T_R [min]**	**End T_R [min]**	**Fläche [mV s]**	**Breite 50 % [min]**
0,05 g/l BHT	9,88	10,31	10,65	879,2	0,13
0,25 g/l BHT	9,88	10,31	10,65	4396,14	0,14

Die Berechnung der tatsächlichen Bodenzahl ergab folgendes Ergebnis:

$$N_{praktisch} = \left(\frac{554}{L}\right) \cdot \left(\frac{Tr}{w_{50}}\right)^2 = \left(\frac{554}{(30\,cm)}\right) \cdot \left(\frac{(10{,}31\,min)}{(0{,}13\,min)}\right)^2 \approx 116149 \longrightarrow N_{theoretisch} = \underline{116758}.$$

Die Porengröße wurde folglich ermittelt aus:

$$h = \left(\frac{L}{N}\right) = \frac{(300\,mm)}{116149} = 2{,}6\,\mu m\,.$$

Die tatsächliche Bodenzahl weicht kaum von der theoretischen Bodenzahl ab und die Porengröße betrug zu jenem Zeitpunkt 2,6 µm. Der Hersteller gab 3 µm an. Die Umstellung des GPC-Systems auf Chloroform war gelungen.

4.3.2.4 Universelle Kalibrierung

Die Kalibrierung diente als Basis für die Bestimmung der Molmasse von PLA und wurde mit Polystyren Standards (PS, Easi Vial 4 ml Tri Pack, Polymer Laboratories) der Firma VARIAN durchgeführt. Die Angaben des Herstellers sind in der Tabelle 4-10 aufgelistet. Die Polymerstandards befanden sich schon fertig in 4 ml Vial's, um sie zu lösen wurden je 4 ml Chloroform zugeführt. Zur Kalibrierung war die Angabe der jeweiligen Viskositäten erforderlich. Mit Hilfe der Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung konnten diese berechnet werden (Tabelle 4-10).

Nach „Oth und Desreux“[105] ist für das Polymer-Lösemittel-Gemisch K = $7{,}16 \cdot 10^{-3}$ ml/g und α= 0,76[106]. Somit konnte folgende Gleichung für die Bestimmung der Viskositäten aufgestellt werden:

$$[\eta] = 7{,}16 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0{,}76}$$

[η]... Grenzviskosität [ml/g]

M... Molmasse [g/mol].

Tabelle 4-10: Molmassen und Grenzviskositäten der Polymerstandards[107]

PS 4 ml Vial's	Peak-Nr.	M [g/mol]	[η] [ml/g]
Rot	1	6035000	1019,120
	2	483000	149,524
	3	197200	75,960
	4	126	0,283
Gelb	1	3053000	607,160
	2	184900	72,070
	3	8450	9,907
	4	580	0,902
Grün	1	915000	242,992
	2	60450	30,819
	3	3370	3,435
	4	162	0,265

Weitere Polymerstandards kamen zur Anwendung, der breite Polysteren-Standard (PSS) mit einer Molmasse von 331000 g/mol und einer Viskosität [η] von 112,197 ml/g und der enge Polystyren-Standard (ESS) mit einer Molmasse von 197300 g/mol und einer Viskosität [η] von 75,719 ml/g. Der breite Standard ermöglichte es mit den wenigen Proben (Polymerstandars) einen größeren Trennbereich der GPC abzudecken. Mit dem engen Standard wurden die kleineren Trennbereiche der GPC abgedeckt.

105 (Wagner, 1985) S. 1105
106 (Wagner, 1985) S. 1105
107 (Titley/ Scholes, 2006), Part No. 2010-0202

Die Polymerlösungen setzten sich wie folgt zusammen:

- 3 mg/ml breiten Polymerstandard in 4 ml Eluent (Chloroform mit 0,25 g/l BHT)
- 1,5 mg/ml enger Polymerstandard in 4 ml Eluent (Chloroform mit 0,25 g/l BHT).

Ein neues Workbook: Universelle Kalibrierung PS Std für PLA und eine neue Methode: universelle Kalibrierung 2 PS wurden angelegt.

Es wurde hier eine Messdauer von 40 Minuten je Injektion festgelegt. Damit war gewährleistet, dass das System nach jeder Messung ausreichend mit reinem Chloroform gespült und somit die darauf folgende Messung nicht beeinflusst wurde.

Folgende Messeinstellungen wurden vorgenommen:

Workbook:	Universelle Kalibrierung PS Std für PLA
Methode:	universelle Kalibrierung 2 PS
Trennsäule:	ResiPore 3M-RESI-005-27, 300 x 7,5 mm
Injektionsvolumen:	100 µl
Injektionsanzahl:	2
Eluent:	Chloroform + 0,25 g/ml BHT
Messdauer je Injektion:	40 Minuten
Messtemperatur:	40 °C
Flussmittel:	Chloroform (rein)
Flussrate:	1 ml/min
Detektoren:	RI-Detektor und Viskositätsdetektor
Auswertungssoftware:	Cirrus™.

Die Chromatogramme der Polymerlösungen sind in Abbildung 4-29 und 4-30 dargestellt.

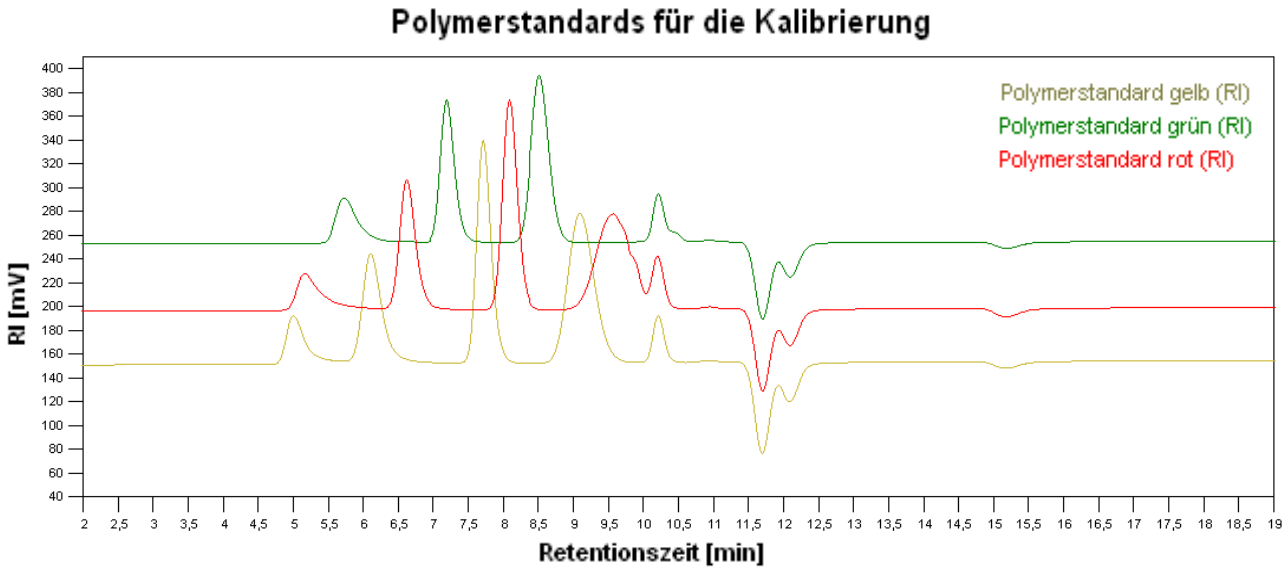


Abb.4-29: Polymerstandards zur Kalibrierung der ResiPore Säule mit Chloroform

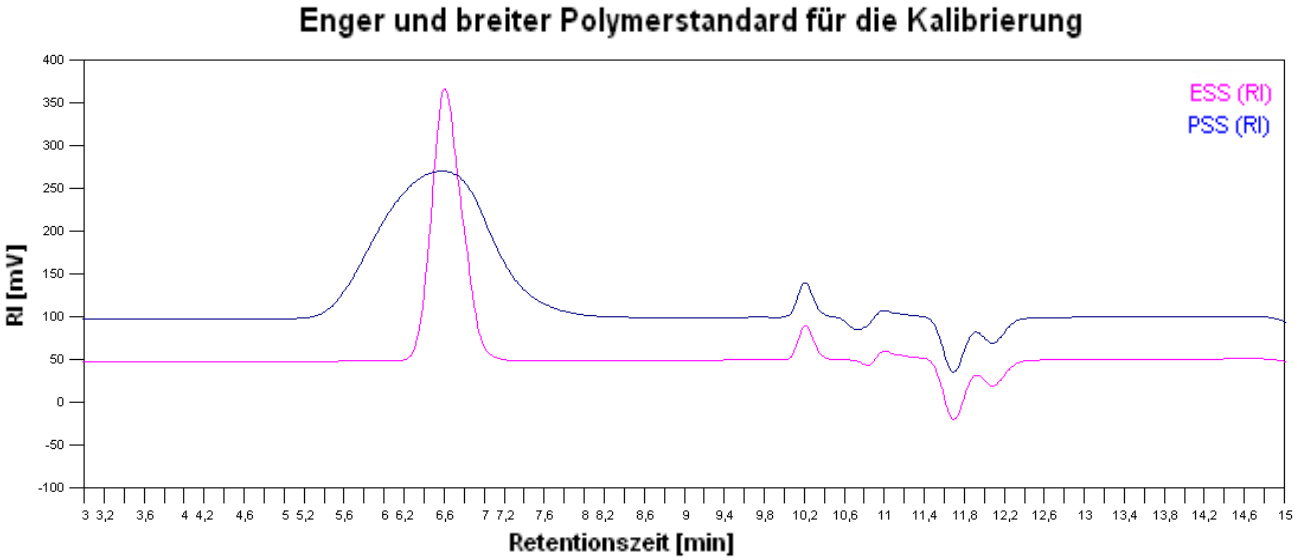


Abb.4-30: Enger und breiter Polymerstandard zur Kalibrierung der ResiPore Säule mit Chloroform

Mit Hilfe von 2 mg/ml Polystyrol mit einer Molmasse von 37000 g/mol, gelöst in 4 ml Chloroform und 0,25 g/l BHT, wurde die Kalibrierung unter den gleichen Messbedingungen getestet (Abbildung 4-31). In Abbildung 4-32 ist die Molmassenverteilung des Polystyrols dargestellt.

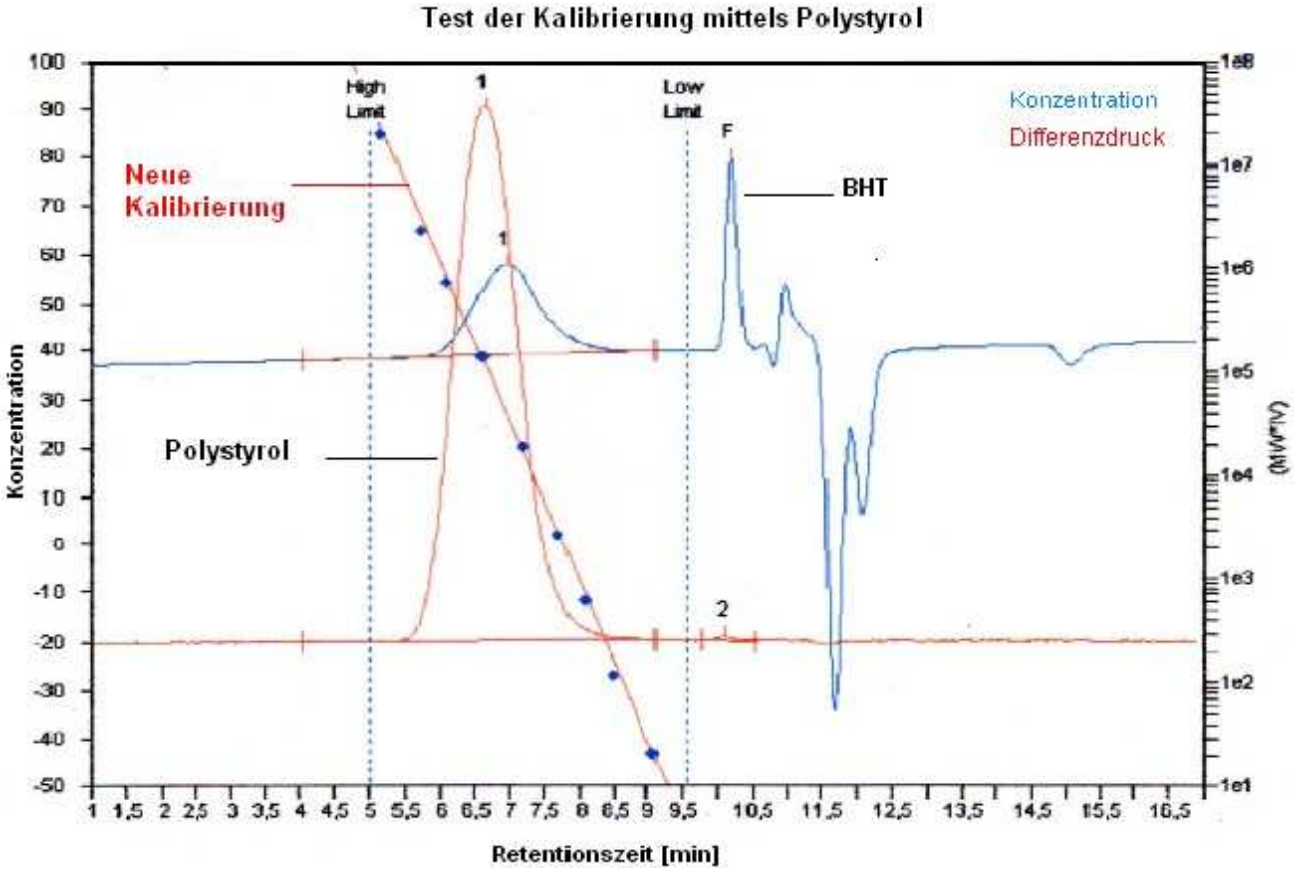


Abbildung 4-31 : Test der Kalibrierung mit Polystyrol

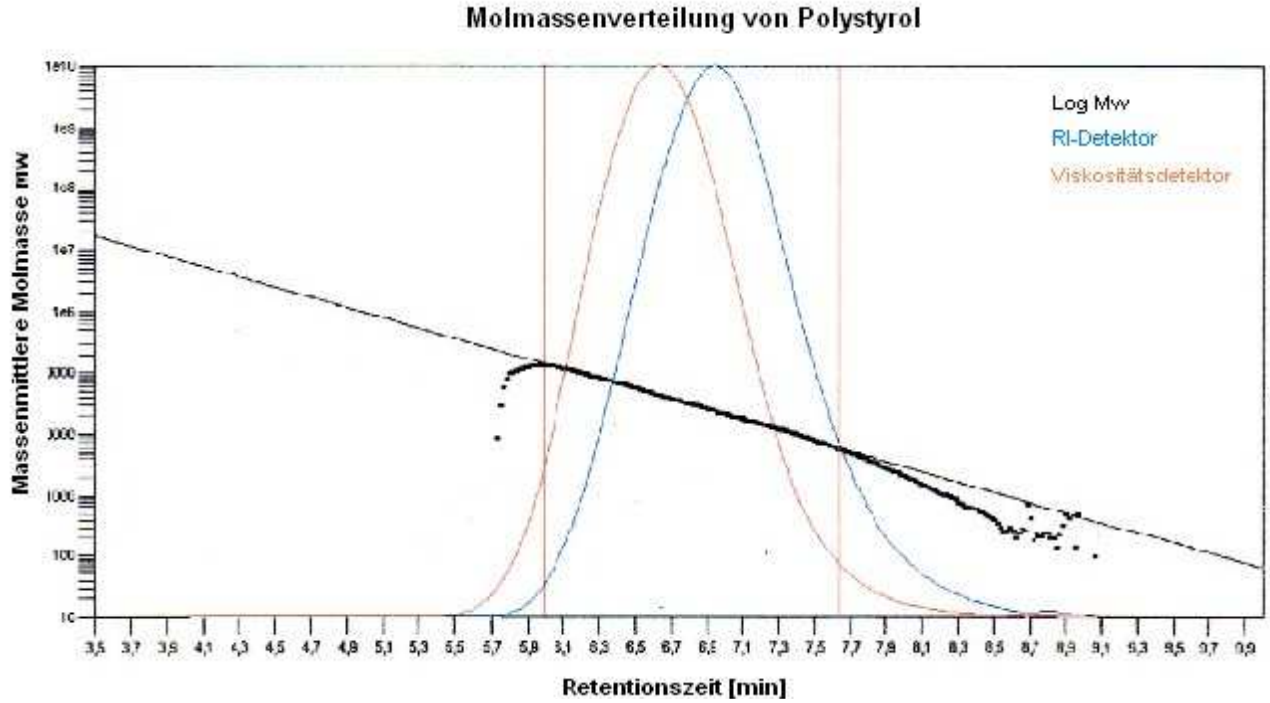


Abb.4-32: Molmassenverteilung von Polystyrol

Aus dem Diagramm 4-31 ist zu entnehmen, dass sich Polystyrol direkt zwischen der Ausschlussgrenze und der Trennschwelle befindet und die Kalibriergerade direkt durch den Polystyrol-Peak verläuft.
In der Abbildung 4-32 ist zu erkennen, dass sich links von der Ausschlussgrenze ein geringer Teil an großen Molekülen bzw. Molekülketten befindet. Deren hydrodynamisches Volumen V_h war größer als das äußere Volumen der Poren V_0. Sie eluierten nicht in die Poren, sondern wurden direkt mit dem Flussmittel zu den Detektoren transportiert. Rechts von der Trennschwelle sind die sehr kurzen Molekülketten zu erkennen. Diese waren kleiner als das innere Volumen der Poren V_i und konnten nicht weiter aufgetrennt werden. Im Vergleich zu den Molekülketten mit höheren Molmassen verweilten diese länger in den Poren und gelangten somit später an die Detektoren.
Die Trennung nach der Größe der Molekülketten war gelungen, da sich zwischen den Grenzen eine gleichmäßige Verteilung abzeichnete und keine Ausreißer zu erkennen waren. Folgende Tabelle 4-11 zeigt die ermittelte Retentionszeit sowie die Molmasse und die Polydispersität von Polystyrol.

Tabelle 4-11: Test der Kalibrierung mit Hilfe von Polystyrol

Probe	Max. T_R [min]	Start T_R [min]	End T_R [min]	$\overline{M}_w$ [g/mol]	$\overline{M}_n$ [g/mol]	PD
PS	6,85	5,22	8,9	36651	17271	2,12

Laut Hersteller besitzt das verwendete Polystyrol eine massenmittlere Molmasse von etwa 37000 g/mol, die ermittelte Molmasse betrug ebenso etwa 37000 g/mol. Der Polymolekularitätsindex von 2,12 und die sich daraus ergebende Uneinheitlichkeit von 1,12 verweisen auf einheitliche Makromolekülketten. Da die Uneinheitlichkeit klein ist liegt eine enge Molmassenverteilung vor. Das Polystyrol wurde optimal nach dem hydrodynamischen Volumen der Makromoleküle aufgetrennt. Dies bestätigt die Die Kalibrierung war gelungen und diente als Basis für die Bestimmung der relativen Molmassen von PLA.

4.3.2.5 Probenkonzentration

Zur Bestimmung der geeigneten PLA Konzentration wurden sieben Polymerlösungen hergestellt: Je 4 ml Eluent (Chloroform und 0,25 g/l BHT) mit den jeweiligen PLA Konzentrationen: 0,5 g/ml, 0,75 mg/ml, 1 mg/ml, 1,25 mg/ml, 1,5 mg/ml, 1,75 mg/ml, 2 mg/ml und 3 mg/ml.

Die Messungen erfolgten unter den gleichen Messbedingungen wie unter Kapitel 4.3.2.4 beschrieben. Die Messezeit pro Injektion bzw. Probe wurde allerdings auf 22 Minuten herabgesetzt, denn aus vorherigen Untersuchungen war ersichtlich, dass der PLA-Peak zwischen 5,5 und 9 Minuten und der BHT-Peak zwischen 9,5 und 10,5 Minuten im Chromatogramm erscheint. Die Messzeit von 11 Minuten pro Probe reichte nicht aus, da das GPC-System zwischen den Injektionen ausreichend mit dem Flussmittel gespült werden musste. Somit ergab sich eine Messezeit pro Injektion von 22 Minuten. Die Ergebnisse des Konzentrationstests sind in dem Diagramm 4-33 dargestellt.

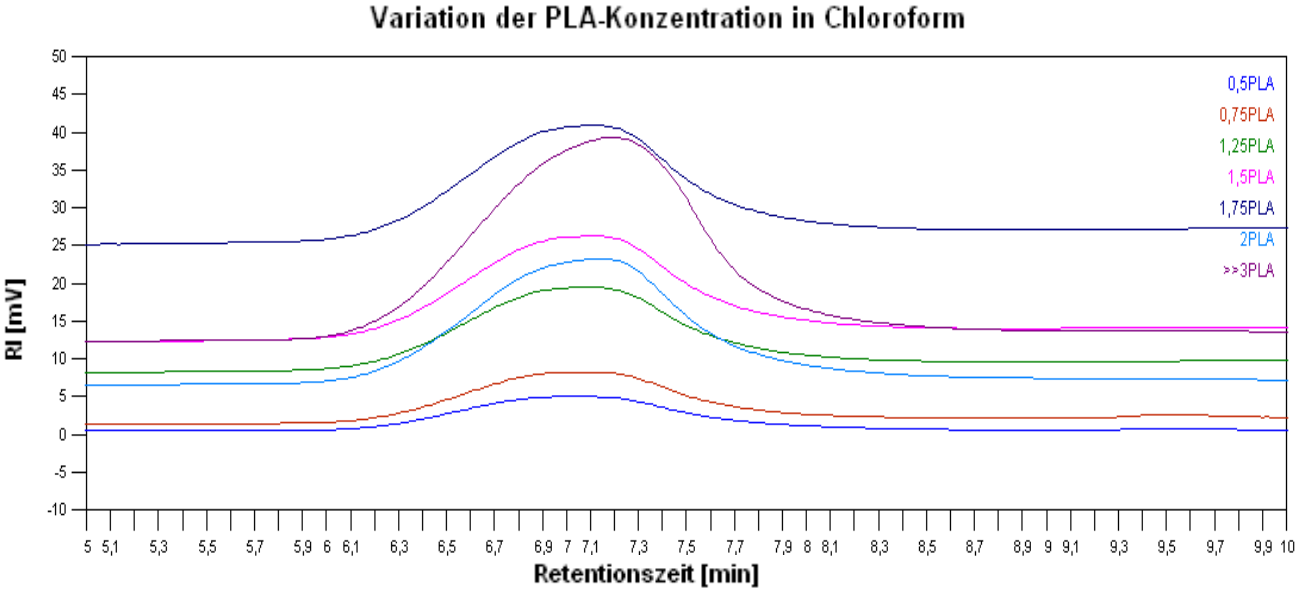


Abb.4-33: Konzentrationsbestimmung von PLA in Chloroform + BHT

PLA in den Konzentrationen kleiner als 1,75 mg/ml waren für die Detektion zu gering bzw. nicht optimal analysierbar, denn die PLA-Peaks waren zu klein. Bei den Konzentrationen größer als 2 mg/ml bildeten sich Peak-Schultern aus, was als ein Hinweis für eine zu hohe Viskosität verstanden wird.

PLA in den Konzentrationen von 1,75 mg/ml und 2 mg/ml in Chloroform zeigen ideale Ausprägungen der PLA-Peaks. Im Folgenden wurde sich für die Konzentration 2 mg/ml PLA in Chloroform entschieden.

4.3.2.6 Auswahl der Detektoren

Neben den bis dahin verwendeten RI-Detektor stand der Lichtstreudetektor als Konzentrationsdetektor zur Verfügung. Mit diesen wurde ohne Viskositätsdetektor unter den gleichen Bedingungen wie unter 4.3.2.5 beschrieben gemessen. Die Wellenlänge des Lichtstreudetektors wurde auf λ = 254 nm eingestellt. Mit vier Polymerlösungen: 0,5 mg/ml, 1 mg/ml, 2 mg/ml und 3 mg/ml in jeweils 4 ml Eluenten, wurde der Versuch durchgeführt:

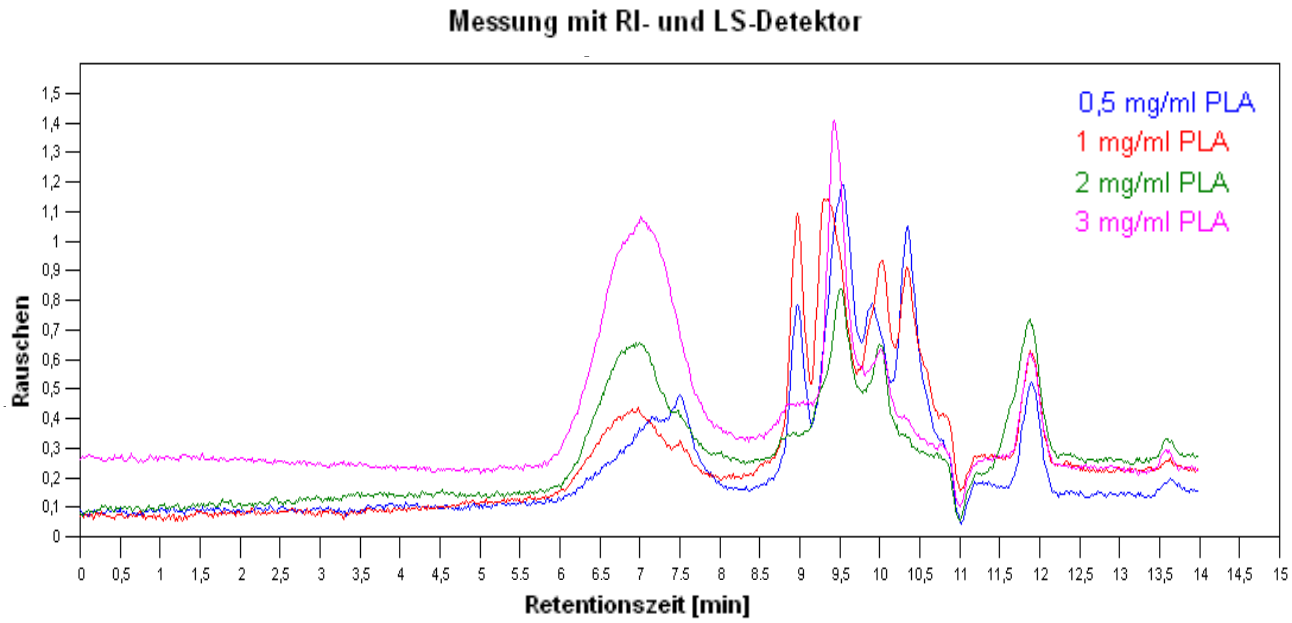


Abb.4-34: Messung PLA in verschiedenen Konzentrationen mit RI- und LS-Detektor

Das Chromatogramm (Abbildung 4-34) musste stark vergrößert werden, um den Effekt der Messung zu betrachten. Wie zu erkennen ist, kam es zu einem zu kleinen Signal-Rausch-Verhältnis.

Das S/N-Verhältnis ist definiert über folgende Gleichung:

$$S/N = \frac{P_{Signal}}{P_{Rauschen}} \quad (28)$$

P_{Signal}... Leistung des Nutzsignals [Nm/s]

$P_{Rauschen}$ …Leistung des Rauschens [Nm/s].

Das bedeutet, je größer das Signal-Rausch-Verhältnis, desto weniger Störungen treten bei dem Messsignal auf. Das Detektorsignal (Nutzsignal) war zu klein, um sich von der Größe des Rauschens abzuheben. Das Rauschen dominierte, deshalb war keine Analyse der Polymerproben mit dieser Detektorkombination möglich. Es wurde in den folgenden Versuchen mit RI-Detektor und Viskositätsdetektor gemessen.[108]

4.4 Ergebnis der Entwicklung einer GPC-Messroutine

Für die Bestimmung der Molmassen von PLA wurde folgende Messroutine entwickelt:

Workbook:	Universelle Kalibrierung PS Std für PLA
Methode:	universelle Kalibrierung 2 PS
Trennsäule:	ResiPore 3M-RESI-005-27, 300 x 7,5 mm
Injektionsvolumen:	100 µl
Injektionsanzahl:	mindestens 2 mal
Messdauer je Injektion:	22 min.
Messtemperatur:	40 °C
Flussmittel:	Chloroform (rein)
Eluent:	Chloroform mit 0,25 g/l BHT
Flussrate:	1 ml/min
Detektoren:	RI-Detektor und Viskositätsdetektor
Auswertungssoftware:	Cirrus™

Mit diesen Parametern war die Bestimmung der Molmasse von PLA möglich. Des Weiteren wurden zwischen den einzelnen Probenmessungen noch Spülschritte eingeführt.

108 Vgl. (Schulz, 2009)

Die Detektoren, die Injektionsnadel sowie die Injektionsschleife wurden zwischen den Messungen mit reinem Flussmittel gespült und die Detektoren anschließend auf Null gesetzt. Somit war gewährleistet, dass sich kein Rest der vorher gemessenen Probe im System befand und die Detektoren aufgrund der Nullsetzung nicht abdriften konnten.
Falls im Laufe der Messungen eine Druckerhöhung stattfand wurden die Messungen abgebrochen, das Pumpventil für etwa 5 Minuten geöffnet und das System bei einer Flussrate von 1 ml/min mit reinem Flussmittel gespült. Denn die Druckerhöhung verwies auf Gase im System, die den konstanten Fluss des Flussmittels sowie des Eluenten beeinflussen konnten. Die Folge dessen wäre eine Verfälschung der Messergebnisse gewesen.
Es wurde je Probe mindestens zweimal injiziert bzw. gemessen, damit war eine schnelle Fehleranalyse bei auftretenden Schwankungen im Messergebnis möglich. Bei einer einmaligen Messung je Probe wäre eine Absicherung der gemessenen Molmassen nicht möglich gewesen. Traten keine Schwankungen auf, konnte auf eine gute Trenneffizienz der Säule und auf einen guten Lösungszustand des PLAs in Lösung geschlossen werden.

5 Ergebnisse und Diskussion bestrahltes/ unbestrahltes PLA

5.1 Massenbestimmung in Abhängigkeit von der Zeit

In der Tabelle 5-12 sind die Ausgangsgewichte der PLA-Folien direkt nach der Herstellung mittels Spin Coater aufgeführt.

Tabelle 5-12: Ausgangsgewicht der PLA-Folien nach Spin Coating

Vernetzer [M%]	Massen PLA [g]
0	0,0071
1	0,0065
2	0,0068
10	0,0065

Die Folien wurden bei 80 °C im Trockenofen getrocknet. Die prozentuale Massenabnahme je PLA-Folie in Abhängigkeit von der Zeit ist in der Tabelle 5-13 und in der Abbildung 5-35 dargestellt.

Tabelle 5-13: Prozentuale Abnahme des Gewichtes in Abhängigkeit von der Zeit

	Stunden								
Vernetzer [M%]	0,25	1	2	3	4	5	6	24	48
0	24,41%	56,05%	57,32%	57,96%	57,04%	56,69%	56,69%	56,05%	56,04%
1	26,18%	56,98%	57,37%	59,76%	57,77%	57,77%	57,37%	56,18%	56,17%
2	22,64%	54,08%	56,23%	56,23%	55,87%	55,16%	54,81%	54,67%	54,67%
4	27,10%	49,71%	50,86%	51,15%	49,71%	49,14%	49,14%	47,41%	47,42%

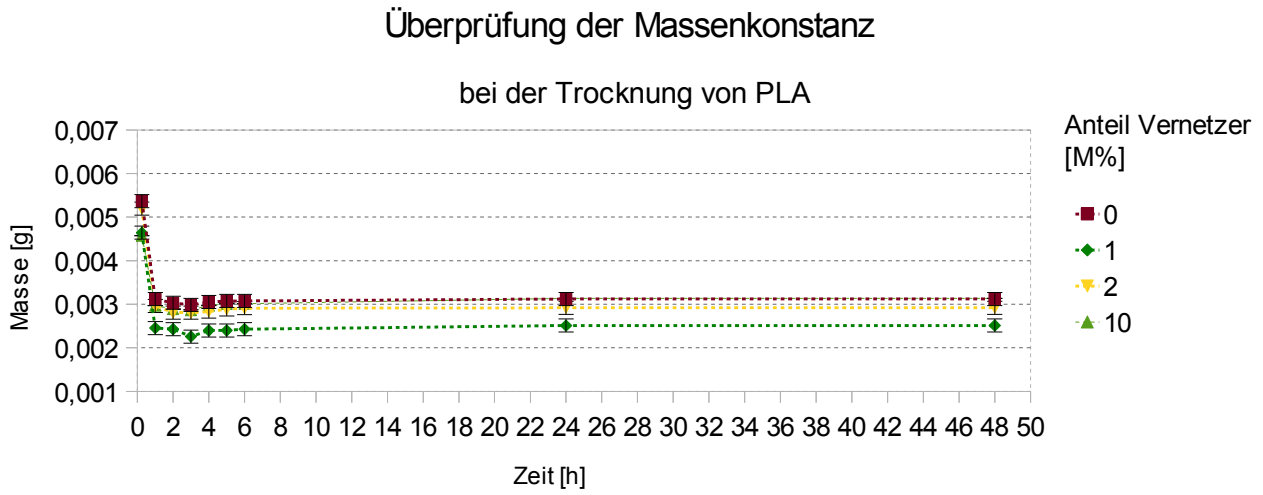


Abb.5-35: Abnahme des Gewichtes der PLA-Folien in Abhängigkeit von der Zeit

Nach einer Stunde bei 80°C im Trockenofen nahm bei allen Proben die Masse etwa um 50 % ab. Tendenziell veränderten sich die Massen bei weiterer Trocknung nicht signifikant. Nach einer Trockenzeit von einer Stunde im Trockenofen bei 80 °C unter Luft waren die Massen im Rahmen des Fehlers als konstant zu betrachten.

5.2 Molmassen der bestrahlten und unbestrahlten PLA-Folien

Die Bestimmung der Molmassen mittels GPC erfolgte, wie im Kapitel 4.4 beschrieben unten der gleichen Messbedingungen. Die PLA-Proben ohne Bestrahlungen wurden viermal gemessen, die unter Luft- und Stickstoffatmosphäre sechsmal. Die ermittelten Werte sind in der Anlage 3a) bis 3c) auf den Seiten 79 bis 82 aufgeführt. Die Bestrahlung unter Luftatmosphäre (Abbildung 5-36 und 5-37) und unter Stickstoffatmosphäre (Abbildung 5-38 und 5-39) ergaben zusammenfassend folgende massenmittlere Molmassen $\overline{M}_w$ und zahlenmittlere Molmassen $\overline{M}_n$. Zur Verdeutlichung der Tendenz wurden die Molmassen in Abhängigkeit von Vernetzer und Bestrahlungsdosis miteinander verbunden.

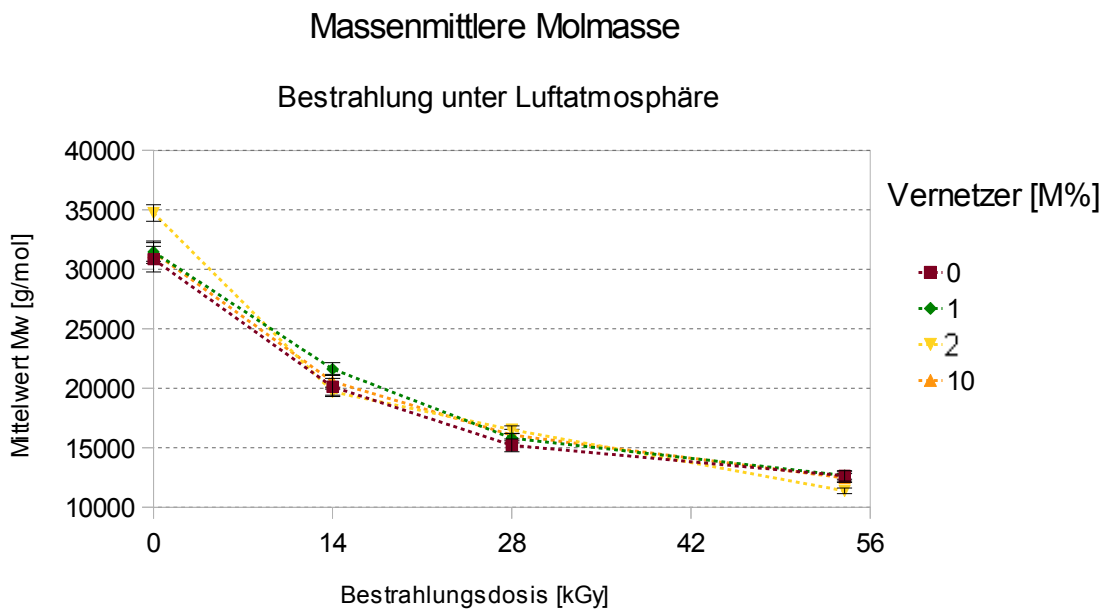


Abb.5-36: massenmittlere Molmasse $\overline{M}_w$ bei der Bestrahlung unter Luftatmosphäre

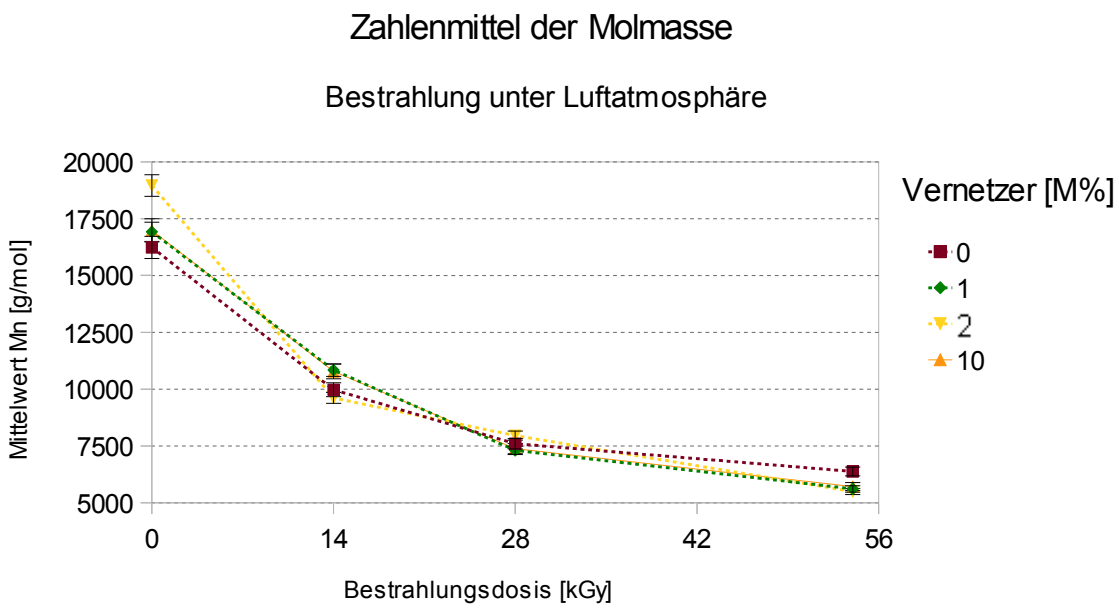


Abb.5-37: Zahlenmittel $\overline{M}_n$ bei der Bestrahlung unter Luftatmosphäre

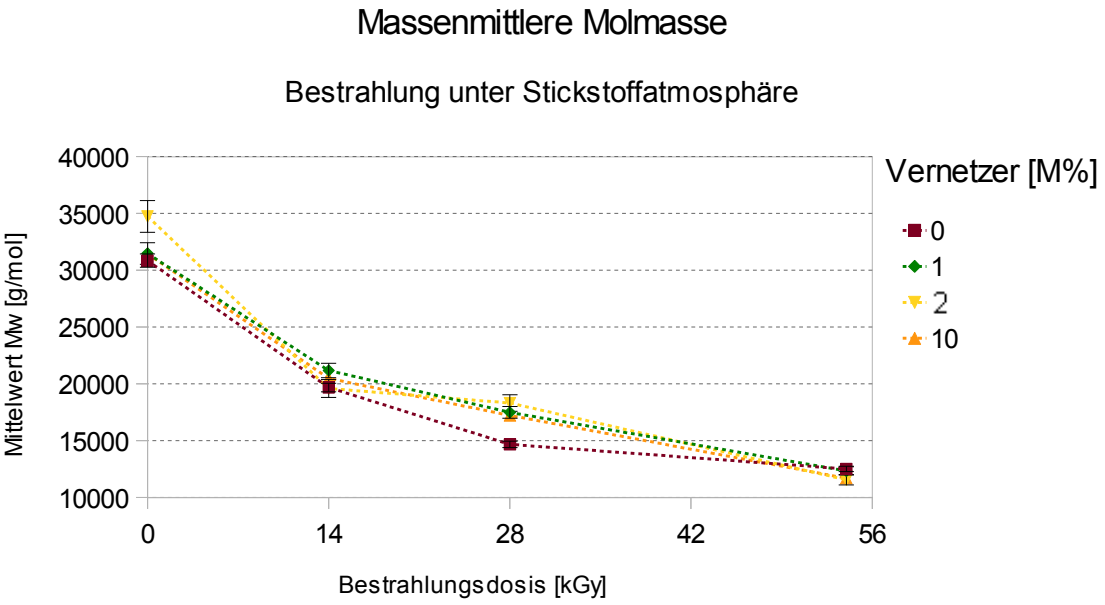


Abb.5-38: Massenmittlere Molmasse $\overline{M}_w$ bei der Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre

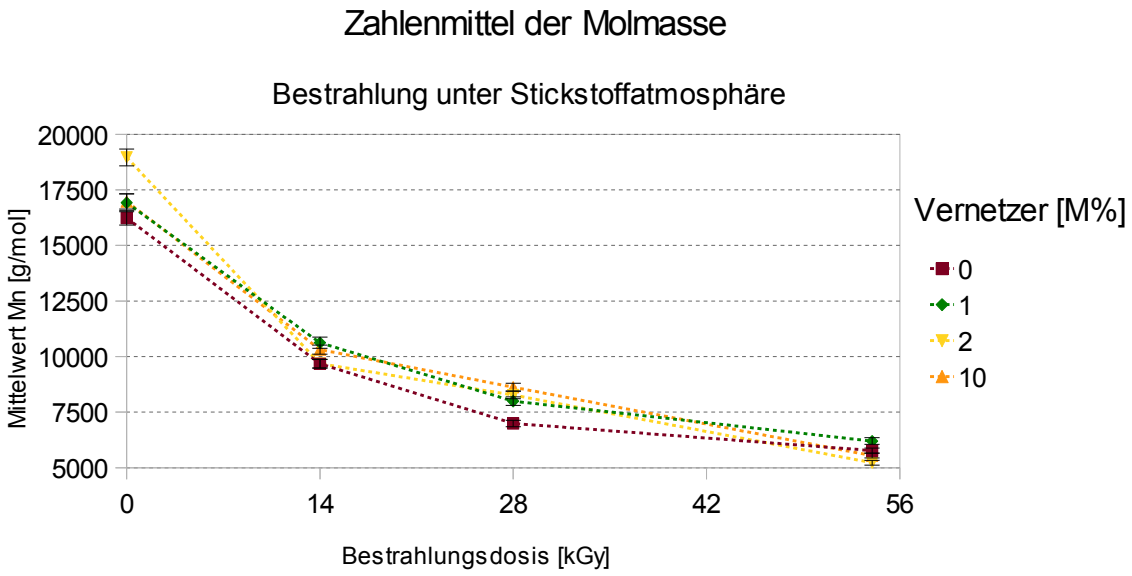


Abb.5-39: Zahlenmittel $\overline{M}_n$ bei der Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre

In der Tabelle 5-14 werden die ermittelten massenmittleren Molmassen unter Luft- und Stickstoffatmosphäre gegenübergestellt.

Tabelle 5-14: Betrachtung der Beeinflussung der Vernetzer unter Luft- und Stickstoffatmosphäre

Dosis [kGy]	**0**				**14**			
Vernetzer [M%]	**0**	**1**	**2**	**10**	**0**	**1**	**2**	**10**
$\overline{M}_w$ Luft [g/mol]	30856	31476	34741	31453	20129	21619	19710	20567
Standard abw. [g/mol]	590	820	710	1600	200	190	210	260
$\overline{M}_w$ N_2 [g/mol]	30856	31476	34741	31453	19683	21183	19599	20481
Standard abw. [g/mol]	590	820	710	1600	200	310	570	230

Dosis [kGy]	**28**				**54**			
Vernetzer [M%]	**0**	**1**	**2**	**10**	**0**	**1**	**2**	**10**
$\overline{M}_w$ Luft [g/mol]	15215	15815	16527	16075	12646	12673	11389	12467
Standard wabw. [g/mol]	110	70	320	305	110	70	340	270
$\overline{M}_w$ N_2 [g/mol]	14678	17497	18321	17231	12518	12342	11569	11698
Standard abw. [g/mol]	140	60	360	320	65	140	180	170

Die PLA-Folien, die nicht bestrahlt wurden, wiesen mit einer Massenkonzentration von 2 M % TAIC eine Erhöhung der massenmittleren Molmasse ($\overline{M}_w$) um etwa 4.000 g/mol im Vergleich zu der PLA-Proben ohne Vernetzer (Referenzproben) auf. Mit einer Vernetzerkonzentration von 1 M% TAIC konnte eine zahlenmittlere Molmasse ($\overline{M}_n$) mit rund 19.000 g/mol erzielt werden. Die Zugabe von 10 M% Vernetzer hatte nur sehr geringe bis keine Auswirkungen auf die Molmasse von PLA.

Bei der Bestrahlungsdosis von 14 kGy und einer Vernetzerkonzentration von 1 M% TAIC ist im Vergleich zur Referenzprobe ohne Vernetzer eine geringe Erhöhung der Molmassen sowohl unter Luft- als auch unter Stickstoffatmosphäre zu verzeichnen. Die ermittelten Molmassen bei der Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre gleichen denen unter Luftatmosphäre. Nur bei der Bestrahlungsdosis von 28 kGy unter Stickstoffatmosphäre ist festzustellen, dass mit einer Konzentration von 2 M% Vernetzer eine höhere massenmittlere Molmasse $\overline{M}_w$ im Vergleich zu den bestrahlten Referenzproben erzielt werden konnte.

Ein Einfluss des Vernetzers TAIC kann bei der Bestrahlungsdosis von 54 kGy nicht festgestellt werden. Die Molekülketten wurden aufgrund des hohen Energieeintrages zerstört. Des Weiteren wurde beobachtet, dass mit der Erhöhung der Strahlungsdosis die PLA-Folien poröser und spröder wurden.

Trotz geringer Erhöhung der Molmassen bei den Proben mit TAIC ist unter der Berücksichtigung der Standardabweichungen tendenziell kein Einfluss des Vernetzers auf die Stabilität und die Erhöhung der Molmassen von PLA mit zusätzlicher Bestrahlung feststellbar. Prinzipiell nimmt mit Erhöhung der Bestrahlungsdosis die Molmasse ab. Ein mathematischer Zusammenhang lässt sich zwischen der Strahlungsdosis und dem Abbau der Molmassen vermuten. Dafür wurden die linearen und die exponentiellen Anpassungen der massenmittleren Molmasse $\overline{M}_w$ (Tabelle 5-15) angefertigt.

Tabelle 5-15: Lineare und exponentielle Anpassung der massenmittleren Molmasse

Bestrahlung unter Luftatmosphäre

Lineare Abhängigkeit **$\overline{M}w$**

Vernetzer [M%]	Y = mx + n	m	n	R²
0	-315,07x + 27273,22	-315,07	27273	0,81
1	-331,76x + 28358,02	-331,76	28358	0,86
2	-391,4x + 29985,31	-391,4	29985	0,81
10	-328,04x + 28013,34	-328,04	28013	0,84

Exponentielle Abhängigkeit **$\overline{M}w$**

Vernetzer [M%]	Y	R²
0	27233,02 * 0,98 ^{x}	0,89
1	28563,38 * 0,98 ^{x}	0,93
2	30126,95 * 0,98 ^{x}	0,92
10	28165,42 * 0,98 ^{x}	0,93

Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre

Lineare Abhängigkeit **$\overline{M}w$**

Vernetzer [M%]	Y = mx + n	m	n	R²
0	-316,03x + 27018,5	-316,03	27018	0,79
1	-328,8x + 30244,74	-328,80	30244	0,81
2	-331,03x + 28569,31	-331,03	28569	0,89
10	-339,08x + 28353,71	-339,08	29353	0,88

Exponentielle Abhängigkeit **$\overline{M}w$**

Vernetzer [M%]	Y	R²
0	26861,45 * 0,98 ^{x}	0,87
1	30555,18 * 0,98 ^{x}	0,92
2	29034,55 * 0,98 ^{x}	0,96
10	29960,29 * 0,98 ^{x}	0,96

Es ist festzustellen, dass bei der Bestrahlung unter Sauerstoffatmosphäre die Molmasse von PLA und 2 M% Vernetzer mit rund 30000 g/mol am höchsten war. Bei der Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre war die Molmasse mit 30200 g/mol, bei der Polymerlösung mit 1 M% Vernetzer am höchsten.

Die Annahme, dass mit der Zugabe von Vernetzer und der Elektronenbestrahlung das PLA modifiziert werden kann, wurde unter gegeben Bedingungen nicht bestätigt werden. Des Weiteren wurde angenommen, dass unter Luftatmosphäre freie Sauerstoffradikale gebildet werden, sodass die Molekülketten aufbrechen und sich aufgrund dessen die Molmassen verringern. Doch es ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Bestrahlungen unter Luftatmosphäre und Stickstoffatmosphäre erkennbar. Die Molmassen der unbestrahlten Proben wichen von den Herstellerangaben, wie in der Versuchsreihe Kapillarviskosimetrie Kapitel 4.3.1.2 erwähnt, ab. Laut Herstellen besitzt PLA eine Molmasse von 60.000 g/mol, was in den Untersuchungen mit der GPC ebenfalls nicht bestätigt werden konnte. Da der Hersteller keine Angaben zur Methode der Molmassenbestimmung macht, ist auch hier kein Vergleich möglich.

5.3 PLA mit Vernetzer mit und ohne BHT

In diesem Versuch wurde geprüft, ob sich TAIC ohne Elektronenbestrahlung mit hohem Massenanteil in den Probelösungen befand und ob der Stabilisator BHT Einfluss auf die Kombination von PLA und Vernetzer hatte. Die Abbildungen 5-40 bis 5-42 zeigen die Chromatogramme:

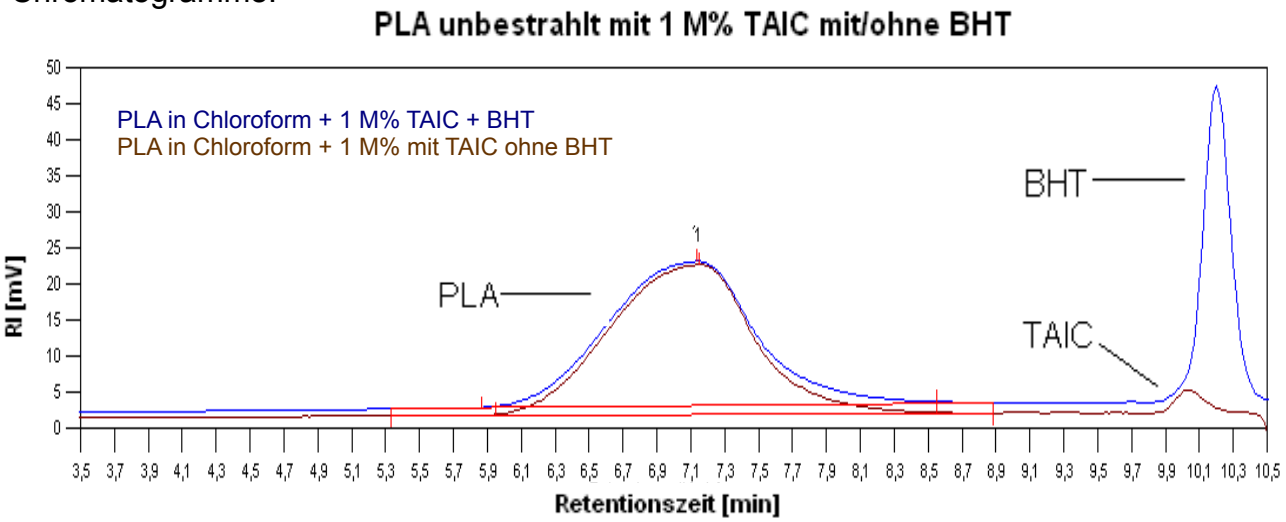


Abb.5-40: PLA mit 1 M% TAIC mit/ohne BHT

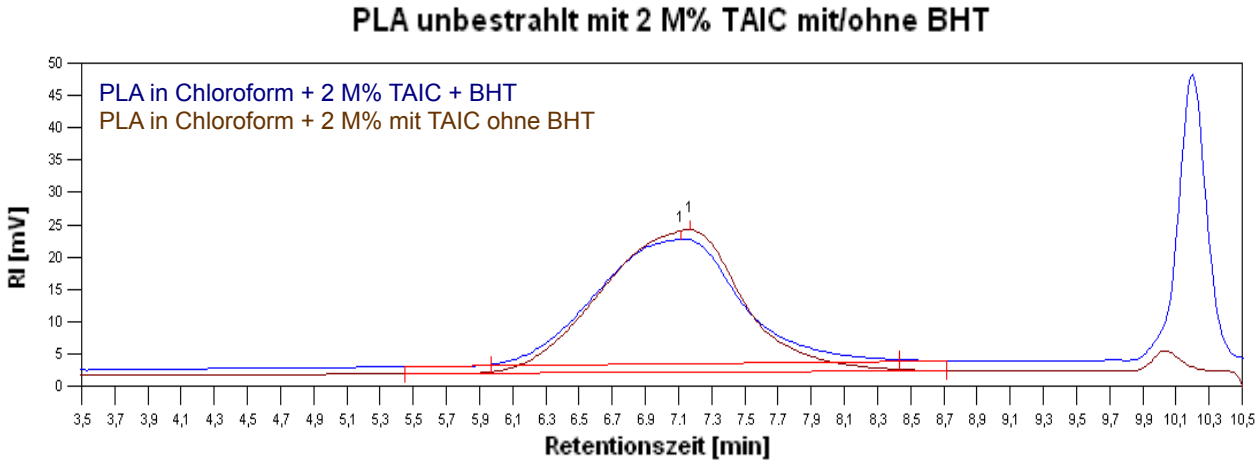


Abb.5-41: PLA mit 2 M% TAIC mit/ohne BHT

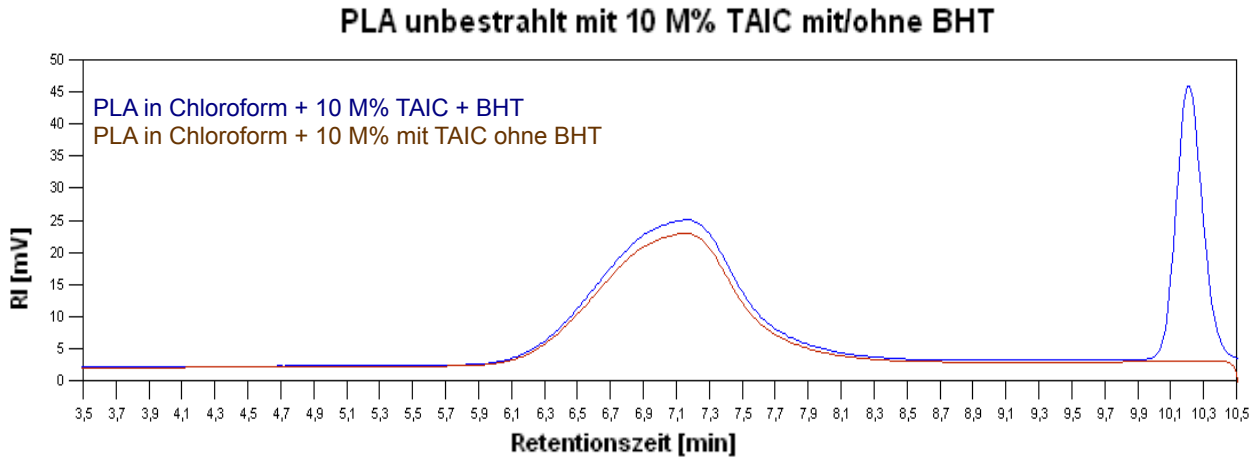


Abb.5-42: PLA mit 10 M% TAIC mit/ohne BHT

In den Diagrammen 5-40 und 5-41 ist zu erkennen, dass sich TAIC in der Polymerlösung befand und als Vernetzer für die Molekülketten des PLAs fungieren konnte. BHT und TAIC haben ähnliche Molmassen: BHT mit einer Molmasse von 220,36 g/mol und TAIC mit einer Molmasse von 249,27 g/mol. Aufgrund dessen sind in den Diagrammen 5-40 und 5-41 in den Lösungen mit BHT die TAIC-Peaks nicht zu erkennen. Der BHT- und der TAIC-Peak überlagern sich. In der Abbildung 5-42 ist kein TAIC feststellbar. Die Massenkonzentration von 10 M% TAIC war zu hoch, sodass TAIC vermutlich mit sich selbst reagierte und keine Bindung mit PLA einging. Aufgrund seiner Größe konnte TAIC nicht mehr detektiert werden, da es schon vor der Trennsäule ausgeschlossen wurde. In der Tabelle 5-16 werden die Peakflächen von PLA näher betrachtet.

Tabelle 5-16: PLA unbestrahlt mit verschiedenen Vernetzerkonzentrationen mit/ohne BHT

Proben	**Start T_R [mins]**	**Max T_R [mins]**	**End T_R [mins]**	**Height [mV]**	**Area [mV*s]**	**Asymmetry**
PLA 1 M% Vernetzer mit BHT	5,8667	7,1333	8,55	20,0255	1210,293	0,8758
PLA 1 M% Vernetzer ohne BHT	5,95	7,1500	8,55	20,8032	1232,293	0,8095
PLA 2 M% Vernetzer mit BHT	5,9667	7,1167	8,4333	19,2976	1159,297	0,8906
PLA 2 M% Vernetzer ohne BHT	5,9667	7,1667	8,4333	22,0799	1303,91	0,7883
PLA 10 M% Vernetzer mit BHT	5,95	7,1667	8,4667	22,2418	1327,744	0,8284
PLA 10 M% Vernetzer ohne BHT	5,95	7,15	8,4667	20,3906	1202,461	0,8373

Der Stabilisator BHT hat keinen signifikanten Einfluss auf die Molmassen des gelösten PLAs in Chloroform. Bis zu einem Zusatz von 2 M% TAIC ist eine Erweiterung bzw. Vergrößerung der Peakfläche, d.h. eine geringe Erhöhung der Molmasse von PLA, zu verzeichnen. Der Zusatz von 10 M% Vernetzer zeigt nicht nur keinen Einfluss auf die Molmasse, sondern konnte nicht mehr in der Polymerlösung nachgewiesen werden.
Vermutlich hatte es sich, wie erwähnt, mit sich selbst verbunden und wurde ausgeschlossen.

6 Fazit

Hauptziel dieser Arbeit war es eine Messroutine zu entwickeln, mit der es möglich ist, die relativen Molmassen von Polylactid mit Hilfe der GPC reproduzierbar und zuverlässig zu bestimmen. Dabei mussten Parameter wie das geeignete Lösemittel für PLA, die Messtemperatur, die Trennsäulen und die Probenkonzentration ermittelt werden. Der Lösevorgang von PLA in Tetrahydrofuran konnte, trotz Zusatzes von 0,2 V% und 0,4 V% Trifluoressigsäure, nicht optimiert werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffmolekülen des PLAs und den THF-Molekülen wurden offenbar nicht aufgebrochen. Bei längerem Stehenlassen der Polymerlösungen fiel das PLA aus. Chloroform erwies sich als sehr gutes Lösemittel. Bei einer Messtemperatur von 40 °C war das Polymer sehr gut gelöst und konnte reproduzierbar auf den Trennsäulen nach den hydrodynamischen Volumen der Moleküle aufgetrennt werden. Die Ergebnisse der Entwicklung einer Messroutine für die Bestimmung der Molmassen von PLA sind in der Tabelle 6-17 zusammengefasst.

Tabelle 6-17: Ergebnisse der Entwicklung einer GPC-Messroutine

Parameter	**Einstellung**
Workbook	Universelle Kalibrierung PS Std für PLA
Methode	universelle Kalibrierung 2 PS
Lösemittel	Chloroform
PLA-Konzentration	2 mg/ml
Flussmarker/Stabilisator	0,25 g/l BHT
Flussrate	1 ml/min
Messtemperatur	40 °C
Trennsäule	ResiPore 3M-RESI-005-27, 300 x 7,5 mm
Detektoren	RI-Detektor Viskositätsdetektor
Messzeit pro Probe	22 Minuten
Injektionsvolumen	100 µl
Injektionsanzahl	Mindestens 2
Auswertungssoftware:	Cirrus™

Da es schwierig war das PLA-Granulat exakt auszuwiegen ist zu empfehlen, PLA in Chloroform für etwa 12 Stunden zu lösen und mit Hilfe des Spin Coaters PLA-Folien herzustellen. Die Trocknung sollte bei 80 °C im Trockenofen unter Luft für etwa 1 bis 2 Stunden erfolgen.

Eine weitere Aufgabe bestand darin zu beurteilen, inwieweit der Vernetzer TAIC mit zusätzlicher Elektronenbestrahlung Einfluss auf die Molmasse von PLA hat. Dabei wurden die Vernetzeranteile in der Polymerlösung variiert (1 M%, 2 M% und 10 M%) und die jeweiligen Proben mit Hilfe der Elektronenstrahlanlage der HTW Dresden bestrahlt (Bestrahlungsdosen: 14 kGy, 28 kGy, 54 kGy).

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass mit Erhöhung der Bestrahlungsdosis die Kettenbrüche dominierten und die Molmasse von PLA stark abnahm. Die Polymerlösungen mit Vernetzer zeigten keine signifikante Steigerung der Verknüpfung der Molekülketten. Die Elektronenbestrahlung bei 14 kGy und 28 kGy und einem Vernetzeranteil von 1 M% und 2 M% zeigen die besten Erfolgsaussichten. Es konnte bei diesen zwar kein signifikanter Anstieg der Molmasse von PLA festgestellt werden, doch im Vergleich zu den PLA-Folien ohne Vernetzer wurde eine geringe Erhöhung der Molmasse erzielt. Die Zuführung von 10 M% Vernetzer erwies sich als ungeeignet, da sich die Vernetzermoleküle vermutlich untereinander verknüpften und so keine Bindung mit dem Polylactid eingehen sowie aufgrund ihrer Größe nicht detektiert werden.

Die Untersuchungen bezüglich der Bestrahlung unter Luft- und Stickstoffatmosphäre ergaben keinen eindeutigen Einfluss auf die Vernetzungsrate der Molekülketten von PLA. Die Verwendung von BHT als Stabilisator für das Lösemittel und als Flussmarker für die GPC zeigte keinen Einfluss auf die Molmassen des PLAs. Es ging keine Bindung mit dem Biopolymer ein und beeinflusste nicht die Bindungen der Molekülketten.

7 Ausblick

Es ist notwendig, genaue Informationen über den Mechanismus der Kettenbrüche sowie der Kettenzusammenschlüsse von den PLA-Molekülen bei der Elektronenbestrahlung zu erhalten. Dafür sollten weitere Tests bei unterschiedlichen Bestrahlungsdosen zwischen 10 kGy und 40 kGy durchgeführt werden. Wichtig wäre dabei zu untersuchen, inwieweit die Umgebungsbedingungen Einfluss auf die Vernetzungsrate der Molekülketten haben. Vor allem sollte dabei die Umgebungstemperatur und die Luftfeuchtigkeit in Betracht gezogen werden.

Da die Bestrahlung mit PLA-Folien durchgeführt wurde, wäre interessant zu prüfen, ob Veränderungen in der Molmasse aus der Schmelze von PLA mit Vernetzer und zusätzlicher Elektronenbestrahlung zu beobachten sind. Dabei sollten die Vernetzeranteile variieren, empfehlenswert sind die Massenanteile 3 M% und 4 M% TAIC, wobei die PLA-Konzentration in Lösung konstant bei 2 mg/ml liegen sollte.

Es wäre weiterhin interessant zu testen, wie sich der Effekt der Elektronenbestrahlung nicht auf sehr dünne PLA-Folien, sondern auf PLA-Platten mit integrierten Vernetzeranteilen auswirkt. Eventuell ist die Wahl der dünnen Folien nicht geeignet für die intensive Bestrahlung mit mehr als 50 kGy.

Anlagen

Anlage 1

Tabelle der Hagenbach Korrektion (HC)

Ubbelohde-Viskosimeter ISO 3105, DIN 51 562, BS 188 / NFT 60-100
Typ-Nr. 540 .., 541 .., 542 .., 543 .., 544 ..

Korrektionssekunden[1]:

Durchflusszeit [s]	Kapillare Nr. 0	0c	0a	I	Ic	Ia	II
40	– [2]	– [2]	– [2]	– [2]	(1,03) [2]	0,45	0,15
50	– [2]	– [2]	– [2]	(3,96) [2]	0,66	0,29	0,10
60	– [2]	– [2]	– [2]	(2,75) [2]	0,46	0,20	0,07
70	– [2]	– [2]	– [2]	(2,02) [2]	0,34	0,15	0,05
80	– [2]	– [2]	(4,78) [2]	(1,55) [2]	0,26	0,11	0,04
90	– [2]	– [2]	(3,78) [2]	1,22	0,20	0,09	
100	– [2]	(7,07) [2]	(3,06) [2]	0,99	0,17	0,07	
110	– [2]	(5,84) [2]	(2,53) [2]	0,82	0,14	0,06	
120	– [2]	(4,91) [2]	2,13	0,69	0,12	0,05	
130	– [2]	(4,18) [2]	1,81	0,59	0,10	0,04	
140	– [2]	(3,61) [2]	1,56	0,51	0,08	0,04	
150	– [2]	(3,14) [2]	1,36	0,44	0,07		
160	– [2]	2,76	1,20	0,39	0,06		
170	– [2]	2,45	1,06	0,34	0,06		
180	– [2]	2,18	0,94	0,30	0,05		
190	– [2]	1,96	0,85	0,28	0,05		
200	(10,33) [2]	1,77	0,77	0,25	0,04		
225	(8,20) [2]	1,40	0,60	0,20			
250	(6,64) [2]	1,13	0,49	0,16			
275	(5,47) [2]	0,93	0,40	0,13			
300	4,61	0,79	0,34	0,11			
325	3,90	0,66	0,29	0,09			
350	3,39	0,58	0,25	0,08			
375	2,95	0,50	0,22	0,07			
400	2,59	0,44	0,19	0,06			
425	2,30	0,39	0,17	0,05			
450	2,05	0,35	0,15	0,05			
475	1,84	0,31	0,13	0,04			
500	1,66	0,28	0,12	0,04			
550	1,37	0,23	0,10				
500	1,15	0,20	0,09				
650	0,98	0,17	0,07				
700	0,85	0,14	0,06				
750	0,74	0,13	0,05				
800	0,65	0,11	0,05				
850	0,57	0,10	0,04				
900	0,51	0,09	0,04				
950	0,46	0,08	0,03				
1000	0,42	0,07	0,03				

[1] Die angegebenen Korrektionssekunden beziehen sich auf die jeweilige Soll-Konstante.
[2] Für Präzisionsmessungen sollten **diese** Durchflusszeiten nicht zur Anwendung kommen. Gegebenenfalls ist ein Viskosimeter mit einer engeren Kapillare zu verwenden.

Anlage 2

	PIgel 5µm MIXED-D	PIgel 5µm MIXED-D	ResiPore	ResiPore
Part No	1110-6504	1110,6504	1113-6300	1113-6300
Serial No	5M-MD-75-114	5M-MD-75-115	3M-RESI-005-27	3M-RESI-005-28
Particle Size [µm]	5	5	3	3
Pore Type	MIXED-D	MIXED-D	MULTI	MULTI
Lenght/I.D. [mm]	300 x 7,5	300 x 7,5	300 x 7,5	300 x 7,5
Eluent	THF	THF	THF	THF
Flow Rate [ml/min]	1.0	1.0	1.0	1.0
Col. Pressure [bar]	25 (=2,5MPa)	25 (=2,5MPa)	44 (=4,4 MPa)	45 (=45 MPa)
Detector	RI	RI	UV, 254 nm	RI
Test Material	BHT	BHT	BHT	BHT
Inj.Vol. [µl]	0,5	0,5	0,5	0,5
Plates/metre(1/2ht)	56920	60074	116758	111658
Plates/metre(5.σ)	63304	62167	107352	92435
Symmetry [bei 10%]	0,99	0,97	1,06	1,28
Elution Time [sec]	503	504,2	557,4	548,2
Width [1/2ht;sec]	9,06	8,84	7,01	7,05
Width [5σ;sec]	18,25	18,46	15,53	16,46

Anlage 3a)

Referenzproben ohne Bestrahlung

Proben	Max TR	Start TR	End TR	Mn	Mw	PD
0%Vernetzer	7,1167	5,9167	8,3167	16342	31287	1,9145
0%Vernetzer	7,1333	5,6833	8,3833	17048	31410	1,8425
0%Vernetzer	7,1333	5,9333	8,3833	15343	30200	1,9683
0%Vernetzer	7,1333	5,9167	8,4333	16204	30526	1,8838
1%Vernetzer	7,1333	5,9167	8,3333	15861	31740	2,0011
1%Vernetzer	7,1333	5,9667	8,3833	17861	32813	1,8371
1%Vernetzer	7,1500	5,8667	8,4500	17173	31618	1,8411
1%Vernetzer	7,1333	5,8167	8,7333	16894	31240	1,8491
2%Vernetzer	7,1333	5,7333	8,5667	18700	34119	1,8246
2%Vernetzer	7,1167	5,6167	8,8333	18813	34134	1,8144
2%Vernetzer	7,1333	5,5667	8,6167	18935	35316	1,8651
2%Vernetzer	7,1333	5,5667	8,6167	18935	35316	1,8651
10%Vernetzer	7,1667	5,9500	8,6833	15523	28424	1,8311
10%Vernetzer	7,1667	5,9333	8,3500	16988	30850	1,8160
10%Vernetzer	7,1500	5,9333	8,3500	17383	32866	1,8906
10%Vernetzer	7,1500	5,9000	8,4000	17365	32617	1,8783

Anlage 3 b)

Bestrahlung unter Luftatmosphäre

Proben	Max TR	Start TR	End TR	Mn	Mw	PD
0%Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,0333	9,0167	10582	23190	2,1913
0%Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1500	8,6167	10966	22587	2,0597
0%Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1000	8,8167	9495	19965	2,1026
0%Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1833	8,7833	10334	20333	1,9677
0%Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1667	8,9500	10089	20978	2,0793
0%Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1833	8,6833	12188	22212	1,8224
0% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,1833	9,1000	7429	15292	2,0585
0% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,2833	8,8667	10137	17427	1,7191
0% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,3667	8,9667	8817	17147	1,9447
0% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,2833	8,8333	8386	16885	2,0135
0% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,3333	8,7833	7767	15137	1,9490
0% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,3167	9,0333	8411	15871	1,8869
0% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,1167	8,8167	6658	13247	1,9895
0% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,5667	8,9000	6581	13244	2,0125
0% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,4833	8,9167	6290	12650	2,0111
0% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,5500	8,8500	6464	12641	1,9556
0% Vernetzer 54 kGy	7,4500	6,1833	9,0500	5685	11525	2,0269
0% Vernetzer 54 kGy	7,4500	6,1167	9,1833	5417	11437	2,1114
1% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,1833	8,7667	10045	18906	1,8820
1% Vernetzer 14 kGy	7,2500	5,9833	8,7000	10145	19545	1,9265
1% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,2000	8,6500	11672	22578	1,9343
1% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,0333	8,6500	10805	21808	2,0183
1% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,2667	8,6333	11045	21621	1,9575
1% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,1167	9,1000	10657	21427	2,0105

Bestrahlung unter Luftatmosphäre

Proben	Max TR	Start TR	End TR	Mn	Mw	PD
1% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,2000	9,0167	8005	16930	2,1147
1% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,1167	8,8833	8546	17174	2,0095
1% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,1833	8,9500	8259	15673	1,8976
1% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,3167	8,8167	6784	15228	2,2445
1% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,3333	8,7167	7358	15768	2,1427
1% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,2833	9,0833	7251	15862	2,1874
1% Vernetzer 54 kGy	7,4167	6,4500	9,1500	5411	12624	2,3327
1% Vernetzer 54 kGy	7,4000	6,2667	9,0333	5808	12722	2,1904
1% Vernetzer 54 kGy	7,4147	6,2367	8,8000	6996	14914	2,1316
1% Vernetzer 54 kGy	7,4121	6,2467	8,8667	6410	13606	2,1225
1% Vernetzer 54 kGy	7,4128	6,2667	9,0333	6808	13722	2,1904
1% Vernetzer 54 kGy	7,4117	6,2647	8,9960	6796	12914	2,1316
2% Vernetzer 14 kGy	7,2333	5,9833	8,9333	9709	19946	2,0544
2% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,3010	8,6333	10339	20063	1,9405
2% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,0667	9,0000	10870	20612	1,8961
2% Vernetzer 14 kGy	7,2333	5,9833	8,7167	9741	20304	2,0844
2% Vernetzer 14 kGy	7,2500	5,9833	8,7667	9536	19590	2,0542
2% Vernetzer 14 kGy	7,2500	5,7500	8,9500	9587	19595	2,0439
2% Vernetzer 28 kGy	7,3000	5,5000	9,2500	7899	16849	2,1331
2% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,1333	8,9833	7889	17095	2,1668
2% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,2000	9,0500	7884	15745	1,9969
2% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,2667	8,9167	7367	15199	2,0631
2% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,1500	9,0833	7864	16525	2,1011
2% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,2167	9,0333	8096	16207	2,0018
2% Vernetzer 54 kGy	7,4500	6,5500	9,0000	5708	12502	2,1900
2% Vernetzer 54 kGy	7,4500	6,5333	9,1500	5757	12370	2,1484
2% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,4500	8,9500	5993	11635	1,9415
2% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,4500	9,0333	5640	11721	2,0783
2% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,5000	9,2167	5124	11077	2,1616
2% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,5167	9,1167	5217	11122	2,1317
10% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,2000	8,6333	10023	18984	1,8941
10% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,1000	8,6000	9392	18855	2,0074
10% Vernetzer 14 kGy	7,2333	5,9833	8,6000	11036	20648	1,8709
10% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1833	8,7000	10362	20199	1,9493
10% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1333	8,7167	10901	20605	1,8902
10% Vernetzer 14 kGy	7,2333	5,9333	8,9500	10807	20814	1,9259
10% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,2500	8,7833	6224	14030	2,2541
10% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,1333	8,6833	6921	14642	2,1155
10% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,2833	8,7167	7052	15709	2,2275
10% Vernetzer 28 kGy	7,2667	6,2667	8,7833	7323	15859	2,1656
10% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,2167	8,8333	7443	16290	2,1886
10% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,1167	8,9500	5452	16235	2,9779
10% Vernetzer 54 kGy	7,4167	6,3333	8,9500	6135	14078	2,2947
10% Vernetzer 54 kGy	7,4167	6,3833	9,0333	5655	12433	2,1984
10% Vernetzer 54 kGy	7,4167	6,4833	9,1167	5804	12220	2,1052
10% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,5333	9,1000	5673	12749	2,2471
10% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,5333	9,2000	5522	12759	2,3104
10% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,5333	9,0833	5713	12880	2,2545

Anlage 3 c)

Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre

Proben	Max TR	Start TR	End TR	Mn	Mw	PD
0%Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,1833	8,8167	9103	19698	2,1640
0%Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,1833	9,0167	9785	19935	2,0372
0%Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1833	8,7833	10201	20669	2,0260
0%Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1833	8,7500	11114	21149	1,9029
0%Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,1667	8,9000	9608	19476	2,0271
0%Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,1667	9,0167	10206	19623	1,9226
0% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,2833	8,7000	7620	16189	2,1246
0% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,3833	8,7500	7275	15940	2,1909
0% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,3833	8,7667	6937	14635	2,1097
0% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,3000	8,9833	6621	14509	2,1911
0% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,3667	8,7000	7108	14839	2,0877
0% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,3000	8,9667	7306	14729	2,0159
0% Vernetzer 54 kGy	7,3667	6,4500	8,9000	6020	12466	2,0709
0% Vernetzer 54 kGy	7,3667	6,4500	8,8667	5870	12453	2,1214
0% Vernetzer 54 kGy	7,3667	6,5167	8,8000	5712	12502	2,1887
0% Vernetzer 54 kGy	7,3833	6,4333	8,9833	5814	12581	2,1638
0% Vernetzer 54 kGy	7,3833	6,4833	8,8667	5196	12310	2,3688
0% Vernetzer 54 kGy	7,3667	6,4500	8,8667	5870	12453	2,1214
1% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1667	8,7154	10127	20402	2,0304
1% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,2333	8,8500	10304	21088	2,0466
1% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,2000	8,6500	10706	21311	1,9906
1% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,0167	8,7000	10764	21531	2,0002
1% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,0000	8,8500	10715	20387	1,9026
1% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,2000	8,6667	10720	20267	1,8906
1% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,2167	8,8500	9359	18009	1,9243
1% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,3333	8,7000	8661	17561	2,0276
1% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,2833	8,7000	9338	19696	2,1092
1% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,2833	8,7333	8765	19513	2,2263
1% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,2667	8,7833	8518	17447	2,0483
1% Vernetzer 28 kGy	7,3000	6,2833	8,8333	8607	17483	2,0312
1% Vernetzer 54 kGy	7,4167	6,5167	8,7333	6208	12402	1,9978
1% Vernetzer 54 kGy	7,4167	6,4667	8,9000	6349	12510	1,9704
1% Vernetzer 54 kGy	7,4000	6,4167	8,8333	6277	12244	1,9505
1% Vernetzer 54 kGy	7,4000	6,4333	8,8667	5958	12211	2,0492
1% Vernetzer 54 kGy	7,4167	6,4833	9,2500	5243	11509	2,1952
1% Vernetzer 54 kGy	7,4333	6,5000	8,8667	6244	11751	1,8821

Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre

Proben	Max TR	Start TR	End TR	Mn	Mw	PD
2% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,2167	8,6333	9581	19340	2,0185
2% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,2167	8,6333	9581	19340	2,0185
2% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,1833	8,7000	9825	20253	2,0613
2% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,1833	8,7000	9825	20253	2,0613
2% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,1667	8,8500	9645	19204	1,9911
2% Vernetzer 14 kGy	7,2500	6,1667	8,8500	9645	19204	1,9911
2% Vernetzer 28 kGy	7,2667	6,0167	9,0333	7819	18484	2,3639
2% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,0500	8,8167	8359	19318	2,3109
2% Vernetzer 28 kGy	7,2833	6,1833	8,8000	8219	18068	2,1983
2% Vernetzer 28 kGy	7,2833	5,8167	8,7167	8320	18573	2,2322
2% Vernetzer 28 kGy	7,2667	6,2167	8,7333	9624	21736	2,2585
2% Vernetzer 28 kGy	7,2667	6,1333	8,7000	9872	21358	2,1634
2% Vernetzer 54 kGy	7,3833	6,3333	9,1167	5183	11365	2,1926
2% Vernetzer 54 kGy	7,4000	6,3833	9,1000	5763	11484	1,9926
2% Vernetzer 54 kGy	7,3833	6,4667	8,9667	5735	12172	2,1221
2% Vernetzer 54 kGy	7,3833	6,4833	8,9167	5064	11703	2,3106
2% Vernetzer 54 kGy	7,4000	6,4667	8,9500	5985	11776	1,9675
2% Vernetzer 54 kGy	7,4167	6,5333	8,8833	5441	11640	2,1390
10% Vernetzer 14 kGy	7,2333	5,4667	8,6667	10848	19683	1,8144
10% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1167	8,7000	10004	19535	1,9527
10% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1333	8,6667	9942	20288	2,0407
10% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1333	8,7167	10563	20419	1,9331
10% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1167	8,7667	10442	20736	1,9859
10% Vernetzer 14 kGy	7,2333	6,1833	8,7000	11074	21068	1,9024
10% Vernetzer 28 kGy	7,2667	6,2333	8,8000	8932	17286	1,9352
10% Vernetzer 28 kGy	7,2667	6,2833	8,7833	8091	16997	2,1005
10% Vernetzer 28 kGy	7,2667	6,2333	8,7167	8028	16654	1,9554
10% Vernetzer 28 kGy	7,2667	6,2000	8,8500	8449	16985	2,0103
10% Vernetzer 28 kGy	7,2667	6,2833	8,7833	8091	16997	2,1005
10% Vernetzer 28 kGy	7,2667	6,2743	8,6467	8565	16542	1,9681
10% Vernetzer 54 kGy	7,3667	6,4833	8,9500	5938	12259	2,0644
10% Vernetzer 54 kGy	7,3667	6,3833	9,1000	5389	11842	2,1972
10% Vernetzer 54 kGy	7,3833	6,3000	8,9167	5614	11843	2,1096
10% Vernetzer 54 kGy	7,3833	6,3167	9,1000	6649	12334	1,8550
10% Vernetzer 54 kGy	7,4000	6,4833	8,9167	5714	11526	2,0169
10% Vernetzer 54 kGy	7,4000	6,5000	8,8667	5470	11579	2,1167

Literaturverzeichnis

Arndt/ Müller 1996
Arndt, Karl-Friedrich; Müller, Gerd: Polymer Charakterisierung. - München: Hanser, 1996

Braun/ Cherdron/ Ritter 1999
Braun, Dietrich; Cherdron, Harald; Ritter, Helmut: Praktikum der Makromolekularen Stoffe - Grundlagen, Synthesen, Modifizierungen, Charakterisierungen. - Weinheim: WILEY-VCH, 1999

Donald 2001
Donald, Garlotta: A Literatur Review of Poly(Lactic Acid). In: Journal of Polymer and Environment. Vol. 9 (2001), S. 63 - 82

Ehrenstein 1999
Ehrenstein, Gottfried W.: Polymer Werkstoffe – Struktur ◦ Eigenschaften ◦ Anwendungen. - 2. Aufl. - Hanser: München, 1999

Endres/ Siebert-Raths 2009
Endres, Hans-Josef; Siebert-Raths, Andrea: Technische Biopolymere – Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften. - München: Hanser, 2009

Hering 2010
Hering, Grit: Untersuchungen zum Einsatz des Elektronenstrahls als Werkzeug zur Modifizierung von Polylactid. - 2010. - 72 S. Dresden, Hochschule für Technik und Wirtschaft, Fakultät für Chemieingenieurwesen, Diplomarbeit, 2010

Hofe/ Montag/ Paulsdorf/.../ 2011

Hofe, Thorsten; Montag, Peter; Paulsdorf, Jürgen;...: GPC-Kurs Intensivkurs für Theorie und Praxis in der GPC. Schulungsunterlagen.- Mainz (2011)

HS Zürich 2011

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich <badertscher@orcg.chem.ethz.ch: Chromatographische und Elektrophoretische Trennverfahren. URL: <http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/2004/XZ2008H/4LC.pdf>, verfügbar am 01.05.2011

Horvath/ Dingenouts 2011

Horvath, A.; Dingenouts, Nico <Nico.Dingenouts@kit.edu>: Polymer-Praktikum Grundlagen Versuchsbeschreibung. URL: <http://www.polymer.uni-karlsruhe.de/download/Skript-Polymerpraktikum-2011-02.pdf>, verfügbar am 01.05.2011

Laborpraxis 2010

Reinhold, Günther: Was bedeutet GPC/SEC Mechanismus?. URL: <http://www.laborpraxis.vogel.de/fachwissen/whitepaper/downloads/13974>, verfügbar am 02.05.2011

Laborpraxis 2011

Hofe, Thorsten: Erkennen einer wechselwirkungsfreien GPC Messung. URL: <http://www.laborpraxis.vogel.de/fachwissen/whitepaper/downloads/6338#>, verfügbar am 02.05.2011

Loo/ Ooi/ Boey 2005

Loo, J.S.C.; Ooi, C.P.; Boey, F.Y.C.: Degradation of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and polyl(L-lactide) (PLLA) by electron beam radiation. In: Biomaterials 26 (2005), S. 1359 - 1367

Lu/ Mikos 1999

Lu, Lichun; Mikos, Antonios G.: Poly(lactid acid). In: Polymer Data Handbook. - Oxford University (1999), S. 627 - 632

Malvern 2011

Malvern Instruments GmbH: GPC-Theorie: Viskositätsdetektoren. URL: <http://www.malvern.de/labger/technology/gel_permeation_chromatography_theory/viscometer_detector_theory.htm>, verfügbar am 02.05.2011

Menges/ Haberstroh/ Michaelis/.../ 2002

Menges, Georg; Haberstroh, Edmund; Michaelis, Walter...: Werkstoffkunde Kunststoffe. - 5.Aufl. - München: Hanser, 2002

Morgenstern/ Harre/ Heinrich 2011

Morgenstern, Petra; Harre Kathrin; Heinrich, Gert: Untersuchungen zur Elektronenstrahlmodifizierung von Polylactid. In: 12. Nachwuchswissenschaftskonferenz. - Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (2011), S. 1 - 6

Nagasawa/ Kaneda/ Kanazawa/.../ 2005

Nagasawa, Naotsugu; Kaneda, Ayako; Kamazawa, Shinichi;...: Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 236. - Japan (2005), S. 611 - 616

Quynh/ Mitomo/ Zhao/.../ 2008

Quynh, Tran Minh; Mitomo, Hiroshi; Zhao, Long;...: Properties of a Polyl(L-lactid acid)/Polyl(D-lactid acid) Stereocomplex and the Stereocomplex Crosslinking with Triallyl Isocyanurate by Irradiation. In: Journal of Applied Polymer Sciences, Vol. 110 (2008), S. 2358 - 2365

Steinhauser 2010

Steinhauser, Marco: Grundlagenuntersuchung zu den Einflussgrößen bei der Elektronenbestrahlbearbeitung von ausgewählten Werkstoffen im thermischen und nicht-thermischen Bereich. - 2010. - 147 S. Dresden, Hochschule für Technik und Wirtschaft, Fakultät für Maschinenbau/ Verfahrenstechnik/ Produktionstechnik, Diplomarbeit, 2010

Striegel/ Kirkland/ Yau/.../ 2009

Strieger, Andrē M.; Kirkland, Joseph J.; Yau, Wallace W.;...: Modern Size - Exclusion Liquid Chromatography - Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography. -2.Aufl. - New Jersey: WILEY, 2009

Schwedt 1994

Schwedt, Georg: Chromatographische Trennmethoden – Theoretische Grundlagen, Techniken und analytische Anwendungen. - 3 Aufl. - Thieme: Stuttgart, 1994

Tieke 1997

Thieke, Bernd: Makromolekulare Chemie - Eine Einführung. - Weinheim: VCH, 1997

Titley/ Scholes 2006

Titley, N. W.; Scholes, D.F. : EasiVial PS Standars for GPC-Free trial sample Included with your column. - USA: VARIAN, 2006

Schulz 2009

Schulz, Detlef: Messwertverarbeitung und Signalanalyse. In: Seminarskript. - Hochschule Mittweida, 2009

Wagner 1985

Wagner, Herman L.: The Mark-Houwink-Sakurada Equation for the Viscosity of Atactic Polystyrene. In: J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.14, No. 4 (1985), S. 1101 - 1106

Erklärung

Ich erkläre, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Anwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

….....	….....
Bearbeitungsort, Datum	Unterschrift