

Untersuchung von adipinsäurebasierten Polyestern

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Philip Clasen

aus Hamburg

Fachbereich Chemie

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Universität Hamburg

Oktober 2012

Diese Arbeit wurde von September 2009 bis Oktober 2012 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Professor Dr. Gerrit A. Luinstra angefertigt.

Gutachter: Professor Dr. Gerrit A. Luinstra

Professor Dr. Norbert Stribeck

Wer nicht mehr will, als er kann, bleibt unter seinen Möglichkeiten

Ludwig Marcuse

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die das Zustandekommen dieser Arbeit erst möglich gemacht haben.

Bei Herrn Professor Dr. Gerrit A. Luinstra bedanke ich mich für die interessante und vielseitige Themenstellung, die ich in seinem Arbeitskreis bearbeiten konnte, sowie die stetige Finanzierung und Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Professor Dr. Norbert Stribeck danke ich für die Übernahme und Erstellung des Zweitgutachtens.

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises Luinstra für die zahlreichen und interessanten Diskussionen, sowie die gute Aufnahme in die Gemeinschaft.

Mein besonderer Dank gilt Endres Borchardt als meinen Büro- und Laborpartner in allen Unilebenslagen. Er war stets mein fachlicher Sparringspartner. Die vielen inspirierenden und schönen Stunden in unserem Büro werde ich sehr vermissen. Katrin Rehmke danke ich für die sehr hilfreiche Unterstützung bei den vielen Laborarbeiten die wir gemeinsam durchgeführt haben. Verena Kreahtmer danke ich für die Hilfestellung die richtigen Formulierungen zu finden. Ich danke auch Felix Scheliga für den Fachlichen Support, sowie die Bereitstellung ultrahochmolekularer PBA-Proben. Hauke Kloust danke ich für die Mithilfe bei den PBA-Gold-Composites und die Erstellung der TEM-Abbildungen. Tim Hadler danke ich für die Zeit, die er für die Fotos und Videos meiner SMART-Polymere aufgewendet hat. Meinen Praktikanten Jonny Proppe und Ruben Heimböckel danke ich sowohl für die experimentelle Unterstützung, als auch für die fruchtbaren Gespräche. Franziska Krause danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung der PBA-PEG-Copolymere. Mohamed Shabana danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung der PBA-PLA-Composites. Miriam Perner danke ich für die Möglichkeit, Langzeitalterungsversuche in einer Klimakammer am Institut für Mikrobiologie durchzuführen.

Mein Dank gilt auch all den guten Geistern des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie. Notwendige Metallarbeiten wurden von Herrn Jens Pagel und Frau Marie Zeise sowie ihren Mitarbeitern durchgeführt. Die Elektroarbeiten wurden von Herrn Holger Stockhusen ausgeführt. Herr Peter Harry kümmerte sich um die nötigen Glasarbeiten. Die vielen GPC – Messungen (RI) wurden mir von

Stefan Bleck abgenommen. Die NMR - Messungen wurden von Inge Schult durchgeführt. Die SEM - Aufnahmen wurden von Frau Walter angefertigt. Die XRD - Messungen wurden von Frau Barck durchgeführt. Kathleen Pruntsch danke ich für die vielen kleinen Utensilien, die ich während meiner Arbeit benötigt und von ihr bekommen habe.

Abschließend gilt mein größter Dank meiner Familie, besonders meinen Eltern Reinhart und Doris Clasen, dass sie mir mein Studium ermöglicht und mich immer im Abenteuer Wissenschaft begleitet haben. Meiner Freundin Svenja Bock möchte ich für die seelische Unterstützung und die nötige Ablenkung danken.

Inhalt

Danksagung	1
1 Einleitung.....	8
1.1 Bedeutung von Kunststoffen	8
1.2 Biologisch abbaubare Kunststoffe	10
2 Stand der Technik und Ansatz dieser Arbeit	11
2.1 Monomere biologisch abbaubarer Polyester	11
2.1.1 Adipinsäure	11
2.1.2 Butandiol.....	12
2.2 Polykondensation von Poly(1,4-butylenadipat).....	13
2.3 Ringöffnende Kettenwachstumspolymerisation	16
3 Motivation	18
4 Zusammenfassung der Ergebnisse	19
5 Summary	22
6 Ergebnisse und Diskussion	24
6.1 Synthese von Poly(1,4-butylenadipat) PBA.....	24
6.1.1 Untersuchung der Versuchsparameter bei der Synthese von Poly(1,4-butylenadipat).....	24
6.1.2 Fazit.....	29
6.2 Charakterisierung von Poly(1,4-butylenadipat).....	30
6.2.1 Untersuchung der Molmassenverteilung.....	30
6.2.2 Molekulare Dimensionen.....	31
6.2.3 Stationäres Scherfließen in der Lösung	36
6.2.4 Stationäres Scherfließen in der Schmelze	39
6.2.5 Korrelation zwischen stationärem Scherfließen und Oszillation.....	42
6.2.6 Bestimmung der Fließeigenschaften durch Oszillation	43

6.2.7	Untersuchung des thermischen Einflusses auf die Viskosität	47
6.2.8	Untersuchung des Kristallisationsverhaltens.....	53
6.2.9	Bestimmung der Materialeigenschaften unter Zugbelastung	64
6.2.10	Fazit	69
6.3	Alterungsverhalten von Poly(1,4-butylenadipat)	71
6.3.1	Untersuchung des thermischen Einflusses auf die Alterung	71
6.3.2	Langzeitstabilität in unterschiedlichen Alterungsszenarien	72
6.3.3	Untersuchung des Molmassenabbaus durch hydrolytische Alterung	74
6.3.4	Untersuchung des Einflusses der Alterung auf die mechanischen Eigenschaften.....	77
6.3.5	Untersuchung des Verhaltens gegenüber Chemikalien	80
6.3.6	Fazit	83
6.4	Lineare Poly(1,4-butylenadipat) - Copolymere	85
6.4.1	Poly(1,4-butylenadipat-co-ethylenglycol)	85
6.4.2	Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid)	91
6.4.3	Fazit	98
6.5	Poly(1,4-butylenadipat)-basierte Formgedächtnispolymere	99
6.5.1	Synthese von PBA-Disulfid-Derivaten.....	100
6.5.2	Synthese von Gold-Nanopartikeln	103
6.5.3	Synthese von PBA-basierten Formgedächtnispolymeren	105
6.5.4	Fazit	107
7	Experimentalteil	108
7.1	Syntheserouten	108
7.1.1	Synthese von Poly(1,4-butylenadipat)	108
7.1.2	Solvolyse.....	111
7.1.3	Synthese von PBA-Glycerin-Derivaten	111
7.1.4	Synthese von PBA-Pentaerythritol-Derivaten	111
7.1.5	Synthese von PBA-PLA-Copolymeren.....	111

7.1.6	Synthese von PBA-PEG-Copolymeren.....	112
7.1.7	Synthese von PBA-DTBS-Derivaten.....	112
7.1.8	Synthese von PBA-Liponsäure-Derivaten.....	112
7.1.9	Synthese von Gold-Nanopartikeln	112
7.1.10	Synthese von AuNP-Composites.....	113
7.1.11	Synthese von SMART-Composites.....	113
7.1.12	Identifizierung der hergestellten Substanzen	114
7.1.13	Alterungsszenarien	115
7.2	Analytik.....	115
7.2.1	NMR.....	115
7.2.2	Gelpermeationschromatografie.....	116
7.2.3	UV-Vis-Spektroskopie.....	116
7.2.4	Viskosimetrie.....	116
7.2.5	Rheometrie	117
7.2.6	IR-Spektroskopie	117
7.2.7	Röntgendiffraktometrie.....	117
7.2.8	Zugdehnung.....	117
7.3	Genutzte Programme	117
7.4	Chemikalien.....	118
8	Literaturverzeichnis	122
9	Abkürzungsverzeichnis.....	127

1 Einleitung

1.1 Bedeutung von Kunststoffen

Die Existenz von kohlenstoffbasierten Makromolekülen wurde vor ca. 100 Jahren von STAUDINGER bewiesen. Inzwischen sind diese mit die wichtigsten wirtschaftlichen Güter unserer Gesellschaft geworden, wobei die Jahresproduktion seit Jahrzehnten kontinuierlich steigt. Abbildung 1 zeigt die Entwicklung der Kunststoffproduktion seit 1950. Im Jahr 2010 betrug das Produktionsvolumen an Kunststoffen $57 \cdot 10^6$ t in Europa und $265 \cdot 10^6$ t weltweit. Die Hauptproduzenten sind China (23,5%), Europa (21,5%) und die Mitgliedstaaten im Nordamerikanischen Freihandelsabkommen (NAFTA, 20,5%). **[Plastics 2010]**

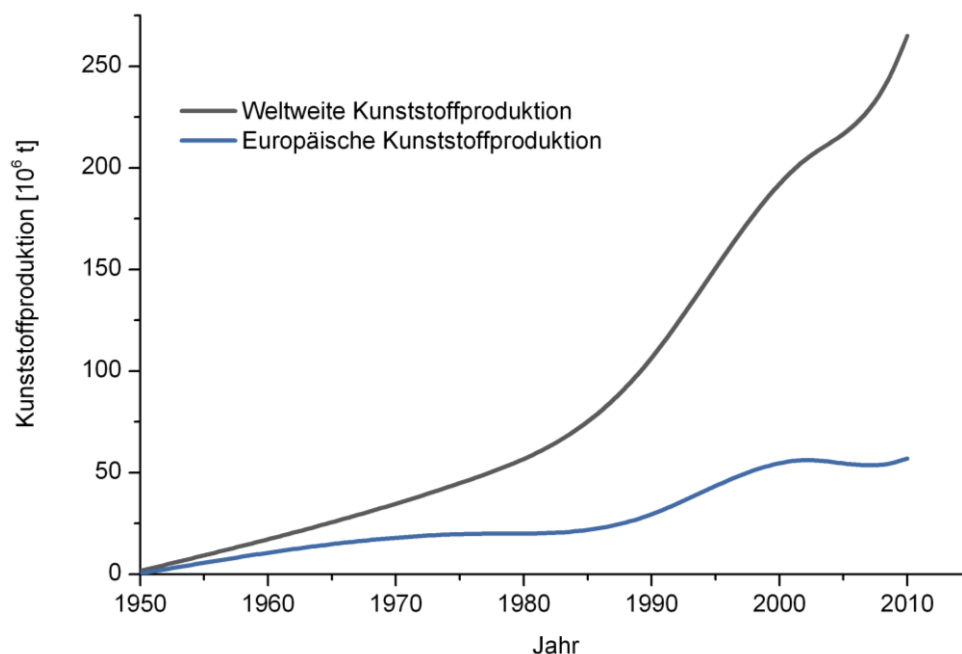


Abbildung 1. Entwicklung der Jahresproduktion an Kunststoffen seit 1950. [Plastics 2010]

Vorteile von Kunststoffen sind ihre geringen Produktionskosten, die leichte Verarbeitbarkeit und im Vorwege gut einstellbare Materialeigenschaften. Den bislang wichtigsten Rohstoff stellt das Erdöl dar. Den größten Marktanteil haben: Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol und Polyurethane (vgl. Abbildung 2). Das Produktionsvolumen in Europa liegt bei etwa 46,4 Millionen Tonnen. Die Anwendungen erstrecken sich über alle gesellschaftlichen Bereiche, wie Verpackungen, Automobil, Textilien, Bau. Kunststoffe spielen sowohl im Privatleben, wie auch im gewerblichen Verbrauch eine große Rolle, was Abbildung 3 zeigt.

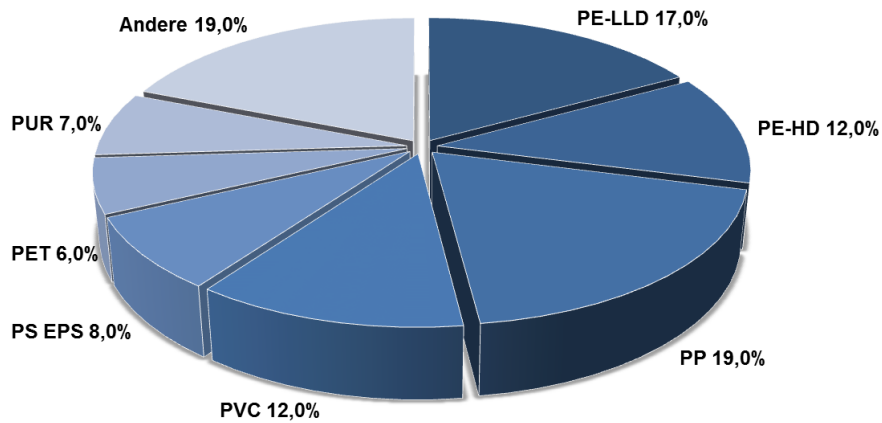


Abbildung 2. Marktanteile wirtschaftlich wichtiger Kunststoffe. [Plastics 2010]

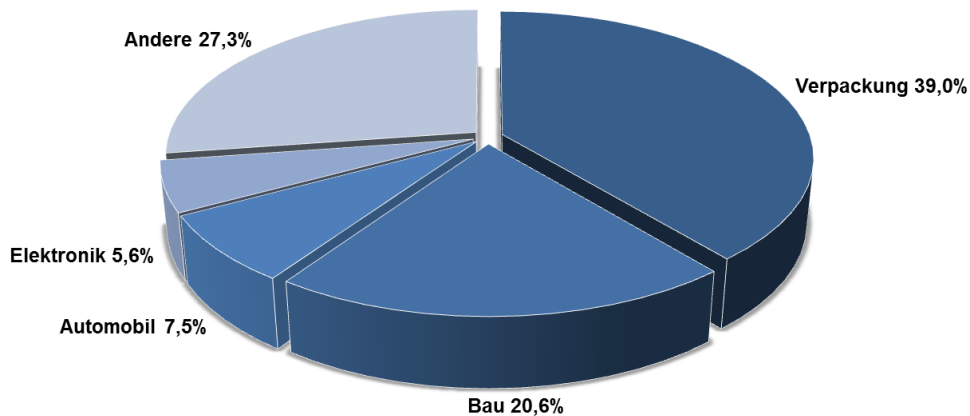


Abbildung 3. Anteile verschiedener Industriezweige am Kunststoffverbrauch. Unter dem Punkt Andere sind Bereiche wie zum Beispiel Sport und Gesundheit, Haushaltselektronik, Einrichtung und Agrar zusammengefasst. [Plastics 2010]

Im Jahr 2010 gelangten 24,7 Millionen Tonnen Kunststoff in die Abfallströme. **[Plastics 2010]** Der anschließende Umgang mit diesen Kunststoffen wird grundsätzlich in zwei Arten unterschieden, entweder werden sie deponiert oder einer weiteren Verwertung zugeführt. Bei der Verwertung steht die kontrollierte Verbrennung zur Energiegewinnung an erster Stelle. Dies ist nicht ohne Folgen, da hierbei klimarelevante Gase wie CO₂ und Schwefeloxide sowie Feinstaub entstehen. Ein weiteres Nebenprodukt sind feste Verbrennungsrückstände. In letzter Zeit wurde intensiv nach alternativen Methoden der Verwertung gesucht. Zu diesem Zweck wurde zum Beispiel die Pyrolyse unter Luftausschluss entwickelt. Die Anzahl dieser Verwertungsstrategien erhöht sich kontinuierlich. Die endlichen Erdölreserven und die Monomerverfügbarkeit sind ein wesentliches Handlungsmotiv für die Suche nach alternativen Verwertungsmöglichkeiten.

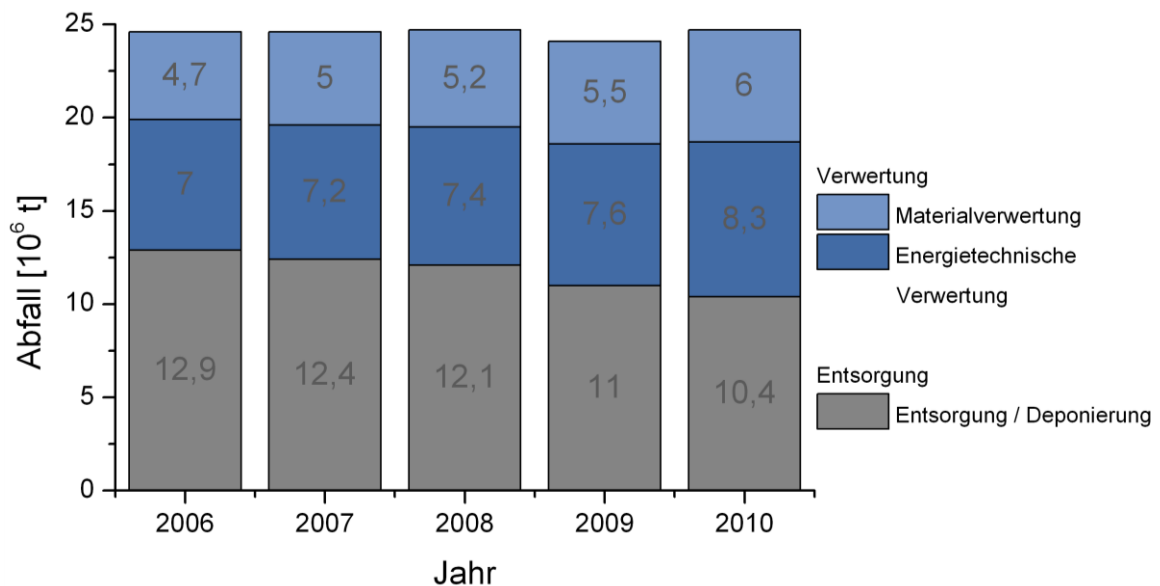


Abbildung 4. Verbleib produzierter Kunststoffe nach Entsorgung. [Plastics 2010]

1.2 Biologisch abbaubare Kunststoffe

Der Einsatz bioabbaubarer Kunststoffe ist ökologisch sehr sinnvoll. Aktuell werden global fast 50% der produzierten Kunststoffe ohne eine weitere Verwertung deponiert. Hierbei entstehen Folgekosten. Der Großteil dieser Kunststoffe wurde in dem Verpackungs- und Lebensmittelbereich sowie im Textilbereich verwendet. Die Nutzung biologisch abbaubarer und kompostierbarer Werkstoffe kann dazu beitragen, diese Abfallmengen und die Folgekosten zu reduzieren.

Biologisch abbaubare Kunststoffe können chemisch und teilweise enzymatisch depolymerisiert werden. Hierunter sind bisher nur wenige erdölbasierte Kunststoffe. Eine Gruppe biologisch abbaubarer Kunststoffe lässt sich aus pflanzlichen Rohstoffen gewinnen. Hierzu zählen modifizierte Polysaccharide wie modifizierte Stärke. Eine weitere Gruppe biologisch abbaubarer Kunststoffe wird aus Monomeren hergestellt, die aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Ein Beispiel hierfür ist das Polylactid. Als Endprodukte des Abbaus fallen Wasser und CO₂ an.

Biologisch abbaubare Kunststoffe sind insbesondere im Verpackungsbereich von Lebensmitteln sinnvoll. Weitere prädestinierte Anwendungsbereiche sind Landwirtschaft und Gartenbau. Aliphatische Polyester sind auch von besonderem Interesse für die Medizin. Aufgrund ihrer Abbaubarkeit im Körper und ihrer hervorragenden Biokompatibilität eignen sie sich sowohl als Wundauflagen, wie auch als chirurgisches Nahtmaterial. Die Orthopädie profitiert ebenfalls von diesen

Materialien als Gerüstsubstanzen zum Aufwachsen von Geweben und Knochen bei orthopädischen Eingriffen.

Beim enzymatischen Abbau bilden sich Monomere, die gefahrlos metabolisiert werden können. Interessant sind diese Materialien deswegen für die kontrollierte Abgabe von pharmakologischen Wirkstoffen im Körper. So können wichtige Wirkstoffe orts- und zeitspezifisch abgegeben werden ohne auf aufwendige *Drug Delivery*-Systeme zurückgreifen zu müssen.

Poly(1,4-butylenadipat) PBA ist vollständig biologisch abbau- und kompostierbar. Es ist kostengünstig im technischen Maßstab herzustellen und erfüllt einige Kriterien für den Einsatz in kurzlebigen Produkten.

2 Stand der Technik und Ansatz dieser Arbeit

Die Reaktionsbedingungen sind bei der Synthese von Kunststoffen ausschlaggebend für die Produkteigenschaften beziehungsweise die Produktqualität. Die Kenntnis über die Einflussfaktoren und dessen Signifikanz ermöglicht es gezielter Kunststoffe mit einem anwendungsbezogenen Eigenschaftsprofil herzustellen. Poly(1,4-butylenadipat) wurde in dieser Arbeit als Modellsubstanz für aliphatische Biokunststoffe ausgewählt. Die Synthese wurde im kg-Maßstab durchgeführt um einen besseren Einblick in die Synthese zu bekommen und abschätzen zu können inwieweit hochmolekulares Poly(1,4-butylenadipat) in größerem Maßstab hergestellt werden kann. Hierbei wurden zunächst die Einflüsse von Temperatur, Katalysatorkonzentration und Reaktionszeit untersucht.

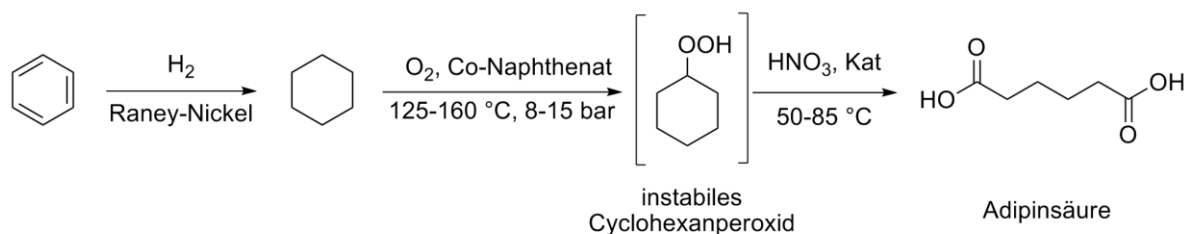
2.1 Monomere biologisch abbaubarer Polyester

2.1.1 Adipinsäure

Adipinsäure ist eine der großtechnisch zur Verfügung stehenden Dicarbonsäuren für die Synthese von aliphatischen polymeren Werkstoffen. Jährlich werden etwa 2,2 Mio. t Adipinsäure für die Nylon 6.6-Produktion verbraucht. **[Frost 2002]** Derzeit werden etwa 85% der Adipinsäure ausgehend von Benzol hergestellt. Hierbei wird das Benzol durch Hydrierung zum Cyclohexan umgesetzt und anschließend mittels Cobaltnaphthenat als Katalysator zu einem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol oxidiert. Mit verdünnter Salpetersäure kann dieses Gemisch weiter zu Adipinsäure umgesetzt werden (Abbildung 5A). **[Elias 2007]** Bei dieser

Syntheseroute werden Cobaltkatalysatoren eingesetzt und äquimolare Mengen Stickoxide freigesetzt. **[Ratnasamy 2001]** Alternative Syntheserouten, die ohne Salpetersäure auskommen sind bekannt. Hierbei geschieht die Oxidation mit Wasserstoffperoxid über Kupfer- und Mangankatalysatoren in Essigsäure. **[Noyori 1998]** Bei einer weiteren von NOYORI entwickelten Methode wird Cyclohexen durch Oxidation an einem Natriumwolframoxid zu Adipinsäure umgesetzt (Abbildung 5B). **[Noyori 1998]** Neben der erdölbasierten Herstellung von Adipinsäure entwickelte FROST eine Syntheseroute basierend auf Glucose, welches aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann. Hierbei wird Glucose zu *cis,cis*-Muconsäure umgesetzt und anschließend katalytisch zu Adipinsäure hydriert. **[Frost 1994]**

A



B

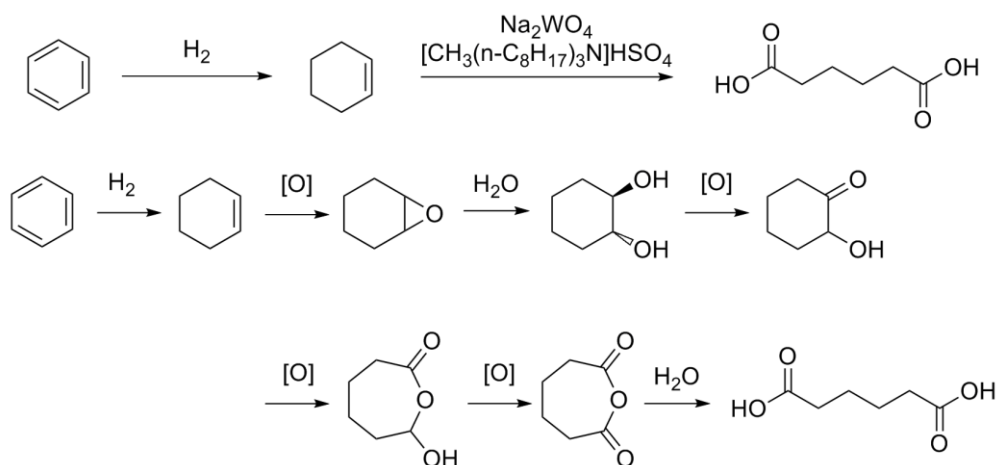


Abbildung 5. Erdölbasierte Synthesewege für Adipinsäure.

2.1.2 Butandiol

Die weltweite 1,4-Butandiolproduktion lag in den vergangenen Jahren bei circa einer Millioner Tonnen. Hiervon wurden etwa 50% für die Synthese von Tetrahydrofuran verwendet. Die zweitgrößten Anteile von jeweils ca. 20% entfielen auf die Synthese von γ -Butyrolacton und Polybutylenterephthalat. Derzeit basiert die Produktion von 1,4-Butandiol auf fossilen Rohstoffen. Hierbei werden nach einem Verfahren von

Mitsubishi Chemical Corp., Butadien mit Molybdänoxid katalytisch zu Maleinsäureanhydrid mit anschließender Hydrierung zu Butandiol umgesetzt (**Fehler! erweisquelle konnte nicht gefunden werden.**A). [Iwasaka 1998] Ein weiterer Weg ist die Umsetzung von Butadien mit Essigsäure in Gegenwart von Pd/C bei 70 °C und bei einem Druck von 70 bar zu 1,4-Diacetoxybuten. Durch anschließende Hydrierung und Hydrolyse entsteht 1,4-Butandiol. Weitere Verfahren sind die katalytische Hydroformulierung zu Allylacetat oder Allylalkohol mit anschließender Hydrierung oder der Reppe-Prozess. [Drent 1987] Ausgehend vom Butadien kann durch Oxidation zur Maleinsäure und anschließender Hydrolyse und Hydrierung ebenfalls Butandiol erhalten werden. 1,4-Butandiol kann ausgehend von nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert werden. Hierzu eignen sich durch Fermentation von Zuckern gewonnene Bernsteinsäure und aus Biomasse gewonnenes Maleinsäureanhydrid. [Arpe 2007], [Kuksal 2006]

2.2 Polykondensation von Poly(1,4-butylenadipat)

Die Polykondensation gehört zu den Stufenwachstumsreaktionen. Diese Reaktion zeichnet sich dadurch aus, dass sowohl die Monomere, als auch gebildete Oligo- und Polymere jeder Zeit miteinander reagieren können. Zu Anfang der Reaktion bilden sich hauptsächlich Oligomere, erst bei höheren Umsätzen entstehen längere Ketten (vgl. Gleichung 3). Der Umsatz p der Stufenwachstumsreaktion kann über den Verbrauch an aktiven Gruppen N definiert werden (Gleichung 1).

Gleichung 1

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

Die funktionellen Endgruppen werden während der Reaktion verbraucht. Daher nimmt mit steigendem Umsatz die Konzentration der Endgruppen ab (Gleichung 2). Man spricht hier von dem Prinzip der Selbstverdünnung [Kricheldorf 2008].

Der Gehalt an cyclischen Spezies nimmt während der Reaktion zu. Bei einem Umsatz von 100% sind alle aktiven Gruppen verbraucht und es werden nur noch cyclische Spezies vorliegen. [Kricheldorf 2009] Die Konzentration an linearen Spezies $[L]$ ist demnach definiert als:

Gleichung 2

$$L_p = L_0 (1 - p)$$

Als Ausgangssituation für die Polykondensation lassen sich zwei Fälle unterscheiden. Zum einen, ein Monomer mit zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen (A-B) und zum anderen, zwei Monomere mit jeweils zwei gleichen funktionellen Gruppen (A-A / B-B). (A-B) - Edukte weisen ein Verhältnis der aktiven Gruppen von 1:1 auf. Die Polykondensation könnte vollständig ablaufen. Bei diesem System ist das Verhältnis der beiden funktionellen Gruppen A und B von der Einwaage unabhängig. Die Carothers - Gleichung (Gleichung 3) formuliert den Zusammenhang zwischen dem Umsatz p und dem Polymerisationsgrad χ_n . Hierbei kann p auch als Wahrscheinlichkeit für die Reaktion einer funktionellen Gruppe verstanden werden. Für ein A-B - System lautet die Carothers- Gleichung:

Gleichung 3

$$\chi_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{1-p}$$

Das Verhältnis der funktionellen Gruppen für A-A/B-B - System ist von der Einwaage abhängig. Der erreichbare Polymerisationsgrad bei stöchiometrischen Verhältnissen $\neq 1$ sinkt. Dieser Reduktion des Polymerisationsgrades χ_n wird durch das Verhältnis zwischen den Monomerkomponenten A-A und B-B als Quotient r Rechnung getragen:

Gleichung 4

$$r = \frac{A-A}{B-B} \quad \text{mit } r < 1$$

Wenn der Quotient r in die Carothers - Gleichung einbezogen wird, ergibt sich für ein A-A/B-B - System:

Gleichung 5

$$\chi_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

Die Kondensationsreaktion zwischen Adipinsäure und Butandiol kann, zumindest anfänglich, ohne Katalysator realisiert werden (siehe Abbildung 6). Hierbei wirkt die Adipinsäure selbst als Katalysator - Dies fällt unter den Begriff der Autokatalyse. Das bedeutet zwangsläufig, dass die Reaktionsgeschwindigkeit auf Basis der Autokatalyse mit der Säurekonzentration exponentiell abnimmt (Gleichung 6). Zudem nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell mit den Konzentrationen der Säure- und Alkoholkomponente ab.

Gleichung 6

$$-\frac{d \text{COOH}}{dt} = k \text{COOH}^2 \text{OH} = k \text{COOH}^3 \quad \text{bei } [\text{COOH}] = [\text{OH}]$$

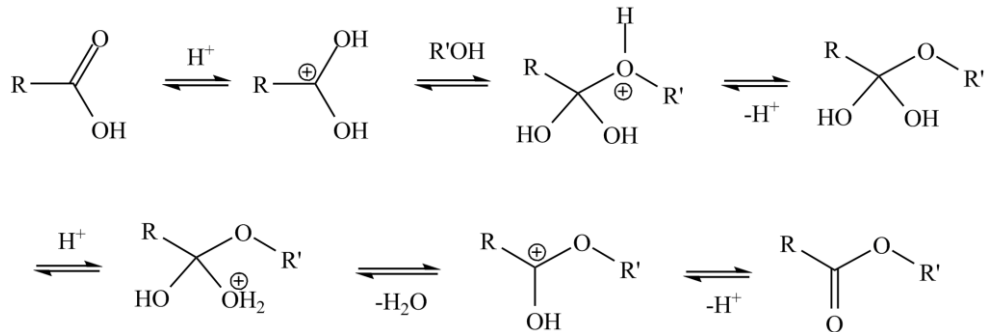


Abbildung 6. Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung.

Die Zugabe eines zusätzlichen Veresterungskatalysators ermöglicht die Geschwindigkeit der Reaktion nachhaltig zu erhöhen und einen hohen Umsatz zu gewährleisten. Ein geeigneter Katalysator ist *para*-Toluolsulfonsäure [Chang 1983]. Oligomere können so zu Polymeren umgesetzt werden.

Diese Umsetzung kann über eine weitere Kondensation oder Umesterung erfolgen. Geeignete Umesterungskatalysatoren, wie Titan(tetrabutyl)oxid oder *para*-Toluolsulfonsäure, ermöglichen die Redistribution der OH-terminierten Oligomere unter Abspaltung von ebenfalls OH-terminierter Fragmente. Entstehen hierbei leichtflüchtige Fragmente, die destillativ entfernt werden können, resultiert daraus eine Erhöhung der mittleren Molmasse.

Die Veresterung von Adipinsäure und Butandiol lässt sich danach in mehrere Reaktionsphasen einteilen (Abbildung 7).

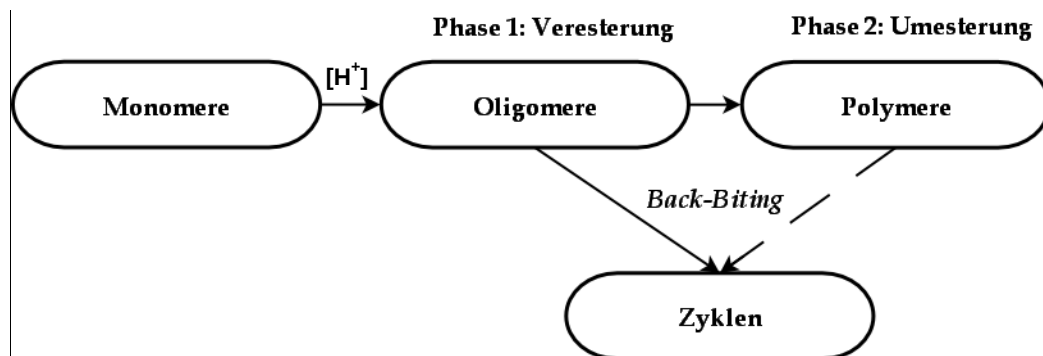


Abbildung 7. Reaktionsschema der Veresterung von Adipinsäure und Butandiol in Gegenwart von Titan(IV)butoxid.

Die erste Phase wird durch die hohe Säurekonzentration von der Autokatalyse dominiert. Hier werden aus den Monomeren überwiegend Oligomere und Wasser als Spaltprodukt gebildet. In der zweiten Phase werden die Oligomere mithilfe von Katalysatoren über einen Veresterungs- und Umesterungsmechanismus zu Polymeren umgesetzt. Das *Back-Biting* wird durch Katalysatoren beschleunigt (Abbildung 8). Reaktive Kettenenden reagieren mit einer beliebigen Estergruppe der eigenen Kette unter Ringbildung. Der kleinste mögliche lactonische Ring ist das 1,6-Dioxacyclododecan-7,12-dion.

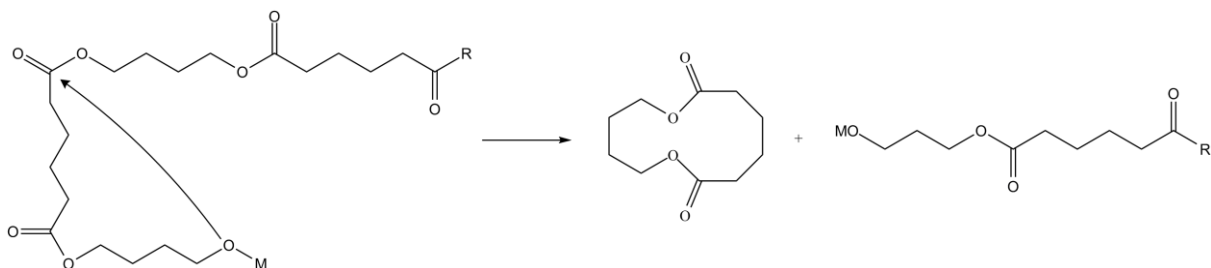


Abbildung 8. Exemplarische Darstellung der Back-Biting-Reaktion. R: Polymerkette

2.3 Ringöffnende Kettenwachstumspolymerisation

Ultrahochmolekulares Poly(1,4-butylenadipat) ist über die ringöffnende Polymerisation (Kettenwachstumspolymerisation) von 1,6-Dioxacyclododecan-7,12-dion zugänglich. [Clasen 2009][Scheliga] Ein Initiator reagiert mit einem Monomermolekül zu einer aktiven Spezies, die mit weiteren Monomeren zu Oligo- und Polymeren reagiert. [Penczek 2001][Brunelle 1997] Für die Ringöffnung wird allgemein ein Koordinations-Insertions-Mechanismus angenommen. Das Monomer koordiniert an freie Koordinationsstellen am Metallzentrum. Anschließend kommt es zur Spaltung der Acyl-Sauerstoff-Bindung und Insertion in die Metalloxidbindung. Im Gegensatz zu ionischen Mechanismen kommt es hier nicht zu ionischen Zwischenstufen, daher läuft die Polymerisation im Regelfall auch unter Konfigurationserhalt ab. Ein Beispiel für eine derartige Ringöffnungsreaktion ist in Abbildung 9 dargestellt.

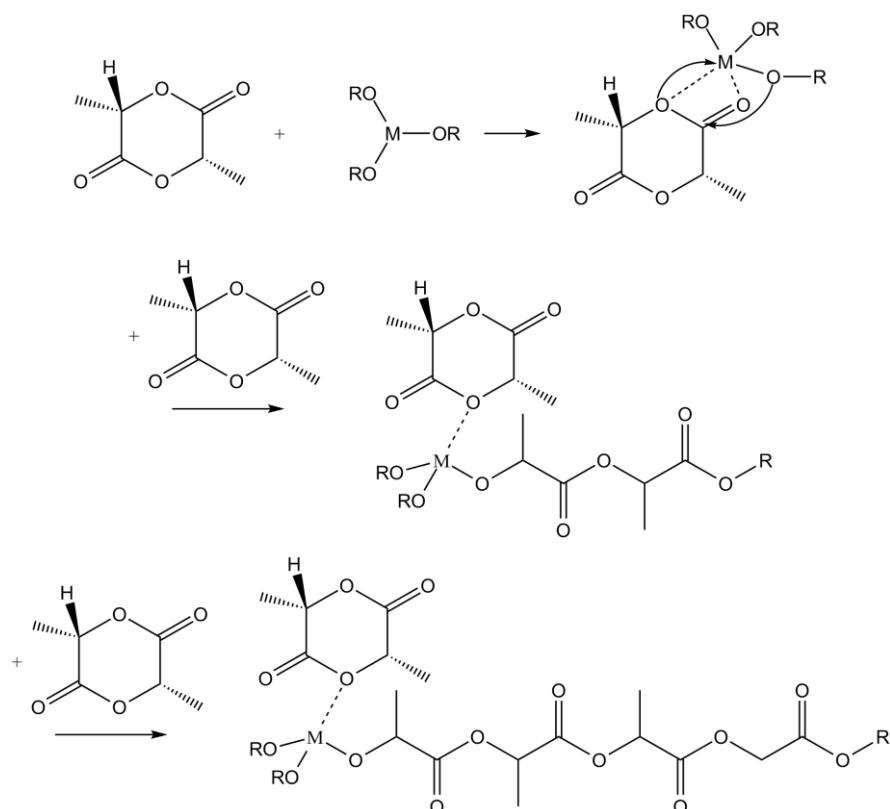


Abbildung 9. Schematische Darstellung des Koordinations-Insertions-Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation am Beispiel von L-Lactid.

Die ringöffnende Polymerisation kann bereits bei niedrigen Temperaturen und innerhalb kurzer Reaktionszeiten gelingen. Außerdem erhält man in der Regel eine geringe Polydispersität und hohe Molmassen, durch den tendenziell lebenden Charakter der Polymerisation. **[Brunelle 2007]**

3 Motivation

Aus den bereits dargestellten Fakten generiert sich der Anspruch dieser Arbeit, das Eigenschaftsprofil von Poly(1,4-butylenadipat) umfassend zu beschreiben. Dieser Kunststoff dient hierbei als Modellverbindung für aliphatische adipinsäurebasierte Polyester.

Im ersten Schritt dieser Arbeit werden die Einflüsse von Temperatur, Katalysatorkonzentration und Reaktionszeit auf die Molmasse von PBA bei der Synthese im kg-Maßstab untersucht. Die Effekte der Prozessparameter bei der Synthese spielen eine wichtige Rolle bei der Steuerung der Molmasse.

Ein Fokus dieser Arbeit liegt auf den Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, die eine Grundlage für technische Prozesse und Anwendungen darstellen. Die Moleküldimensionen und die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten bestimmen maßgeblich die mechanischen Eigenschaften. Es ist daher notwendig, umfassende Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von PBA in Lösung, in der Schmelze sowie vom Feststoff zu bestimmen.

Des Weiteren wird PBA gezielt derivatisiert um das Eigenschaftsprofil zu erweitern. Somit können neue Anwendungsfelder erschlossen werden. Die hergestellten Copolymere werden auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht.

Durch die Kombination mit optisch aktiven Nanopartikeln lassen sich neue Materialien, wie beispielsweise Formgedächtnispolymere, herstellen. Im Fokus des letzten Abschnitts steht die Suche nach einer geeigneten Herstellung von PBA-basierten Formgedächtnispolymeren.

4 Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde Poly(1,4-butylenadipat) in Hinblick auf technische Anwendungen untersucht. Die Arbeit ist thematisch in fünf Abschnitte gegliedert und beschreibt so diesen Kunststoff von der Synthese, über die Materialeigenschaften und das Alterungsverhalten bis hin zur gezielten Derivatisierung, auch mit dem Ziel neue Anwendungsbereiche zu erschließen.

Im ersten Abschnitt wurde die Kondensation von Adipinsäure und 1,4-Butandiol zu Poly(1,4-butylenadipat) im 2 kg-Maßstab beschrieben. Es konnten die Einflüsse der Versuchsparameter Temperatur, Zeit und Katalysatorkonzentration auf die zu erhaltende Molmasse bestimmt werden. Ausgehend von zwei statistischen Versuchsplänen, wurde der Parameterraum (T , t , $c(\text{kat})$) umfassend beschrieben. Dies ermöglicht die gezielte Synthese einer Molmasse innerhalb der technisch erreichbaren Versuchsparameter.

Im zweiten Abschnitt wurde eine umfassende physikalische Charakterisierung von Poly(1,4-butylenadipat) durchgeführt. Es wurden grundlegende Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, mit Relevanz für die technische Verarbeitung und Applikationen bestimmt. In Kapitel 6.2 wird der derzeit zugängliche Molmassenbereich von 2.000 – 300.000 g/mol auf molekularer und mechanischer Ebene charakterisiert. Dieses umfasst die Abhängigkeit der Lösungsviskosität von der Konzentration und der Volumenbeanspruchung (η_0 - c - $[\eta]$) sowie das viskoelastische Eigenschaftsprofil der Schmelze und die Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der gewichtsmittleren Molmasse (σ - M_w). Diese Charakterisierung ermöglicht das Verhalten bei der Verarbeitung von PBA für Molmassen von 2.000 bis 300.000 g/mol vorherzusagen. Die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1. Zusammenfassung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

THF-Lösung	
$[\eta]$ -M	$[\eta] = 2,95(\pm 0,09) \cdot 10^{-2} \cdot M_W^{0,68(\pm 0,007)}$
R_G -M	$R_G = 3,28(\pm 0,3) \cdot 10^{-2} \cdot M_W^{0,56(\pm 0,02)}$
η_0 -C- $[\eta]$	$\eta_0 = \eta_s \cdot ((c \cdot [\eta]) + k_H \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 2,6(\pm 0,2) \cdot 10^{-3} \cdot (c \cdot [\eta])^{5,2(\pm 0,5)} + 1)$
Schmelze	
η_0 -M	$\eta_0 = 2,57(\pm 0,02) \cdot 10^{-15} \cdot M_W^{3,83(\pm 0,04)}$
$(G' = G'')$ -M	$(G' = G'') = 5,0(\pm 0,5) \cdot M_W^{2,3(\pm 0,1)}$
E_A -M	$E_A = 2,4(\pm 0,9) \cdot 10^{-5} \cdot M_W + 35(\pm 0,1)$
χ_c -M	$\chi_c = -2,7(\pm 0,6) \cdot 10^{-4} \cdot M_W + 49(\pm 1)$
T_m -M	$T_m = 2,37 \cdot 10^{-4} \cdot M_W + 55(\pm 1)$
T_c -M	$T_c = -2,1(\pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot M_W - 31,9(\pm 0,7)$
Feststoff	
T_g -M	$T_g = -61,0(\pm 0,5) - \frac{4,9(\pm 0,9) \cdot 10^4}{M_W}$
σ_m -M	$\sigma_m = 69(\pm 5) \text{ MPa} - \frac{1,3(\pm 0,1) \cdot 10^6}{M_W}$
M_{c,η_0}	6.300(±200) g/mol
$M_{c, \eta^* }$	6.600(±600) g/mol
M_{c,σ_m}	8.600(±800) g/mol

Im dritten Abschnitt wird das Alterungsverhalten beschrieben. Dies bietet eine Grundlage für die Vorhersage der thermischen Stabilität bei typischen Verarbeitungstemperaturen sowie der Hydrolysestabilität. Die Bestimmung der thermischen Stabilität wurde mit rheologischen Oszillationsexperimenten bei verschiedenen Temperaturen unter Luftatmosphäre durchgeführt. Drei Alterungsszenarien dienten als Grundlage für die Bestimmung der Langzeitstabilität gegen Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit. Diese wurden angelehnt an typische Bedingungen bei der Lagerung sowie der Verwendung unter körperlernen Bedingungen. Des Weiteren wurde eine Untersuchung der Chemikalienbeständigkeit gegenüber Säuren, Basen und haushaltstypischer Substanzen, wie Tensiden und Wasserstoffperoxid, durchgeführt. In dieser

Untersuchung zeigte sich Poly(1,4-butylenadipat) als geeignetes Material für Verpackungen im Nahrungs- und Lebensmittelbereich.

Im vierten Abschnitt werden zwei lineare Copolymere auf Basis von Poly(1,4-butylenadipat) vorgestellt. Poly(1,4-butylenadipat-*b*-ethylenglycol) zeigte in *Wood-Plastic-Composites* Wirkung als Haftvermittler. Hierfür konnte unter anderem eine $[\eta]$ - M -Beziehung, basierend auf spektroskopischen und viskosimetrischen Messungen sowie Fließaktivierungsenergien, bestimmt werden. Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid) wurde synthetisiert und könnte als neuer Werkstoff im medizinischen Bereich Verwendung finden. Es wurde der Einfluss der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Es konnten die Abhängigkeiten der Zugfestigkeit sowie der Verstreckbarkeit von dem Poly(1,4-butylenadipat)-Anteil bestimmt werden. Dies ermöglicht das gezielte Einstellen der Materialeigenschaften für medizinische und technische Applikationen.

Im fünften Abschnitt wird die Synthese von einem optisch steuerbarem Formgedächtnispolymer auf Basis von Poly(1,4-butylenadipat) und Goldnanopartikeln vorgestellt. Syntheserouten zur Darstellung von geeigneten Disulfid-Derivaten werden gezeigt. Diese waren in der Lage die Goldnanopartikel in der Polymermatrix zu stabilisieren. Eine anschließende Vernetzung der Matrix führt zu einem Formgedächtniswerkstoff, der sowohl thermisch, wie auch optisch steuerbar ist. Referenzproben aus vernetztem PBA zeigten keine optische Aktivität. Poly(1,4-butylenadipat) zeigte sich somit als hervorragende Matrix für Gold-Nanopartikel mit potenziellen Anwendungsbereichen in der Medizin sowie für optische Applikationen.

5 Summary

In this study, poly(1,4-butylene adipate) was comprehensively studied in terms of industrial and technical applications. The present work is divided into five sections, and thus the synthesis of this polymer, the material properties, aging behavior and targeted derivatizations of the polymer to open up new areas of application are described.

In the first section, condensation of adipic acid and 1,4-butanediol has been studied on a kg-scale. The influence of experimental factors, such as temperature, time and catalyst concentration was determined. Based on two experimental designs, the parameter range (T , t , $c(\text{cat})$) was described. This permits the prediction of the molecular weight within the technically realizable parameter range.

In the second section, a comprehensive characterization of poly(1,4-butylene adipate) was performed. For processing as well as for technical applications, structure-property relationships are of great importance. In section 6.2, the currently available molecular weight of 2,000 - 300,000 g/mol was studied on the molecular and mechanical level. This permits the prediction of appropriate applications. Fundamental structure-property relationships based on molecular parameters were determined. Thus, for example, the dependence of the solution viscosity on the concentration and the intrinsic viscosity (η_0 - c - $[\eta]$), the viscoelastic property profile of the melt and the dependence of the tensile strength on the weight-average molar mass (σ - M_w) were determined. In addition, the accuracy was further improved and the range of validity for known structure-property relationships, such as the $[\eta]$ - M -relationship and the crystallization kinetics, were extended.

In the third section, the aging behavior was investigated. This provides a basis for predicting the thermal stability at typical processing temperatures and the long-term stability against hydrolysis. Rheological oscillation experiments were performed at various temperatures in an air atmosphere to determine the thermal stability. The long-term stability against hydrolysis by atmospheric moisture was determined based on various aging scenarios. These experiments were carried out under typical storage conditions or performed at body temperature. Furthermore, a study of the chemical resistance to various acids, bases, and typical household chemicals, such as surfactants, and hydrogen peroxide was conducted.

In the fourth section, two linear copolymers based on poly(1,4-butylene adipate) were synthesized and investigated. Poly(1,4-butylene-*b*-ethylene glycol) showed an effect as an adhesion agent in wood-plastic composites. For this purpose, an $[\eta]$ -M-relationship was determined based on spectroscopic and viscometric measurements. Poly(1,4-butylene adipate-co-L-lactide) could be used as a new material in medical applications. The influence of the microstructure on the mechanical properties was investigated.

In the fifth section, the synthesis of a poly(1,4-butylene adipate) based shape memory polymer was described. In order to reach this aim, various syntheses of appropriate disulfide derivatives were developed. The functionalization of the nanoparticles with high molecular weight poly(1,4-butylene adipate) had the effect to stabilize the gold nanoparticles in the polymer matrix and to ensure an uniform dispersion. A crosslinking of the polyester matrix was enabled by the poly(1,4-butylene adipate)-functionalized nanoparticles. A thermally and optically controllable shape memory material was gained.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Synthese von Poly(1,4-butylenadipat) PBA

6.1.1 Untersuchung der Versuchsparameter bei der Synthese von Poly(1,4-butylenadipat)

Die Stoffeigenschaften von PBA werden im Wesentlichen von der Molmasse bestimmt. Die zuverlässige Steuerung der Molmasse ist eine Voraussetzung für die industrielle Synthese. Die offensichtlichen Versuchsparameter bei der Polykondensation in Masse sind Temperatur, Zeit und Katalysatorkonzentration. Die Versuchsparameter können sich gegenseitig beeinflussen (synergetische Effekte).

Die Abhängigkeit der Molmasse von diesen Versuchsparametern (Temperatur, Zeit und Katalysatorkonzentration) wurde bei der Synthese im kg-Maßstab untersucht. Hierzu wurden zwei Versuchspläne entwickelt. Diese Versuche konnten den technisch zugänglichen Parameterraum optimal abdecken. Die Grenzen für den Temperaturbereich wurden durch die Aktivität des Katalysators Titanetrabutoxyd (TnBT) und die zugelassene Höchsttemperatur für den Reaktor gegeben. [Vannini 2004][Brunelle 1997][Kociok-Kohn 2009] Die Grenzen für die Katalysatorkonzentration wurden auf der Grundlage typisch eingesetzter Konzentrationen gesetzt. [Clasen 2009][Scheliga] Der Parameterraum erstreckte sich somit von 220 – 250 °C, 200 – 360 min und 1 – 10 mmol% TnBT als Katalysator. Abbildung 10 zeigt die Versuchsparameterkombinationen in einer dreidimensionalen Darstellung.

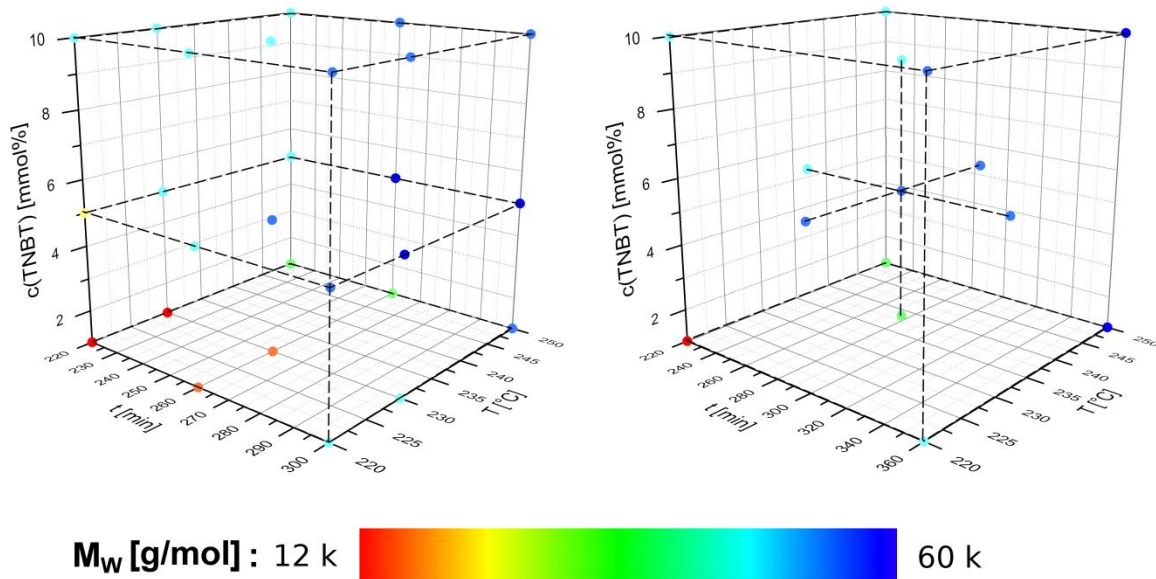


Abbildung 10. Links; 3-Niveau vollständiger Versuchsplan aus 27 Experimenten. Rechts; Zentralzusammengesetzter Versuchsplan aus 15 Experimenten. Die Farbskala gibt die jeweils erhaltene gewichtsmittlere Molmasse wieder.

Die Versuchspläne unterscheiden sich in der Anordnung der Versuchsparameterkombinationen. Der Parameterraum wird unterschiedlich abgedeckt. Der 3-Niveau Plan (links) enthält Kombinationen der drei Versuchsparameter (T , t , $c(TnBT)$) auf je drei Niveaus. Diese 27 Experimente lassen eine Abschätzung der verschiedenen Haupteffekte und Interaktionen zu. Der zentralzusammengesetzte Plan umfasst einen vollständigen 2-Niveau Plan und einen Zentrumsplan mit sechs axialen Punkten. Diese 15 Experimente sollen ebenfalls eine Abschätzung der Interaktionen der Haupteffekte zulassen. Die Effekte auf den zeitlichen Molmassenanstieg durch die Katalysatorkonzentration und die Temperatur wird im Folgenden beschrieben.

Das $TnBT$ als Katalysator steigert die Anzahl der Umesterungsschritte pro Zeiteinheit. Das Abtrennen der niedermolekularen Spaltprodukte (z.B. Butandiol) führt zu einer Erhöhung der mittleren Molmasse. Somit ist ein proportionaler Einfluss auf die Geschwindigkeit des Molmassenaufbaus zu erwarten. Experimentell zeigt sich ein Einfluss auf den Molmassenaufbau nur bei geringen Katalysatorkonzentrationen (1 bis 5 mmol%). Zwischen 5 - 10 mmol% zeigt sich kein signifikanter Unterschied in der Molmassenzunahme. Die Diffusion von 1,4-Butandiol in die Gasphase begrenzt, nach Erreichen der Endmolmasse für die Reaktionsbedingungen, den Molmassenaufbau.

Die Temperatur hat mehrfachen Einfluss auf die Reaktion und den Molmassenaufbau. Die Temperatur erhöht einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit. **[Arrhenius 1887]** Andererseits erhöht sich die Teilchenstromdichte bei der Diffusion in die Gasphase. Die Teilchenstromdichte ist vom Konzentrationsgradienten abhängig. Die Temperatur erhöht den Dampfdruck von 1,4-Butandiol und die Diffusion zusätzlich. **[Lowry 1977][Chiu 1995][Choi 1991]** Zudem verringert sich die Viskosität der Schmelze. Dies führt zu einer besseren Durchmischung und einer daraus resultierenden Vergrößerung der effektiven Oberfläche der Reaktionsschmelze. **[Vannini 2004]**

Abbildung 11 und 13 zeigen die Ergebnisse der beiden durchgeführten Versuchspläne.

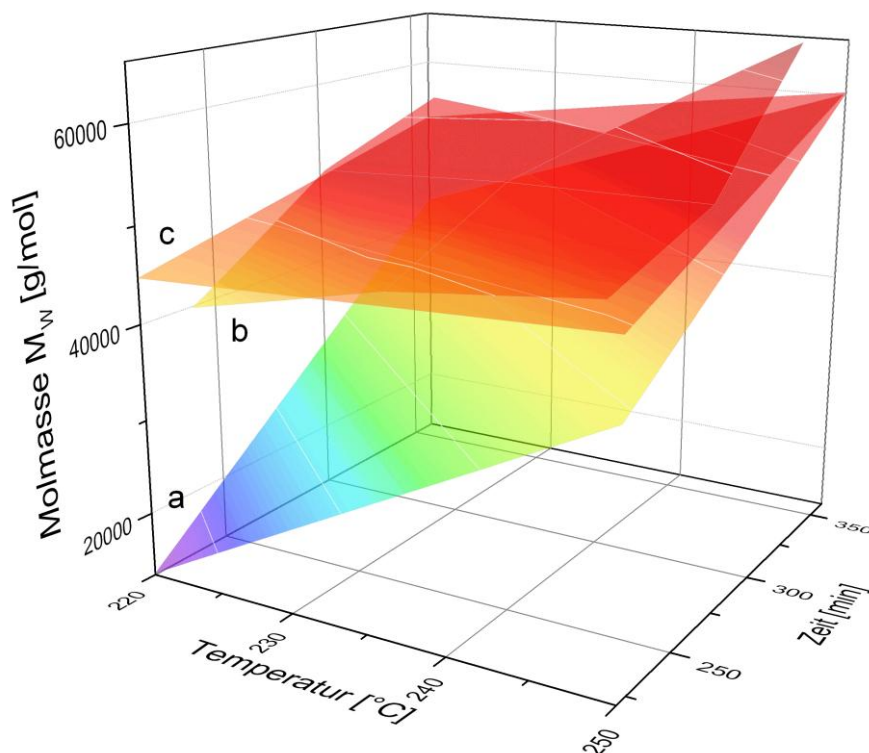


Abbildung 11. Ergebnisse des zentral-zusammengesetzten-Plans. a) 1 mmol% TnBT, b) 5 mmol% TnBT, c) 10 mmol% TnBT. (Molmasse nimmt von blau nach rot zu)

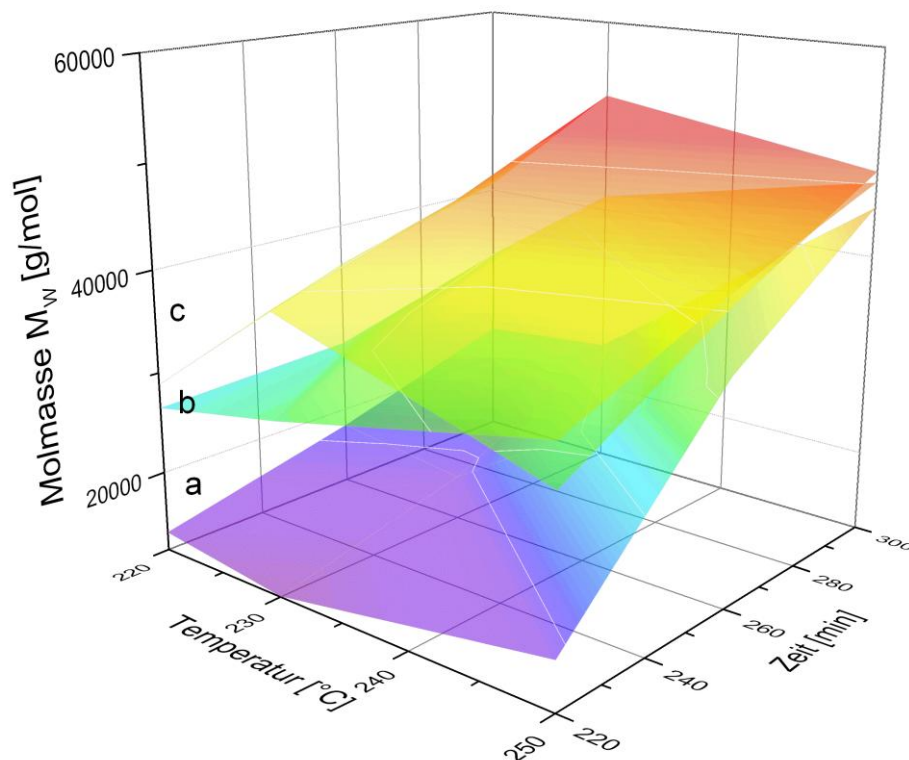


Abbildung 12. Ergebnisse des 3-Niveau-Plans. a) 1 mmol% TnBT, b) 5 mmol% TnBT, c) 10 mmol% TnBT. (Molmasse nimmt von blau nach rot zu)

Insgesamt zeigen die Resultate der Versuchspläne eine ähnliches Bild. Unterschiede in der Molmasse lassen sich auf den Druck in der Gasphase zurückführen.

Die erreichbare Molmasse ist von dem Druck in der Gasphase abhängig. Die Verringerung des Drucks führt zu einer schnelleren Abtrennung der niedermolekularen Spaltprodukte. Diese Abhängigkeit der Molmasse vom Enddruck ist in Abbildung 13 dargestellt.

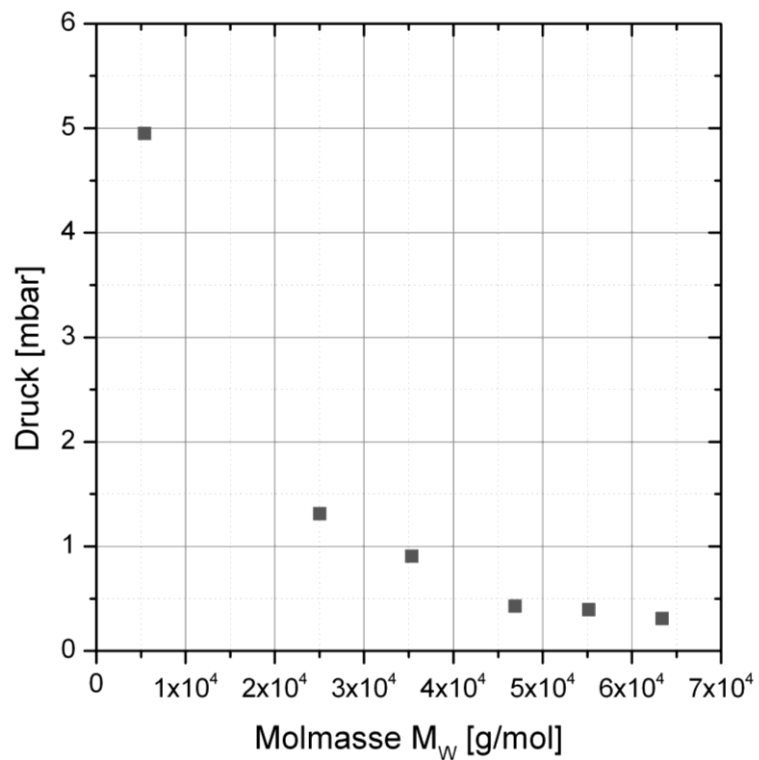


Abbildung 13. Die gewichtsmittlere Molmasse als Funktion des Drucks über der Reaktionslösung.

Diese Versuche ermöglichen eine gezielte Prozesssteuerung. Für eine Molmasse von 60.000 g/mol (gegen PS-Standard) werden zum Beispiel folgende Einstellungen der Parameter benötigt: Temperatur: 220 °C, Katalysatorkonzentration: 5 mmol%, Druck: 0,3 mbar, Reaktionszeit: 6 h.

6.1.2 Fazit

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss relevanter Versuchsparameter auf die Darstellung von Poly(1,4-butylenadipat) mit verschiedenen Molmassen kartiert. Für die Untersuchung wurden zwei Versuchspläne entwickelt, die den Parameterraum abdecken. Die variierten Parameter sind Temperatur, Katalysatorkonzentration und Reaktionszeit. Es wurden Molmassen in der Größenordnung von 12.000 - 60.000 g/mol (gegen PS-Standard) erreicht. Die Temperaturerhöhung führte zu einer Erhöhung der erreichten Molmasse. Ursächlich hierfür kann die effektivere Abtrennung niedermolekularer Spaltprodukte durch Diffusion in die Gasphase sein. Hierzu führen die Erhöhung des Dampfdrucks von 1,4-Butandiol und die Vergrößerung der theoretischen Oberfläche der Schmelze. Höhere Katalysatorkonzentrationen führen zu einem schnelleren Erreichen der Endmolmasse. Konzentrationen bis 5 mmol% lassen eine Steuerung der Molmasse in dem untersuchten Reaktionszeitbereich zu. Größere Katalysatorkonzentrationen beschleunigen die Gleichgewichtseinstellung. Andere Parameter werden somit geschwindigkeits-bestimmend. Die Auswirkungen einer längeren Versuchsdauer sind in der Regel höhere Molmassen der Produkte. Eine Variierung des Druckes über dem Reaktionsgemisch zeigte eine umgekehrte Proportionalität zwischen diesem und der erreichbaren Molmasse. Ein geringerer Druck führt zu einem größeren Teilchenfluss von niedermolekularen Spaltprodukten aus der Schmelze in die Gasphase. Höhere Molmassen können somit erreicht werden.

Aufgrund dieser Untersuchungen lässt sich eine Prozesssteuerung entwickeln. Die Kopplung einer Kondensations- und Umesterungsphase sowie die Variation der Versuchsparameter lassen Molmassen von 12.000 bis 60.000 g/mol (GPC gegen PS-Standards) gezielt realisieren.

6.2 Charakterisierung von Poly(1,4-butylenadipat)

Das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Poly(1,4-butylenadipat) wurde umfassend rheologisch und mechanisch charakterisiert. Die Bestimmung der molekularen Dimensionen bildet die Grundlage für das viskoelastische Eigenschaftsprofil.

6.2.1 Untersuchung der Molmassenverteilung

Die Poly(1,4-butylenadipat)-Proben wurden hinsichtlich ihrer mittleren Molmassenverteilung untersucht. Solche thermoplastische Polymere lassen sich mittels chromatografischer Methoden nach ihrer Molmasse trennen. Die Vielwinkellichtstreuung (MALLS *engl. multi angle laser light scattering*) in Kombination mit einem RI-Detektor eignet sich hierbei, um die gewichtsmittleren Molmassen der Fraktionen absolut zu bestimmen.

Eine ausreichende Streuintensität I_θ ist eine Voraussetzung für die Bestimmung der Gyrationenradien R_G und der entsprechenden gewichtsmittleren Molmassen M_W (vgl. Gleichung 7). [Andersson 2003] Die Molmasse lässt sich aus der Winkelabhängigkeit des Streulichtes ($1 + \cos^2\theta$), dem Brechungsindex des Lösemittels n_0 , dem Brechungsindexinkrement dn/dc und der Konzentration des Analyten c berechnen.

Gleichung 7

$$I_\theta = I_0 \cdot (1 + \cos^2\theta) \cdot \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2}{\lambda_0^4} \cdot \frac{dn}{dc}^2 \cdot \frac{M_W \cdot c}{N_A}$$
$$I_\theta = I_0 \cdot (1 + \cos^2\theta) \cdot K \cdot M \cdot c$$

Die Molmassen $M_{W,LS}$ über 36.000 g/mol zeigten zufriedenstellende Signal-Rausch-Verhältnisse. Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung der Molmassen aus den Streuexperimenten (LS) und die relativ bestimmten Molmassen gegen Polystyrol-Standards (PS).

Tabelle 2. Zusammenfassung der untersuchten hochmolekularen Poly(1,4-butylenadipat)-Proben.

Molmasse [g/mol]			PDI	$\frac{dn}{dc}$ [mg/mL]
$M_{W,LS}$	$M_{W,PS}$	$M_{n,PS}$		
-	4.773	2.548	1,46	-
-	5.203	2.730	1,87	-
-	5.536	2.898	1,86	-
-	6.335	3.403	1,91	-
-	8.511	5.829	1,91	-
-	13.813	7.324	1,89	-
-	16.396	8.608	1,92	-
-	18.181	9.490	1,97	-
-	24.648	12.531	2,24	-
-	35.872	16.521	2,17	-
-	39.060	18.024	2,17	-
-	44.793	19.991	2,31	-
-	48.292	21.140	1,46	-
36.000	51965	25.982	2,00	0,072
44.000	60.500	29.900	2,02	0,072
114.000	158.00	78.756	2,01	0,073
200.000	292.000	147.500	1,98	0,073
205.000	350.000	194.500	1,80	0,073

6.2.2 Molekulare Dimensionen

Die Moleküldimensionen von Polymeren lassen sich mittels Viskosimetrie bestimmen. Als Ergebnisse dieser Untersuchung erhält man die Huggins-Konstante k_H und den Staudingerindex $[\eta]$. Die Huggins-Konstante lässt Rückschlüsse auf die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen zu. Der Staudingerindex $[\eta]$ ist ein Maß für die Volumenbeanspruchung des entsprechenden Polymers im verwendeten Lösemittel. Die Kenntnis dieser materialspezifischen Parameter ermöglicht es Aussagen über weitere Größen, wie die kritische Konzentration c^*_{η} , als Grenze zwischen verdünnter und konzentrierter Lösung, und die Viskositätsergiebigkeit zu treffen.

Tetrahydrofuran wurde als applikationsnahes Lösungsmittel für die Untersuchung gewählt. Tetrahydrofuran wird als mobile Phase in der Flüssigchromatografie verwendet und kann als Hilfsmittel beim Beschichten von Oberflächen mit Polymeren dienen. Im Jahr 2008 wurde eine $[\eta]$ -M-Beziehung von Poly(1,4-butylenadipat) für den Bereich $2800 < M_w < 20.000$ g/mol veröffentlicht. [Xue 2010] Bislang gibt es allerdings keine $[\eta]$ -M-Beziehung für Poly(1,4-butylenadipat) über den gesamten zugänglichen Molmassenbereich bis über $M_w > 100.000$ g/mol. Bei hohen Molmassen ist ein abweichendes Verhalten in Lösung nicht ausgeschlossen. [Kulicke 2004] Der Gültigkeitsbereich und die Genauigkeit der $[\eta]$ -M-Beziehung sollen durch diese Untersuchung auf den präparativ zugänglichen Molmassenbereich erweitert werden.

Der Staudinger-Index $[\eta]$ kann durch Extrapolation der reduzierten spezifischen Viskositäten auf eine unendliche Verdünnung berechnet werden. Der Huggins-Plot für Poly(1,4-butylenadipat)-Proben im Bereich von $3.000 < M_{w,LS} < 260.000$ g/mol ist in Abbildung 14 dargestellt.

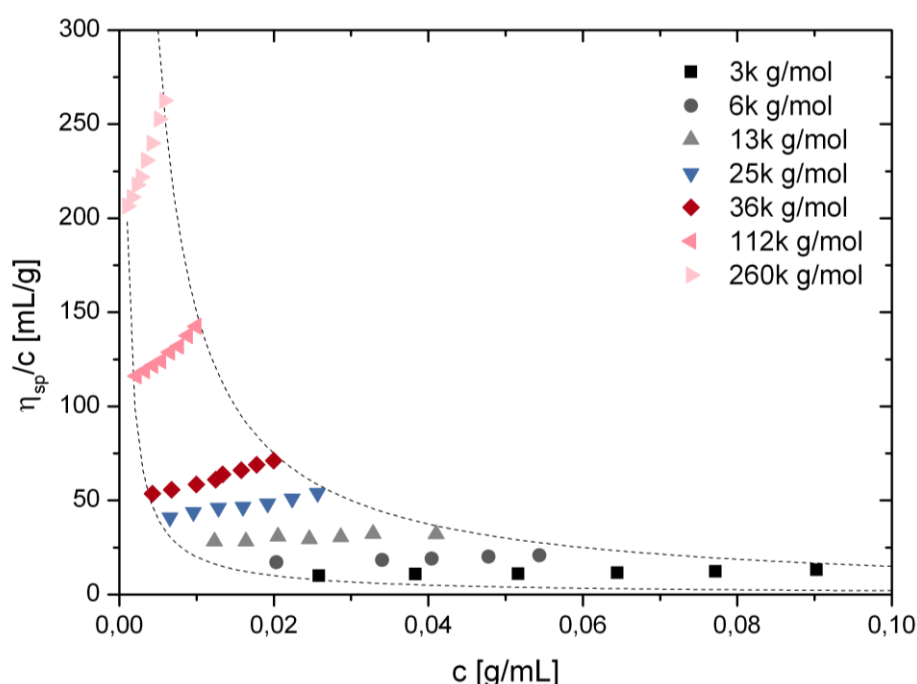


Abbildung 14. Huggins-Plot von Poly(1,4-butylenadipat) in Tetrahydrofuran.

Eine $[\eta]$ -M-Beziehung für den mittels Lichtstreuung zugänglichen Molmassenbereich wurde über eine lineare Regression in einer doppeltlogarithmischen Auftragung erstellt.

Die gewichtsmittleren Molmassen $M_{w,LS}$ für Polymerproben < 36.000 g/mol konnten so über eine universelle Kalibrierung berechnet werden (Gleichung 8). **[Benoit 1967]** Die Parameter α und K wurden aus der η - M_w -Beziehung entnommen.

Gleichung 8

$$\log M_2 = \frac{\log(\frac{K_1}{K_2})}{1 + \alpha_2} + \frac{1 + \alpha_1}{1 + \alpha_2} \cdot \log(M_1)$$

Eine $[\eta]$ - M -Beziehung über den zugänglichen Molmassenbereich von drei Dekaden ließ sich so mithilfe dieser universellen Kalibrierung aufstellen (Gleichung 9). Abbildung 15 zeigt den Staudingerindex als Funktion der Molmasse M_w .

Gleichung 9

$$\eta = k_\eta \cdot M^a$$

$$\eta = 2,95(\pm 0,09) \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0,682(\pm 0,007)}$$

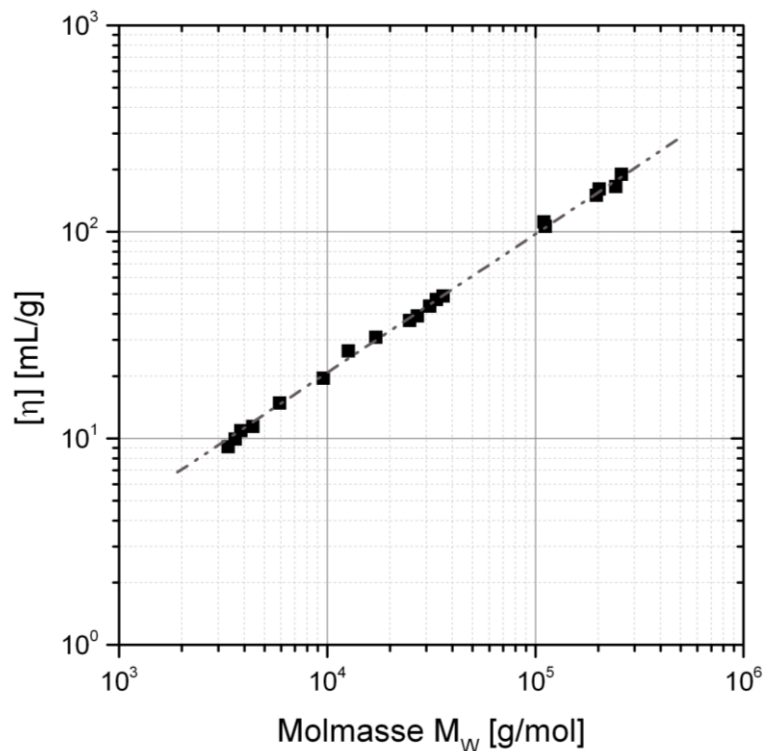


Abbildung 15. Staudingerindex $[\eta]$ als Funktion der gewichtsmittleren Molmasse M_w für Poly(1,4-butylene adipat).

Die Proben mit Molmassen von 3.000 – 5.000 g/mol weisen eine geringere Polydispersität auf. Dies kann zu einem Abweichen von der $[\eta]$ - M -Beziehung führen.

Der Gyrationradius R_G gibt die Volumenbeanspruchung des Polymermoleküls in einer Lösung analog zum Staudingerindex wieder. Diese Größe wird mithilfe der Lichtstreuung bestimmt und gibt den massengewichteten Abstand aller Massepunkte zum Schwerpunkt eines Moleküls wieder. Hierüber kann ebenfalls eine Beziehung mit der gewichtsmittleren Molmasse aufgestellt werden. **[Kulicke 2004]**

Abbildung 16 zeigt den Gyrationradius als Funktion der Molmasse. Analog zur $[\eta]$ -M-Beziehung konnte ebenfalls eine Beziehung zwischen Gyrationradius und Molmasse durch lineare Regression in der doppeltlogarithmischen Auftragung ermittelt werden Gleichung 10.

Gleichung 10

$$R_G = K_{R_G} \cdot M^\nu$$

$$R_G = 3,2(\pm 0,3) \cdot 10^{-2} \cdot M_W^{0,56(\pm 0,02)}$$

Die Annahme, dass die Volumenbeanspruchung von Poly(1,4-butylendipat) ausschließlich mit der Molmasse korreliert, wird durch die Linearität in der doppeltlogarithmischen Auftragung unterstützt.

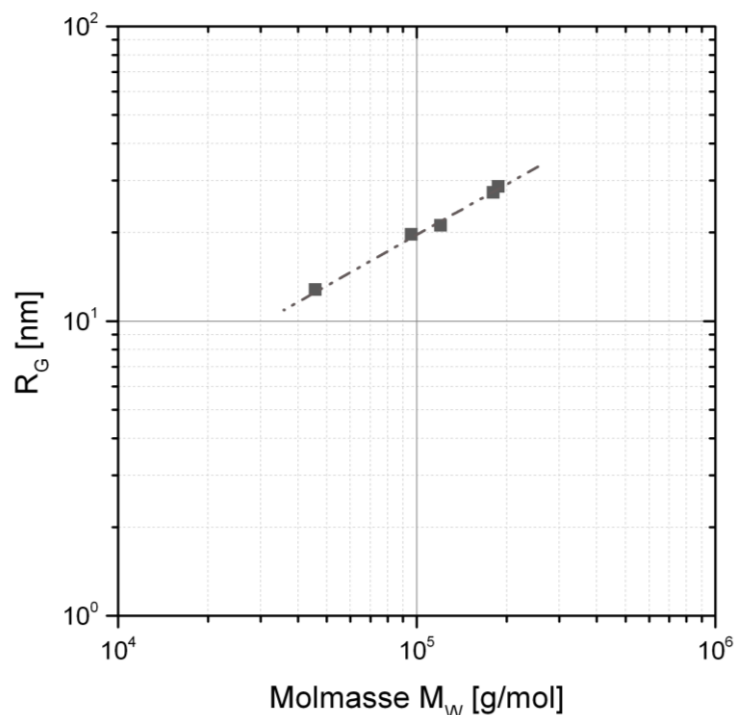


Abbildung 16. Gyrationradius R_G als Funktion der gewichtsmittleren Molmasse M_W von Poly(1,4-butylendipat).

Der theoretische Zusammenhang zwischen der $[\eta]$ -M-Beziehung und der R_G -M-Beziehung wird durch die Fox-Flory-Theorie beschrieben (Gleichung **11**). **[Flory 1951]** Danach ist es möglich den Exponenten a aus dem Exponenten ν zu berechnen.

Gleichung 11

$$a_{LS} = 3 \cdot \nu - 1$$

Der nach **Gleichung 11** berechnete Wert für $a_{LS} = 0,67 \pm 0,06$ liegt im Bereich des experimentell bestimmten Wert für $a_\eta = 0,68 \pm 0,007$. Der Wert $a = 0,68$ für den Exponenten weist für Poly(1,4-butylenadipat) in Tetrahydrofuran auf eine aufgeweitete Knäuelstruktur hin.

Die kritischen Konzentrationen aus den viskosimetrischen Untersuchungen und aus den MALLS-Daten lassen sich nach Gleichung 12 und Gleichung 13 berechnen. **[Graessley 1980]**

Gleichung 12

$$c^*_{[\eta]} = \frac{2,5}{[\eta]}$$

Gleichung 13

$$c^*_{LS} = \frac{M_W}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \cdot R_G^3}$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Ein Vergleich zeigt deutliche Unterschiede in den kritischen Konzentrationen auf Basis von c_{LS} und c_η . Dies lässt sich auf die modellbehafteten Annahmen der viskosimetrischen Auswertung zurückführen, wohingegen bei der Lichtstreuung absolute Größen verwendet werden. Die viskosimetrisch bestimmten kritischen Konzentrationen sind kleiner als die entsprechenden Werte aus der Lichtstreuung. Gute Lösemittel weisen typischer Weise ein Verhältnis von 10 auf. **[Kulicke 2004]**

Tabelle 3. Volumenbeanspruchung und kritische Konzentrationen aus Viskosimetrie und MALLS für verschiedene Molmassen.

M_w [g/mol]	$[\eta]$ [mL/g]	R_G [nm]	$c^*_{[\eta]}$ [g/mL]	$c^*_{[LS]}$ [g/mL]	$c^*_{[\eta]}/c^*_{[LS]}$
45.700	44,6	12,8	$5,61 \cdot 10^{-2}$	$8,65 \cdot 10^{-3}$	6,49
96.000	73,9	19,7	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$4,98 \cdot 10^{-3}$	6,79
120.000	86,2	21,1	$2,90 \cdot 10^{-2}$	$5,08 \cdot 10^{-3}$	5,71
180.000	113	27,3	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$	6,27
187.000	116	28,6	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	6,75

6.2.3 Stationäres Scherfließen in der Lösung

Das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Poly(1,4-butylenadipat) wurde auf seinen viskositätserhöhenden Einfluss in Lösungen untersucht. Wie bereits für die Bestimmung der molekularen Dimensionen (Kapitel 6.2.2) wurde Tetrahydrofuran als Lösemittel gewählt.

Die Viskosität einer Polymerlösung ist von der Polymerkonzentration abhängig. Aus einer Konzentrationsreihe lässt sich die kritische Konzentration analog zur viskosimetrischen Untersuchung bestimmen. Die Abhängigkeit der Ruhescherviskosität η_0 von der Konzentration einer Poly(1,4-butylenadipat)-Probe mit einem M_w von 45.700 g/mol ist in Abbildung 17 dargestellt. Der beobachtete Verlauf der Viskositätszunahme spiegelt ein typisches Verhalten wieder und kann mit einer zunehmenden Interaktion der Polymerketten erklärt werden. **[Graessley 1974]** **[Kulicke 2006]** Die Viskositätserhöhung verdünnter Polymerlösungen kann im Wesentlichen durch Wechselwirkungen räumlich getrennter Partikel beschrieben werden. Das Überschreiten der kritischen Konzentration führt zu einem Verhakungsnetzwerk aufgrund gegenseitiger Durchdringung der gelösten Polymerketten. Die kritische Konzentration c^* bezeichnet den Übergang zwischen einer verdünnten und einer konzentrierten Lösung. Grafisch kann die kritische Konzentration durch eine Schnittpunktsbestimmung aus der Ruhescherviskosität als Funktion der Konzentration bestimmt werden. Der Wert für c^* liegt mit $0,066 \pm 0,006$ g/mL in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus der viskosimetrischen Untersuchung (0,056 g/mL) und innerhalb des experimentellen Fehlers.

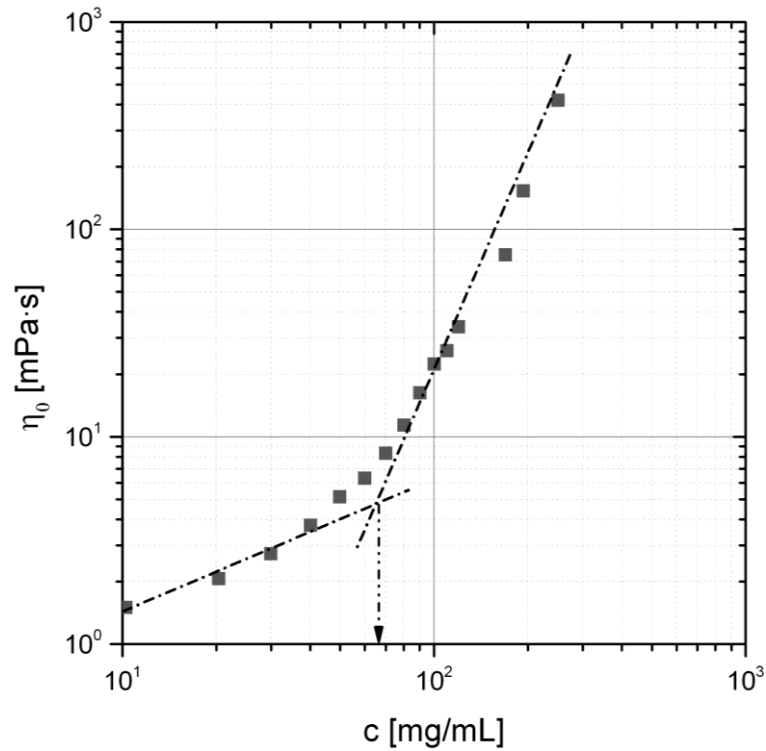


Abbildung 17. Ruhescherviskosität η_0 für Poly(1,4-butyleneadipat) $M_{w,LS}$ 46.000 g/mol als Funktion der Konzentration.

Die Molmasse zeigt einen Einfluss auf die Viskosität analog zur Konzentration. Abbildung 18 zeigt die Ruhescherviskosität als Funktion der Molmasse M_w für eine konstante Konzentration von 0,06 g/mL. Die Volumenbeanspruchung von Polymerketten mit Molmassen von über 20.000 g/mol ist ausreichend, um ein Verhakungsnetzwerk bei dieser Konzentration aufzubauen.

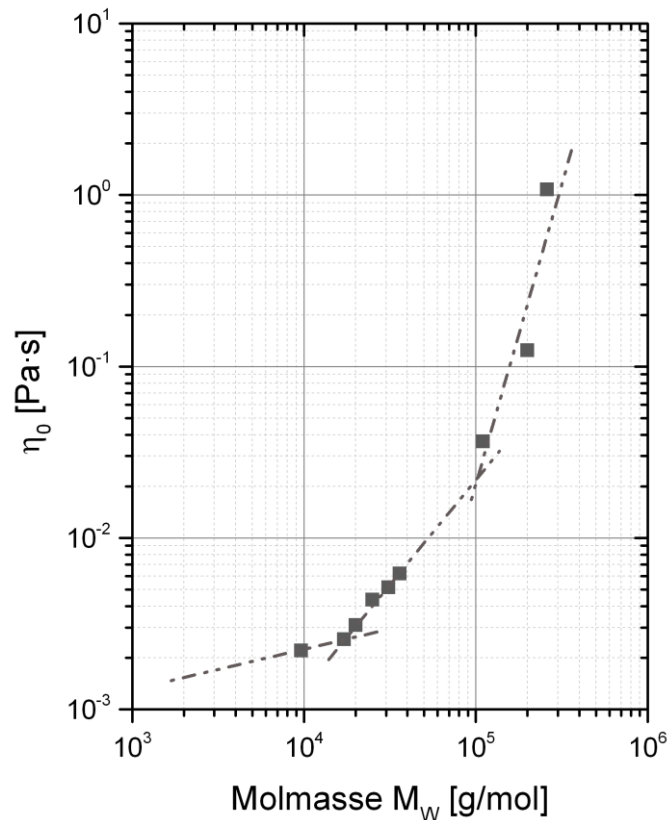


Abbildung 18. Ruhescherviskosität als Funktion der Molmasse M_w bei einer Konzentration von 0,06 g/mL.

Einen allgemeingültigen Ausdruck für die Ruhescherviskosität η_0 kann durch Korrelation mit dem Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$ aufgestellt werden. **[Zakin 1962]** **[Kulicke 1980]** **[Kulicke 1984]** Der Kurvenverlauf lässt sich nach Huggins durch den folgenden vereinfachten Virialansatz beschreiben.

Gleichung 14

$$\eta_{sp} = c \cdot \eta + k_H \cdot (c \cdot \eta)^2 + B_n \cdot c \cdot \eta^n$$

bzw.

$$\eta_0 = \eta_{s,THF} \cdot c \cdot \eta + k_H \cdot c \cdot \eta^2 + B_n \cdot c \cdot \eta^n + 1$$

Der Staudingerindex und die Huggins-Konstante sind bereits aus der viskosimetrischen Untersuchung bekannt. Die Werte B_n und n lassen sich mittels linearer Regression bei hohen Überlappungsparametern ermitteln. Die folgenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die spezifische bzw. Ruhescherviskosität lassen sich auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen nun aufstellen:

Gleichung 15

$$\eta_{sp} = c \cdot \eta + k_H \cdot (c \cdot \eta)^2 + 2,6(\pm 0,2) \cdot 10^{-3} \cdot c \cdot \eta^{5,2(\pm 0,5)}$$

bzw.

$$\eta_0 = \eta_s \cdot (c \cdot \eta + k_H \cdot c \cdot \eta^2 + 2,6(\pm 0,2) \cdot 10^{-3} \cdot c \cdot \eta^{5,2(\pm 0,5)} + 1)$$

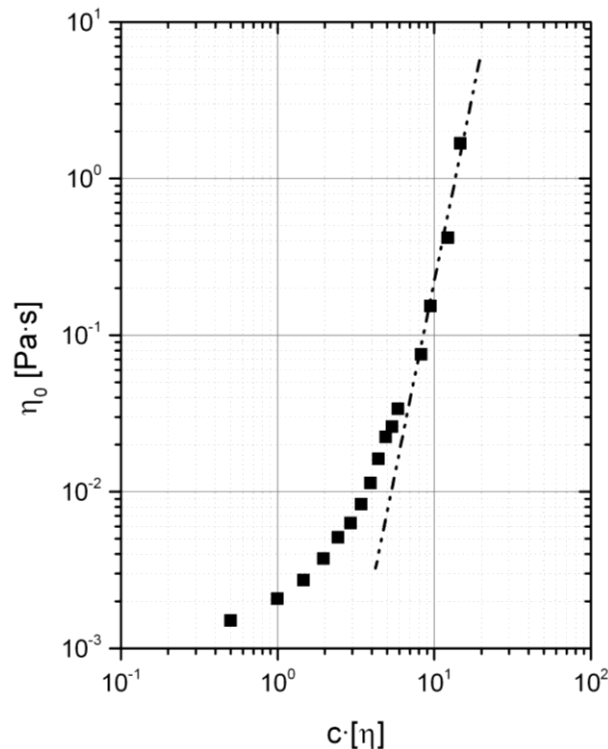


Abbildung 19. Spezifische Viskosität η_{sp} als Funktion des Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ für verschiedene Konzentrationen bei 25 °C.

Nach empirischen Untersuchungen an knäuelartig gelösten Polymeren lässt sich der Formfaktor a aus der $[\eta]$ -M-Beziehung mit dem Exponenten n der Huggins-Gleichung 14 korrelieren:

Gleichung 16

$$n = \frac{3,4}{a_{th}}$$

Der berechnete Wert für den Formfaktor $a_{th} = 0,65 \pm 0,06$ liegt in Übereinstimmung mit dem bereits viskosimetrisch bestimmten Wert $a_{\eta} = 0,682 \pm 0,007$.

6.2.4 Stationäres Scherfließen in der Schmelze

Das Fließverhalten einer Polymerschmelze wird von verschiedenen Parametern beeinflusst. Als intrinsische Parameter gelten hier die Moleküldimensionen, der Verzweigungsgrad sowie die Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen.

Polymerschmelzen zeigen im Allgemeinen ein nicht-Newtonsches Verhalten. Daher kommen zu den intrinsischen Einflussgrößen auf die Fließeigenschaften auch extrinsische Parameter, wie die Scherbedingungen, die rheologische Vorgeschichte (zeitabhängiges Verhalten) und die Temperatur. Kenntnis über die auftretenden Schmelzviskositäten bei der Synthese und während des Verarbeitungsprozesses ist von erheblicher Bedeutung für die Auslegung entsprechender Produktionsanlagen. Das Fließverhalten von Polymerschmelzen kann mit Scherexperimenten aufgeklärt werden.

Abbildung 20 zeigt die Abhängigkeit der Ruhescherviskosität η_0 in der Schmelze von der gewichtsmittleren Molmasse M_w . Unterhalb einer kritischen Verhakungsmolmasse M_c können sich keine Verhakungsnetzwerke ausbilden. Hier steigt die Viskosität mit einer Steigung von eins. Oberhalb der Verhakungsmolmasse lässt sich in der doppeltlogarithmischen Auftragung durch lineare Regression, analog zur $[\eta]$ -M-Beziehung, ein Zusammenhang zwischen der Ruhescherviskosität und der Molmasse quantifizieren (Gleichung 17).

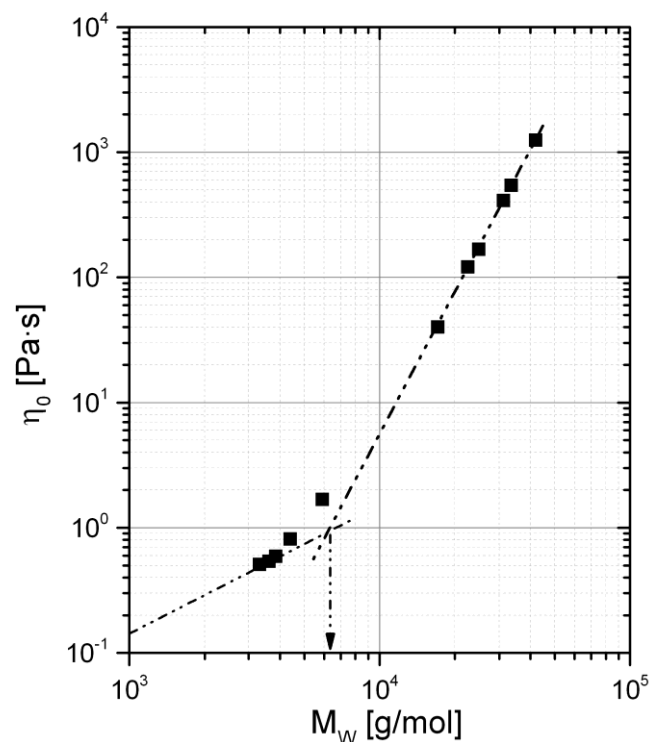


Abbildung 20. Ruhescherviskosität η_0 als Funktion der gewichtsmittleren Molmasse (Schmelze bei 70 °C).

Gleichung 17

$$\eta_0 = k_\eta \cdot M^a$$

$$\eta_0 = 2,57(\pm 0,02) \cdot 10^{-15} \cdot M_w^{3,83(\pm 0,04)}$$

Der bestimmte Relaxationszeitexponent a von 3,83 liegt in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch abgeleiteten Wert von $3,4 \pm 0,4$ für Polymerschmelzen. **[Fox 1968] [Doi 1981] [Doi 1983]** Die kritische Molmasse M_c lässt sich über den Schnittpunkt zweier linearer Regressionen für hohe und kleine Molmassen bestimmen. Für Poly(1,4-butylenadipat) liegt diese bei 6.300 ± 200 g/mol.

Polymerschmelzen haben im Gegensatz zu Newtonschen Flüssigkeiten auch elastische Eigenschaften. Diese beeinflussen signifikant das Fließverhalten und sind für Fließanomalien, wie den Weissenberg-Effekt **[Weissenberg 1947]**, Strangaufweitung oder Strömungsumkehr verantwortlich. Die elastischen Eigenschaften können im Scherexperiment durch den Anstieg der Normalspannungsdifferenz und der Schubspannung beschrieben werden. Bei hohen Schergeschwindigkeiten können die elastischen Eigenschaften überwiegen. Nach Überschreiten einer kritischen Schergeschwindigkeit γ_{krit} verringert sich die Steigung entsprechend der Abnahme der Viskosität im pseudoplastischen Bereich. Abbildung 21 zeigt den Anstieg der Schubspannung mit der Scherviskosität. Gemäß dem Newtonschen Gesetz ist die Steigung in der doppeltlogarithmischen Auftragung eins. Die negative Steigung weist auf einen Probeverlust durch Spaltaustritt hin. Ursächlich für den Spaltaustritt sind elastische Effekte. Zu diesen Effekten kommt es durch scherinduzierte Verformungen der entropisch günstigsten Knäuelform der Polymerketten. Die Rückstellkräfte führen zu Normalspannungen innerhalb der Probe. **[Kulicke 1985]** Der elastische Anteil der Fließeigenschaften kann durch ein Scherexperiment zwischen zwei Platten als Normalspannungsdifferenz $N_1 - N_2$ bestimmt werden. **[McKenna 2009]** Es zeigt sich bei moderaten Scherraten, dass die Normalspannung mit einer Steigung von zwei in der doppeltlogarithmischen Auftragung ansteigt. Die Normalspannung ist bei kleinen Scherraten mechanisch nicht dedektierbar.

Der viskose Anteil überwiegt bei kleinen Beanspruchungen. Die Normalspannungsdifferenz sowie die Schubspannung nehmen mit steigender Molmasse zu. Dies begründet sich darin, dass zunehmend mehr Verschlaufungen

entstehen und das Verhakungsnetzwerk dadurch stärker wird. In diesem Bereich verhält sich das Polymer newtonisch. Das Fließverhalten für hohe Scherraten ist durch ein Scherexperiment nicht näher beschreibbar. Ursächlich ist der Probenaustritt aus der Messgeometrie durch elastische Effekte.

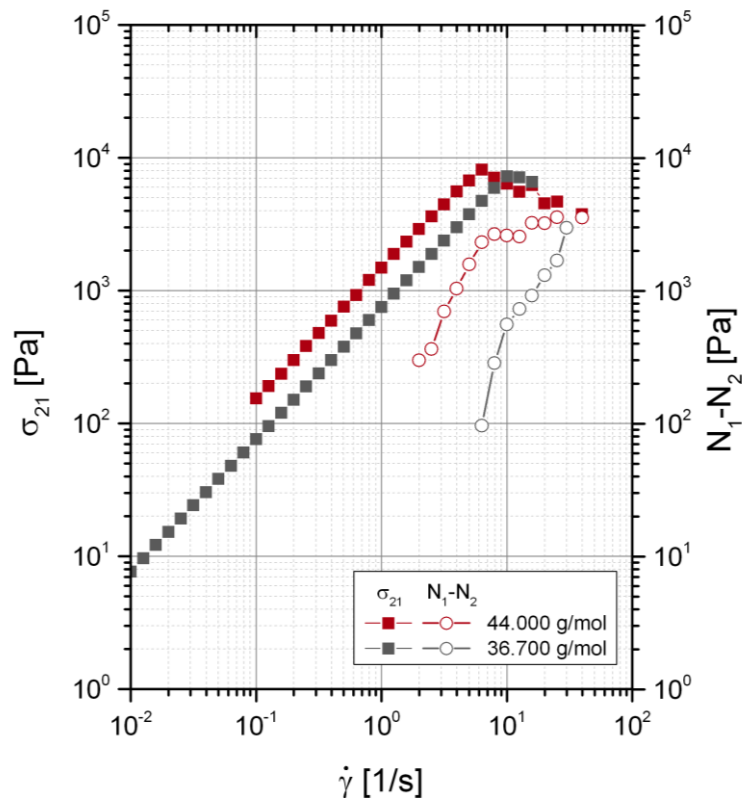


Abbildung 21. Einfluss der Molmasse auf die Schubspannung σ_{21} und die Normalspannungsdifferenz $N_1 - N_2$.

6.2.5 Korrelation zwischen stationärem Scherfließen und Oszillation

Die Oszillationsmessung ist eine weitere Methode die viskoelastischen Eigenschaften von Polymerschmelzen zu bestimmen. Der Speichermodul G' ist hierbei ein Maß für die elastischen und der Verlustmodul G'' für die viskosen Anteile.

Aus diesen Experimenten lassen sich keine eventuell vorhandene Überstrukturen aufzeigen. Sofern in dem zu untersuchenden System ausschließlich mechanische Wechselwirkungen vorliegen, wird die Cox-Merz-Regel Gültigkeit haben. [Cox 1958] Sie besagt, dass der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ der Scherviskosität η entspricht. Die Ergebnisse unterschiedlicher Scher- und Oszillationsexperimente sind in Abbildung 22 dargestellt. Die Viskositäten bei unterschiedlichen Beanspruchungsformen liegen bei niedrigen Winkelgeschwindigkeiten und Scherraten in guter Übereinstimmung. Höhere Scherraten im Scherexperiment führen zu elastischen Effekten und somit zu Fließanomalien. Im

Oszillationsexperiment lassen sich interpretierbare Werte auch für hohe Frequenzen erhalten. Aus diesen Experimenten ließen sich keine Anzeichen für Überstrukturen finden.

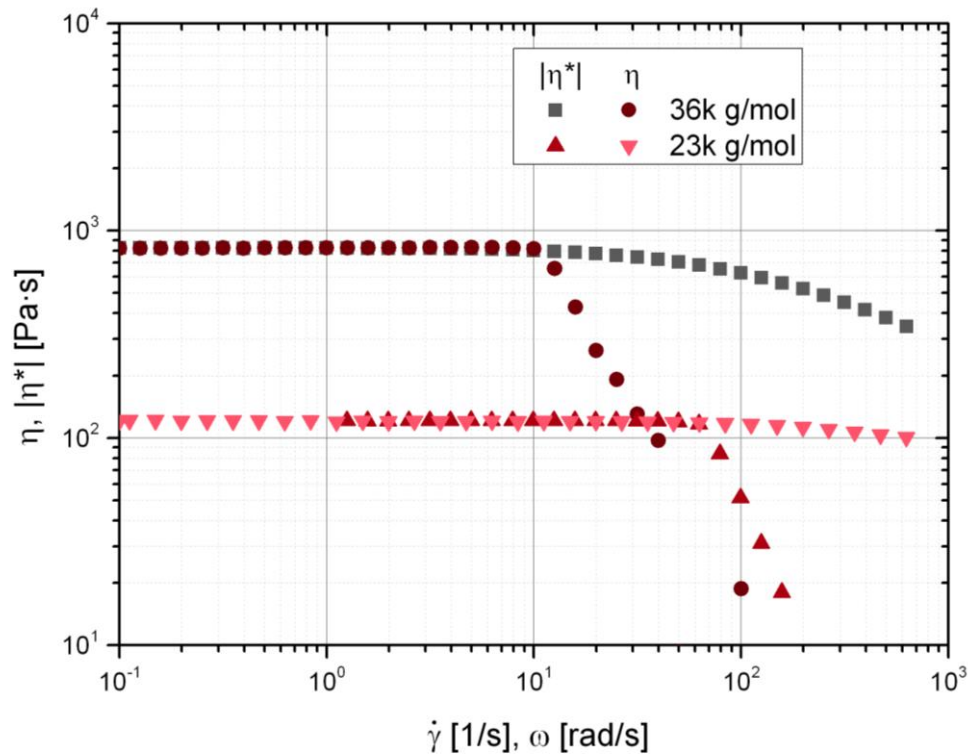


Abbildung 22. Vergleich der komplexen Viskosität mit der Scherviskosität.

6.2.6 Bestimmung der Fließeigenschaften durch Oszillation

Die Fließeigenschaften bei hohen Frequenzen können mit Oszillationsexperimenten beschrieben werden. Die Frequenzen sind nach der Cox-Merz-Regel analog zur Schergeschwindigkeit.

Abbildung 23 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für drei Poly(1,4-butylenadipat)-Proben mit unterschiedlichen gewichtsmittleren Molmassen. Die Modulwerte zeigen in der doppeltlogarithmischen Auftragung gegen die Kreisfrequenz ω den typischen Verlauf für viskoelastische Substanzen. [Larson 1999] Der Speichermodul liegt über dem Verlustmodul und weist bei niedrigen Frequenzen eine Steigung von zwei auf. Die Steigung des Verlustmoduls liegt bei eins. In diesem Bereich verhält sich die Schmelze überwiegend viskos. Es wird mehr Energie in dem System dispergiert, als gespeichert werden kann, da die Beanspruchung langsamer ist, als die Relaxation der Polymerketten.

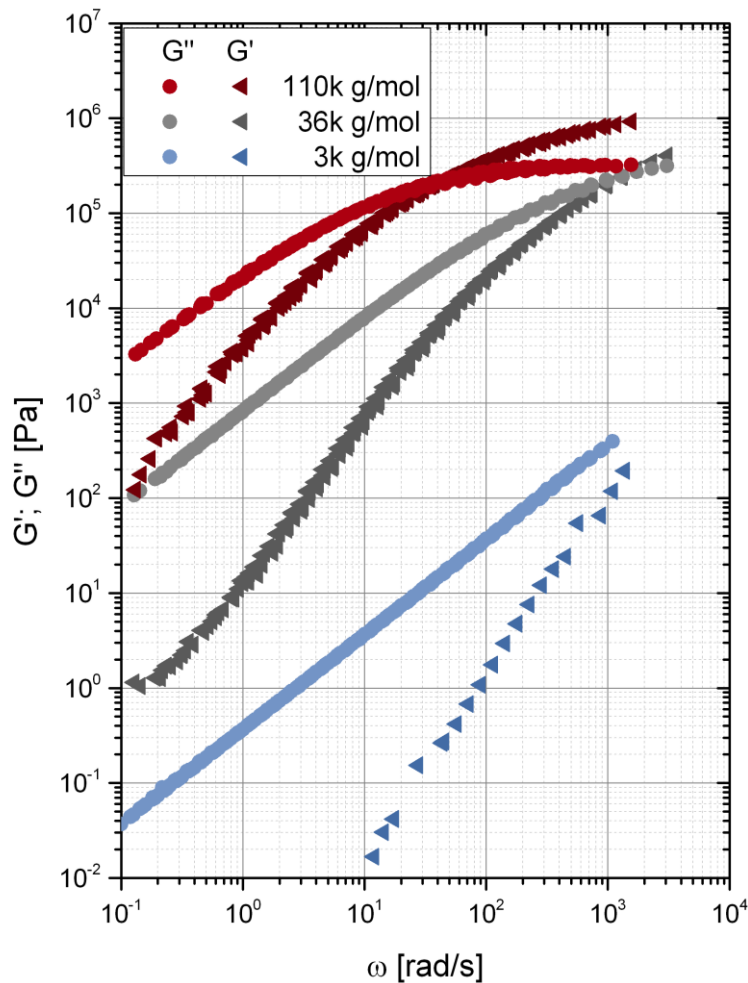


Abbildung 23. Exemplarische Molmassenabhängigkeit des Speichermoduls G' und Verlustmoduls G'' als Funktion der Kreisfrequenz ω für Poly(1,4-butylenadipat).

Nach dem *Cross-Over-Punkt* ($G'(\omega) = G''(\omega)$) weisen Polymere ein überwiegend elastisches Verhalten auf (vgl. Abbildung 23). **[Macosko 1994]** Bei steigender Frequenz zeigen sich zunehmend temporäre Verschlaufungsnetzwerke.

Die Lage des *Cross-Over-Punkts* gibt Aufschluss über die Knäuelbeweglichkeit. Die Beweglichkeit von Polymerknäueln nimmt mit der Größe ab. Der *Cross-Over-Punkt* wird daher mit zunehmender Molmasse zu kleineren Frequenzen verschoben.

Die Anzahl der Verschlaufungen wird durch die größere Molmasse erhöht. Dies führt zu höheren Modulwerten. **[Macosko 1994]**. Der Molmasseneinfluss dominiert ab einer Molmasse von 30.000 g/mol. Es kommt ausschließlich zu einem horizontalen Drift. Abbildung 24 zeigt den Kehrwert des *Cross-Over-Punkts* als Funktion der Molmasse. Der Drift zeigt ein lineares Verhalten für den untersuchten Molmassenbereich in der doppeltlogarithmischen Auftragung. Gleichung 18 gibt diesen Zusammenhang wieder.

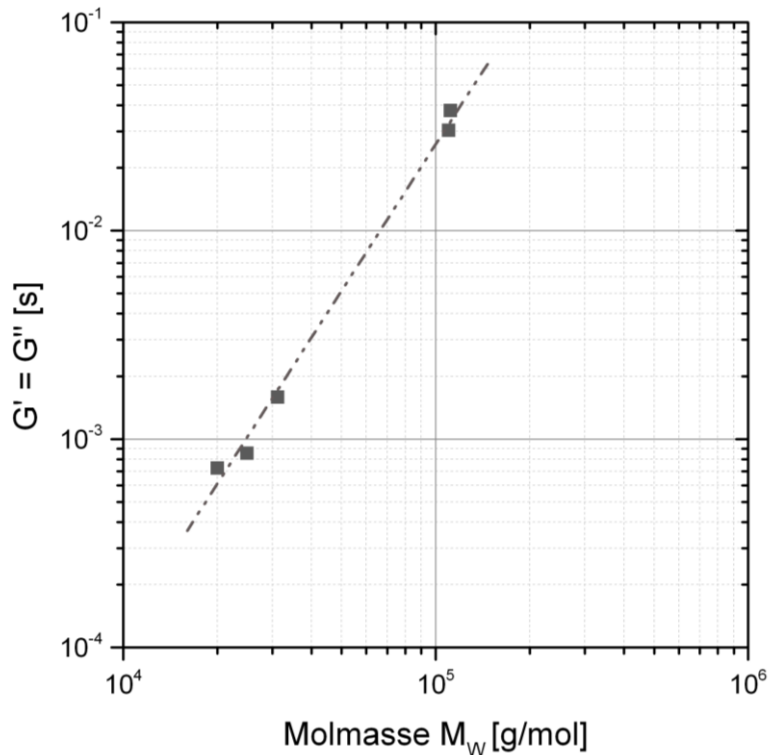


Abbildung 24. Lage des Kehrwertes des Cross-Over-Punkts der Modulwerte G' und G'' in Abhängigkeit der Molmasse.

Gleichung 18

$$G' = G'' = 5,0(\pm 0,5) \cdot 10^{-14} M_w^{2,3(\pm 0,1)}$$

Die Verhakungsmolmasse M_e lässt sich aus dem Plateau-Wert des Speichermoduls bei bekannter Schmelzdichte nach folgender Gleichung berechnen: **[Ferry 1980]**

Gleichung 19

$$M_e = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{G^0}$$

Diese gibt an wieviele Kettensegmente zwischen zwei temporären Netzwerkpunkten liegen. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass die Verhakungsmolmasse halb so groß ist, wie die kritische Molmasse. **[Ferry 1980]**
[Dobkowski 1995]

Gleichung 20

$$M_c = 2M_e$$

Bei einem Plateau-Wert $G^0 = 10^6$ Pa und einer Schmelzdichte von 1,11 g/mL ergibt sich eine Verhakungsmolmasse M_e von 3.100 ± 300 g/mol. Dieser Wert liegt in guter

Übereinstimmung mit der kritischen Molmasse M_c von 6.300 ± 200 g/mol aus den Scherexperimenten bei verschiedenen Molmassen (Abbildung 23).

Die komplexe Viskosität steigt mit zunehmender Molmasse. Rein mechanische Wechselwirkungen lassen eine Molmassenabhängigkeit analog zur Ruhescherviskosität erwarten. In Abbildung 25 ist die Molmassenabhängigkeit der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ aus dem Oszillationsexperiment dargestellt. Für den Plateau-Wert η^*_p ergibt sich:

Gleichung 21

$$\eta^*_p = \eta_0 = 2,57(\pm 0,02) \cdot 10^{-15} \cdot M_w^{3,83(\pm 0,04)}$$

Die Oszillationsexperimente lassen eine Untersuchung des pseudoplastischen Bereichs zu. In diesem Bereich verringert sich die Viskosität ab einer kritischen Winkelgeschwindigkeit ω_{krit} kontinuierlich. Entschlafungen führen zu einer Scherverdünnung. Die kritische Winkelgeschwindigkeit ω_{krit} verschiebt sich mit steigender Molmasse zu kleineren Winkelgeschwindigkeiten. Der Übergang in den nicht-Newtonschen Bereich zeigt sich bei Poly(1,4-butylenadipat) erst ab einer gewichtsmittleren Molmasse von 30.000 g/mol deutlich. Proben mit kleineren Molmassen weisen im Messbereich überwiegend ein Newtonsches Verhalten auf.

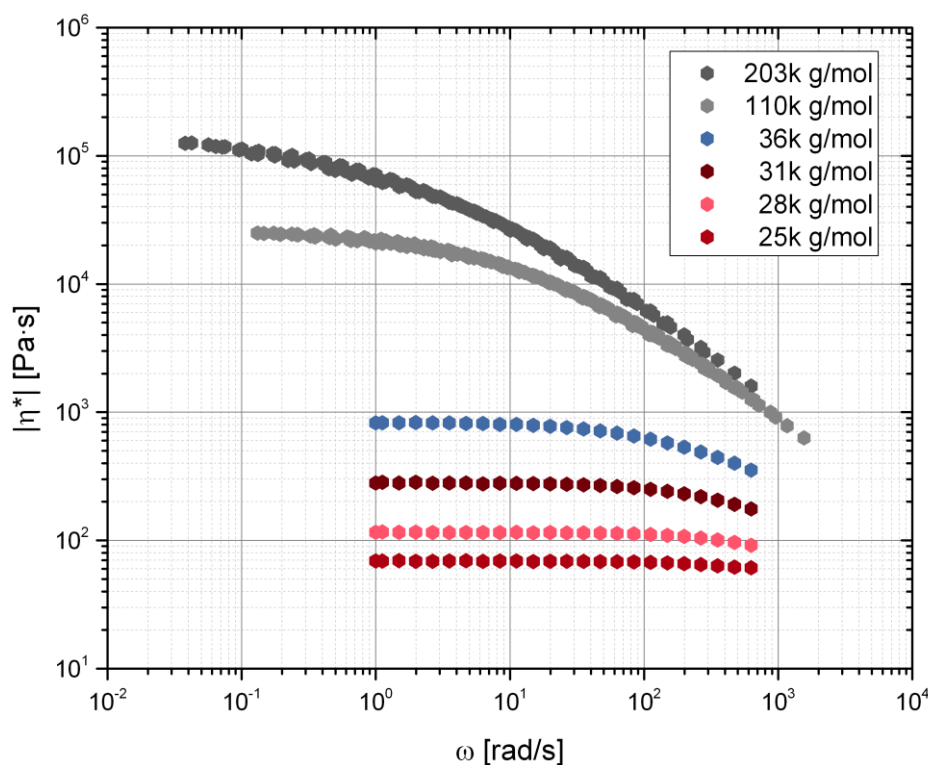


Abbildung 25. Molmassenabhängigkeit der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ als Funktion der Kreisfrequenz ω für Poly(1,4-butylenadipat).

Die kritische Schergeschwindigkeit nimmt mit der Molmasse ab. Abbildung 26 zeigt die Kritische Schergeschwindigkeit als Funktion der Molmasse. Die Abhängigkeit kann folgender Weise mathematisch beschrieben werden:

Gleichung 22

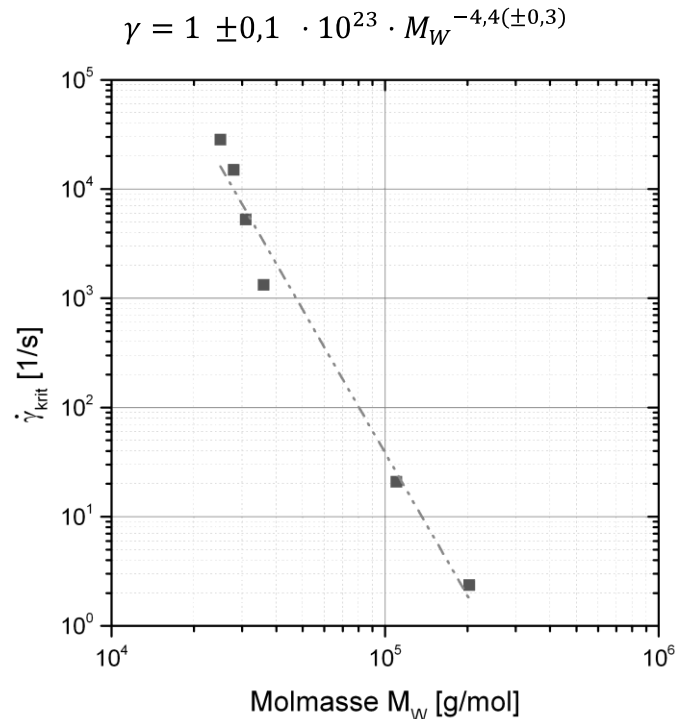


Abbildung 26. Kritische Schergeschwindigkeit in Abhängigkeit der Molmasse.

6.2.7 Untersuchung des thermischen Einflusses auf die Viskosität

Die Temperatur nimmt Einfluss auf die Viskosität. Die Kettenbeweglichkeit nimmt mit einer Temperaturerhöhung zu. Dies führt zu einer Verringerung der Relaxationszeit für die Polymerketten. [Arrhenius 1887][Ferry 1955][Cantow 1985] Abbildung 27 und Abbildung 28 zeigen exemplarisch für eine Poly(1,4-butylenadipat)-Probe die Verläufe des Speicher- und Verlustmoduls bei verschiedenen Temperaturen. Die temperaturabhängige SAOS-Untersuchung wird hier durch Kristallisation (50-60 °C) und die Depolymerisation (ca. 180 °C) begrenzt. Mittels einer Zeit-Temperatur-Verschiebung lassen sich nach Gleichung 23 Verschiebungsfaktoren für alle relaxations- und retardationszeitabhängigen Parameter berechnen. Die Faktoren a_T und b_T geben den horizontalen und vertikalen *Shift* auf einer zeit und frequenzabhängigen Achse wieder. Der Faktor b_T hängt von der Dichte und Einheitlichkeit der Probe ab und variiert nur geringfügig um eins.

Gleichung 23

$$b_T G' a_T \omega, T = G'(\omega, T)$$

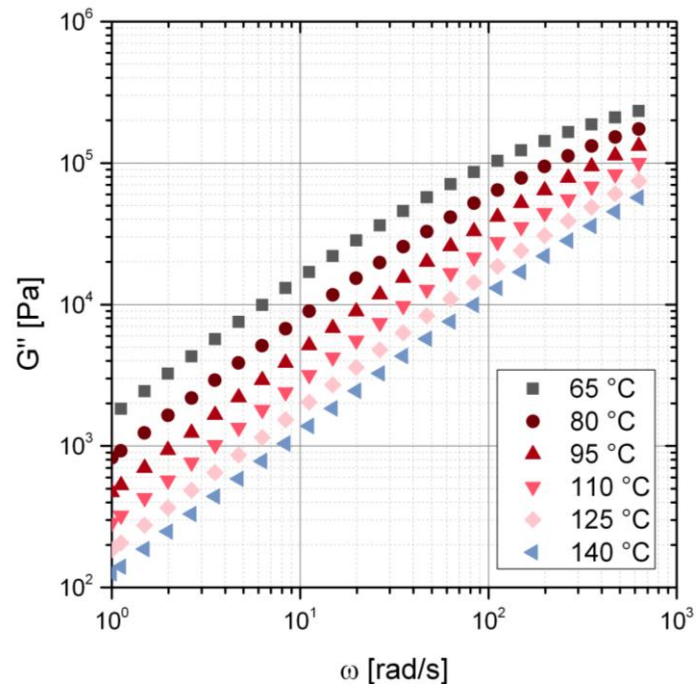


Abbildung 27. Exemplarische Temperaturabhängigkeit der Verlustmodule G'' für eine Molmasse von 36.000 g/mol.

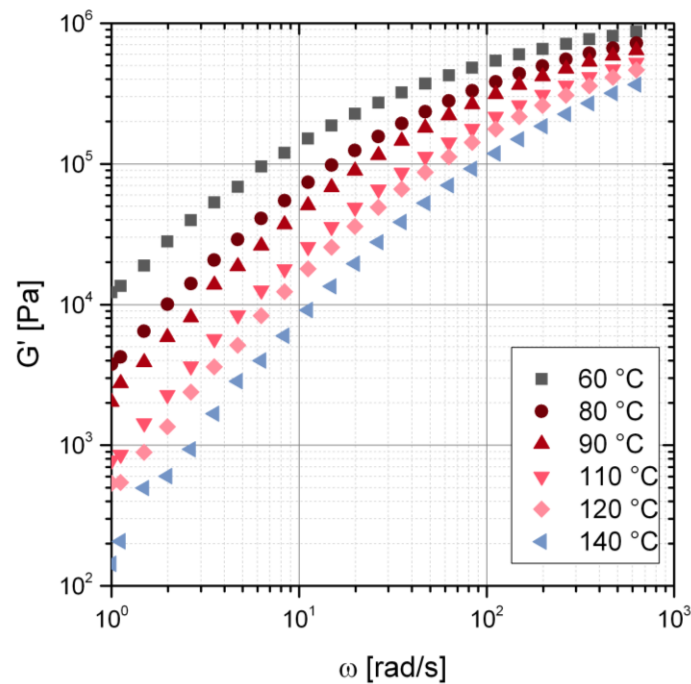


Abbildung 28. Exemplarische Temperaturabhängigkeit der Speichermodule G' für eine Molmasse von 36.000 g/mol.

Der Verschiebungsfaktor a_T ist temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Einzelmessungen lassen sich zu einer *Master-Kurve* superpositionieren. Mit der *Master-Kurve* lässt sich der technisch begrenzte Frequenzbereich der Messung erweitern. Abbildung 30 zeigt die *Master-Kurven* für die Verläufe des Speicher- und Verlustmoduls aus einer Zeit-Temperatur-Verschiebung.

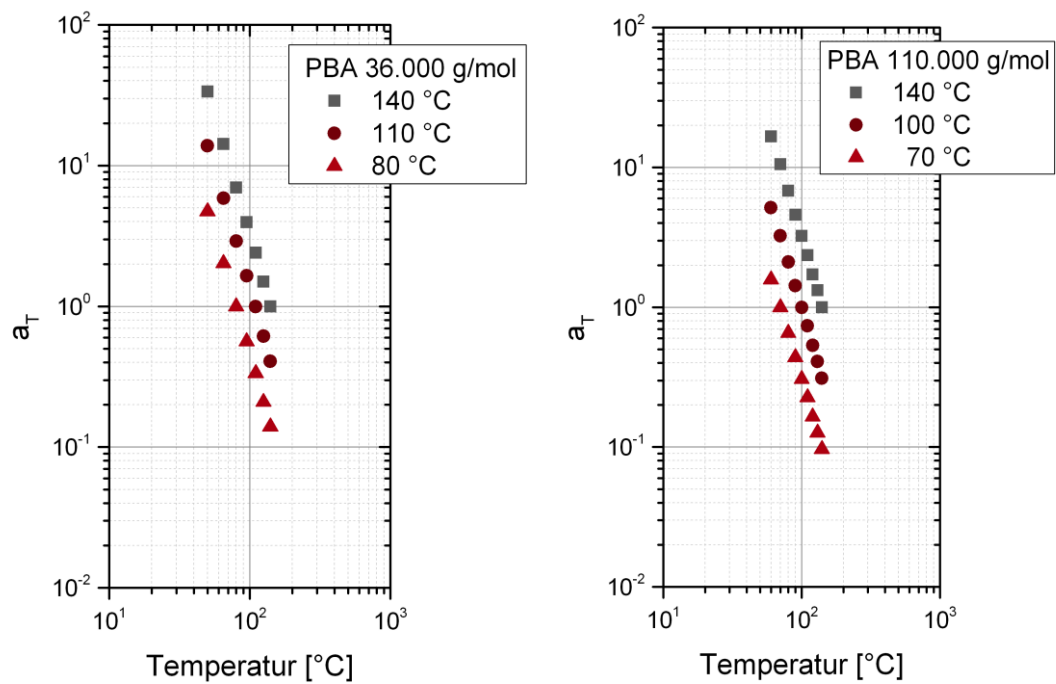


Abbildung 29. Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren a_T für verschiedene Referenztemperaturen und Molekulargewichte.

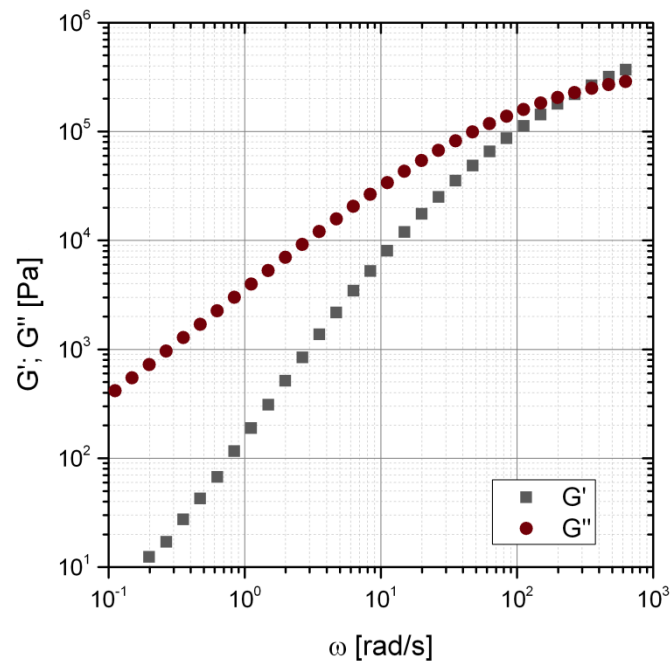


Abbildung 30. Exemplarische Darstellung der Master-Kurven für den Speicher- und Verlustmodul bei 80 $^{\circ}\text{C}$

Die Verschiebungsfaktoren a_T und die Fließaktivierungsenergie E_A können über die ARRHENIUS-Gleichung miteinander verknüpft werden. [Ferry 1980][Ferry 1955] [Arrhenius 1887] So lassen sich bei bekannten Verschiebungsfaktoren oder

Fließaktivierungsenergien Viskositäten für andere Temperaturen in Bezug auf eine Referenzviskosität berechnen.

Gleichung 24

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_{ref})} = \exp \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}$$

In Abbildung 31 ist die komplexe Viskosität als Funktion der Winkelgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die gezeigten Viskositäten wurden mittels einer Zeit-Temperatur-Verschiebung bestimmt. Die Viskosität der Probe verringert sich mit steigender Temperatur und der Newtonsche Bereich erstreckt sich zunehmend in höhere Frequenzen. Im pseudoplastischen Bereich sinkt der temperaturbedingte Viskositätsunterschied mit steigender Frequenz und die Fließkurven gehen ineinander über.

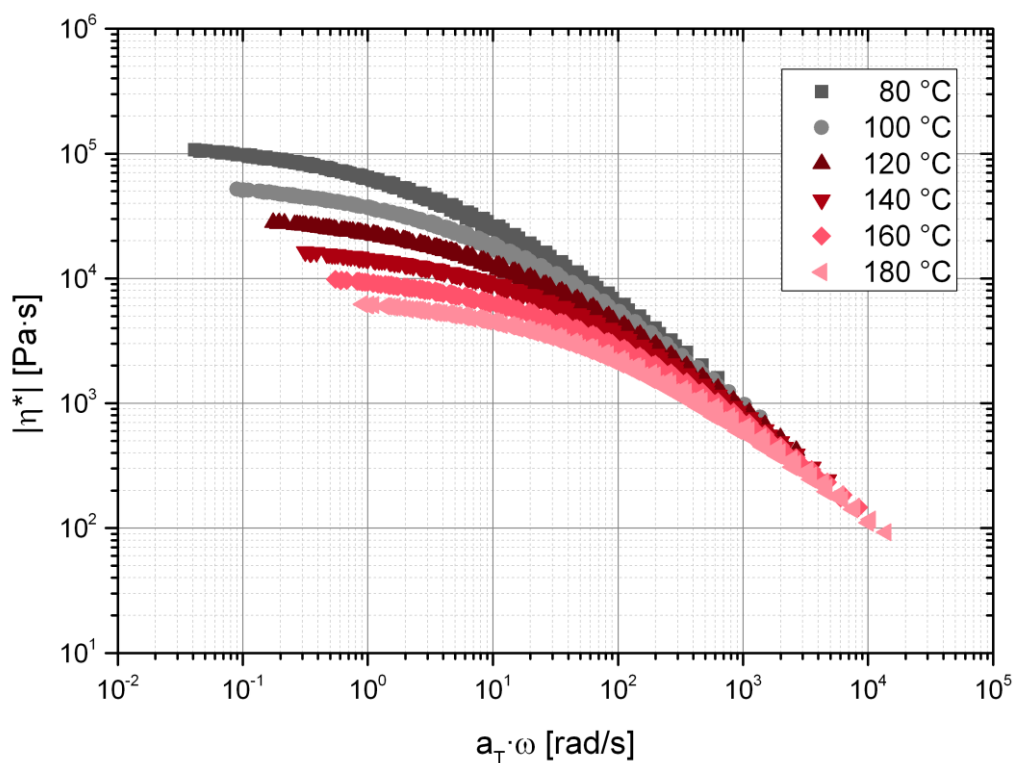


Abbildung 31. Einfluss der Temperatur auf die komplexe Viskosität für eine Poly[1,4-butylenadipat]-Probe mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 203.000 g/mol.

Fließaktivierungsenergien lassen sich mithilfe des Arrhenius-Plots für den Newtonschen Bereich nach Gleichung 25 berechnen. Der natürliche Logarithmus der

Viskosität ist umgekehrt proportional zur Temperatur. Die Steigung ist proportional zur Fließaktivierungsenergie.

Gleichung 25

$$\ln \eta = \ln(A_\eta) + \frac{E_A}{R \cdot T}$$

Der Arrhenius-Plot für verschiedene Molmassen ist in Abbildung 32 dargestellt. Wie erwartet erhöht sich die Steigung proportional mit der Molmasse. Die berechneten Fließaktivierungsenergien sind in Abbildung 33 dargestellt. Die Fließaktivierungsenergien liegen zwischen 35 und 45 kJ/mol. Sie liegen damit in einem für aliphatische Polyester typischen Bereich. Für den untersuchten Molmassenbereich besteht zwischen der Fließaktivierungsenergie und der Molmasse ein linearer Zusammenhang. Dieser kann durch folgende Gleichung beschrieben werden.

Gleichung 26

$$E_A = 2,4(\pm 0,9) \cdot 10^{-5} \cdot M_w + 35,2(\pm 1,4)$$

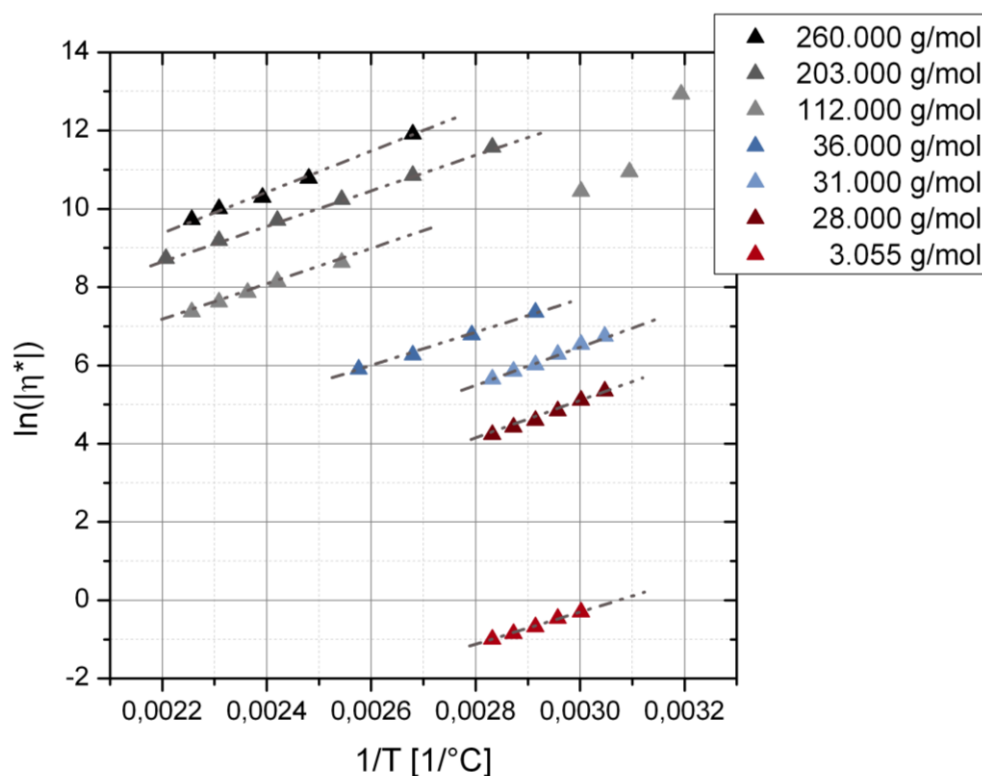


Abbildung 32. Arrhenius-Plot für η_0 von Poly(1,4-butylenadipat) mit verschiedenen Molmassen M_w .

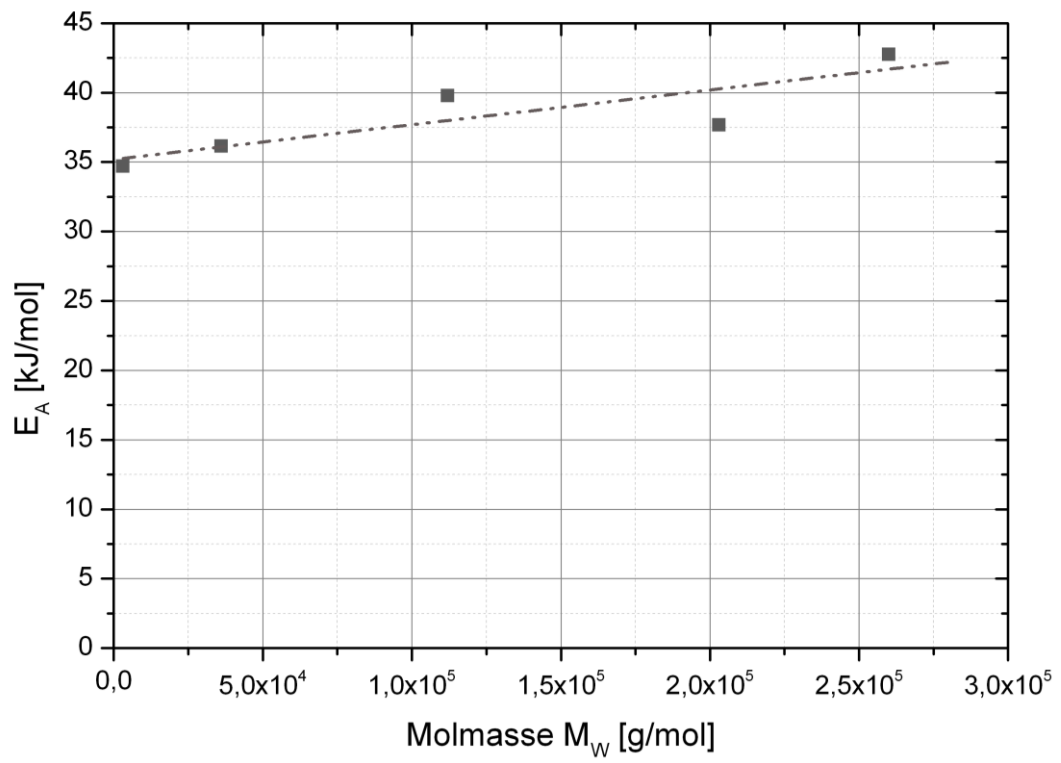


Abbildung 33. Abhängigkeit der Fließaktivierungsenergie E_A von der gewichtsmittleren Molmasse.

6.2.8 Untersuchung des Kristallisationsverhaltens

Die Anwesenheit kristalliner und amorpher Domänen spielt eine wichtige Rolle bei teilkristallinen Polymeren. Die Kristallitdimensionen und der Kristallisationsgrad bestimmen die thermischen und mechanischen Eigenschaften. Für technische Anwendungen ist die Kenntnis über das temperaturabhängige Kristallisationsverhalten von großer Bedeutung. Sowohl die Verarbeitung, wie auch die Anwendungen, werden von den Schmelz- und Kristallisationstemperaturen sowie dem Glasübergang beeinflusst. Bislang sind entsprechende Daten nicht für den gesamten Molmassenbereich zugänglich. **[Righetti 1998]** Die durchgeführten Untersuchungen sollen den Gültigkeitsbereich auf hohe Molmassen erweitern.

Röntgendiffraktometrie (XRD) ermöglicht eine quantitative Beschreibung des kristallinen Anteils. Röntgenstrahlen werden an den Netzebenen der kristallinen Domänen gebeugt, hierbei entstehen Beugungsreflexe in spezifischen Winkeln. Die Winkel sind nach der Theorie von BRAGG abhängig von der eingestrahlten Wellenlänge λ und dem Einfallswinkel Θ .

Gleichung 27

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$$

Eine geringe Anzahl Netzebenen und Fehlstellen auf der Oberfläche von Kristalliten führen zu einer Verbreiterung der Reflexe im Diffraktogramm. Bei makroskopischen Kristallen ist dieser Fehler zu vernachlässigen. Die Kristallitdicke D bei Polymeren liegt im Bereich von 10 nm. Hier lässt sich nach SCHERRER die Dicke der Kristallite über die Reflexhalbwidthbreite H_B bestimmen. **[Scherrer 1981]** K ist hierbei ein Formfaktor der zwischen Werten von 0,64 und 2,08 liegt. Bei Polymeren kann näherungsweise von dem Wert eins ausgegangen werden. **[Langford 1978]**

Gleichung 28

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{H_B \cdot \cos \Theta}$$

Amorphe Domänen ohne Netzebenen führen zu einem sehr breiten Hintergrundsignal, dem amorphen Halo. Ein kristalliner Anteil χ_c lässt sich über die Fläche des Halos $\int I_a$ und der Reflexe von kristallinen Domänen $\int I_c$ in einem Diffraktogramm bestimmen (Gleichung 29).

Gleichung 29

$$\chi_c = \frac{\int I_c}{\int I_c + \int I_a} = \frac{\int I_c}{\int I_g}$$

Diese empirische Methode liefert keine absoluten Werte, sie ermöglicht jedoch den Vergleich unterschiedlicher Materialien und Proben. [Djonlagic 2001][Ruland 1961] Abbildung 34 zeigt ein typisches Diffraktogramm von Poly(1,4-butylenadipat).

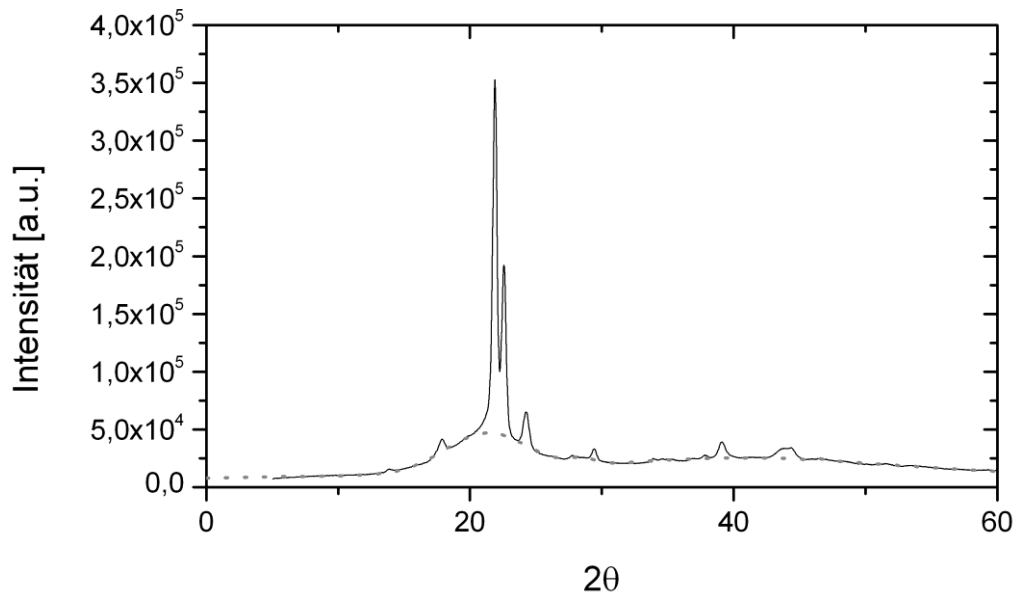


Abbildung 34. Typisches Diffraktogramm einer Poly(1,4-butylenadipat)-Probe (11.000 g/mol).

Die Kristallisation wird durch die äußeren Bedingungen beeinflusst. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde das Kristallisationsverhalten als Funktion der Molmasse aus der Polymerschmelze und einer Tetrahydrofuranlösung ($c(\text{PBA}) = 0,5 \text{ g/mL}$) verglichen. Die nach Gleichung 29 berechneten kristallinen Anteile sind in Abbildung 35 dargestellt. Es zeigt sich ein abnehmender kristalliner Anteil mit der Kristallisation aus dem organischen Lösemittel, wie auch aus der Schmelze. Das Plateau bei höheren Molmassen könnte das Resultat einer gehemmten Kristallisation sein. Die steigende Molmasse führt zu einer verringerten Kettenbeweglichkeit. Kettensegmente werden durch die gehemmte Kettenbeweglichkeit an der Diffusion an die Kristallitoberfläche gehindert. Ähnliche Phänomene wurden bereits bei anderen Polymeren, wie z.B. bei hochmolekularem Polyethylen PE und Polyhydroxybuttersäure PHB beobachtet. [Buckser 1958][Huang 2011]

Die aus Tetrahydrofuran kristallisierten Proben weisen eine größere Streuung der bestimmten Kristallinitäten auf. Ursächlich hierfür sind zum einen

Unregelmäßigkeiten durch eine stetige Viskositätserhöhung bei der Entfernung des Lösemittels. Zum anderen können Lösemittelmoleküle im Kristallgitter freie Gitterplätze besetzen. Der kristalline Anteil für die Kristallisation aus der Schmelze lässt sich mit einem linearen Fit für den Molmassenbereich bis 46.000 g/mol beschreiben.

Gleichung 30

$$x_{c,melt} = -2,7(\pm 0,6) \cdot 10^{-4} \cdot M_W + 49,2(\pm 1,3)$$

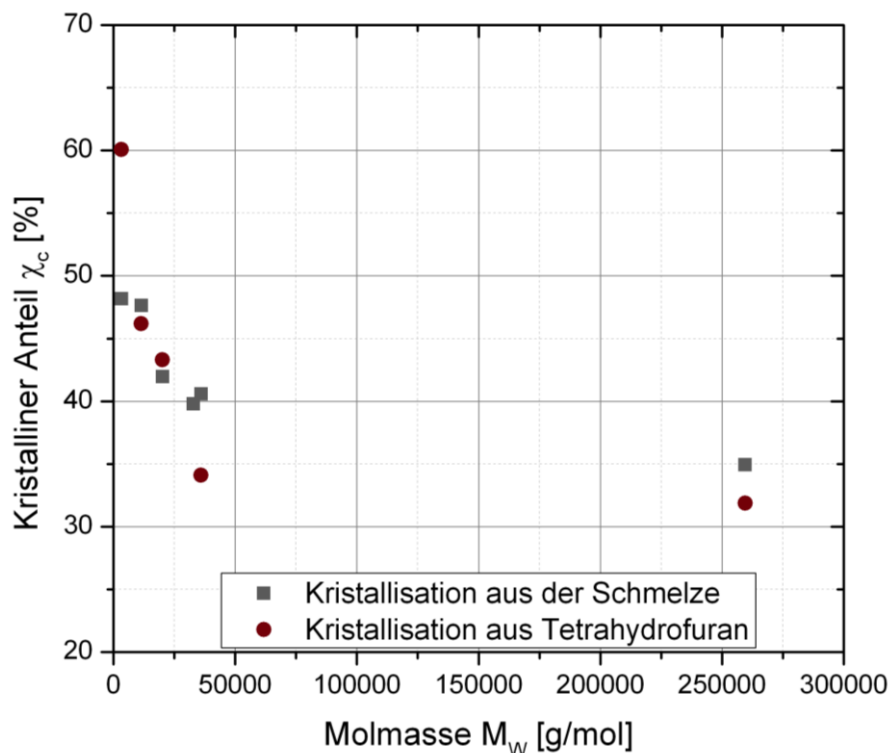


Abbildung 35. Kristalliner Anteil von PBA als Funktion der Molmasse bei einer Abkühlung von 1 °C/min.

Kristallitdicken für die Polymerproben wurden aus den Reflexhalbwidths nach Gleichung 28 berechnet. Die Halbwertsbreiten der Reflexe wurden über Gauß-Fits bestimmt. Die Kristallitdicke scheint bei einer Kristallisation aus der Schmelze unabhängig von der Molmasse zu sein. Die Kristallisation aus Tetrahydrofuran zeigt mit zunehmender Molmasse eine abnehmende Kristallitdicke. Ursächlich ist die abnehmende Kettensegmentbeweglichkeit durch Viskositätszunahme und Fixierung von Kettensegmenten zwischen zwei Kristalliten. Die Zunahme der Viskosität ist bei der Kristallisation aus einer Polymerlösung stärker ausgeprägt als aus der Schmelze. Bei Molmassen bis zu 46.000 g/mol lässt sich eine Molmassenabhängigkeit für die Kristallitdicke finden. Dieses Phänomen ist auch bei anderen Polymersystemen bekannt. [Buckser 1958] Nach Gleichung 28 und Gleichung 29 berechnete

kristalline Anteile und Kristallitdicken für unterschiedliche Molmassen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

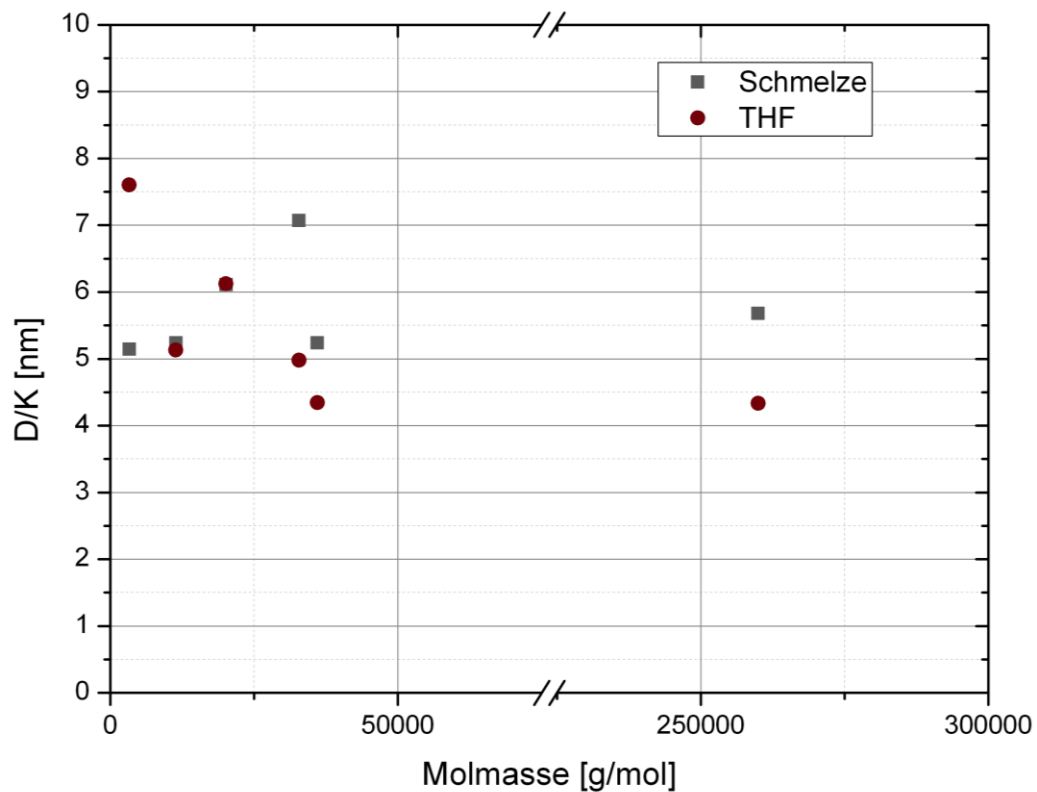


Abbildung 36. Nach SCHERRER bestimmte Kristallitdicke als Funktion der Molmasse.

Tabelle 4. Kristallinität verschiedener Poly(1,4-butylenadipat)-Proben als Ergebnis der Röntgendiffraktometrie. *: Aus THF kristallisiert.

M_W [g/mol]	$\int I_c$	$\int I_g$	Kristallisationsgrad χ_c [%]	H_B	D/K
3.300	$7,191 \cdot 10^4$	$1,493 \cdot 10^5$	48,2	0,212	6,85
	$1,1192 \cdot 10^5$	$1,984 \cdot 10^5$	60,1*	0,405	4,63
11.000	$2,249 \cdot 10^5$	$4,722 \cdot 10^5$	47,6	0,426	4,62
	$2,279 \cdot 10^5$	$4,933 \cdot 10^5$	46,2*	0,411	4,72
20.000	$2,405 \cdot 10^5$	$5,731 \cdot 10^5$	42,0	0,395	5,51
	$2,626 \cdot 10^5$	$6,063 \cdot 10^5$	43,3*	0,392	5,50
32.000	$6,6360 \cdot 10^4$	$1,668 \cdot 10^5$	39,8	0,364	4,48
	$6,526 \cdot 10^4$	$1,696 \cdot 10^5$	38,5*	0,414	6,36
36.000	$9,031 \cdot 10^4$	$2,225 \cdot 10^5$	40,6	0,391	3,91
	$1,016 \cdot 10^5$	$2,979 \cdot 10^5$	34,1*	0,438	4,72
259.000	$2,654 \cdot 10^4$	$7,599 \cdot 10^4$	34,9	0,402	3,91
	$2,221 \cdot 10^4$	$6,968 \cdot 10^4$	31,9*	0,457	5,11

Die dynamische Differenzkalorimetrie DSC ist eine Methode zur Bestimmung der charakteristischen Phasenübergangstemperaturen, sowie zur kinetischen Untersuchung der Kristallisation. Die Schmelztemperatur T_m steigt nach der Theorie von FLORY mit der Molmasse. [Flory 1949] Die Molmassenabhängigkeit der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen für Poly(1,4-butylenadipat) sind in Abbildung 37 dargestellt.

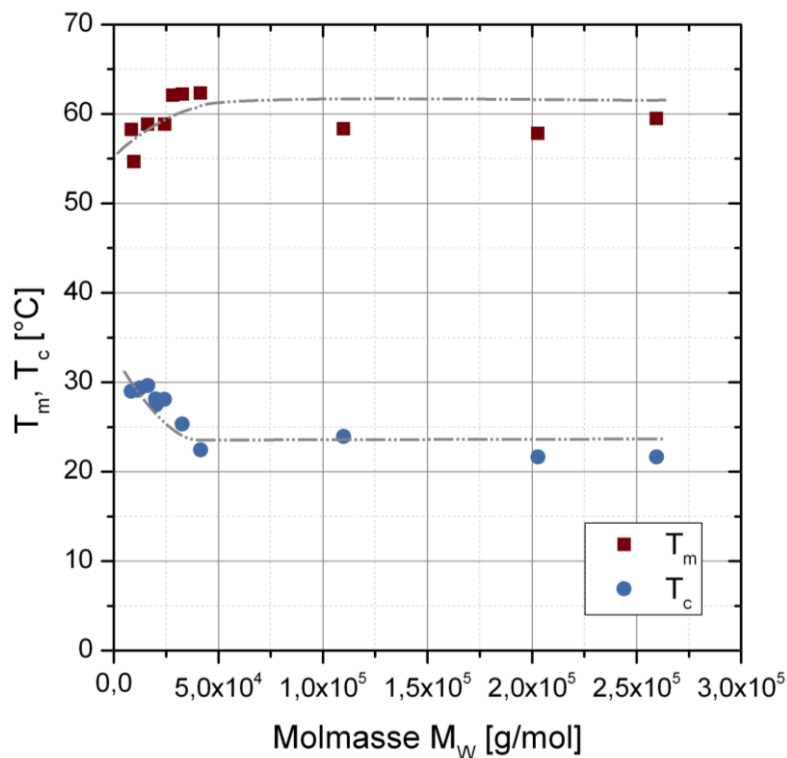


Abbildung 37. Schmelz- und Kristallisationstemperatur als Funktion der Molmasse M_w .

Der untersuchte Molmassenbereich weist zwei unterschiedliche Bereiche auf. Bei Molmassen bis 46.000 g/mol steigt die Schmelztemperatur. Der Verlauf der Schmelztemperatur lässt sich mit Gleichung **31** linear beschreiben.

Gleichung 31

$$T_m = 1,9(\pm 0,5) \cdot 10^{-4} \cdot M_w + 55,1(\pm 1,3)$$

Gewichtsmittlere Molmassen über 46.000 g/mol zeigen keine signifikante Molmassenabhängigkeit. Die Kristallisationstemperaturen zeigen einen analogen Verlauf. Molmassen unter 46.000 g/mol können mit Gleichung **32** beschrieben werden. Oberhalb dieser Molmasse stellt sich ebenfalls ein Plateau ein.

Gleichung 32

$$T_c = -2,1(\pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot M_w + 31,9(\pm 0,7)$$

Die Plateaus für T_m und T_c ab einer Molmasse von 46.000 g/mol deuten auf ein gehemmtes Kristallitwachstum hin. Dies unterstützt die getroffenen Annahmen aufgrund der Erkenntnisse aus der Röntgendiffraktometrie. Bei gleichbleibenden kristallinen Anteilen und Kristallitdimensionen müssen die Schmelz- und Kristallisationsmechanismen gleich bleiben. Analog zu den Schmelz- und Kristallisationstemperaturen ist auch der Glasübergang bei semikristallinen Polymeren molmassenabhängig. **[Adler 1987][Boyer 1973]** Der Molmassenbereich bis 46.000 g/mol lässt sich gut mit einem linearem Fit beschreiben (Gleichung 33). Höhere Molmassen zeigen keinen vergleichbaren Verlauf. Eine mögliche Ursache ist die gehemmte Kristallisation bei hohen Molmassen und die daraus resultierende uneinheitliche Kristallinität.

Gleichung 33

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M}$$

$$T_g = -61,0(\pm 0,5) - \frac{4,9(\pm 0,9) \cdot 10^4}{M_w}$$

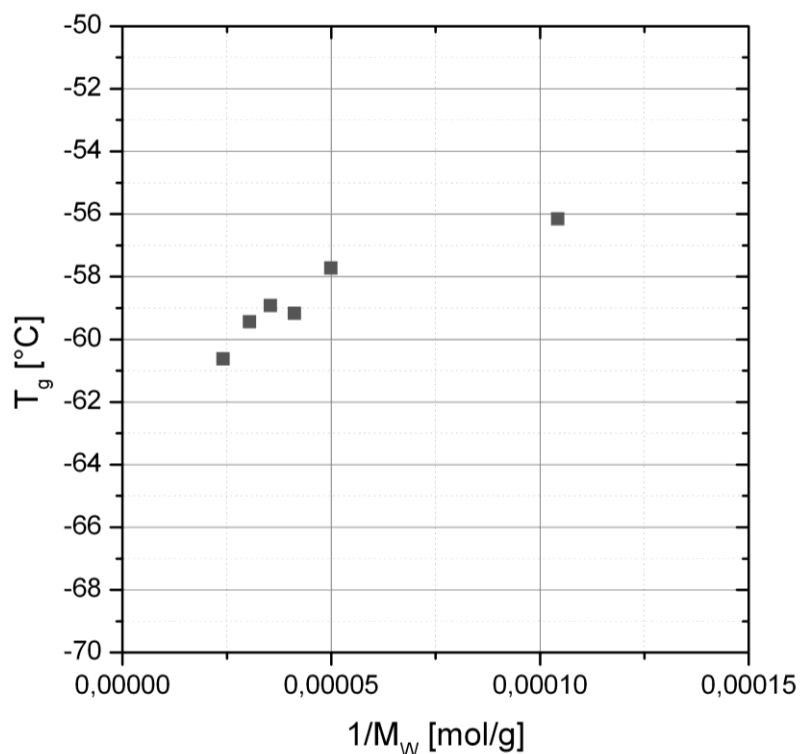


Abbildung 38. Abhängigkeit des Glasübergangs von der Molmasse.

Die Kristallisationskinetik kann durch isotherme differenzkalorimetrische Experimente bestimmt werden. Die Kristallisation ist ein exothermer Vorgang, hierbei verringert sich der benötigte Wärmestrom zum Aufheizen der Probe. Die Steigung der

Enthalpiekurve ist proportional zu der Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Fläche unter dieser Kurve ist proportional zu der Kristallinität. Die Kristallisationshalbwertszeit ist definiert als die Zeit, bei der 50% des kristallisierbaren Anteils eines Polymers kristallisiert sind (Gleichung 34). Es wurden Poly(1,4-butylenadipat)-Proben mit unterschiedlichen Molmassen unter isothermen Bedingungen zur Kristallisation gebracht. Die Kristallisationshalbwertszeit verhält sich erwartungsgemäß sowohl proportional zur Temperatur, wie auch zur Molmasse. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 dargestellt.

Gleichung 34

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \int_0^{\frac{t_1}{2}} dt = 0,5 \cdot \int_0^{t_{ges}} dt$$

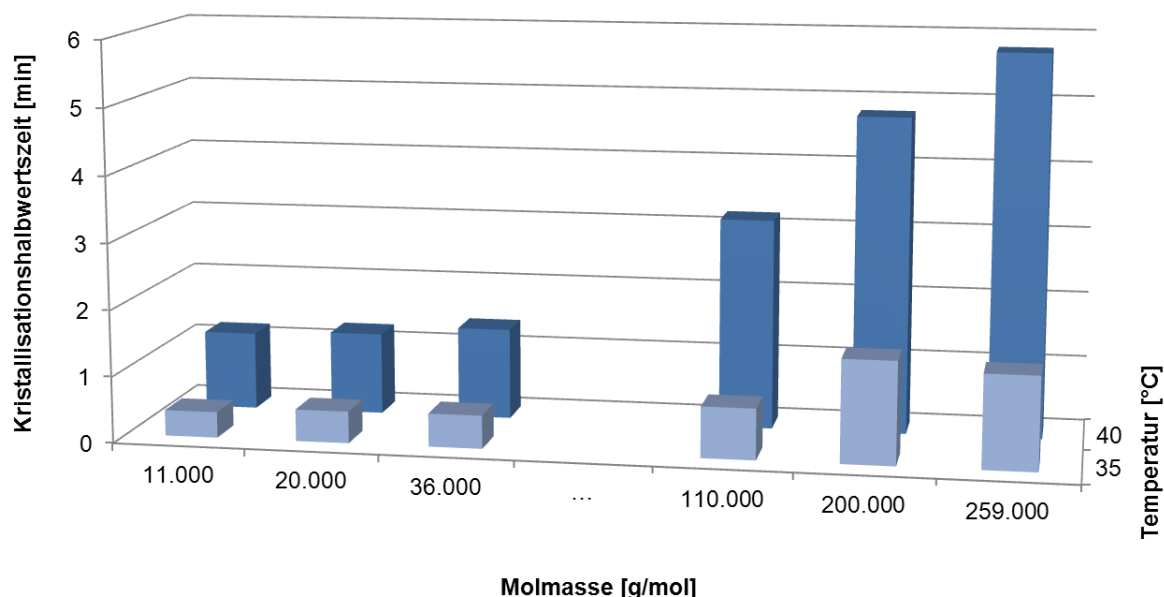


Abbildung 39. Kristallisationshalbwertszeit als Funktion der Molmasse.

Weitere Analysen über das Kristallwachstum und die Kristallisation lassen sich mittels der Theorie nach Avrami et al. durchführen. [Avrami 1939][Avrami 1940] [Spruiell 2000] [Spruiell 2000(2)]

Gleichung 35 beschreibt die zeitliche Entwicklung der kristallinen Phase. Hierbei wird die Kristallisationsgeschwindigkeit mit der Konstante K beschrieben. Der Exponent n gibt Aufschluss über den Nukleierungs- und Wachstumsmechanismus. Die Parameter K und n lassen sich ebenfalls aus isothermen Messungen über partielle Integration der exothermen Enthalpiekurve erhalten.

Gleichung 35

$$1 - \chi_c = e^{-Kt^n}$$

Der Wert der Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante ergibt sich aus dem Achsenabschnitt der linearisierten Form der AVRAMI-Gleichung. Die Steigung gibt den AVRAMI-Exponenten wieder. Der AVRAMI-Exponent kann ganze Zahlen zwischen eins und vier annehmen. Die Interpretation der Exponenten ist in Tabelle 5 dargestellt.

[Spruiell 2000] Diese Analyse ermöglicht die Vorhersage von Kristallisationszeiten für unterschiedliche Molekulargewichte.

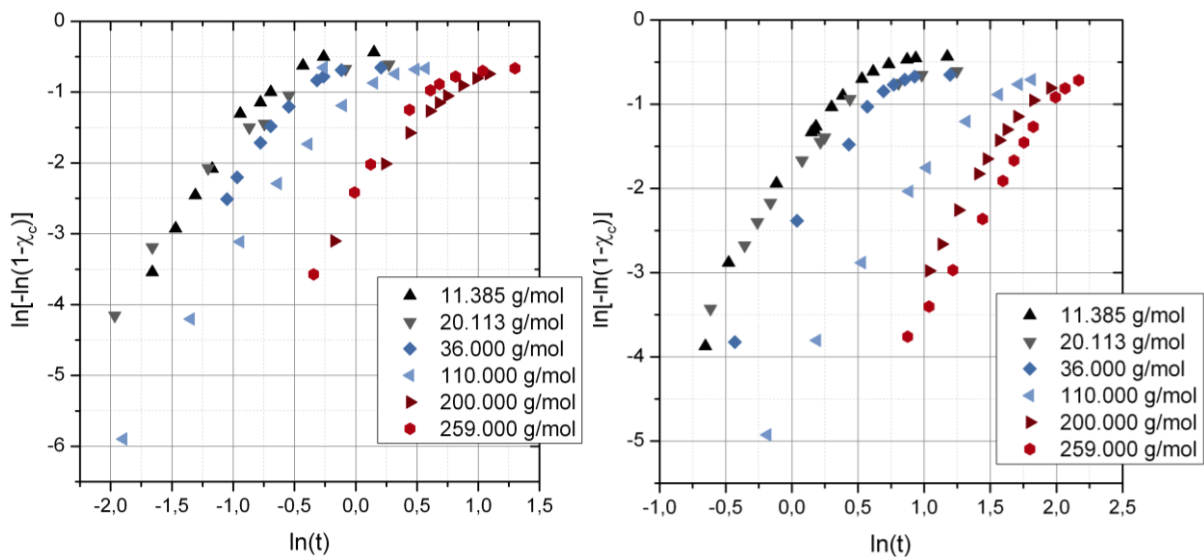


Abbildung 40. Avrami-Plot bei 35 (links) und 40 °C (rechts) für unterschiedliche Molmassen.

Tabelle 5: Wachstums- und Keimbildungseffekte. [James 2006]

Avrami-Exponent	Nukleierungsform	Nukleierungsmechanismus
3+1=4	Sphärisch	Homogen
3+0=3	Sphärisch	Heterogen
2+1=3	Scheibe	Homogen
2+0=2	Scheibe	Heterogen
1+1=2	Stäbchen	Homogen
1+0=1	Stäbchen	Heterogen

Im Jahr 1998 wurde eine entsprechende Analyse nach AVRAMI von Poly(1,4-butylenadipat) für $M_w = 15.000$ g/mol veröffentlicht. **[Righetti 1998]** Eine

Untersuchung über den ganzen, für Poly(1,4-butylenadipat) zugänglichen, Molmassenbereich bis $M_w > 100.000$ g/mol gibt es bislang nicht.

Die Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante nimmt mit der Molmasse und der Temperatur ab. Der Nukleierungsmechanismus deutet für den gesamten Molmassenbereich auf ein sphärisches Wachstum hin. Die im Rahmen dieser Arbeit erlangten Erkenntnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Der Kristallisationsprozess lässt sich Lichtmikroskopisch verfolgen. In Abbildung 41 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristallisation dargestellt. Sie zeigen die spontane Keimbildung und das Kristallitwachstum.

Tabelle 6. Kinetische Parameter für die isotherme Kristallisation nach Avrami bei 35 und 40 °C.

Molmasse [g/mol]	T [°C]	K [min ⁿ]	n
11.000	35	1,5	2,7
	40	0,15	2,5
20.000	35	1,3	2,1
	40	0,15	2,3
36.000	35	0,89	2,1
	40	0,074	2,7
110.000	35	0,37	2,9
	40	$7,8 \cdot 10^{-5}$	2,1
200.000	35	$2,2 \cdot 10^{-3}$	2,5
	40	$4,6 \cdot 10^{-6}$	2,4
259.000	35	$4,15 \cdot 10^{-3}$	3,0
	40	$7,9 \cdot 10^{-7}$	2,6

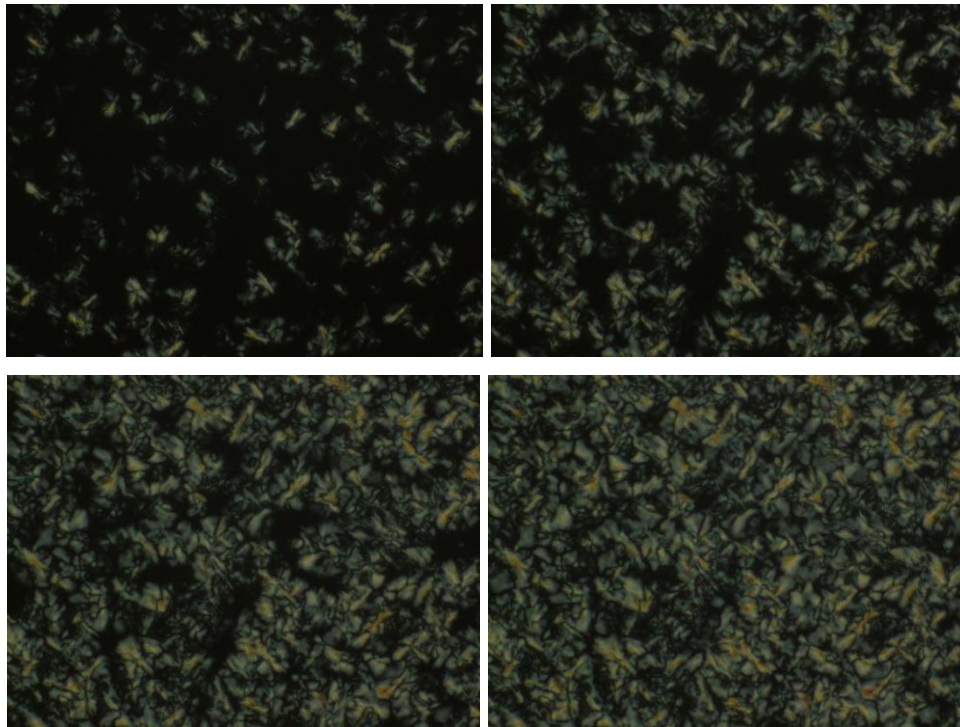


Abbildung 41. Lichtmikroskopische Aufnahmen während der Kristallisation von Poly(1,4-butylenadipat) bei 30 °C.

Die Kristallisation lässt sich mit Oszillationsexperimenten verfolgen. Die Kristallisation schränkt die Kettenbeweglichkeit ein. Die Modulwerte steigen hierdurch bei der Kristallisationstemperatur an. Bei der Untersuchung der temperaturabhängigen Kristallisation mithilfe des Oszillationsexperiments sind sowohl die Temperatur, wie auch die Kreisfrequenz, im linearviskoelastischen Bereich zu beachten. In Abbildung 42 ist die komplexe Viskosität als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen dargestellt. Die Viskosität steigt nach Erreichen der Kristallisationstemperatur T_C aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten exponentiell an. Der Anstieg der Viskosität vor der Kristallisationstemperatur ist analog zur Theorie nach ARRHENIUS. Die Messfrequenz hat einen Einfluss auf die Kristallisationstemperatur. Der geringe Energieeintrag bei geringen Frequenzen führt zu einer Verschiebung der Kristallisationstemperatur zu höheren Temperaturen.

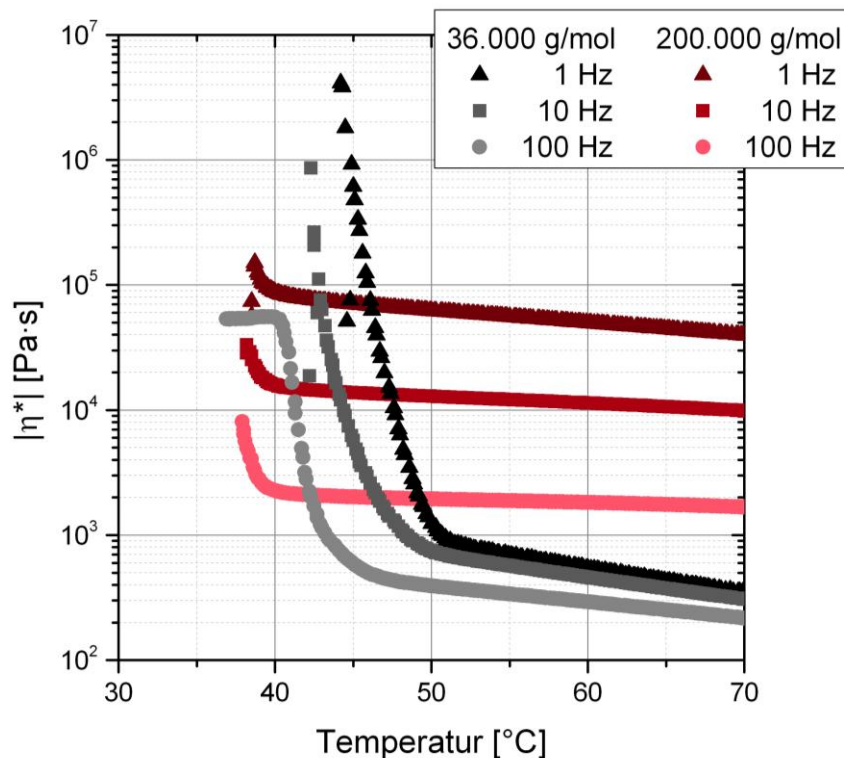


Abbildung 42. Einfluss der Frequenz auf die Kristallisationstemperatur bei zwei Molmassen.

Das Kristallisieren der Probe führt zu einem Anstieg der gespeicherten und dispergierten Energie. In einem Oszillationsexperiment stellt der Verlustmodul G'' ein Maß für die verbrauchte und der Speichermodul G' für gespeicherte Energie dar. Der temperaturabhängige Verlauf beider Modulwerte für zwei Molmassen ist in Abbildung 43 dargestellt. Bei höheren Temperaturen ($T > T_c$) liegt der Verlustmodul über dem Speichermodul. Im Bereich der Kristallisationstemperatur ($T \approx T_c$) steigen die Modulwerte analog zur Viskosität an und es kommt zu einem *Cross-Over-Punkt*, bei dem die Probe ihren Charakter von überwiegend viskos zu überwiegend elastisch ändert. Aufgrund von Wandabgleiteneffekten lassen sich mittels oszillatorischen Platte-Platte-Messungen keine Aussagen über den Temperaturbereich $T < T_c$ treffen.

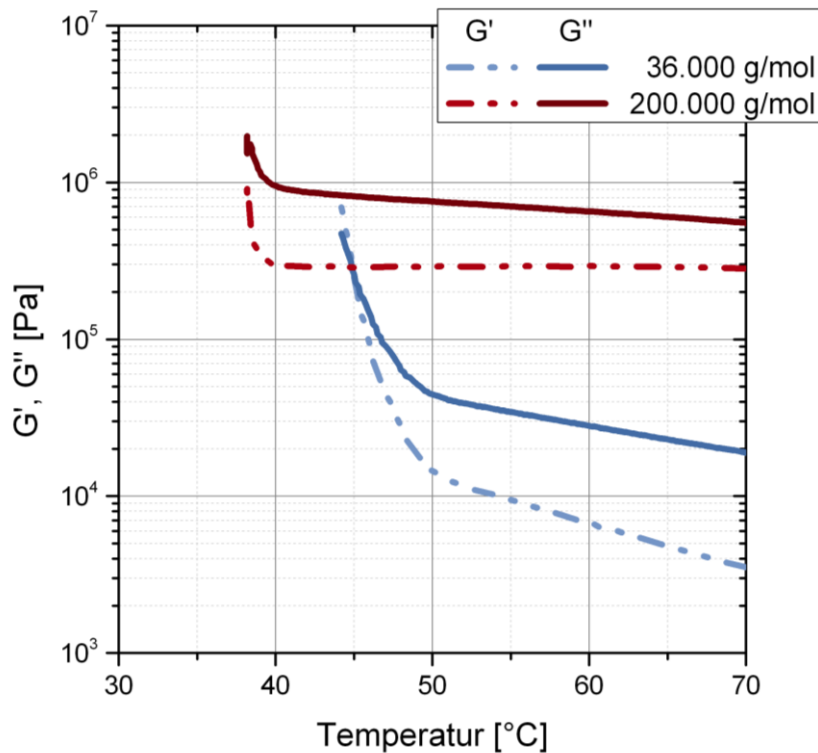


Abbildung 43. Speicher- und Verlustmodul als Funktion der Temperatur.

6.2.9 Bestimmung der Materialeigenschaften unter Zugbelastung

Die Kenntnis über die mechanische Belastbarkeit von Werkstoffen ist für die Auslegung und Dimensionierung späterer Erzeugnisse von großer Bedeutung. Als ein Maß für die mechanische Belastbarkeit können Elastizitätsmodul E , Streckgrenze σ_y und Zugfestigkeit σ_m angesehen werden. Diese Materialfunktionen werden in einem Zug-Dehnungs-Experiment bestimmt. In Abbildung 44 ist das Ergebnis einer solchen Messung für Poly(1,4-butylenadipat) mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 36.000 g/mol dargestellt. Die Kraft-Dehnungs-Kurve zeigt den typischen Verlauf von thermoplastischen Kunststoffen. Bei kleinen Dehnungen zeigt die Probe ein ideal-elastisches Verhalten mit einem linearen Anstieg. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Zugspannung und relativer Dehnung ist der E-Modul. Nach etwa 14% relativer Dehnung durchläuft die Kurve ein lokales Maximum, die so genannte Fließgrenze. Anschließend kommt es zur Einschnürung und gleichzeitiger Verstreckung der Probe. Die Zugspannung fällt hierbei auf einen Plateauwert ab. Dies ist bedingt durch das Abgleiten von Kettensegmenten und der einhergehenden Verringerung des Probenquerschnitts. Während der Verstreckung bleibt die Zugspannung konstant bis die Probe vollständig verstreckt ist.

Poly(1,4-butylenadipat) weist hier eine Zugverfestigung bis zum Versagen der Probe auf.

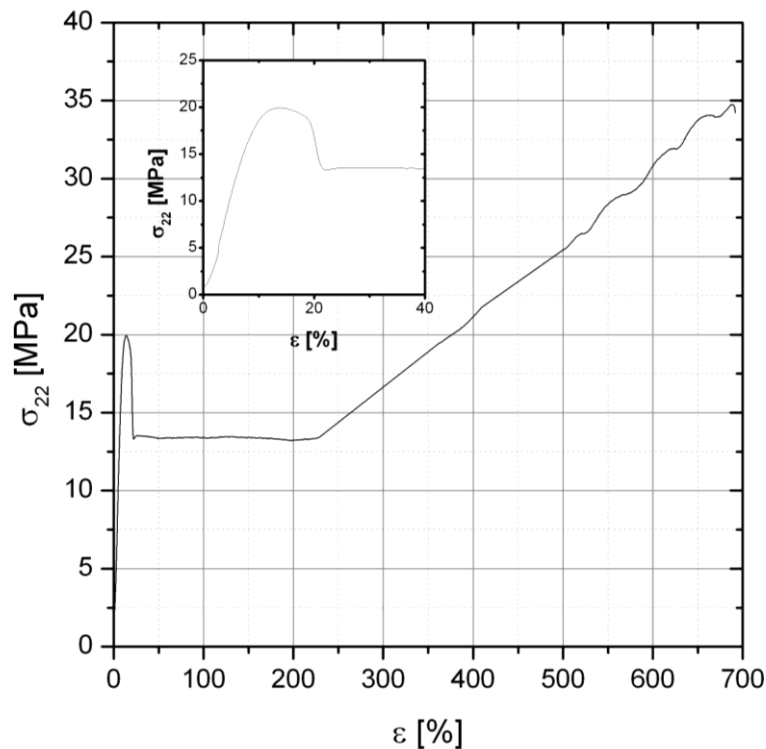


Abbildung 44. Spannungs-Deformations-Kurve von Poly(1,4-butylenadipat) (M_w 36.000 g/mol) bei einer Dehnrate von 50 mm/min und Raumtemperatur.

Ausschlaggebend für die erreichbaren Zugspannungen an der Streckgrenze ist der Kristallisationsgrad. Kristalline Bereiche hemmen das Abgleiten von Kettensegmenten. [Bu 2003] Die Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Kristallite über lange Ketten verbunden werden, steigt mit der Molmasse. [Bu 2003] Des Weiteren steigt auch die Anzahl der Verschlaufungen in der amorphen Phase, die ein Abgleiten von Kettensegmenten zusätzlich behindern. [Dobkowski 1995] Unterhalb einer kritischen Molmasse M_c zeigen Thermoplasten ein sprödes Verhalten, da die Ketten nicht in der Lage sind ausreichende Netzwerke aufzubauen, um so dem Abgleiten von Kettensegmenten entgegenzuwirken.

Abbildung 45 zeigt die Streckgrenze und den kristallinen Anteil als Funktion der Molmasse. Bei der Untersuchung der Streckgrenze σ_y zeigt sich ein Abfall der Zugspannung mit zunehmender Molmasse. Ursächlich hierfür ist der abnehmende kristalline Anteil. [Bu 2003]

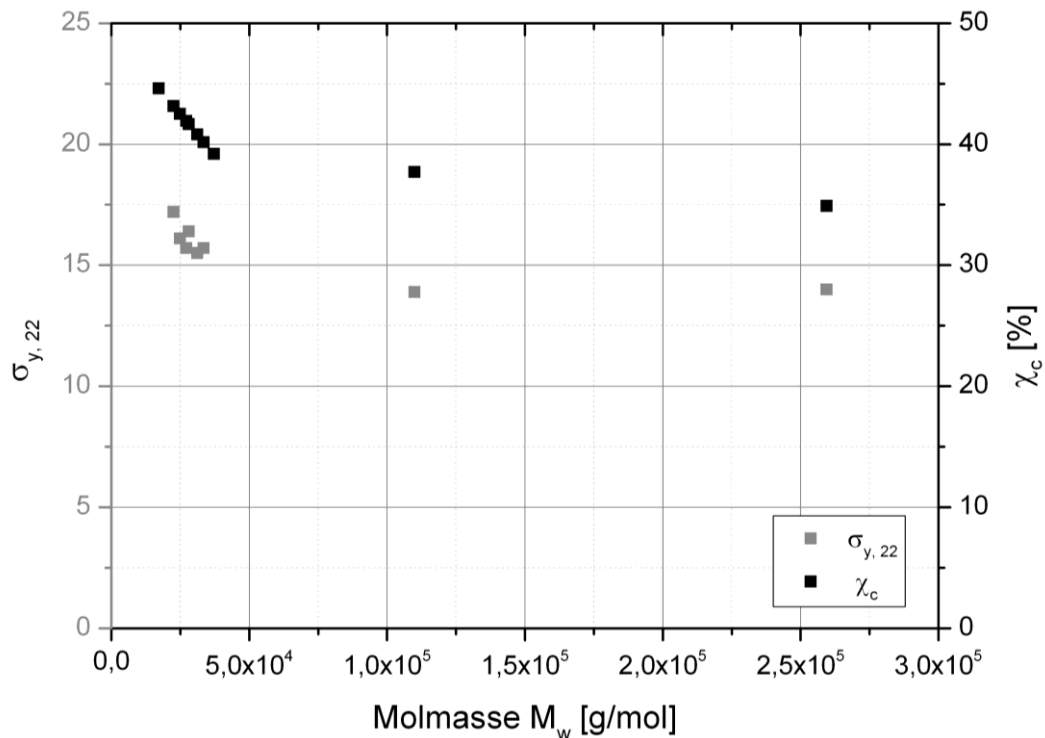


Abbildung 45. Darstellung der Fließgrenze und des kristallinen Anteils als Funktion der Molmasse.

Abbildung 46 zeigt die Zugfestigkeit σ_m als Funktion der gewichtsmittleren Molmasse. Unterhalb von $M_w = 20.000$ g/mol zeigte das untersuchte Poly(1,4-butylenadipat) ein sprödes Verhalten. Zwischen 20.000 und 30.000 g/mol zeigt die Kurve in einer doppeltlogarithmischen Auftragung einen linearen Verlauf, der sich durch folgende σ -M-Beziehung beschreiben lässt:

Gleichung 36

$$\sigma_m = 5,6(\pm 0,5) \cdot 10^{-11} \cdot M_w^{2,6(\pm 0,3)}$$

Oberhalb von 30.000 g/mol zeigt sich ein Plateau. Dieses Plateau kann durch die Abnahme des kristallinen Anteils im Prüfkörper bei hohen Molmassen erklärt werden (vgl. Abbildung 45). Zum anderen kommt es durch die höhere Viskosität der Schmelze beim Spritzgussprozess zu einer verminderten Ausrichtung im Prüfkörper durch die geringere Fließgeschwindigkeit und Scherrate. Diese Orientierungen im Prüfkörper können einen Einfluss auf die späteren mechanischen Eigenschaften haben. [Lahalih 1984]

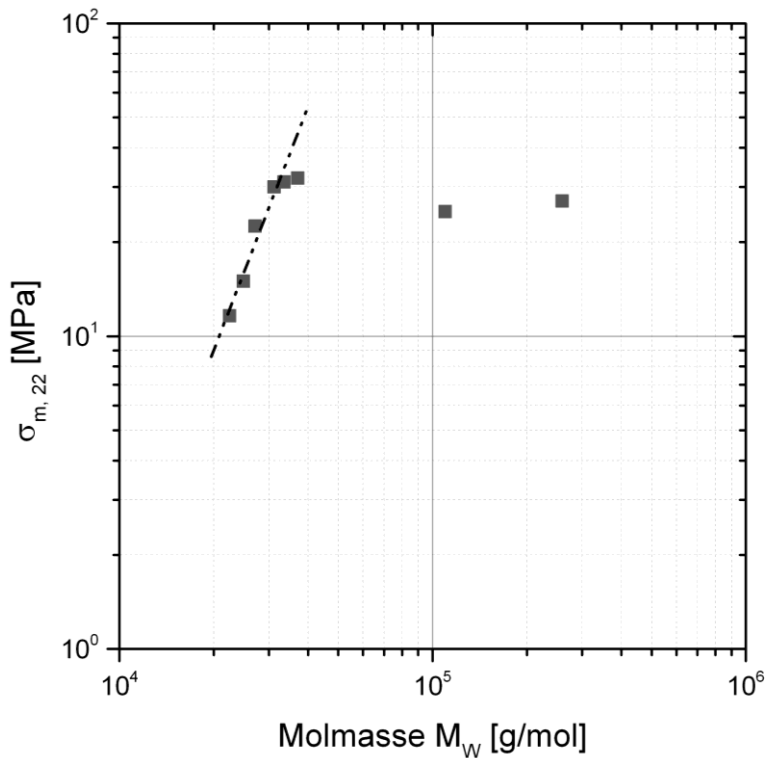


Abbildung 46: Zugspannung σ_m beim Bruch der Probe als Funktion der Molmasse M_w . Unterhalb von 20.000 g/mol kommt es zum Sprödbbruch (x).

Die Qualität der Daten aus den Zug-Dehnungs-Experimenten kann mit den rheologisch ermittelten Daten aus Kapitel 6.2.5 verglichen werden. Als Materialgröße eignet sich hier die kritische Molmasse M_c . Die kritische Molmasse M_c ist auf folgende Weise mit der Bruchfestigkeit verknüpft. Die Abhängigkeit der Zugfestigkeit σ_m von der Molmasse M wurde nach FLORY entdeckt (Gleichung 37). **[Flory 1945]** σ_∞ ist die maximale Zugfestigkeit für eine beliebig lange Polymerkette und A eine materialspezifische Konstante. Unter der Annahme, dass sich die Proben mit Molmassen zwischen 20.000 und 40.000 g/mol der Theorie entsprechend verhalten, wurden Werte für A und σ_∞ mittels linearer Regression bestimmt.

Gleichung 37

$$\sigma_m = \sigma_\infty - \frac{A}{M}$$

Die Konstante A für lineare Polymere ist mit der kritischen Molmasse M_c verknüpft.
[Anderson 1990]

Gleichung 38

$$M_c = \frac{A}{2 \cdot \sigma_{\infty}}$$

Es ergibt sich:

Gleichung 39

$$\sigma_m = 69(\pm 5) \text{ MPa} - \frac{1,3(\pm 0,1) \cdot 10^6}{M_w}$$

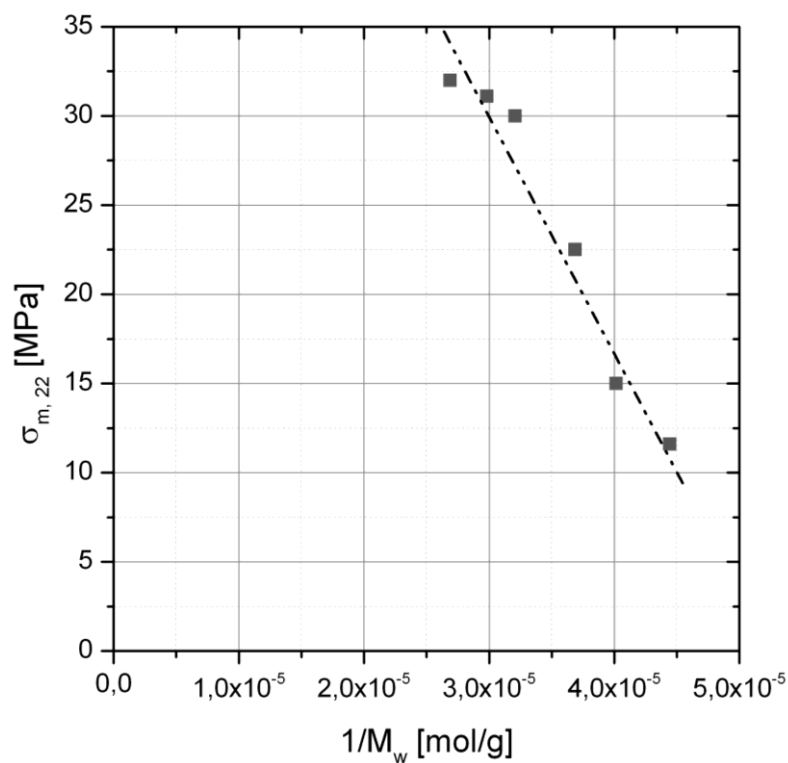


Abbildung 47. Darstellung der Zugfestigkeit als Funktion der reziproken Molmasse.

Die kritische Verhakungsmolmasse ist nach dieser Analyse:

$$M_c = 8.600 \pm 800 \text{ g/mol}$$

Die Daten aus den Zugversuchen für Molmassen bis 36.000 g/mol liefern vertrauenswürdige Werte. Der Wert für die kritische Molmasse $M_c = 6.300 \pm 200 \text{ g/mol}$ aus der Oszillationsmessung (vgl. Kapitel 6.2.5) liegen in derselben Größenordnung.

6.2.10 Fazit

Struktur-Eigenschaftsbeziehungen stellen eine wichtige Grundlage für die Vorhersage von Materialeigenschaften dar. Hierzu zählen die Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften und der Kristallisationskinetik von der mittleren Molmasse.

Die Molmassenverteilungen wurden durch Größenausschlusschromatografie (SEC) gekoppelt mit einem Konzentrations- (DRI) und einem Vielwinkellichtstreuungsdetektor (MALLS) bestimmt. Die Fließeigenschaften wurden über Oszillations- und Scherexperimente untersucht. Anhand dieser experimentellen Daten konnte sowohl eine R_G - M_W - als auch eine $[\eta]$ - M_W -Beziehung für den zugänglichen Molmassenbereich von 2.000 – 260.000 g/mol aufgestellt werden.

Die Viskositätsergiebigkeit konnte durch die Korrelation der Ruhescherviskosität mit der Molmasse und der Konzentration bestimmt werden. Dadurch konnte eine η_0 -c- $[\eta]$ -Beziehung aufgestellt werden. Diese ermöglicht unter anderem die Vorhersage der Viskosität in Abhängigkeit von Konzentration und Staudingerindex.

Die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens wurde mittels Röntgenbeugung und kalorimetrischen Experimenten durchgeführt. Hierbei konnten die Kinetik und die Molmassenabhängigkeit der Kristallisation bestimmt werden.

Die mechanische Belastbarkeit wurde durch Zugversuche ermittelt. Es ergab sich einerseits eine umgekehrte Proportionalität zwischen Molmasse und Zugfestigkeit, andererseits eine direkte Proportionalität der Kristallinität und der Fließgrenze.

Die kritische Verhakungsmolmasse ist für die technische Nutzung von Bedeutung. Sie konnte sowohl durch rheologische wie auch Zugdehnungsexperimente bestimmt werden. Sie liegt im Bereich von 6-8 kg/mol.

Eine Übersicht der gefundenen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7. Übersicht der bestimmten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für Poly(1,4-butylenadipat) in der Schmelze, als Feststoff und in Tetrahydrofuran als Lösemittel.

THF-Lösung	
$[\eta]$ -M	$[\eta] = 2,95(\pm 0,09) \cdot 10^{-2} \cdot M_W^{0,68(\pm 0,007)}$
R_G -M	$R_G = 3,28(\pm 0,3) \cdot 10^{-2} \cdot M_W^{0,56(\pm 0,02)}$
η_0 -C- $[\eta]$	$\eta_0 = \eta_s \cdot ((c \cdot [\eta]) + k_H \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 2,6(\pm 0,2) \cdot 10^{-3} \cdot (c \cdot [\eta])^{5,2(\pm 0,5)} + 1)$
Schmelze	
η_0 -M	$\eta_0 = 2,57(\pm 0,02) \cdot 10^{-15} \cdot M_W^{3,83(\pm 0,04)}$
$(G' = G'')$ -M	$(G' = G'') = 5,0(\pm 0,5) \cdot M_W^{2,3(\pm 0,1)}$
E_A -M	$E_A = 2,4(\pm 0,9) \cdot 10^{-5} \cdot M_W + 35(\pm 0,1)$
χ_c -M	$\chi_c = -2,7(\pm 0,6) \cdot 10^{-4} \cdot M_W + 49(\pm 1)$
T_m -M	$T_m = 2,37 \cdot 10^{-4} \cdot M_W + 55(\pm 1)$
T_c -M	$T_c = -2,1(\pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot M_W - 31,9(\pm 0,7)$
Feststoff	
T_g -M	$T_g = -61,0(\pm 0,5) - \frac{4,9(\pm 0,9) \cdot 10^4}{M_W}$
σ_m -M	$\sigma_m = 69(\pm 5) \text{ MPa} - \frac{1,3(\pm 0,1) \cdot 10^6}{M_W}$
M_{c,η_0}	6.300(±200) g/mol
$M_{c, \eta^* }$	6.600(±600) g/mol
M_{c,σ_m}	8.600(±800) g/mol

6.3 Alterungsverhalten von Poly(1,4-butylenadipat)

Die Auslegung und Sicherheit bei Werkstoffen wird durch die zeitabhängige Änderung von Materialeigenschaften bestimmt. Das hergestellte Poly(1,4-butylenadipat) wurde auf seine Langzeitstabilität gegenüber einem thermischen Abbau und Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit, sowie dem Verhalten gegenüber Chemikalien untersucht. Die Alterung hängt von physikalischen und chemischen Faktoren ab. Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit und der thermische Abbau gehören zu den dominierenden Alterungsfaktoren bei aliphatischen Polyestern.

6.3.1 Untersuchung des thermischen Einflusses auf die Alterung

Die Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen hat eine thermische Belastung zur Folge. Der thermische Einfluss auf den Molmassenabbau wurde bei typischen Verarbeitungstemperaturen untersucht. Temperaturen bis 180 °C nehmen in erster Linie Einfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit. Die Hydrolysegeschwindigkeit hängt nach ARRHENIUS von der Temperatur ab.

Gleichung 40

$$k = A + e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Die Abnahme der komplexen Viskosität aus dem Oszillationsexperiment kann als Maß für die thermische Stabilität verwendet werden. Sie korreliert direkt mit der Molmasse. Eine Abnahme der Viskosität bei konstanter Temperatur und Messfrequenz kann mit einem Molmassenabbau korreliert werden. Die PBA-Proben wurden für diese Untersuchung getrocknet. In Abbildung 48 ist die komplexe Viskosität als Funktion der Zeit dargestellt. Temperaturen zwischen 60-120 °C zeigen keine Änderung der Viskosität im Beobachtungszeitraum von zwei Stunden. Bis 150 °C kommt es zu einer Abnahme der Viskosität von 10%. Zwischen 150-180 °C zeigt sich eine Abnahme der Viskosität von 25%. Der optimale Temperaturbereich für die Verarbeitung von Poly(1,4-butylenadipat) liegt zwischen 60-120 °C. Höhere Temperaturen, zum Beispiel beim Compoundieren, können nur für geringe Zeiten ohne signifikanten Molmassenabbau gehalten werden.

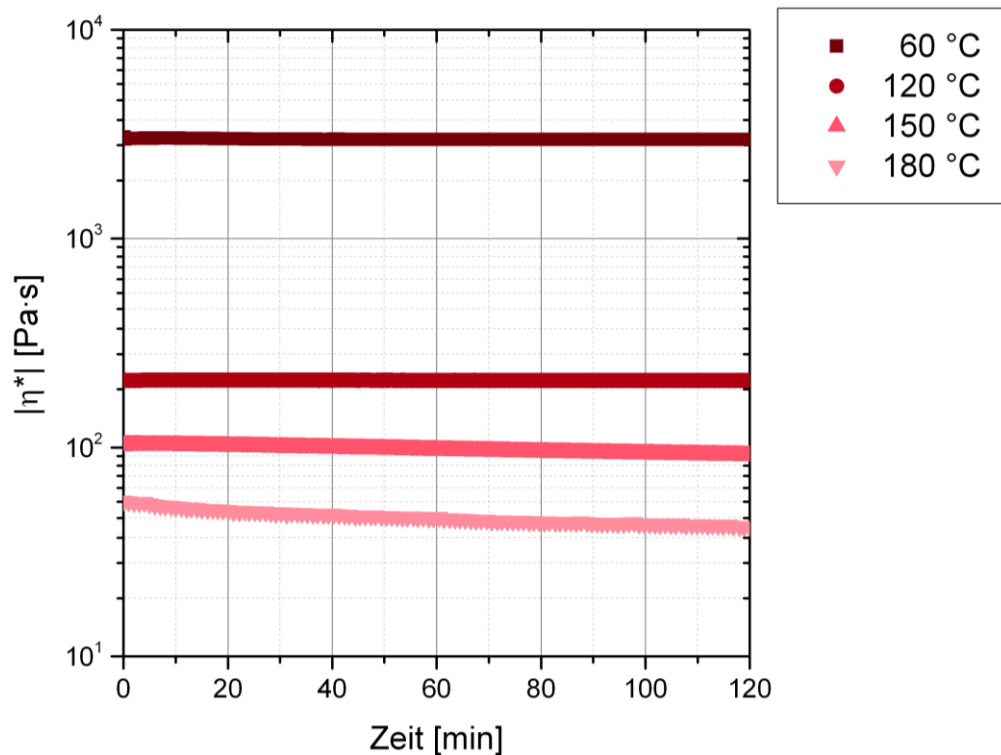


Abbildung 48. Einfluss der Temperatur auf die Stabilität von Poly(1,4-butylenadipat)

6.3.2 Langzeitstabilität in unterschiedlichen Alterungsszenarien

Drei Alterungsszenarien wurden benutzt, um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Langzeitverhalten von Poly(1,4-butylenadipat) zu untersuchen. Diese Szenarien geben anwendungsnahe Situationen wieder und sollten so Rückschlüsse auf spätere Einsatzgebiete zulassen. Die gealterten Proben wurden mittels NMR, GPC und mechanischer Methoden untersucht.

Estergruppen können durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. Diese Reaktion findet bereits bei Raumtemperatur, durch die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit, statt. Die Langzeitperformance von Polyestern ist durch den damit einhergehenden Molmassenabbau limitiert. Die Bestimmung des Hydrolyseeinflusses auf die Langzeitstabilität von Poly(1,4-butylenadipat) wurden mit Prüfkörpern nach ISO EN 527 durchgeführt. Diese Prüfkörper wurden unter Lichtausschluss drei verschiedenen Witterungsbedingungen ausgesetzt. Einen bakteriellen Einfluss auf die Alterung wurde durch die Zugabe von Natriumazid als Bakterizid im Wasserreservoir ausgeschlossen. Der Beobachtungszeitraum betrug 72 Wochen.

Szenario 1: Einfache Lagerung

Das Ziel von Szenario 1 ist es, die Lagerfähigkeit von Poly(1,4-butylenadipat) aufzuzeigen. Es ist einer einfachen Vorratshaltung nachempfunden. Zu diesem Zweck wurden Prüfkörper in Anlehnung an eine einfache Vorratshaltung in verschlossenen PE-Flaschen gelagert. Die Luftfeuchtigkeit und Temperatur aufgezeichnet. Die Temperatur variierte jahreszeitenabhängig zwischen 19 und 27 °C in dem Beobachtungszeitraum. Aus der Temperatureaufzeichnung ergab sich ein Mittelwert von 23 °C. Die relative Luftfeuchtigkeit variierte zwischen 11 - 53%. Der Mittelwert lag bei 28%.

Szenario 2: Lagerung unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit

Ziel von Szenario 2 ist den Temperatureinfluss bei der Lagerung abzuschätzen und so eine Referenz zu Szenario 1 darzustellen. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde bei der Lagerung unter 1% gehalten. Die Lagertemperatur entsprach Szenario 1.

Szenario 3: Beschleunigte Alterung

Ziel der beschleunigten Alterung ist es, eine Vorhersage über den Beobachtungszeitraum hinaus zu ermöglichen. Die Bedingungen wurden so gewählt, dass sie körpernahen Bedingungen entsprechen. Die beschleunigte Alterung wurde in einer Klimakammer bei 37 °C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Dies ermöglicht auch eine direkte Einschätzung von möglichen Applikationen am Körper zum Beispiel Textilien. Die im Vergleich zur normalen Lagerung erhöhte Temperatur und Luftfeuchtigkeit beschleunigt den Hydrolyseprozess. Bei gleichem Alterungsmechanismus ermöglicht dies die Beschreibung der Alterung über den Beobachtungszeitraum der einfachen Lagerung hinaus.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Alterungsversuche sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8. Bedingungen für die Alterungsversuche zur Bestimmung der Langzeitstabilität über 72 Wochen.

	Temperatur	Rel. Luftfeuchtigkeit
Szenario 1	19 – 27 °C	11 – 53%
Einfache Lagerung	(im Mittel: 23 °C)	(im Mittel: 28%)
Szenario 2	19 – 27 °C	
Ausschluss von Feuchtigkeit	(im Mittel: 23 °C)	< 1%
Szenario 3		
Beschleunigte Alterung	37 °C	100%

6.3.3 Untersuchung des Molmassenabbaus durch hydrolytische Alterung

Die Hydrolyse ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Hydrolyse von Estergruppen wird durch zwei Faktoren beeinflusst. Die Hydrolysegeschwindigkeit steigt mit der Temperatur und der Wasserkonzentration. Unter der Annahme, dass die Wasserkonzentrationen und der pH-Wert konstant bleiben, kann von einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo erster Ordnung ausgegangen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit v hängt dann nur von der Wasserkonzentration ab.

Gleichung 41

$$v = k \cdot -(CO)O - \cdot H_2O \cdot H_3O^+$$

$$v = k' \cdot H_2O$$

Die Szenarien 1-3 unterscheiden sich sowohl in der Lagerungstemperatur, als auch in der Wasserkonzentration in der umgebenden Atmosphäre. Der Molmassenabbau für die Modellszenarien ist in Abbildung 49 als Funktion der Witterungszeit dargestellt. Wie erwartet zeigt sich mit zunehmender Zeit eine Verringerung der gewichtsmittleren Molmasse.

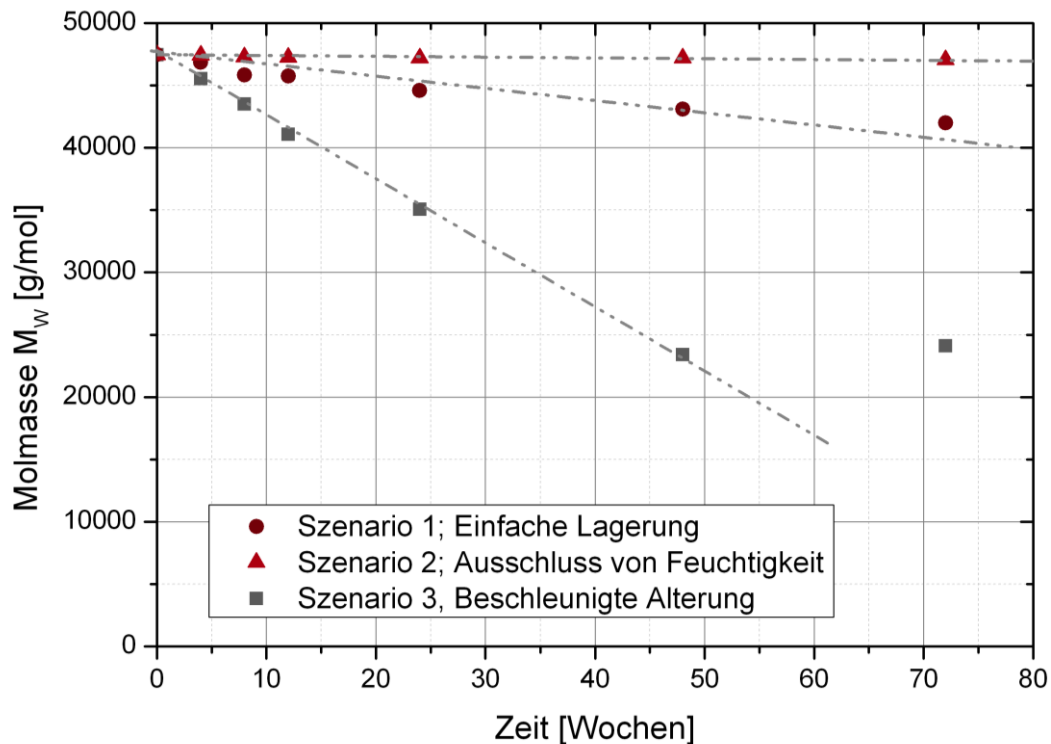


Abbildung 49. Einfluss der Alterungsdauer auf die gewichtsmittlere Molmasse bei verschiedenen Witterungsbedingungen.

Das PBA in Szenario 1 zeigt eine abnehmende Molmasse. Ursächlich ist ein hydrolytischer Abbau durch die Luftfeuchtigkeit in der Atmosphäre (28%). Der Verlauf der Molmassenabnahme lässt sich bei der einfachen Lagerung unter den gegebenen Bedingungen bis zum Ende des Beobachtungszeitraums linear beschreiben.

Gleichung 42

$$\text{Szenario 1: } M_w = 47500 - 72(\pm 7) \cdot t$$

Das PBA in Szenario 2 zeigt keine signifikante Molmassenabnahme (<1%). Die Wasserkonzentration in der Atmosphäre ist zu gering für einen schnellen Molmassenabbau.

Der Abbau in Szenario 3 wird durch zwei Faktoren begünstigt. Die relative Luftfeuchtigkeit beträgt hier 100% und die Temperatur ist im Vergleich zu Szenario 1 und 2 durchschnittlich um 14 °C erhöht. Die Abbaugeschwindigkeit wird hierdurch weiter gesteigert. Analog zu Szenario 1 lässt sich der Verlauf bis zu 50 Wochen durch einen linearen Fit beschreiben.

Gleichung 43

$$\text{Szenario 3: } M_w = 47500 - 503(\pm 6) \cdot t$$

Der Molmassenabbau in Szenario 3 zeigt ein scheinbares Abflachen ab 50 Wochen Witterungszeit. Es kann angenommen werden, dass die Anzahl der hydrolytischen Spaltungen durch den sinkenden pH-Wert zunimmt. Jedoch nimmt die Anzahl der Polymerketten durch die Spaltungen zu und die einzelnen Spaltungen fallen zunehmend weniger ins Gewicht.

Die Vorhersage über den Beobachtungszeitraum hinaus ermöglicht eine zeiteffiziente Charakterisierung der Langzeitstabilität. Hierzu müssen die Alterungsmechanismen unter einfachen und beschleunigten Bedingungen gleich sein. Die Proben unterliegen demselben Alterungsmechanismus für die Szenarien 1-3. Der Molmassenabbau wird ausschließlich durch Hydrolyse bewirkt. Die Versagenszeit hängt nur von der Temperatur und der Wasserkonzentration ab. Diese Annahme lässt sich durch eine normierte Betrachtung untermauern. Für den Vergleich kann die Molmassenabnahme als normierte Schädigung Q dargestellt werden (Gleichung 44). Die Molmassenabnahme wird hierzu auf die Differenz des Ausgangswerts P_0 und der Versagensgrenze P^* bezogen. **[Ehrenstein 2007]**

Gleichung 44

$$Q = \frac{P_0 - P}{P_0 - P^*}$$

Als Versagensgrenze wurde eine Molmasse von $M_W = 20.000 \text{ g/mol}$ ($\approx 3 \cdot M_c$) gewählt. Für die Betrachtung wird der Zustand der Probe ($1 - Q_{MW}$) betrachtet.

Die Zeitliche Entwicklung der Molmassenabnahme wird auf eine normierte Schädigungsvariable t/τ bezogen (Abbildung 50). **[Ehrenstein 2007]** Hierzu wird die Alterungsdauer mit der Versagenszeit normiert. Die Versagenszeit τ wurde aus den gefitteten Funktionen für den jeweiligen Molmassenabbau berechnet (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9. Berechnete Versagenszeiten für die Szenarien der Alterung.

	Versagenszeit τ [Jahre]
Szenario 1; Einfache Lagerung	7
Szenario 2, Luftausschluss	80
Szenario 3; Beschleunigte Alterung	1

Unterschiedliche Alterungsmechanismen weisen in diesem Plot verschiedene Verläufe auf. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen zeigt sich in allen drei Fällen ein linearer Verlauf. Die Vorhersage der Versagenszeit erlaubt somit die Eingrenzung von Anwendungszeiten.

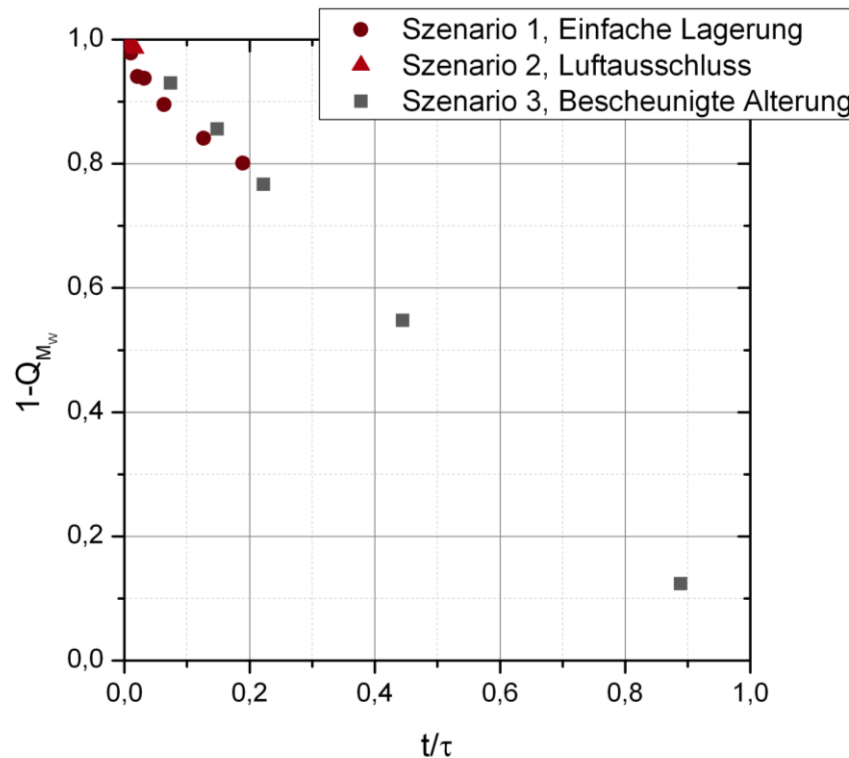


Abbildung 50. Abhängigkeit der Materialschädigung von der Schädigungsvariablen t/τ bei verschiedenen Witterungsbedingungen.

6.3.4 Untersuchung des Einflusses der Alterung auf die mechanischen Eigenschaften

Der alterungsbedingte Molmassenabbau kann zu prozessuntypischen Molmassenverteilungen führen. Dies hat unvorhersagbare Schmelzviskositäten sowie veränderte viskoelastische Eigenschaften zur Folge. Von einer alterungsbedingten Änderung der Molmassenverteilung können so prozessrelevante Parameter beeinflusst werden.

Der Verlauf der komplexen Viskosität mit der Witterungsdauer bei den verschiedenen Bedingungen ist in Abbildung 51 dargestellt. Bei der einfachen Lagerung und der Lagerung unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit findet nur eine geringe Abnahme der Viskosität (< 2%) statt (Szenario 1 und 2). Analog zum starken Molmassenabbau bei Szenario 3 zeigt sich hier eine deutliche Viskositätsabnahme (80%).

Im Oszillationsexperiment zeigen sich in der doppeltlogarithmischen Auftragung die erwarteten Modulverläufe für G' und G'' mit einer Steigung von 2 bzw. 1 (Abbildung 52). Rheologisch lassen sich keine Indizien für eine veränderte Materialqualität nach der Lagerung zum Beispiel durch Oxidation oder eine andere Molmassenverteilung feststellen.

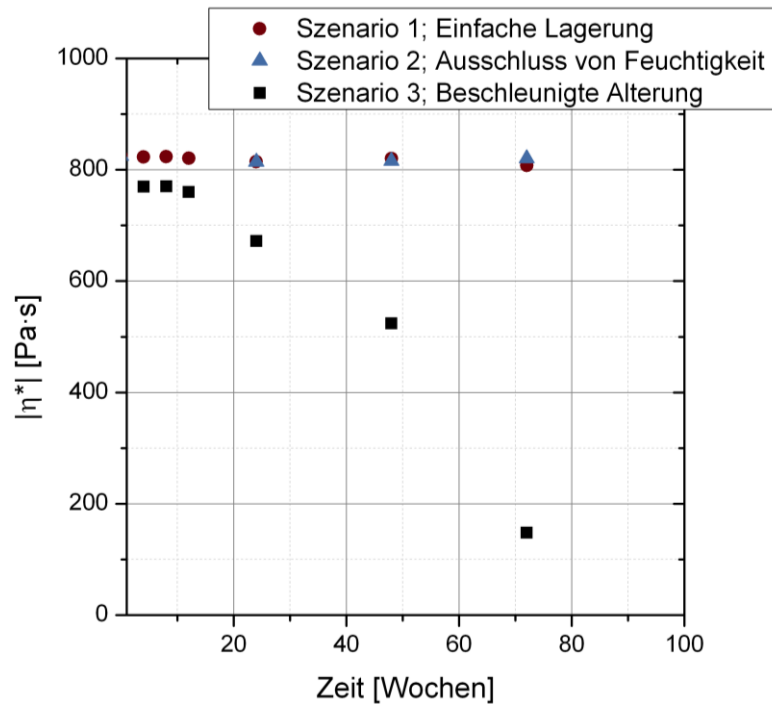


Abbildung 51. Einfluss der Alterungsdauer auf die komplexe Viskosität bei 80 °C.

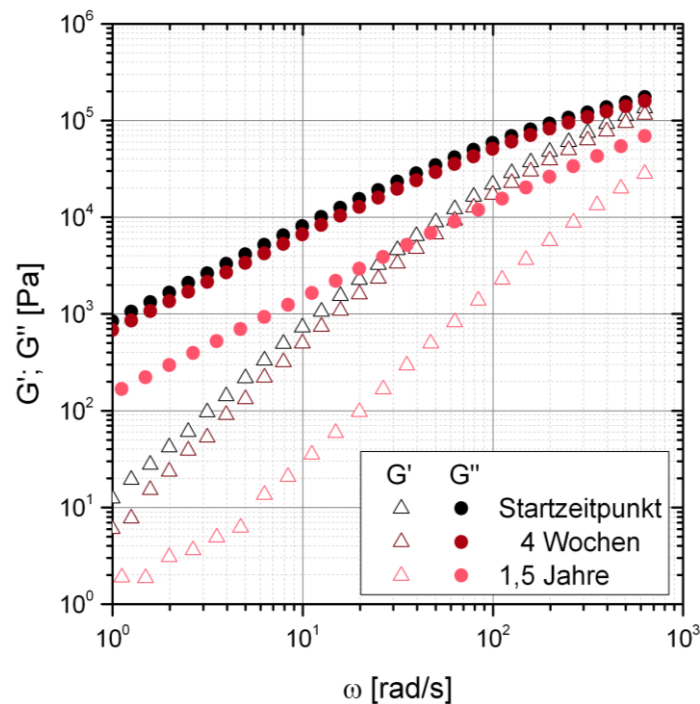


Abbildung 52. Exemplarische Darstellung der Alterungsdauer auf die Modulwerte G' und G''

Die Kenntnis des mechanischen Verhaltens nach der Alterung ist von entscheidender Bedeutung um Poly(1,4-butylenadipat) für mögliche Applikationen zu beurteilen.

In Abbildung 53 sind Zug-Dehnungs-Diagramme von Poly(1,4-butylenadipat) exemplarisch für die beschleunigte Alterung dargestellt (Szenario 3). Die Kurvenverläufe der Proben nach der Alterung weisen Unregelmäßigkeiten auf. Diese sind auf Fehlstellen im Prüfkörper zurückzuführen. Der Bildausschnitt in Abbildung 53 zeigt solche makroskopisch sichtbaren Unregelmäßigkeiten während der Verstreckung. In einem teilkristallinen Kunststoff liegen Kristallisationsgleichgewichte an der Kristallitoberfläche vor. Bei der Alterung können diese Kunststoffe nachkristallisieren. Ursächlich sind hierbei Kettenbewegungen durch Relaxationen. Zusätzlich finden in der amorphen Phase Hydrolyseprozesse statt. Verschlaufungen werden hierbei geöffnet und ermöglichen so ebenfalls eine weitere Kristallisation. Diese Nachkristallisation nimmt Einfluss auf die Lamellendicke und den Grad der Kristallisation. Infolgedessen steigt die Zugfestigkeit mit der Alterung zunächst an.

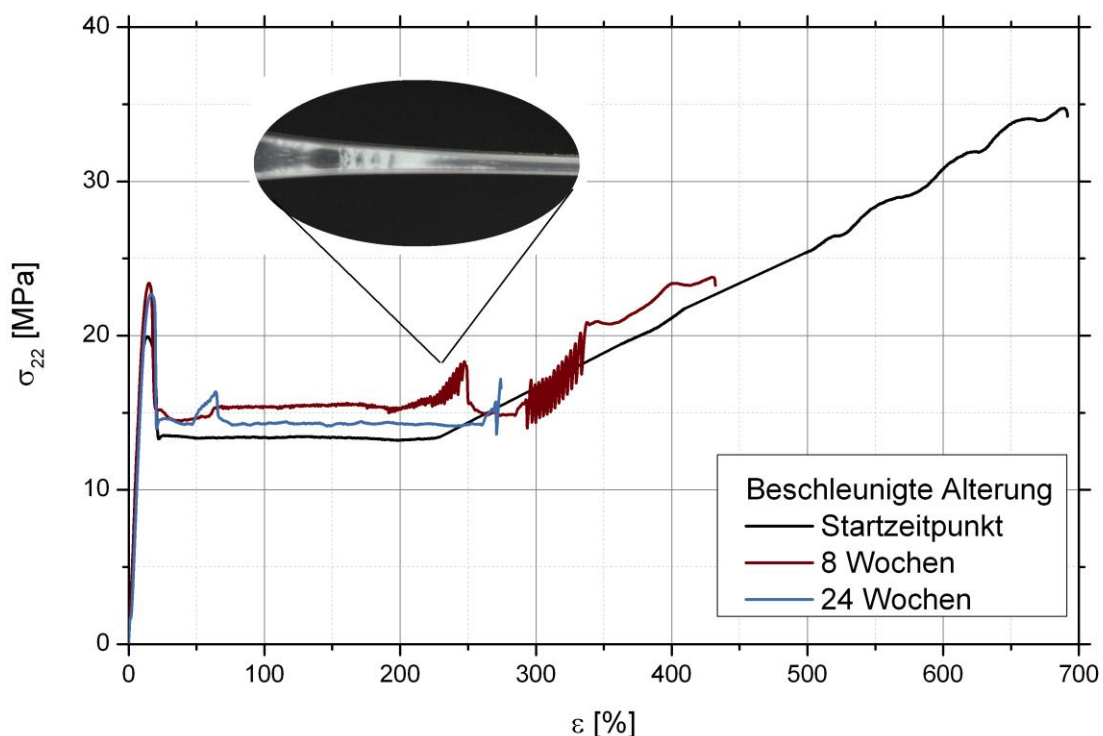


Abbildung 53. Exemplarische Darstellung von Zug-Dehnungs-Diagrammen von Poly(1,4-butylenadipat) nach einer unterschiedlichen Alterungsdauer (Szenario 3).

Abbildung 54 zeigt den normierten E-Modul als Funktion der Alterungsdauer bei 37 °C und 100% rel. Luftfeuchtigkeit. Es zeigt sich eine stetige Abnahme über die Beobachtungsdauer. Gleichzeitig steigt jedoch auch die Streuung der Werte, weshalb nur eine qualitative Beschreibung möglich ist.

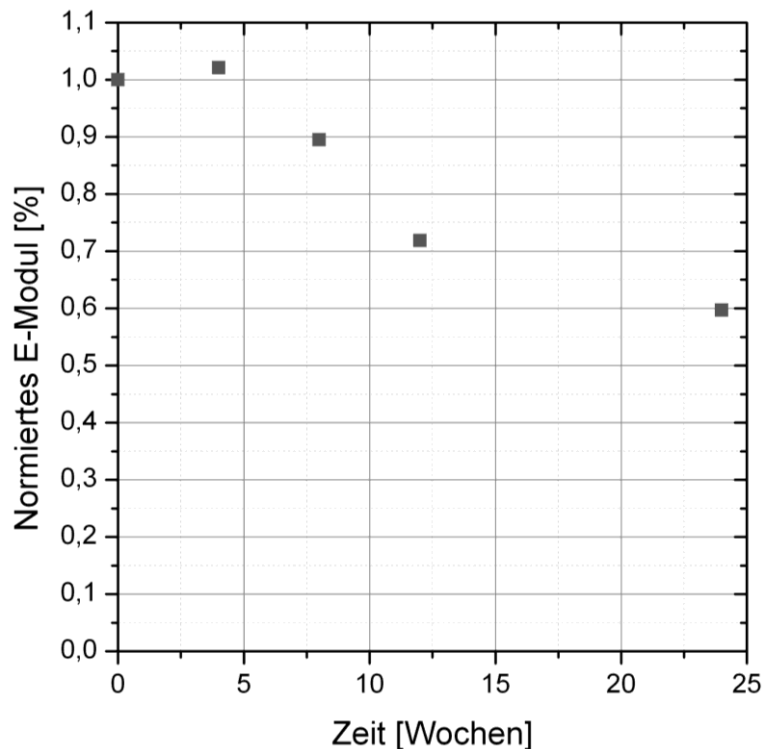


Abbildung 54: Relativer E-Modul als Funktion der Zeit.

6.3.5 Untersuchung des Verhaltens gegenüber Chemikalien

Ein vorteilhafter Anwendungsbereich für bioabbaubare Kunststoffe ist der Verpackungssektor. Gerade bei Nahrungs- und Lebensmitteln können Kunststoffe mit verschiedenen wässrigen Systemen in Berührung kommen. Aufgrund der Komplexität der Systeme kann nur eine qualitative Aussage über die Beständigkeit unter einfachen Bedingungen getroffen werden. Im Folgenden wird die Beständigkeit von Poly(1,4-butylenadipat) gegenüber verschiedenen Säuren und Basen in Anlehnung an DIN EN ISO175:2011-03 durchgeführt. Der Beobachtungszeitraum betrug vier Wochen und als Prüfkörper wurden Plättchen mit den Maßen 1x1x0,5 cm verwendet. Die Auswahl der Chemikalien erfolgte nach ihren Eigenschaften. Es wurden verschiedene Säuren und Basen benutzt. Zur Auswahl gehören auch haushaltstypische Chemikalien wie Essigsäure, Phosphorsäure (in Cola) und eine Tensidlösung aus einem handelsüblichen Haushaltsreiniger. Der hydrolytische

Abbau von Polyestern wird durch Säuren und Basen katalysiert. In Gegenwart der wässrigen Systeme ist ein Verhalten abhängig vom pH-Wert zu erwarten.

In Abbildung 55 sind repräsentative Verläufe für den Masseverlust der Prüfkörper über den Beobachtungszeitraum dargestellt. Wie erwartet ist Poly(1,4-butylenadipat) beständig gegenüber verdünnten Basen und Säuren sowie gegenüber Wasser. Zu Verfärbungen kam es hierbei nicht. Konzentrierte Säuren und Basen zersetzen den Polyester bereits nach wenigen Minuten. Das Alterungsverhalten lässt typische Anwendungen im Haushalts- und Verpackungsbereich zu. Die Ergebnisse aller Chemikalien sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

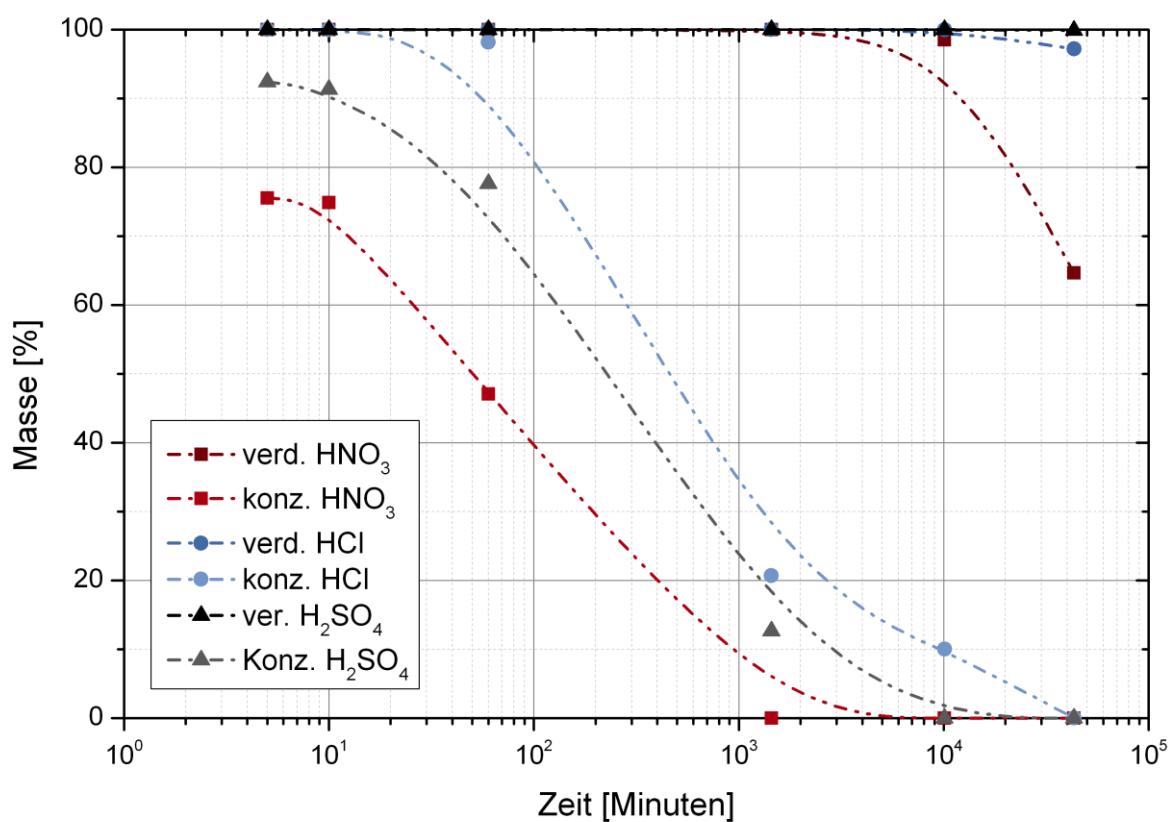


Abbildung 55. Darstellung der Prüfkörpermasse gegen die Prüfdauer in verschiedenen Medien. Der Beobachtungszeitraum betrug 5 min / 10 min / 60 min / 1 Woche / 1 Monat. Nach DIN EN ISO 175.

Tabelle 10. Bestimmung des Verhaltens gegen verdünnte und konzentrierte Säure und Basen, sowie Wasserstoffperoxid und Tenside. *: Bildung von, in organischen Lösemitteln, unlöslichen Bestandteilen.

Lösemittel	Konzentration	Massenabnahme < 1%	Beständigkeit
Wasser	-	> 1 Monat	Ja
Verd. HCl	10%	< 1 Monat	Bedingt
Verd. H ₂ SO ₄	10%	> 1 Monat	Ja
Verd. HNO ₃	10%	< 1 Woche	Bedingt
Verd. H ₃ PO ₄	0,05%	> 1 Monat	Ja
Verd. HAc	5%	> 1 Monat	Ja
Verd. NaOH	1%	< 1 Monat	Bedingt
H ₂ O ₂	30%	> 1 Monat	Ja
Konz. HCl	37%	< 1 Stunde	Bedingt
Konz. H ₂ SO ₄	96%	< 5 Minuten	Nein
Konz. HNO ₃	65%	< 5 Minuten	Nein
Konz. NaOH	40%	< 24 Stunden*	Nein
Tensidlösung	-	> 1 Monat	Ja

6.3.6 Fazit

Das Alterungsverhalten von Poly(1,4-butylenadipat) wurde in Abhängigkeit einiger Parameter untersucht. Wesentlich für die Anwendung dieses Kunststoffes sind die Temperatur-, Feuchtigkeits- und Chemikalienbeständigkeit. Diese Untersuchungen zeigen, dass sich PBA potentiell für kurzfristige Applikationen im Lebensmittelbereich eignet.

Eine wichtige Eigenschaft eines Kunststoffes in Hinblick auf seine Verarbeitbarkeit ist seine thermische Stabilität. Hohe Temperaturen bei der Verarbeitung führen zu einem Molmassenabbau. Temperaturabhängige Oszillationsexperimente wurden durchgeführt um den Molmassenabbau durch thermische Alterung zu verfolgen. Die Proben zeigten dabei eine gute Stabilität bei Temperaturen zwischen 60 und 120 °C, was auch in einem zyklischen Langzeit-Temperatur-Experiment bestätigt werden konnte.

Luftfeuchtigkeit kann zu einem Molmassenabbau führen. Drei Witterungsszenarien wurden für die Charakterisierung der Langzeitstabilität getestet. Diese Szenarien geben Aufschluss über die Alterung von Poly(1,4-butylenadipat) bei einer Lagerung unter alltäglichen Bedingungen, einer Lagerung unter Feuchtigkeitsausschluss und der Alterung unter körperlchen Bedingungen. Der Zeitrahmen betrug 72 Wochen. Die Lagerung erfolgte in Klimakammern, die diese Szenarien repräsentierten. Anschließend wurden mit den Prüfkörpern Zugexperimente und rheologische Untersuchungen durchgeführt.

Als wesentliches Ergebnis zeigte sich eine Verringerung der Lebensdauer durch die Umgebungsbedingungen: Unter Ausschluss von Feuchtigkeit ist der Kunststoff nahezu unbegrenzt stabil. Mit steigender Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur findet ein Abbau der Polymerkette statt. Dadurch sinkt die Molmasse und infolgedessen werden Materialeigenschaften, wie zum Beispiel der E-Modul, beeinflusst. Durch das Einführen einer Schädigungsvariablen und einer normierten Versagenszeit konnten die verschiedenen Witterungsszenarien miteinander verglichen werden. Es zeigte sich ein einheitlicher Alterungsmechanismus. Auf dieser Grundlage kann jetzt die Lebensdauer für einfache Bedingungen abgeschätzt werden.

Anwendungen im Haushalt sind in der Regel mit einer Exposition mit Chemikalien verbunden. Die Chemikalienbeständigkeit von Poly(1,4-butylenadipat) wurde in

Anlehnung an DIN EN ISO 175:2011-03 durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurde die Beständigkeit des Kunststoffes gegenüber verschieden konzentrierten Säuren wie Basen untersucht. Als Beispiele seien haushaltsübliche Chemikalien wie 0,05%-ige Phosphorsäure (Cola), 5%-ige Essigsäure, 30%-iges Wasserstoffperoxid und eine handelsübliche Tensidlösung genannt. Der Beobachtungszeitraum betrug 4 Wochen. Bei der Exposition kommt es zu einem Molmassenabbau und damit verbundenen Massenverlust. Als Kriterium für die Beständigkeit wurde ein Massenverlust von $<1\%$ und die Abwesenheit von Verfärbungen verwendet. Poly(1,4-butylenadipat) zeigte eine gute Beständigkeit gegenüber den verdünnten Säuren und Basen sowie den haushaltsüblichen Chemikalien.

6.4 Lineare Poly(1,4-butylenadipat) - Copolymere

Die Anforderungsprofile an Kunststoffe erfordern Materialien mit präzise einstellbaren Eigenschaften. Im Folgenden werden die Synthesen und Eigenschaften von zwei auf Poly(1,4-butylenadipat) basierenden Copolymere beschrieben. Hierbei handelt es sich zum einen um Poly(1,4-butylenadipat-*b*-ethylenglycol), das beispielsweise als neuartiger Haftvermittler in *Wood-Plastic-Composites* eingesetzt werden kann. **[Krause 2011(2)]** Zum anderen wurde Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid) als neuartiges Material für medizinische Anwendungen untersucht.

6.4.1 Poly(1,4-butylenadipat-co-ethylenglycol)

Wood-Plastic-Composites mit einer biologisch abbaubaren Kunststoffmatrix gewinnen zunehmend an Bedeutung. Das Holz wird meist in Form von Holzmehl als kostengünstiger und nachwachsender Volumenexpander eingesetzt. In typische *Wood-Plastic-Composites* können bis zu 80 wt% Holz eingearbeitet werden. Zusätzlich gewinnt der *Composite* eine Holzhaptik. So lassen sich beispielsweise hochwertige Einrichtungsgegenstände und Fußbodenbeläge kostengünstig herstellen. Eine ungenügende Haftung zwischen dem Holz und der Polymermatrix führt zu einem vorzeitigen Versagen bei mechanischer Belastung. Ursächlich sind hier oft unterschiedliche Polaritäten der Matrix und des Holzes. Um die Haftung zu verbessern, werden oft Haftvermittler eingesetzt. **[Wolkenhauer 2011][Viol 2004]** Multi-Blockcopolymere aus Poly(1,4-butylenadipat) und Polyethylenglycol eignen sich zum Beispiel als Haftvermittler bei *Wood-Plastic-Composites*. **[Krause 2011(2)]**

Poly(1,4-butylenadipat-*b*-ethylenglycol) konnte erfolgreich synthetisiert werden. **[Krause 2011]** In Abbildung 56 sind die entsprechenden Syntheserouten dargestellt.

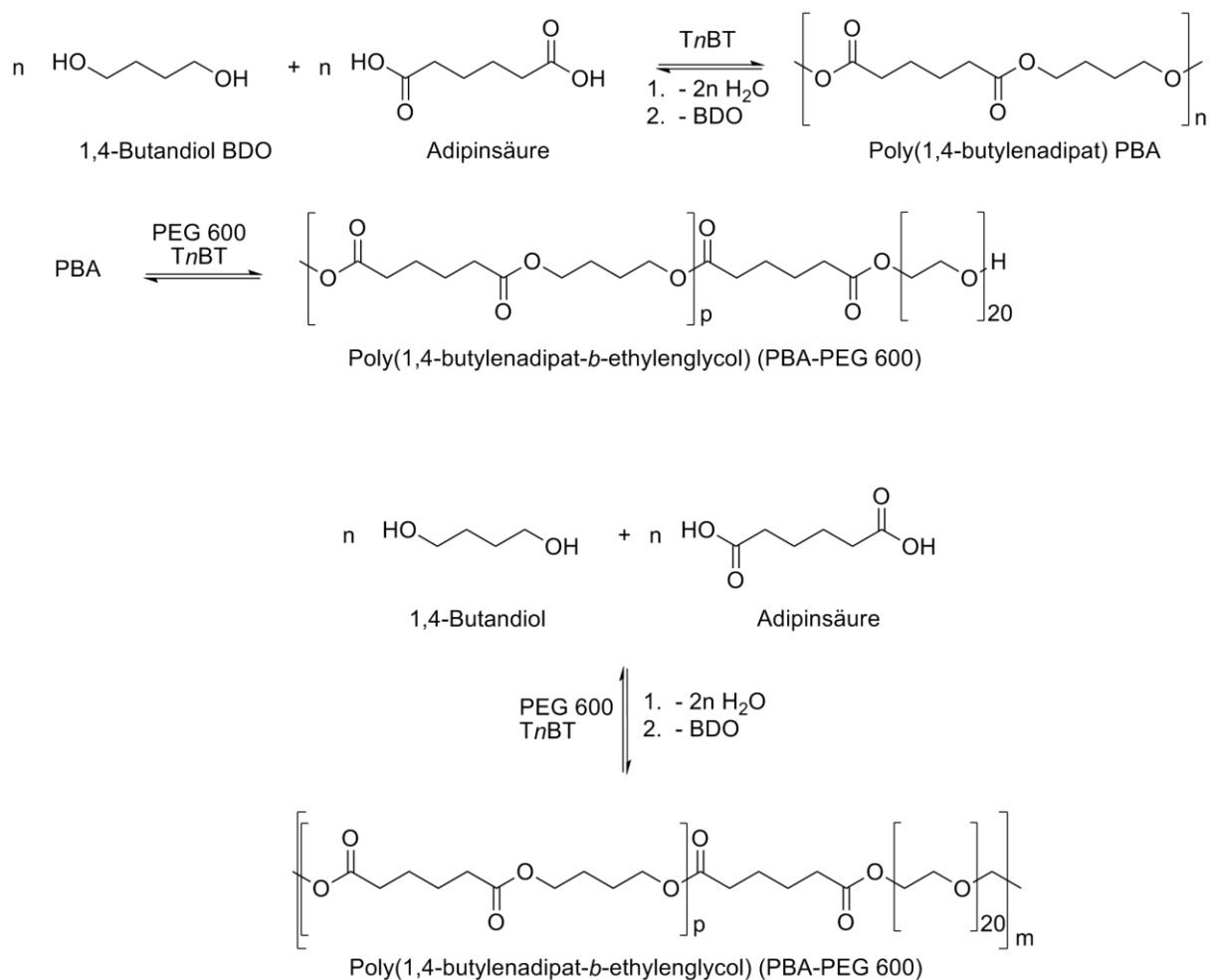


Abbildung 56. Syntheserouten zur Darstellung von Poly(1,4-butylenadipat-*b*-ethylenglycol).

Hochmolekulares Poly(1,4-butylenadipat) wurde in Syntheseroute 1 über einen zweistufigen Prozess durch Kondensation hergestellt. Die Polyesterketten konnten durch Alkoholyse mit Polyethylenglycol auf die gewünschte mittlere Kettenlänge eingestellt werden. Polyethylenglycol wurde in Syntheseroute 2 als *co*-Monomer eingesetzt. Beide Syntheserouten führen zu statistischen Multi-Blockcopolymeren. **[Krause 2011][Krause 2011(2)]** Das Copolymer mit einem Polyethylenglycol-Anteil von 2,2 wt% zeigte eine vielversprechende Wirkung als Haftvermittler. **[Krause 2011(2)]**

6.4.1.1 Rheologische Untersuchung von PBA-PEG-Blockcopolymeren

Die Volumenbeanspruchung von Polymeren in Lösung ist von den Lösemittel-Polymer-Wechselwirkungen abhängig. Die Poly(1,4-butylenadipat)- und Polyethylenglycolblöcke haben unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem Lösemittel. Hieraus ergibt sich eine Abhängigkeit der Volumenbeanspruchung von der Konstitution. Ein direkter Vergleich mit Poly(1,4-butylenadipat) wurde in

Tetrahydrofuran als Lösungsmittel angestellt. Die hierbei bestimmten Stoffkonstanten sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Eine Bestimmung der Molmasse mittels Vielwinkellichtstreuung ist nicht möglich, da Poly(1,4-butylenadipat) und Polyethylenglycol unterschiedliche Brechungsindexinkremente besitzen und diese nicht bekannt sind. Weitergehende Untersuchungen wurden gegen die gewichts- und zahlenmittlere Molmasse gegen Polystyrolstandards und über eine Endgruppenanalyse mittels NMR durchgeführt. Diese wurden mit dem Staudingerindex aus einer viskosimetrischen Untersuchung korreliert.

Tabelle 11. Staudingerindex, Huggins-Konstante und kritische Konzentration von PBA-PEG-Blockcopolymeren für verschiedene Molmassen (gegen Polystyrol als Standard).

$M_{n, \text{NMR}}$ [g/mol]	Molmasse $M_{W, \text{PS}}$ [g/mol]	PDI	$[\eta]$ [mL/g]	k_H	c^* [g/mL]
7.100	16.407	2,2	19,8	0,412	0,12626
8.600	18.671	2,2	21,2	0,482	0,11792
14.200	24.410	2,2	26,5	0,415	0,09434
25.400	30.218	1,5	31,3	0,384	0,07987

In Abbildung 57 ist der Staudingerindex gegen die zahlenmittlere Molmasse aus der NMR-Analyse aufgetragen. Im Vergleich zu reinem Poly(1,4-butylenadipat) zeigt sich bei einem PEG-Anteil von 2,2 mol-% ein Effekt auf die Volumenbeanspruchung in einer Tetrahydrofuranlösung. Die $[\eta]$ - M_n -Beziehung ist in Gleichung 45 wiedergegeben.

Gleichung 45

$$\eta = k_{\eta} \cdot M_n^a$$

$$\eta = 6,4(\pm 0,6) \cdot 10^3 \cdot M_n^{0,93 \pm 0,09}$$

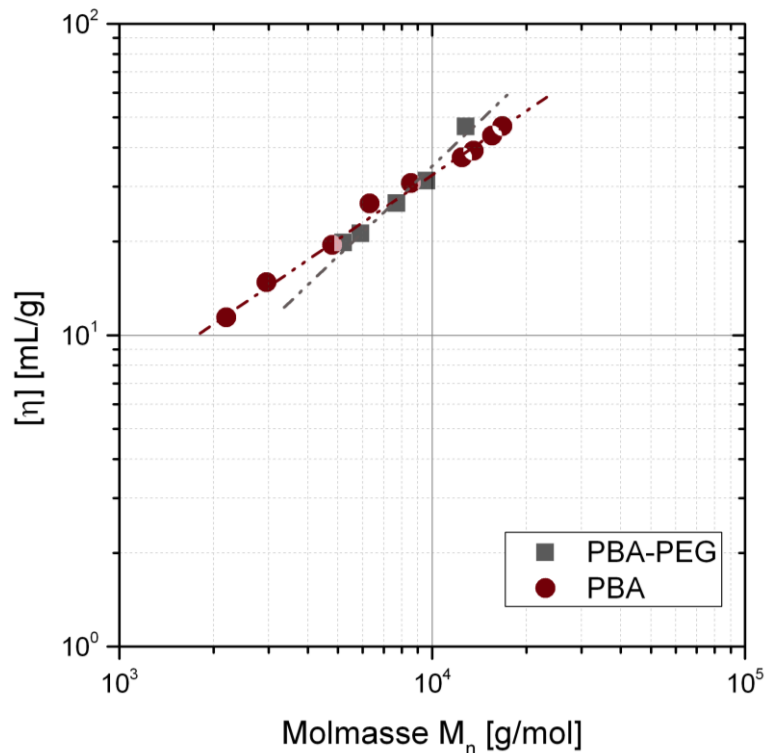


Abbildung 57. Abhängigkeit der Volumenbeanspruchung von der zahlenmittleren Molmasse.

Der Aufbau des Blockcopolymers aus Polyether- und Polyesterblöcken legt rein mechanische Wechselwirkungen beim Fließen nahe. Wie in Kapitel 6.2.5 beschrieben, ist ein Vergleich der komplexen Viskosität und der Ruhescherviskosität möglich. In Abbildung 58 sind die komplexe Viskosität aus dem Oszillationsexperiment und die Ruhescherviskosität aus dem Scherexperiment dargestellt. Die Plateauwerte liegen in guter Übereinstimmung. Es zeigen sich keine Hinweise auf nichtmechanische Wechselwirkungen und der beobachtbare Bereich lässt sich so zu höheren Frequenzen erweitern. Die Verläufe der komplexen Viskosität zeigen im untersuchten Frequenz- und Molmassenbereich ein überwiegend newtonsches Verhalten (Abbildung 58). Erst bei hohen Scherraten (>100 1/s) und einer Molmasse >30.000 g/mol kommt es zu einer dedektierbaren Viskositätsabnahme durch Entschlaufung der Molekülketten.

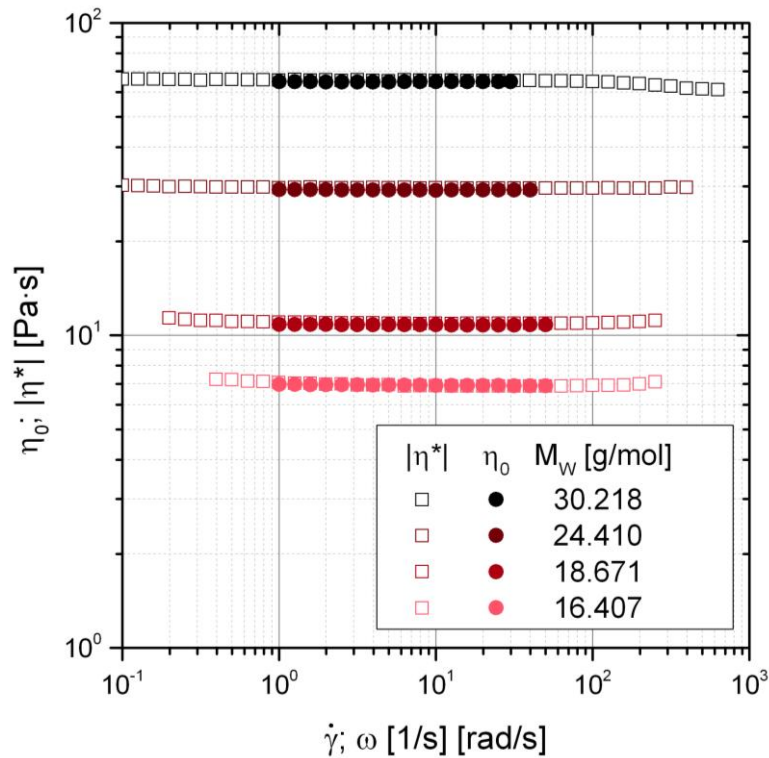


Abbildung 58. Vergleich der Ruhescherviskosität und der komplexen Viskosität bei unterschiedlichen Molmassen M_w und PEG-Anteilen.

Poly(1,4-butylenadipat-*b*-ethylenglycol) weist ein ähnliches rheologisches Verhalten wie Poly(1,4-butylenadipat) auf. Die Zunahme der komplexen Viskosität mit der zahlenmittleren Molmasse ist in Abbildung 59 dargestellt. In einer doppeltlogarithmischen Auftragung zeigt sich ein linearer Anstieg. Im Vergleich zu Poly(1,4-butylenadipat) weist Poly(1,4-butylenadipat-*b*-ethylenglycol) den gleichen Exponenten auf ($a = 3,83$).

Gleichung 46

$$\eta^*_{\text{P}} = \eta_0 = 3,66(\pm 0,04) \cdot 10^{-14} \cdot M_n^{3,83(\pm 0,04)}$$

Aussagen über die elastischen und viskosen Anteile lassen sich aus dem Oszillationsexperiment treffen. Im niedrigen Frequenzbereich überwiegen die viskosen Eigenschaften. In der doppelt logarithmischen Auftragung weist der Speichermodul eine Steigung von zwei und der Verlustmodul eine Steigung von eins auf. In dem Frequenzbereich bis 628 rad/s kommt es in dem untersuchten Molmassenbereich zu keinem *Cross-Over-Punkt*. Im niedrigen Frequenzbereich erreichen die geringen Modulwerte die technische Nachweisgrenze der Messgeräte.

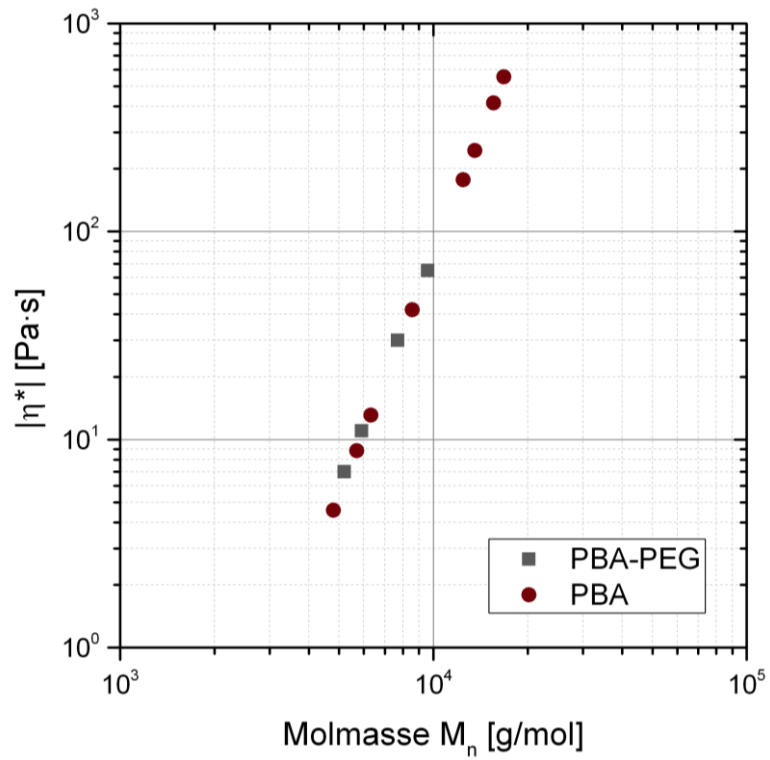


Abbildung 59. Abhängigkeit der Plateauwerte $|\eta^*|_P$ von der zahlenmittleren Molmasse.

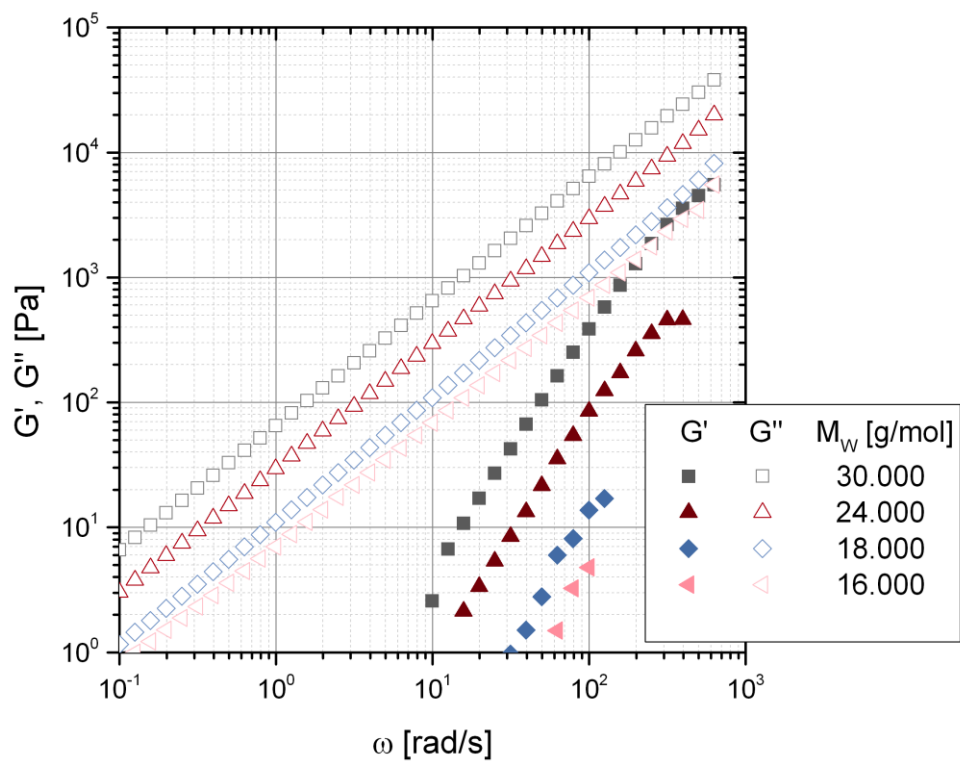


Abbildung 60. Molmassenabhängigkeit des Speicher- und Verlustmoduls.

6.4.2 Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid)

Die hohe Festigkeit und gut einstellbare biologische Abbaubarkeit geben Polylactid in der Medizin eine große Bedeutung. Polylactid hat eine Glasübergangstemperatur über der Körpertemperatur. Je nach Herstellungsverfahren liegt sie zwischen 55 und 65 °C. Je nach Verarbeitung lässt sich die abbaubedingte Haltbarkeit auf bis zu zwei Jahre eistellen. **[Cao 2003]** Die benötigte Elastizität für medizinische Anwendungen kann durch Blends oder Copolymerisation eingestellt werden. Typische Kunststoffe hierbei sind Poly(1,4-butylensuccinat) und Poly(1,4-butylenadipatterephthalat) PBT. **[Albertson 2003][Cao 2003]** Durch das *Compoundieren* von Polylactid mit Poly(1,4-butylenadipatterephthalat) sinkt die Bruchspannung von 60 MPa auf 50 MPa. Allerdings steigt die erreichbare Dehnung von wenigen Prozent von PLA auf über 200% schon bei einem PBAT/PLA-Verhältnis von 0,2. **[Zhang 2006]**

In Zusammenarbeit mit Shabana wurde Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid) synthetisiert. **[Clasen]** Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Poly(ethylenadipat-co-L-lactid)-Synthese. **[Gu 2011]** Hierbei entstehen zunächst blockartige Polymere, die im Verlauf der Reaktion durch Umesterung zunehmend zu statistischen Copolymeren werden. Zunächst wurde OH-terminiertes Poly(1,4-butylenadipat) in einer zweistufigen Synthese über Kondensation und Umesterung hergestellt. Anschließend wurde das Poly(1,4-butylenadipat) als Initiator für die Ringöffnung von L-Lactid in Gegenwart von Zinn-bis(2-ethylhexanoat) verwendet.

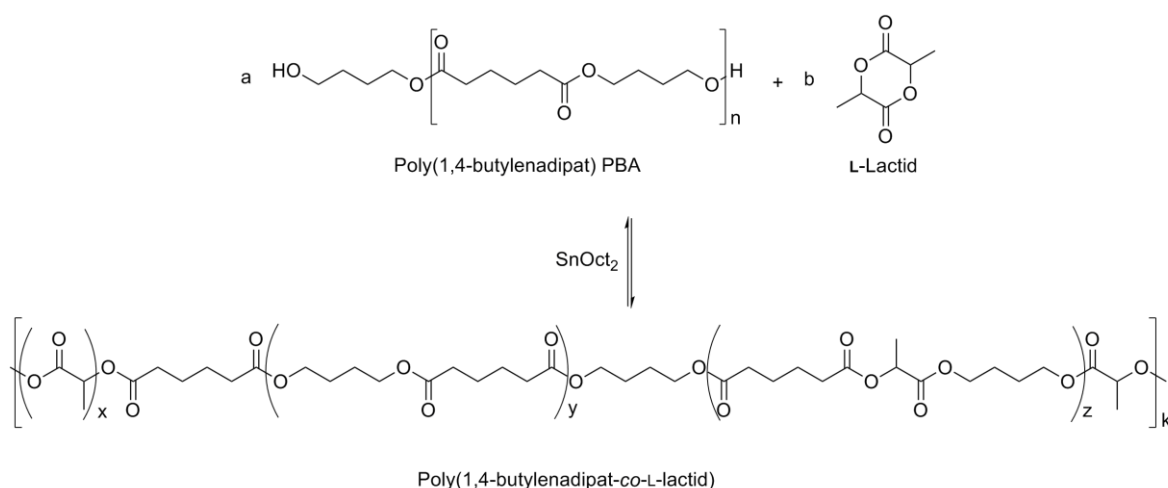


Abbildung 61. Syntheseroute von Poly(1,4-butylenadipat-co-L-Lactid).

Eine Übersicht der hergestellten Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid)-Proben gibt Tabelle 12 wieder.

Tabelle 12. Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid)-Proben. (Die PBA-Gehälter wurden aus einer NMR-Analyse berechnet).

Molmasse $M_{W,PS,Chlorform}$ [g/mol]	Molmasse $M_{n,PS,Chlorform}$ [g/mol]	PDI	$T_{m,DSC}$ [°C]	$T_{c,DSC}$ [°C]	$T_{g,DSC}$ [°C]	PBA- Gehalt [mol%]
88.000	66.000	1,33	170	92	56	0,36
108.000	72.000	1,50	172	92	48	0,70
70.000	48.000	1,46	169	96	n.B.	1,36
70.000	48.000	1,46	165	71	51	12,5

Die ringöffnende Polymerisation kann zu hohen Molmassen führen, wie in Tabelle 12 dargestellt. Die Polydispersitäten liegen unter den Werten für Poly(1,4-butylenadipat), aber im typischen Bereich für lebende ringöffnende Polymerisation.

Die untersuchten Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid)-Proben deuten auf eine gute Mischbarkeit hin. Die DSC-Analyse ermöglicht Aussagen über die Mischbarkeit von Polymeren. Nicht mischbare Polymere besitzen separate Phasenübergangstemperaturen (T_m , T_c , T_g). Mischbare Polymere weisen Übergangstemperaturen zwischen den Werten für das jeweilige Homopolymer auf und besitzen nur eine Schmelztemperatur. Die Schmelztemperatur sinkt von 170 bis 165 °C mit steigendem PBA-Anteil. Für die Kristallisationstemperatur und den Glasübergang zeigt sich kein deutlicher Trend. Ursächlich sind die unterschiedlichen Molmassen, die für diese Untersuchung zur Verfügung standen.

6.4.2.1 Schmelzrheologie

Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid) ist ein rheologisch einfaches Fluid. Die komplexe Viskosität zeigt ebenso das typischen Verhalten eines pseudoplastischen Fluids. Oszillationsexperimente zeigen das erwartete Verhalten von Polymerschmelzen. Der Speichermodul weist eine Steigung von zwei in der doppeltlogarithmischen Auftragung auf. Der Verlustmodul zeigt eine Steigung von eins (vgl. Abbildung 62). In dem untersuchten Frequenzbereich kommt es nicht zu einem Cross-Over-Punkt.

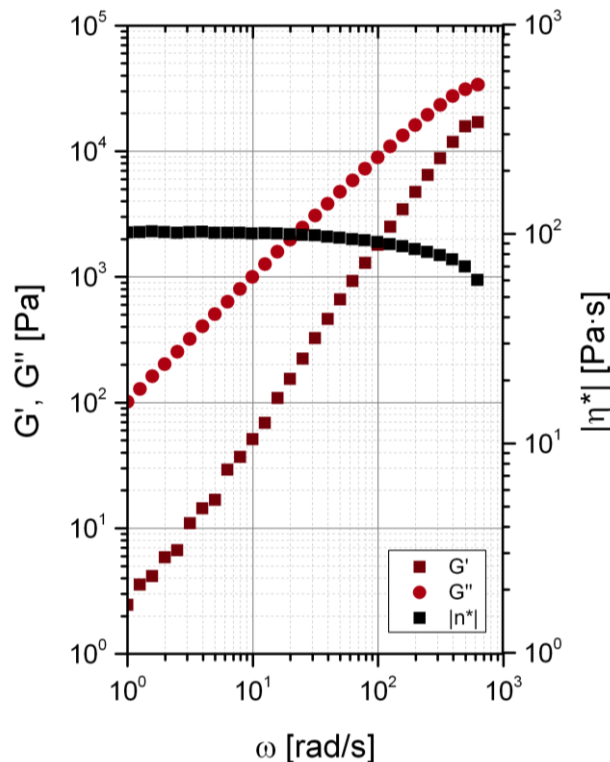


Abbildung 62. Exemplarische Modulverläufe für Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid) im Oszillationsexperiment bei 180 °C.

Die Mikrostruktur von Copolymeren hat Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften. Die unterschiedlichen Polymerblöcke in der Polymerkette besitzen unterschiedliche Fließaktivierungsenergien. Polylactid weist eine hohe Fließaktivierungsenergie auf (ca. 170 kJ/mol). **[Okamoto 2003]** Die Fließaktivierungsenergie von Poly(1,4-butylenadipat) liegt bei 30-40 kJ/mol. Mit steigendem Poly(1,4-butylenadipat)-Anteil sinkt die Ruhescherviskosität. Die Abhängigkeit der Schmelzviskosität von dem Poly(1,4-butylenadipat)-Anteil ist in Abbildung 63 dargestellt. Das Poly(1,4-butylenadipat) senkt die Schmelzviskosität exponentiell.

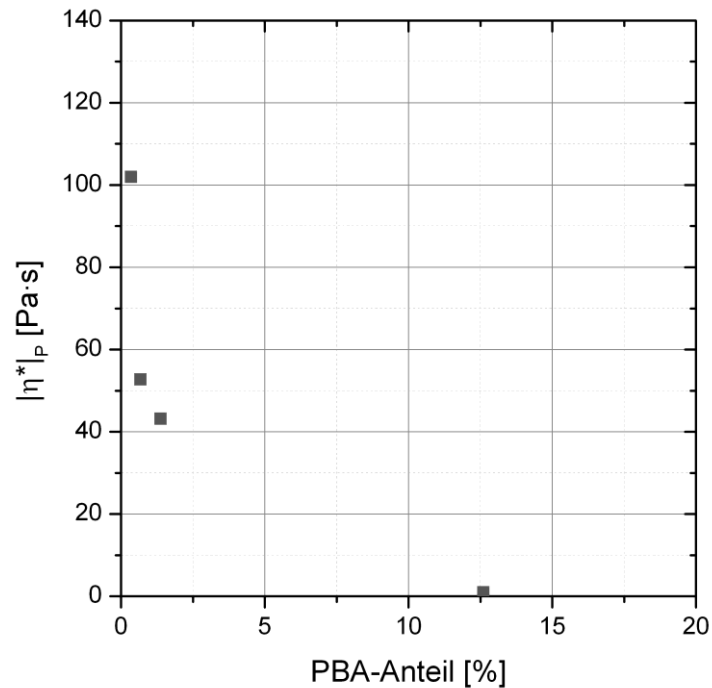


Abbildung 63. Abhängigkeit der komplexen Viskosität von der Mikrostruktur bei 180 °C.

Der Einfluss der Mikrostruktur zeigt sich ebenfalls in der Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Mit steigendem Poly(1,4-butylenadipat)-Anteil sinkt die Fließaktivierungsenergie des Copolymers. Der Arrhenius-Plot für unterschiedliche PBA-Anteile ist in Abbildung 64 dargestellt. Die berechneten Fließaktivierungsenergien sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

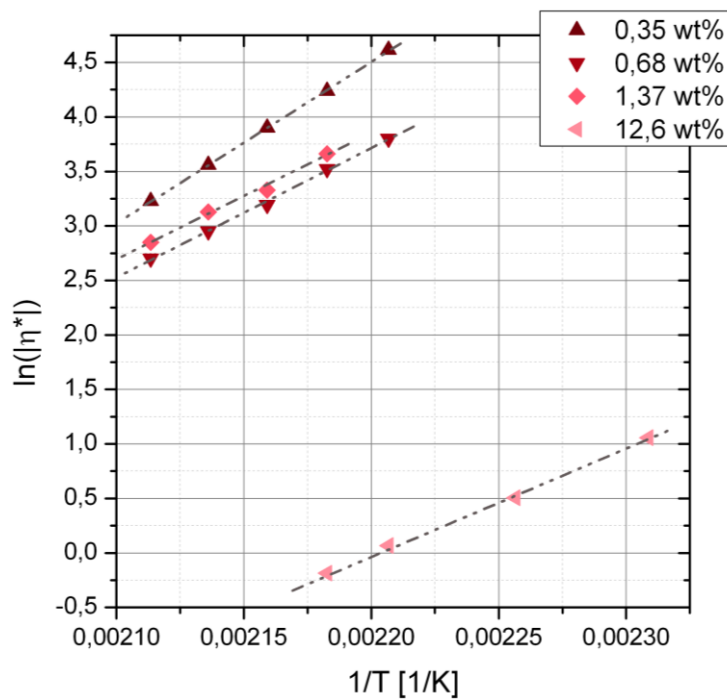


Tabelle 13. Fließaktivierungsenergien für PBA-PLA-Copolymere.

PBA-Gehalt [wt%]	E_A [kJ/mol]
0,35	120 ± 10
0,68	100 ± 10
1,37	100 ± 20
12,6	80 ± 20

6.4.2.2 Zug-Dehnung

Analog zu den Fließeigenschaften des Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid) werden die Zugeigenschaften durch die Mikrostruktur beeinflusst. Polylactid weist ein sprödes Bruchverhalten im Zugexperiment auf. Poly(1,4-butylenadipat) zeigt einen thermoplastischen Verlauf mit einer Fließgrenze und anschließender Kaltverfestigung. Im Copolymer sollte mit steigendem PBA-Anteil die Zugfestigkeit abnehmen und die Verstreckbarkeit zunehmen. Abbildung 65 zeigt das Verhalten von Copolymeren mit unterschiedlichen Poly(1,4-butylenadipat)-Anteilen. Mit steigendem Anteil ändert sich das Bruchverhalten von spröde zu thermoplastisch. Die erreichbare Dehnung steigt (>350%) während die Streckgrenze herabgesetzt wird. Ab Anteilen von 1 wt% zeigt sich im Anschluss an die Streckgrenze eine, für Poly(1,4-butylenadipat) typische, Kaltverfestigung. Im Vergleich zu literaturbekannten Polylactid-Poly(1,4-butylenadipat-co-terephthalat)-Blends lassen sich höhere Elongationen realisieren. Ursächlich ist die Abwesenheit von Phasengrenzen, die ein vorzeitiges Versagen bewirken.

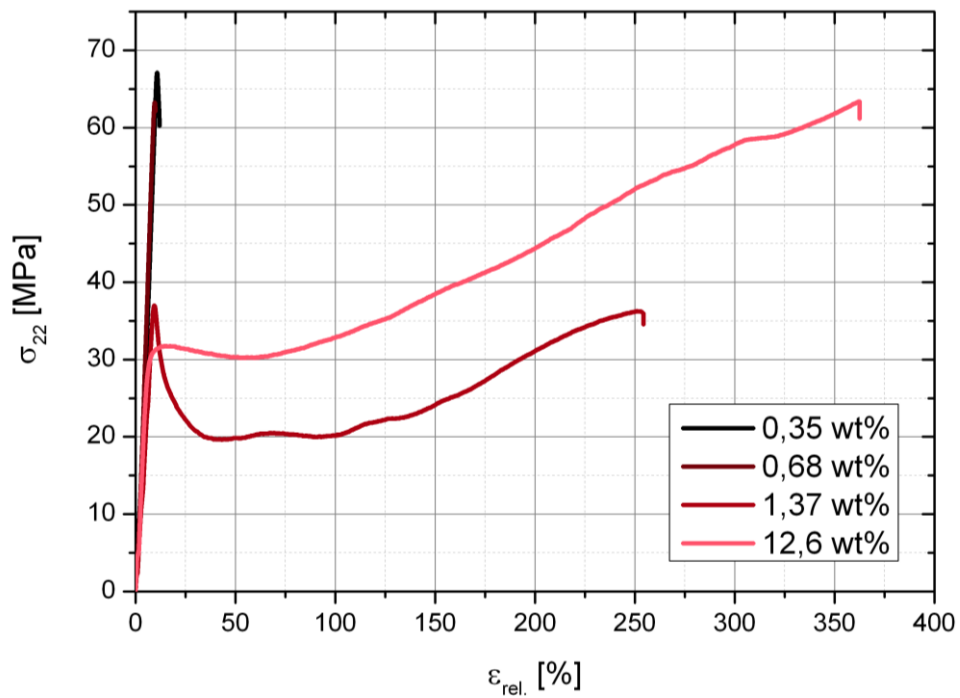


Abbildung 65. Spannungs-Dehnungs-Kurven von Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid) mit unterschiedlichen Poly(1,4-butylenadipat)-Anteilen.

Die Korrelation der Streckgrenze und der Zugfestigkeit mit dem Poly(1,4-butylenadipat)-Anteil im Copolymer ist in Abbildung 66 dargestellt. Es zeigt jeweils eine exponentielle Abnahme. Analog steigt die erreichbare Elongation. Im Bereich von kleinen PBA-Anteilen steigt die Dehnung linear an. Zunehmende PBA-Anteile führen zu einem degressiven Kurvenverlauf (Abbildung 67).

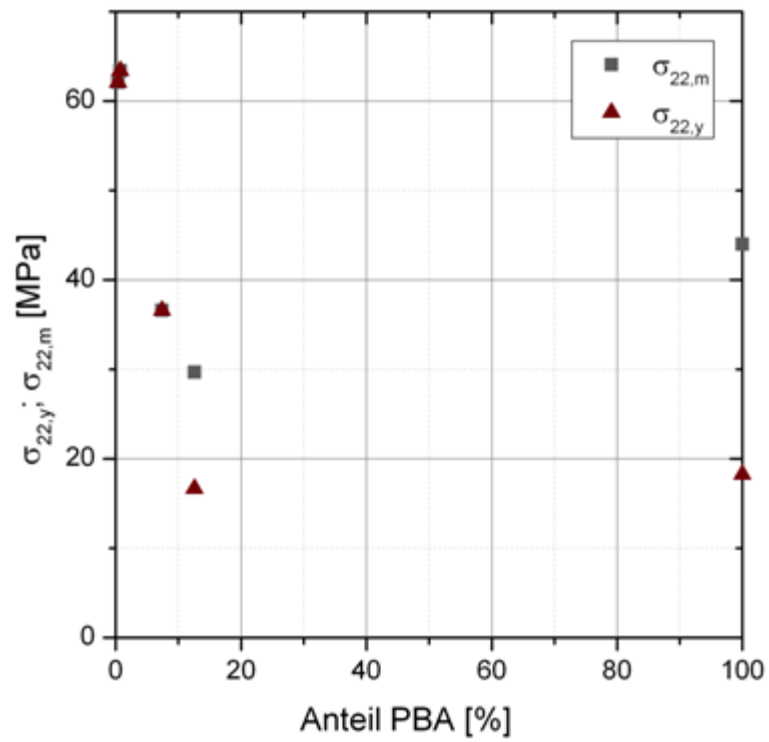


Abbildung 66. Abhängigkeit der Fließgrenze σ_y und der Streckgrenze σ_m von dem Poly(1,4-butylenadipat)-Anteil.

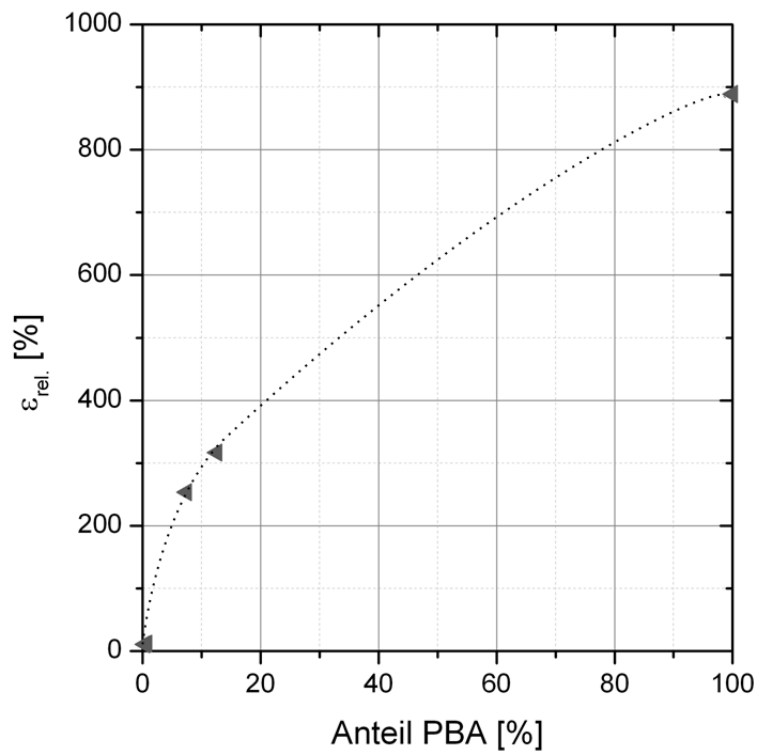


Abbildung 67. Darstellung der Elongation ϵ bei Bruch als Funktion des Poly(1,4-butylenadipat)-Anteils.

6.4.3 Fazit

Zwei Copolymere aus Poly(1,4-butylenadipat) und einerseits Polyethylenglycol und andererseits Polylactid wurden auf ihre viskoelastischen Eigenschaften untersucht. Poly(1,4-butylenadipat-*b*-ethylenglycol) ist bereits als möglicher Haftvermittler bekannt. Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid) könnte als neuartiger Kunststoff im medizinischen Bereich Verwendung finden. Die diskutierten Materialeigenschaften schaffen eine Grundlage für den Vergleich mit Standardpolymeren für etablierte Anwendungen.

Poly(1,4-butylenadipat-*b*-ethylenglycol) wurde im Molmassenbereich von 16.000 – 30.000 g/mol untersucht. Mittels viskosimetrischer Messungen konnten die Staudingerindices der Proben bestimmt werden. Durch Korrelation mit den zahlenmittleren Molmassen aus einer NMR-Analyse konnte eine $[\eta]$ - M_n -Beziehung aufgestellt werden. Nach einem Arrhenius-Ansatz konnten aus den rheologischen Daten die Fließaktivierungsenergien für die unterschiedlichen Molmassen bestimmt werden. Diese lagen im typischen Bereich für Poly(1,4-butylenadipat).

Poly(1,4-butylenadipat-co-L-lactid) mit gewichtsmittleren Molmassen um 90.000 g/mol und Poly(1,4-butylenadipat)-Anteilen von 0,35 - 12 wt% wurden untersucht. Die Abhängigkeit der Fließeigenschaften von der Mikrostruktur wurde bestimmt. Mit zunehmenden Poly(1,4-butylenadipat)-Anteil nehmen sowohl die Ruhescherviskositäten als auch die Fließaktivierungsenergien des Copolymers exponentiell ab. Für viele medizinische Anwendungen ist eine hohe Dehnbarkeit von Vorteil. Bereits geringe Mengen Poly(1,4-butylenadipat) im Copolymer erhöhen die mögliche Streckung auf bis zu 350%.

6.5 Poly(1,4-butylenadipat)-basierte Formgedächtnispolymere

Poly(1,4-butylenadipat) ist ein semikristalliner Feststoff. Ein semikristallines Polymer kann durch Vernetzung zu einem Formgedächtniswerkstoff werden. Kovalent gebundene Polymerketten geben eine permanente, spannungsarme Form vor. Semikristalline Bereiche können das Polymer in einer temporären Form halten. Die Erwärmung über eine kritische Temperatur führt dazu, dass das Polymer seine permanente Form wieder annimmt (vgl. Abbildung 68). Die kritische Temperatur von semikristallinen Polymeren liegt bei der Schmelztemperatur der Kristallite. PBA weist einen Schmelzbereich um etwa 60 °C auf. Bei amorphen Polymeren ist die kritische Temperatur der Glasübergang.

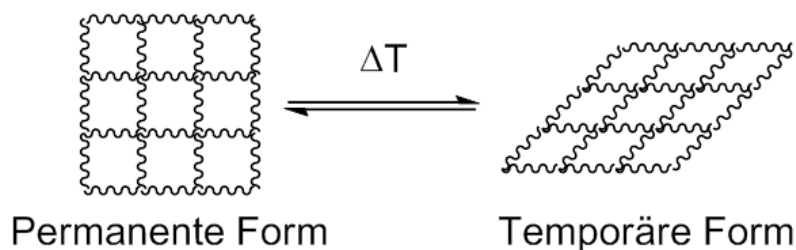


Abbildung 68. Schematische Darstellung von temperatursensitiven Formgedächtnispolymeren.

Thermisch gesteuerte Formgedächtnispolymere sind über den Wärmestrom regelbar. Dieser Prozess ist langsam und eine präzise Steuerung ist anspruchsvoll. Das Einbringen von optisch aktiven Substanzen in die Polymermatrix ermöglicht die Herstellung von optisch steuerbaren Materialien. [Zhao 2012] Die lichtinduzierte Formrelaxation lässt sich theoretisch schnell und leicht über die Einstrahldauer und Lichtintensität steuern. Goldnanopartikel besitzen eine Absorptionsbande im Bereich von 450 – 550 nm. Die Absorption von Licht in diesem Wellenlängenbereich führt neben der Fluoreszenz zu einer Wärmeentwicklung. Dieser photothermische Effekt lässt sich als optischer Auslöser für Formgedächtnispolymere nutzen (vgl. Abbildung 69). Derartige Formgedächtnispolymere können in der Elektrotechnik, sowie in der Medizin eingesetzt werden.

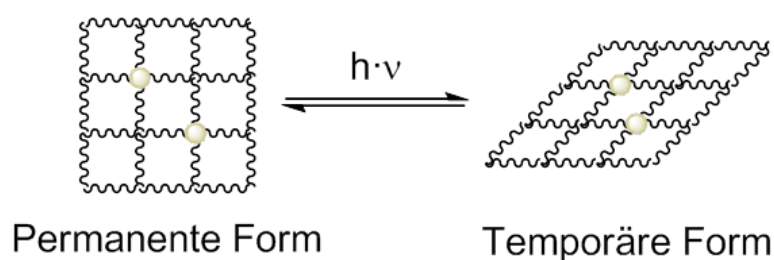


Abbildung 69. Schematische Darstellung von optischsensitiven Formgedächtnispolymeren.

Poly(1,4-butylenadipat) in Kombination mit Gold-Nanopartikeln wurde als biokompatible und bioabbaubare Matrix für optisch steuerbare Formgedächtnispolymere untersucht. Nanopartikel neigen in einer Polymermatrix zur Agglomeration. Die Agglomeration könnte durch Derivatisierung von PBA mit schwefelhaltigen Funktionen verhindert werden. Thiobindungen haften gut an Goldoberflächen und können eine gute und dauerhafte Dispergierung der Teilchen bewirken. Hochmolekulare Liganden auf der Partikeloberfläche können zur Stabilität der Dispersion beitragen. Die Dispersion der Goldnanopartikel in der PBA-Matrix kann durch die Funktionalisierung der Gold-Nanopartikel mit Poly(1,4-butylenadipat) erhöht werden. Ursächlich sind die Wechselwirkungen zwischen der Partikeloberfläche und den Polymerketten. Die gebundenen Polymerketten setzen die Grenzflächenenergie herab. Verschlaufungsnetzwerke zwischen den gebundenen Ketten und der Matrix senken zudem die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen. Die Stabilität der Dispersion wird durch beide Effekte erhöht.

Die Derivatisierung wurde einerseits mit Dithiodibutyldicarbonsäure als disulfidhaltigem Comonomer umgesetzt. Andererseits wurden die Endgruppen mit L-Liponsäure als disulfidhaltiger Carbonsäure umgesetzt. Disulfide können auf einer Goldoberfläche gespalten werden. Hierdurch wird die Matrix über Schwefelbrücken mit der Goldoberfläche verbunden. [Krull 1996][Leff 1996][Morris 2002][Zhao 2012]

6.5.1 Synthese von PBA-Disulfid-Derivaten

Im Nachfolgenden werden die durchgeführten Syntheserouten zur Funktionalisierung des Poly(1,4-butylenadipat) beschrieben.

Syntheseroute 1:

4,4'-Dithiodibutyldisäure wurde in geringen Mengen als Comonomer bei der PBA-Synthese eingesetzt (0,01 mol%). Die geringen Disulfidgehälter wurden angestrebt, um eine mehrfache Kettenspaltung und Verbrückung zwischen den Teilchen durch die Disulfide an der Goldoberfläche zu vermeiden.

Der Einbau wurde mittels NMR bestätigt. Nicht umgesetzte Monomere wurden durch Umfällen entfernt. Im abgebildeten NMR-Spektrum wurde die folgende Zuordnung getroffen (Abbildung 70). 1: $\text{CH}_2\text{O}-\text{C}=\text{O}$, 2: $-\text{OH}$, 3: CH_2-S , 4: $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$, 5: CH_2COO , 6: $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$, 7: $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$. Die Signale bei $\delta = 2,7$ ppm, $\delta = 2,4$ ppm und $\delta = 2,0$ ppm weisen auf das in die Polymerkette eingebaute Disulfid

hin. Das Disulfid wird statistisch in die Polymerkette eingebaut (Abbildung 71).
[Elias 2007][Flory 1983] Die Synthese von Poly(1,4-butylenadipat-co-4,4'-dithiodibutanoat) konnte sowohl im 100 g, wie auch im 2 kg-Maßstab realisiert werden.

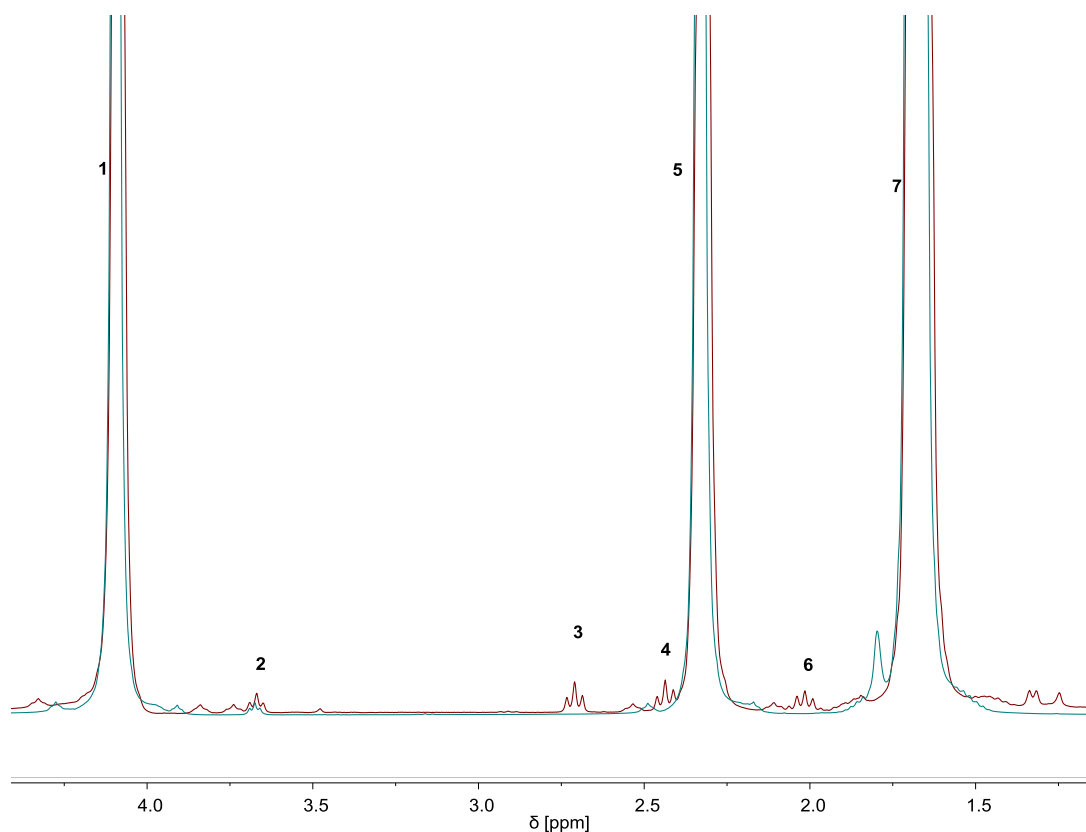


Abbildung 70. NMR-Spektrum von Poly(1,4-butylenadipat) und Poly(1,4-butylenadipat-co-4,4'-dithiodibutanoat) PBA-DTBS.(rot: PBA-DTBS, blau: PBA)

Syntheseroute 1:

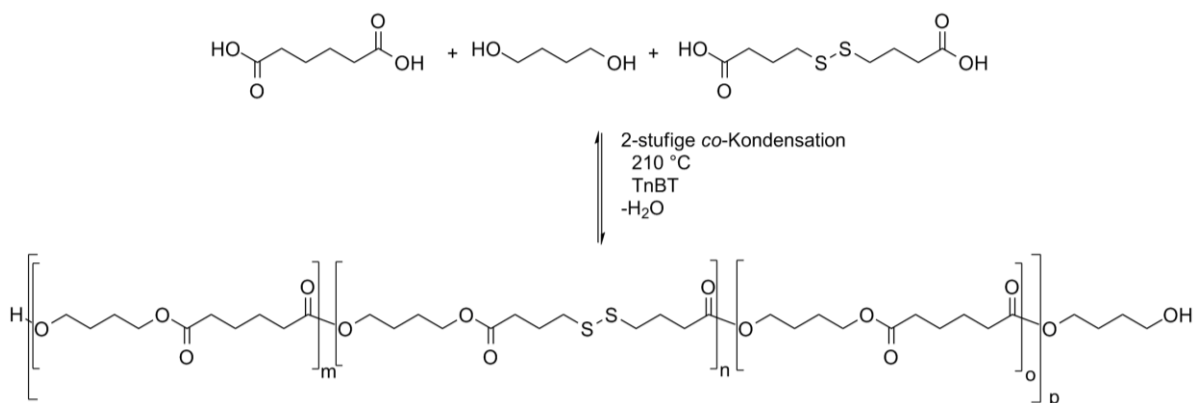


Abbildung 71. Syntheseroute zur Darstellung von Poly(1,4-butylenadipat)-Disulfid-Derivaten.

Die Molmassenanalysen sind in Tabelle 14 zusammen gefasst. Die Anzahl der Disulfidgruppen pro Polymerkette wurde über den Polymerisationsgrad und die eingesetzte Menge an Comonomer berechnet. Die Polydispersitäten liegen im typischen Bereich von Polykondensaten.

Tabelle 14: Synthetisierte Poly(1,4-butylenadipat-co-4,4'-dithiodibutanoat)-Proben im 2 kg und 100 g Maßstab. (Molmassen gegen PS als Standard)

Probe	Disulfid-Gehalt [Gruppe/Kette]	Molmasse M_w [g/mol]	Molmasse M_n [g/mol]	PDI	Maßstab [kg]
PBA-DTBS I	1	32.000	12.000	2,74	0,1 / 2
PBA-DTBS II	2	11.000	5.000	2,2	0,1
PBA-DTBS XX	20	23.000	10.000	2,3	0,1

Syntheseroute 2:

Liponsäure-terminiertes PBA konnte in einem mehrstufigen Prozess hergestellt werden. Die OH-Endgruppen einer PBA-Probe wurden im Anschluss an die Synthese mit einem Überschuss an L-Liponsäure umgesetzt. Der vollständige Umsatz wurde mittels NMR bestimmt. Überschüssige L-Liponsäure konnte durch Umfällen entfernt werden. Das erhaltene Lipoat-terminierte PBA hat eine Molmasse von 36.000 g/mol. Die Polydispersität liegt weiterhin im typischen Bereich von Polykondensaten (vgl. Tabelle 14). Eine weitgehende Depolymerisation durch die Carbonsäurezugabe konnte somit nicht beobachtet werden.

Tabelle 15. Molekulargewicht der Lipoat-terminierten Poly(1,4-butylenadipat).

Molmasse M_w [g/mol]	Molmasse M_n [g/mol]	PDI	Maßstab [g]
36.000	14.000	2,53	20

Syntheseroute 2:

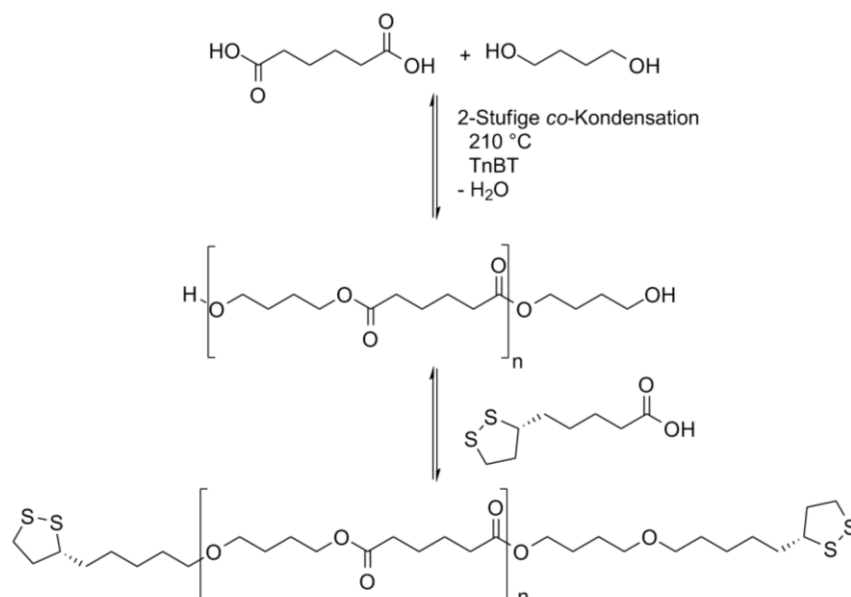


Abbildung 72. Syntheseroute zur Darstellung von Poly(1,4-butylenadipat)-Disulfid-Derivaten.

6.5.2 Synthese von Gold-Nanopartikeln

Die Synthese der Gold-Nanopartikel erfolgte in Lösung über ein Phasentransfersystem. [Leff 1996] Die Partikelgröße und Form konnte mittels TEM-Untersuchung bestimmt werden. Es handelt sich bei den TEM-Untersuchungen nicht um eine statistisch repräsentative Auswertung aber die Auswertung von 780 Partikeln ergab eine mittlere Größe von $5,2 \pm 2,6$ nm. Die hohe Standardabweichung begründet sich im Prozedere der Zugabe des *Precursors* zum Starten des Partikelwachstums. Während sich die ersten Partikel bereits bilden, ist die Zugabe noch nicht vollständig vollzogen. Die unterschiedliche Reifezeit der Partikel führt zu einer uneinheitlichen Partikelgröße.

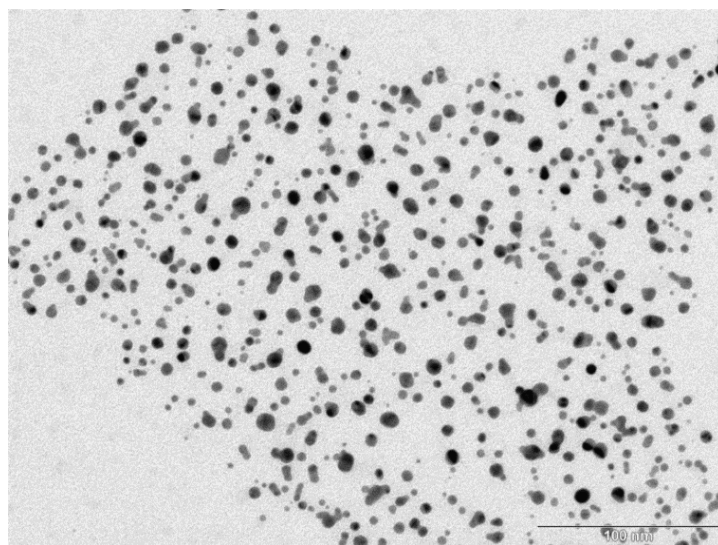


Abbildung 73. TEM-Aufnahme der hergestellten Gold-Nanopartikel.

Eine repräsentative Auswertung der Partikelgröße konnte mittels UV-Vis-Spektren durchgeführt werden. Die synthetisierten Partikel liegen vorwiegend sphärisch vor und weisen einen Durchmesser von etwa 2,6 nm auf. Abbildung 74 zeigt ein typisches Absorptionsspektrum der Gold-Nanopartikel in Tetrahydrofuran. Der Partikeldurchmesser lässt sich über das Verhältnis des *surface plasma resonance Peak* A_{spr} und einer Referenzabsorption A_{450} bei 450 nm nach Haiss bestimmen. Für die Konstanten B_1 und B_2 wurden die Werte 3,00 und 2,20 angenommen. [Haiss 2007] Hieraus ergibt sich ein Durchmesser von $2,6 \pm 0,3$ nm.

Gleichung 47

$$d = \exp \left(B_1 \frac{A_{spr}}{A_{450}} - B_2 \right)$$

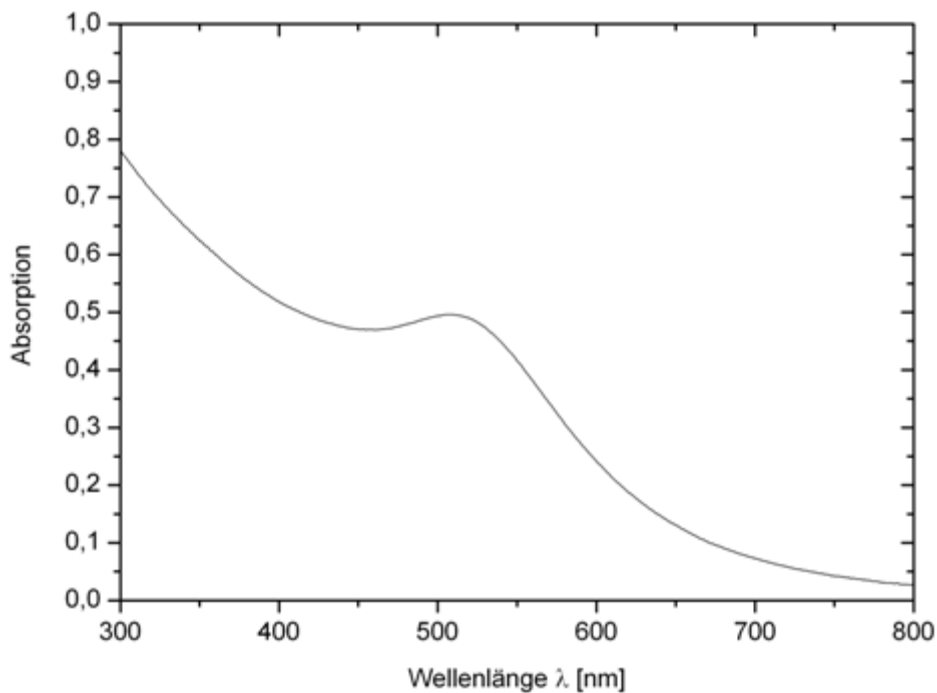


Abbildung 74. Typisches Absorptionsspektrum der Gold-Nanopartikel in Tetrahydrofuran.

6.5.3 Synthese von PBA-basierten Formgedächtnispolymeren

Die Disulfid-Derivate wurden über einen Ligandenaustausch und Oxidation von Disulfiden unter Bildung von Gold-Schwefelbindungen an die Gold-Oberfläche gebunden (Abbildung 75). [Leff 1996][Morris 2002][Navarro 2010][Zhao 2012] Ein spektroskopischer Hinweis auf die Disulfid-Spaltung konnte nicht erbracht werden. Die charakteristischen Banden im Raman-Spektrum wurden von der Fluoreszenz der Nanopartikel überlagert.



Abbildung 75. Konzept zur Darstellung von Poly(1,4-butylenadipat)-Gold-Nanocomposites.

Ein Formgedächtnispolymer wird durch Vernetzung erhalten. Die nanobeladenen Polymere wurden durch Kettenverlängerung mit Hexamethyldiisocyanat vernetzt.

Die Formrelaxation in die spannungsarme Form kann über einen photothermischen Effekt am Gold ausgelöst werden. Das Polymer wurde verstreckt, um es in eine temporäre Form zu überführen. Die Nanopartikel wurden anschließend mit einem Laser bei 620 nm und einer Energie von 11 W/mm² angeregt. Das Polymer weist eine optisch angeregte Formrelaxation auf.

Dieser Effekt kann nun in Gegenwart von optisch aktiven Spezies ausgelöst werden. Eine thermosensitive Poly(1,4-butylenadipat)-Referenzsubstanz ohne Goldnanopartikel wurde durch Kettenverlängerung von verzweigten Poly(1,4-butylenadipat) mit Hexamethyldiisocyanat erhalten. Eine Formrelaxation durch Bestrahlung mit einem Laser konnte nicht beobachtet werden.

Die Formrelaxation lässt sich lokal über eine Bestrahlung auslösen. Abbildung 76 zeigt eine Formgedächtnis-PBA-Folie mit einem Goldgehalt von 1,2 pmol/g. Die Folie wurde zunächst verstreckt und anschließend mit einem Laser für ca. zwei Sekunden bestrahlt. Der photothermische Effekt führt zu einer lokalen Erwärmung und lässt die verstreckte Polymermatrix ortsspezifisch relaxieren. Die Formrelaxation lässt sich direkt über die Bestrahlung steuern.



Abbildung 76. Verstreckte Formgedächtnis - PBA-Folie vor und nach der Bestrahlung (620 nm).

In einem zweiten Versuch wurde ein Faden mit einem Goldgehalt von 1,2 pmol/g hergestellt (5,3 mg). Der Faden wurde gedreht und verstreckt. Zusätzlich wurde der Faden mit einem Gewicht beschwert (278 mg). Während der Bestrahlung relaxiert der Faden gegen seine Drehrichtung und hebt das Gewicht an. Eine Unterbrechung der Bestrahlung führt direkt zum Stillstand des Relaxationsprozesses. Die Wiederaufnahme der Bestrahlung startet die Relaxation erneut. Abbildung 77 zeigt Momentaufnahmen aus diesem Experiment.

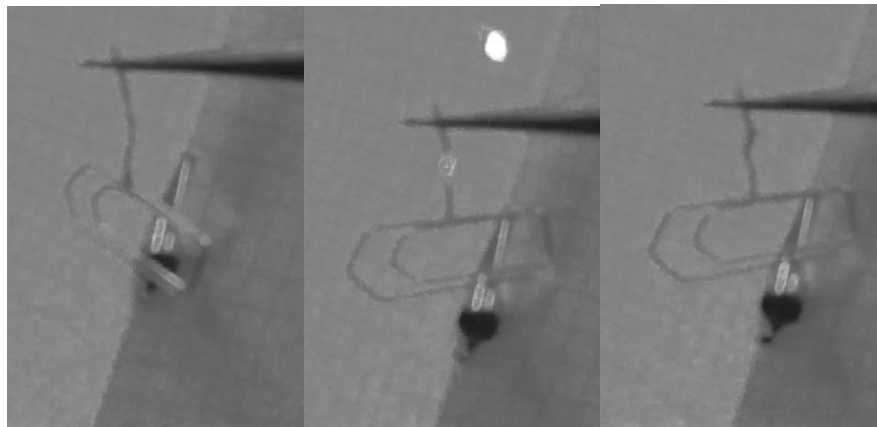


Abbildung 77. Formgedächtnis -PBA-Faden vor, während und nach der Bestrahlung (620 nm).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich ein optisch steuerbares Formgedächtnispolymer auf Basis von Poly(1,4-butylenadipat) und Goldnanopartikeln darstellen ließ.

6.5.4 Fazit

Poly(1,4-butylenadipat) konnte erfolgreich als Matrix für Gold-Nanopartikel verwendet werden. Hierzu wurden zunächst zwei Poly(1,4-butylenadipat)-Disulfid-Derivate entwickelt. Das Poly(1,4-butylenadipat-co-lipoat) weist Disulfidgruppen an den Kettenenden auf. Die alkoholischen Endgruppen wurden im Anschluss an die PBA-Synthese mit L-Liponsäure verestert. Das Poly(1,4-butylenadipat-co-4,4'-dithiodibutanoat) besitzt statistisch verteilte Disulfidgruppen in der Polymerkette. Die Anzahl der Disulfidbindungen pro Kette kann statistisch eingestellt werden. Die Kettenspaltungen führen so zu Polymerketten, die nur mit einem Kettenende über eine Gold-Schwefelbindung mit dem Nanopartikel verbrückt sind.

Die Vernetzung von PBA-Gold-Composites führte zu optisch steuerbaren Formgedächtnispolymeren. Der Relaxationsprozess lässt sich hier durch den Bestrahlungszeitraum und den Bestrahlungsort steuern. Die Unterbrechung der Bestrahlung führt zum sofortigen Stillstand der Relaxation.

7 Experimentalteil

7.1 Syntheserouten

7.1.1 Synthese von Poly(1,4-butylenadipat)

Für die Synthese von Poly(1,4-butylenadipat) wurde ein 5 L Rührkesselreaktor der Firma Juchheim verwendet (Abbildung 78). Aufgebaut wurden eine Destillationsapparatur sowie ein Temperatur-, Druck- und Wärmesensor. Um eine ausreichende Versiegelung des Reaktors zu erreichen, wurden für die Verschraubungen und Verbindungen an den Aufbauten zusätzlich Gewindedichtband aus PTFE und Graphitdichtungen verwendet.

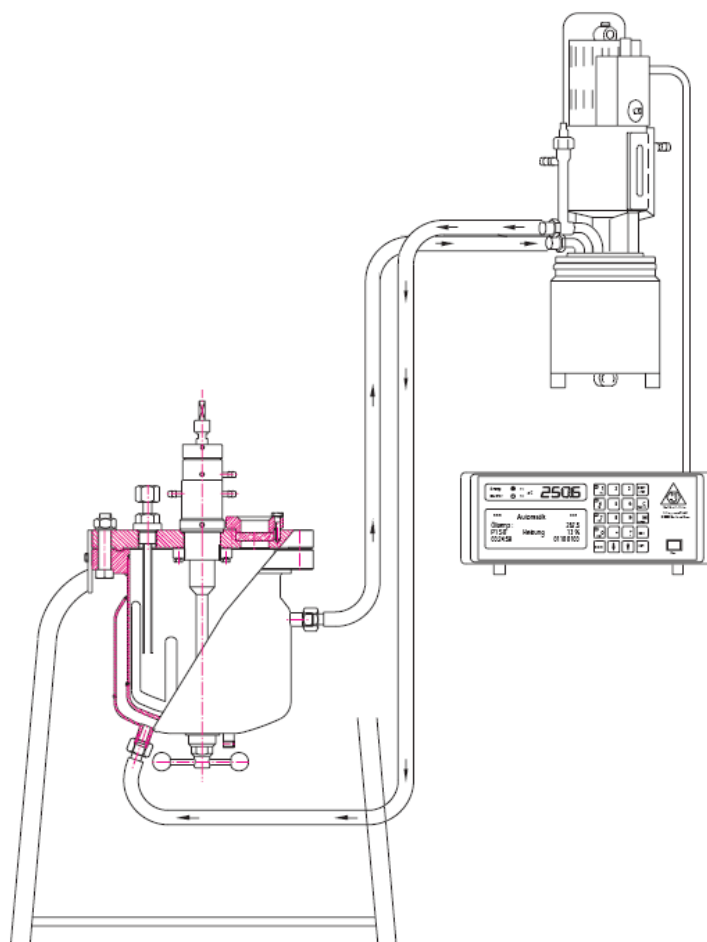


Abbildung 78. Für die Kondensation verwendeter 5 L-Stahlreaktor der Firma Juchheim. Abbildung aus dem Juchheim Handbuch.

Im Anschluss an jede Reaktion wurden die Polymerreste im Reaktor mit Toluol bei 100 °C entfernt. Nach dem Abkühlen wurde mehrmals mit Tetrahydrofuran gespült und der Reaktor getrocknet.

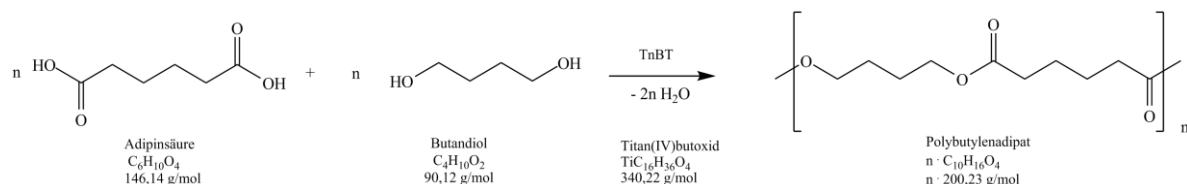


Abbildung 79. Synthese von Poly(1,4-butylenadipat).

Adipinsäure (1 Äquivalent) und 1,4-Butandiol (1,3 Äquivalente) wurden in der Schmelze bei 250 U/min, 180 °C und 500 mbar präkondensiert. Nach Abschluss der Präkondensation wurde Titan(IV)-*n*-butoxid als Katalysatorlösung in Butandiol (10%) zugegeben und die Reaktionstemperatur auf 220 °C erhöht und der Druck auf unter 5 mbar gesenkt.

Zum Abbruch der Reaktion wurde das erhaltene Polymer in einem Silikongefäß aufgefangen und auf einer geeigneten Keramikplatte zum Abkühlen ausgegossen.

Tabelle 16. Zentral-Zusammengesetzter-Versuchsplan (Molmassen geben PS als Standard).

Versuch	Zeit [min]	Temperatur [°C]	Katalysator- konzentration [mmol%]	M _w [g/mol]
1	220	220	1	13.348
2	220	220	10	44.760
3	220	250	1	39.284
4	220	250	10	47.114
5	360	220	1	42.835
6	360	220	10	53.262
7	360	250	1	60.149
8	360	250	10	60.327
9	290	235	5,5	52.450
10	290	235	1,6	37.747
11	290	235	9,3	46.933
12	290	222	5,5	51.403
13	290	248	5,5	52.665
14	230	235	5,5	46.202
15	349	235	5,5	54.285

Tabelle 17. Vollständiger 3 Niveau-Versuchsplan.

Versuch	Zeit [min]	Temperatur [°C]	Katalysator- konzentration [mmol%]	M_w [g/mol]
1	220	220	1	13.813
2	260	220	1	18.181
3	300	220	1	23.460
4	220	220	5	28.827
5	260	220	5	35.872
6	300	220	5	40.656
7	220	220	10	26.514
8	260	220	10	27.344
9	300	220	10	32.408
10	220	230	1	12.067
11	260	230	1	16.396
12	300	230	1	24.648
13	220	230	5	39.060
14	260	230	5	44.911
15	300	230	5	52.334
16	220	230	10	28.965
17	260	230	10	35.802
18	300	230	10	41.430
19	220	250	1	16.650
20	260	250	1	33.925
21	300	250	1	44.793
22	220	250	5	30.876
23	260	250	5	40.440
24	300	250	5	48.292
25	220	250	10	34.939
26	260	250	10	41.627
27	300	250	10	47.244

7.1.2 Solvolyse

Für die Solvolyse wurden Hexadecanol, Octanol, Butandiol und Polyethylenglycol verwendet. Die Reaktionen wurden bei 150, 180 und 210 °C unter Luft und Argonatmosphäre durchgeführt. Für die Solvolyse wurden 1, 3 und 5 Äquivalente des jeweiligen Alkohols verwendet. Im Anschluss an die Reaktion wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt.

7.1.3 Synthese von PBA-Glycerin-Derivaten

Adipinsäure, 1,4-Butandiol und Glycerin (OH/COOH-Verhältnis 1,2) wurden bei 180 °C und 500 mbar präkondensiert. Im Anschluss an die Präkondensation wurde Titan(IV)-*n*-butoxid in 1,4-Butandiol (10%, 2 mmol%) als Katalysator zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde auf 220 °C erhöht und der Druck auf unter 5 mbar gesenkt.

Zum Abbruch der Reaktion wurde das erhaltene Polymer in einem Silikongefäß aufgefangen, auf einer geeigneten Keramikplatte ausgegossen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

7.1.4 Synthese von PBA-Pentaerythritol-Derivaten

Adipinsäure, 1,4-Butandiol und Pentaerythritol (OH/COOH-Verhältnis 1,2) wurden bei 180 °C und 500 mbar präkondensiert. Im Anschluss an die Präkodensation wurde Titan(IV)-*n*-butoxid in 1,4-Butandiol (10%, 2 mmol%) als Katalysator zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde auf 220 °C erhöht und der Druck auf unter 5 mbar gesenkt.

Zum Abbruch der Reaktion wurde das erhaltene Polymer in einem Silikongefäß aufgefangen, auf einer geeigneten Keramikplatte ausgegossen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

7.1.5 Synthese von PBA-PLA-Copolymeren

Polybutylenadipat und L-Lactid wurden in Gegenwart von Zinn-*bis*(2-ethylhexanoat) unter Argonatmosphäre bei 150 °C polymerisiert. Nach 5 h wurde die Reaktion abgebrochen und das erhaltene Poly(1,4-butylenadipat)-*co*-polylactid in Dichlormethan und Methanol umgefällt. Das erhaltene Polymer wurde bei 30 °C und reduziertem Druck getrocknet

7.1.6 Synthese von PBA-PEG-Copolymeren

Syntheseroute A: 120 g (0,82 mol) Adipinsäure und 90 g (1 mol) 1,4-Butandiol wurden bei 180 °C und 500 mbar präkondensiert. Im Anschluss an die Präkodensation wurde Polyethylenglycol und Titan(IV)-*n*-butoxid in 1,4-Butandiol (10%, 2 mmol%) als Katalysator zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde auf 220 °C erhöht und der Druck auf unter 5 mbar gesenkt.

Synthese B: Poly(1,4-butylenadipat) wurde bei 180 °C in Gegenwart von Titan(IV)-*n*-butoxid mit Polyethylenglycol umgeestert.

Zum Abbruch der Reaktion wurde das erhaltene Polymer auf einer geeigneten Keramikplatte ausgegossen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Polymer wurde in Aceton mit Wasser umgefällt. Das erhaltene Polymer bei 30 °C und reduziertem Druck getrocknet

7.1.7 Synthese von PBA-DTBS-Derivaten

Adipinsäure, 4-4'-Dithiodibutyldisäure und 1,4-Butandiol (OH/COOH-Verhältnis 1,2) wurden bei 180 °C und 500 mbar präkondensiert. Im Anschluss an die Präkodensation wurde Titan(IV)-*n*-butoxid in 1,4-Butandiol (10%, 2 mmol%) als Katalysator zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde auf 220 °C erhöht und der Druck auf unter 5 mbar gesenkt.

Zum Abbruch der Reaktion wurde das erhaltene Polymer in einem Silikongefäß aufgefangen, auf einer geeigneten Keramikplatte ausgegossen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

7.1.8 Synthese von PBA-Liponsäure-Derivaten

Polybutylenadipat (1 Äquivalent) und Liponsäure (3 Äquivalente) wurden bei 100 °C in Toluol und 500 mbar verestert. Nach 5 h Reaktionsdauer wurde die Lösung in Methanol umgefällt und das erhaltene Lipoat-terminierte Poly(1,4-butylenadipat) bei 30 °C und reduziertem Druck getrocknet.

7.1.9 Synthese von Gold-Nanopartikeln

Die Synthese wurde mithilfe eines Phasentransfersystems durchgeführt. [Leff 1996] 225 mg (571 µmol) Tetrachloridogoldsäure wurden in 50 mL Wasser gelöst und 737 mg (1,35 mmol) Tetra-*n*-octylammoniumbromid in 50 mL Toluol unter starkem Rühren zugegeben. Anschließend wurden 1,15 g (6,20 mmol) *n*-Dodecylamin in

50 mL Toluol und 331 mg (8,75 mmol) Natriumborhydrid in 50 mL Wasser simultan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 20 h bei -18 °C gekühlt. Anschließend wurden die Phasen separiert und das Volumen der organischen Phase auf ca. 10 mL reduziert. Anschließend wurden 400 mL Ethanol zugegeben und die Suspension bei -18 °C für 4 h gekühlt. Die erhaltenen Gold-Nanopartikel wurden mittels Zentrifugation getrennt und in 52 mL Chloroform aufgenommen. Die Lagerung erfolgte bei -18 °C.

7.1.10 Synthese von AuNP-Composites

Ein Äquivalent der in Chloroform gelösten Goldnanopartikel ($c_{UV-Vis} = 16 \text{ nmol}$) wurde zu 50 mg Poly(1,4-butylenadipat-co-lipoat) bzw. Poly(1,4-butylenadipat-co-dithiobutylsäure), gelöst in 20 mL Tetrahydrofuran, gegeben. Der Ligandenaustausch erfolgte bei 25-55 °C und 350 U/min über 1-72 h.

7.1.11 Synthese von SMART-Composites

Für die Vernetzung wurden 50 mg verzweigtes Poly(1,4-butylenadipat) mit 100 mg Poly(1,4-butylenadipat)-funktionalisierten Goldnanopartikeln mit Hexamethylen-diisocyanat bei 80 °C unter Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht.

Tabelle 18. Durchgeführte Screening I zur Vernetzung der Gold-Composites.

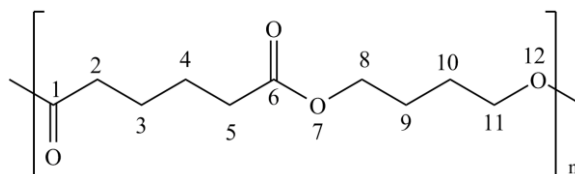
Nr.	PBA-Probe	m(PBA) [mg]	AuNP- PBA]	m(AuNP) [mg]	m(HMDI) [μg]	M(HMDI) [mmol]
1	1,5% Glycerin	50,8	100	52,5	4,9	29
2	1,5% Glycerin	50,8	300	50,6	4,9	29
3	1,5% Glycerin	50,5	600	49,8	4,9	29
4	1% Pentaerythritol	50,4	100	51,0	4,9	29
5	1% Pentaerythritol	50,6	300	49,6	4,9	29
6	1% Pentaerythritol	50,1	600	50,3	4,9	29
7	1% Pentaerythritol	50,6	-	-	4,9	29
8	1,5% Glycerin	50,7	-	-	4,9	29

Tabelle 19. Durchgeführte Screening II zur Vernetzung der Gold-Composites.

Nr.	AuNP-PBA	m(AuNP) [mg]	m(Glycerin) [µg]	M(Glycerin) [µmol]	m(HMDI) [µg]	M(HMDI) [mmol]
9	600	100	-	-	4,9	29
10	600	100	3,7	2,9	4,9	29

7.1.12 Identifizierung der hergestellten Substanzen

Poly(1,4-butylenadipat)



¹H-NMR

δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) = 4,09 (m, 2H, H-8, H-11), 2,33 (m, 2H, H-2, H-5), 1,70 (m, 2H, H-9, H-10), 1,66 (m, 2H, H-3, H-4).

δ [ppm] (100 MHz, Aceton-d₆) = 4,08 (m, 2H, H-8, H-11), 2,33 (m, 2H, H-2, H-5), 1,70 (m, 2H, H-9, H-10), 1,63 (m, 2H, H-3, H-4).

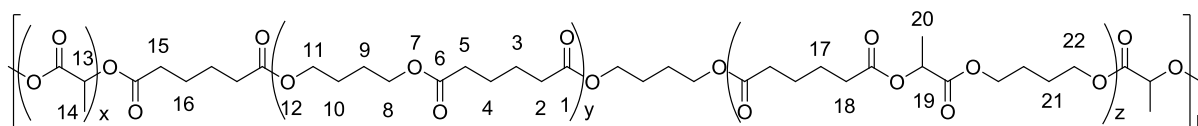
¹³C-NMR

δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) = 173,7 (C-1, C-6); 64,4 (C-8, C-11); 34,3 (C-2, C-5); 25,9 (C-9, C-10); 24,3 (C-3, C-4).

δ [ppm] (400 MHz, Aceton-d₆) = 173,9 (C-1, C-6); 64,8 (C-8, C-11); 34,7 (C-2, C-5); 26,6 (C-9, C-10); 25,6 (C-3, C-4).

Schmelzbereich: 54 – 64 °C

Poly(1,4-butylenadipat-co-lactid)

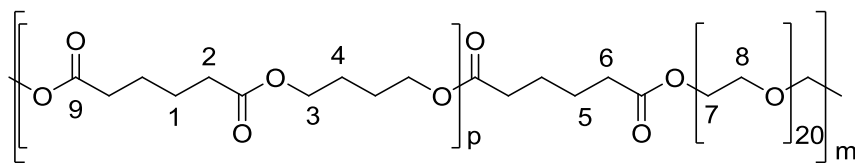


¹H-NMR

δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) = 5,19 (m, 1H, H-19), 5,09 (m, 1H, H-13), 4,09 (m, 2H, H-8, H-11), 3,77 (m, 2H, H-15), 2,33 (m, 2H, H-2, H-5), 1,85 (m, 2H, H-22), 1,70 (m, 2H, H-9, H-10), 1,69 (m, 2H, H-16), 1,66 (m, 2H, H-3, H-4).

Schmelzbereich: 100 – 150 °C

Poly(1,4-butylenadipat-co-ethylenglycol)



¹H-NMR

δ [ppm] (400 MHz, CDCl₃) = 4,09 (m, 2H, H-3), 3,65 (m, 4H, H-7, H-8), 2,33 (m, 2H, H-2, H-6), 1,70 (m, 2H, H-4), 1,66 (m, 2H, H-1, H-5).

¹³C-NMR

δ [ppm] (100 MHz, CDCl₃) = 173,7 (C-9); 70 (C-7, C-8), 64,4 (C-3); 33,8 (C-2, C-6); 25,9 (C-5); 24,3 (C-1, C-5).

Schmelzbereich: 50 – 60 °C

7.1.13 Alterungsszenarien

Für die Bestimmung der Alterung durch Luftfeuchtigkeit wurden Poly(1,4-butylenadipat)-Prüfkörper nach DIN 527 hergestellt. Untersucht wurden drei Szenarien. Der Zeitraum betrug für alle Szenarien 72 Wochen. Die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit wurden mit einem Datenlogger der Firma Voltacraft, Model DL-120TH während der Versuchszeit aufgezeichnet. Um einen Pilzbefall der Klimakammern vorzubeugen wurde Natriumazid verwendet.

Szenario 1 fand in verschraubbaren PE-Flaschen bei natürlichen Raumbedingungen statt.

Szenario 2 fand unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und bei Raumtemperatur statt.

Szenario 3 fand in luft- und wasserdichten Kunststoffbehältern bei 37 °C und 100% Luftfeuchtigkeit statt.

7.2 Analytik

7.2.1 NMR

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Ultrashield 400-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. TMS diente als interner Standard in CDCl₃. In

Aceton-d₆ wurde eine chemische Verschiebung von Aceton $\delta = 2,050$ ppm im ¹H-Spektrum und $\delta = 206,680$ ppm im ¹³C-Spektrum angenommen. [Budavari 1989]

7.2.2 Gelpermeationschromatografie

Die Molmassenverteilungen wurden mit einer Raumtemperatur-GPC der Firma Varian bestimmt. Es wurden zwei 5 μ m Mixed C Säulen der Firma Varian und ein RI-Detektor der Firma Shodex verwendet. Als Laufmittel diente Tetrahydrofuran (pro analysi). Die Chromatogramme wurden mit NTeQGPC V6.4 Version 1.03 der Firma hs GmbH ausgewertet.

Für die Bestimmung absoluter Molmassen $M_{W, LS}$ wurde eine Raumtemperatur-GPC, gekoppelt mit einem Brechungsindex- und Vielwinkellichtstreuendetektor, verwendet. Zur Trennung wurden zwei Plgel 5 μ m Mixed C Säulen eingesetzt. Bei dem Vielwinkellichtstreuendetektor handelt es sich um einen DAWN EOS, Wyatt Technology, Santa Barbara, USA; $\lambda = 690$ nm. Der RI-Detektor ist eine Optilab rEX, Wyatt Technology, Santa Barbara, USA; $\lambda = 658$ nm. Die Auswertung wurde mit der Software Astra durchgeführt (v. 5.3.2; Wyatt Technology, Santa Barbara, USA).

7.2.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die Messungen wurden in Quarzküvetten mit einer optischen Weglänge von 1 cm durchgeführt. Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem Cary 50 Spektrophotometer von Varian durchgeführt.

7.2.4 Viskosimetrie

Zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften wurde eine Mikro-Ubbelohde-Kapillare des Typs 536 10/I benutzt. Vermessen wurden die Lösungen in THF bei 25 °C. Alle Lösungen wurden vor der Messung filtriert.

7.2.5 Rheometrie

Die Polymere wurden rheologisch mit scherratenkontrolliertem Rheometern AR G2 und 2000ex (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA) charakterisiert. In Tabelle 20 sind die technischen Daten zusammengefasst.

Tabelle 20. Spezifikation für das G2 der Firma TA

	AR G2
Drehmoment [mN·m]	1,01 bis 200
Frequenz	$7,5 \cdot 10^{-7}$ bis 628
Normalkraft	0,005 bis 50
Temperaturquelle	Konvektionsofen
Geometrie	Platte-Platte 25 mm
Spalt [μm]	1000

7.2.6 IR-Spektroskopie

Es wurde ein Thermo Scientific ATR-IR Spektrometer des Typs NICOLET iS10 bei Raumtemperatur verwendet. Für die Auswertung wurde die Software OMNIC 8.1.11 verwendet.

7.2.7 Röntgendiffraktometrie

Hoch konzentrierte Polymerlösungen wurden auf einem Silikonwafer aufgebracht und das Lösemittel verdampft. Die Diffraktogramme wurden mit einem X'PertSystem mit einer Bragg Brentano Geometrie aufgenommen. Für die Bestimmung des kristallinen und amorphen Bereichs wurde die Software Origin 8.5 verwendet.

7.2.8 Zugdehnung

Für die Bestimmung des Zugspannungsprofils wurden die Prüfkörper nach EN ISO 527 (ASTM D638M) gemessen. Die Messungen wurden mit einer Z1.0 Zugmaschine der Firma Zwick GmbH & Co KG durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software TestExpert II version 3.2.

7.3 Genutzte Programme

Die zur Auswertung genutzten Programme sind in den jeweiligen Beschreibungen der Analyseverfahren genannt. Formeln und Reaktionsgleichungen wurden mit ChemDraw 11.0 (CambridgeSoft) erstellt.

Die Gestaltung des Textes sowie allgemeine Berechnungen erfolgten mit den Programmen Word und Excel 2010 (Microsoft Corporation). Die mathematische Auswertung erfolgte mit Origin 8.5, wxmaxima und fytik 0.9 sowie gerätespezifischen Softwareprodukten.

7.4 Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel sowie das Titan(IV)butoxid wurden vor Gebrauch destilliert. Das Titan(IV)butoxid wurde unter Argon als Schutzgas aufbewahrt. Das verwendete Toluol wurde mittels *tert*-Butyllithium absolutiert.

Die Entsorgung der verwendeten Chemikalien erfolgte nach den gesetzlichen Bestimmungen. Die anfallenden Lösungen wurden nach halogenhaltigen und halogenfreien organischen Lösungsmitteln getrennt und in die dafür vorgesehenen Sammelbehälter überführt. Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden getrocknet und in den vorgesehenen Behältern gesammelt. **[Merck 2012]**
[TRGS 2008] [GefstoffV 1999] [ChemG]

Tabelle 21. Verwendete Chemikalien.

Substanz	CAS-Nummer	KMR Kat.	GHS	H-Sätze	P-Sätze
1,4-Butandiol	110-63-4		GHS07	H302	-/-
Adipinsäure	124-04-9		GHS07	H319	P305 + P351 + P338
Titantetra- butoxid	5593-70-4		GHS07 GHS02	H226, H315, H319, H335	P261-P305 + P351 + P338
Tetrahydro- furan	109-99-9		GHS07 GHS02	H225, H319, H335, EUH019	P210, P305 + P351 + P338, P403 + P235
Glycerin	56-81-5		kein Gefahrstoff		
Tetrachlorido- goldsäure	16961-25-4		GHS05 GHS07	302-314-317	280-305+351+338- 310
4,4'-Dithio- dibuttersäure	2906-60-7		GHS07	315, 319, 335	261,305+351+338
S-Liponsäure	1077-27-6		GHS07	302	-/-
n-Dodecylamin	124-22-1		GHS05 GHS07 GHS09	302, 314, 410	273, 280, 305+351+338, 310, 501
Methanol	67-56-1		GHS08 GHS06 GHS02	225, 301, 311, 331, 370	210, 260, 280, 301+310, 311
Natrium- borhydrid	16940-66-2		GHS06 GHS02 GHS05	260, 301, 311, 314	223, 231+232, 280, 301+310, 370+378, 422
Tetra-n- octylammonium bromid	14866-33-2		GHS07	315, 319, 335	261, 305+351+338
Toluol	108-88-3		GHS02 GHS07 GHS08	225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 261, 281, 301+310, 331
Trichloro- methan	75-62-7	C1b	GHS07 GHS08	302, 315, 351, 373	302+352, 314
Hexamethylen- diisocyanat	822-06-0		GHS06 GHS08	H331, H319, H335, H315, H334, H317	P280, P302 + P352, P304 + P340, P305 + P351 + P338

Substanz	CAS-Nummer	KMR Kat.	GHS	H-Sätze	P-Sätze
Pentaerythritol	115-77-5		kein Gefahrstoff		
Hexadecanol	36653-82-4		GHS07	H315-H319-H413	P305 + P351 + P338
PEG600	25322-68-3		kein Gefahrstoff		
Octanol	111-87-5		GHS07	H315-H319	P305 + P351 + P338
Ethanol	64-17-5		GHS02	H225	P210
Ammoniak	1336-21-6		GHS02 GHS05 GHS08 GHS06	H225-H301-H311-H314-H331-H370	P210-P260-P280-P301 + P310-P305 + P351 + P338-P310
Natronlauge	1310-73-2		GHS05	H314	P280-P305 + P351 + P338-P310
Salzsäure	7647-01-0		GHS05	H314, H335	P260, P364, P280, P301+P330+ P331, P303+PP361+ P353, P304+P340, P305+P351+ P338, P310, P321,P403+ P233, P405, P501
Salpetersäure	7697-37-2		GHS05	H314, H290	P280, P301 + P330 + P331, P305 + P351 + P338
Schwefelsäure	7664-93-9		GHS05	H290, H314	P280, P301 + P330 + P331, P305 + P351 + P338
Wasserstoffperoxid	7664-93-9		GHS05 GHS07	H302, H318	P305 + P351 + P338
Essigsäure	64-19-7		GHS02 GHS05	H290, H226, H314	P210, P280, P301 + P330 + P331, P305 + P351 + P338
Natriumazid	26628-22-8		GHS06 GHS09	H300, H410, EUH032	P273
Aceton	67-64-1			EUH066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241
Diclormethan	75-09-2	C2		H351	P201, P202, P281, P308+313, P405 P501
Tin(II) 2-ethylhexanoat	301-10-0		GHS07	H315-H319-H335	P261-P305 + P351 + P338

Substanz	CAS- Nummer	KMR Kat.	GHS	H-Sätze	P-Sätze
Phosphorsäure	7664-38-2			H314	280301+330+331- 305+351+338- 309+310

8 Literaturverzeichnis

- [Adler 1987] Jozef Bicerano, David Adler, *Pure & App. Chem.* **1987**, 59 (1), 101-144.
- [Albertson 2003] A.-C. Albertson, *Biomacromolecules*, **2003**, 4, 1466-1486.
- [Anderson 1990] B.H. Bersted, T.G.Anderson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, 39, 499-514.
- [Andersson 2003] Andersson, M., Wittgren, B. Wahlund, K.-G., *Anal. Chem*, **2003**, 75, 4279-4291.
- [Arpe 2007] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6. Auflage **2007**, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Kapitel 4.
- [Arrhenius 1887] Arrhenius, S, A., *Z. Physik. Chem.1*, **1887**.
- [Avrami 1939] Avrami M., *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103 - 1112.
- [Avrami 1940] Avrami M., *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212-224.
- [Benoit 1967] Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1967**, 5, 753.
- [Brunelle 1997] D. J. Brunelle, **1997**. – US Patent: 5661214
- [Brunelle 2007] D. J. Brunelle, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 46, Nr. 4, 1151 – 1164.
- [Boyer 1973] Raymond F. Boyer, *J. Macromol. XI.-Phys.* **1973**, B8(3-41), 503-537.
- [Bu 2003] Zhongyong Fan, Yiren Wang, Haishan Bu, *Polymer Engineering and Science* **2003**, 43 (3).
- [Budavari 1989] S. Budavari, A. Smith, *The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals.* **1989**, 11. Merck Co.
- [Buckser 1958] Thung, L.H., Buckser, S., *J. Phys. Chem.* **1958**, 62 (12), 1530–1534.
- [Cox 1958] W.P. Cox, E.H. Merz, *J. Polym. Sci.* **1958**, 28, 619.
- [ChemG] Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz) vom 20. Mai 2008. BGBl. I.
- [Cantow 1985] H.-A. Schnerider, M.-J. Brekner, H. J. Cantow, *Polymer Bulletin* **1985**, 14, 479-485.
- [Chang 1983] Chang, W., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1983**, 31, 493 – 504.
- [Cao 2003] C. Ba, J. Yian, Q. Hao, X. Liu, A. Cao, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1827-1834.
- [Clasen] P. Clasen, M. Shabana, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
- [Clasen 2009] P. Clasen, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2009**.

- [Djonlagic 2001]** M.S. Nolic, J. Djonlagic, *Polymer Degradation and Stability*, 74, 2001, 263-270.
- [Dobkowski 1995]** Z. Dobkowski, *Rheologica Acta* **1995**, Volume 34, (6), 578-585.
- [Doi 1981]** M. Doi, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1981**, 19, 265-273.
- [Doi 1983]** M. Doi, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1983**, 21, 667-684.
- [Drent 1987]** Shell International Research Maatschappij B.V., EP0151822 B1, **1987**.
- [Ehrenstein 2007]** Gottfried Wilhelm Ehrenstein, Beständigkeit von Kunststoffen, Hanser Verlag, **2007**.
- [Elias 2007]** H.-G. Elias, *Macromolecules*, Vol. 2, Wiley-VCH Verlag & Co KGaA, Weinheim, **2007**.
- [Ferry 1980]** J.D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd ed. Wiley, New York **1980**.
- [Flory 1951]** P.J. Flory, T.G. Fox, Jr., *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, 1904.
- [Fox 1968]** G.C. Berry, T.G. Fox, *Adv. Polym. Sci.*, **1968**.
- [Flory 1945]** P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 2048-2050.
- [Flory 1949]** P.J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 223.
- [Flory 1983]** P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Vol. 12, Cornell University Press, USA, **1983**.
- [Ferry 1955]** M.L. Williams, R. F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3701.
- [Frost 1994]** K.M. Draths, J. W. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116; 399-400.
- [Frost 2002]** W. Niu, K. M. Draths, J. W. Frost, *Biotechnol. Prog.* **2002**; 18, 201-211.
- [Graessley 1974]** W.W. Graessley, *Advances in Polymer Science* **1974**, 16, 179.
- [Graessley 1980]** W. W. Graessley, *Polymer* **1980**, 21, 258.
- [Gu 2011]** Ji Liu, Peng Chen, Jun Li, Sheng-H Jiang, Zhi-Q Jiang, Qun Gu, *Polym. Bull.* **2011**, 66, 187–197.
- [GefstoffV 1999]** Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung, GefstoffV) vom 15. November 1999. BGBl. I.
- [Haiss 2007]** W. Haiss, Nguyen T. K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4215-4221.

- [Huang 2011]** Shinn-Gwo Hong, Tsung-Kai Gau, Shih-Che Huang, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2011**, 103, 967–975.
- [Iwasaka 1998]** H.Y. Yamamoto, H.Y. Kandori, N.y.Murai, H.Y.Iwasaka, **1998**, Patent: DE19751116A1 28.05.
- [James 2006]** M. James, *Physical Properties of Polymers Handbook* 2. Edition, Springer, **2006**.
- [Kuksal 2006]** Al. Kuksal, *Dissertation*, **2006**, Friedrich- Alexander-Universität Erlangen-Nurnberg, Erlangen.
- [Kulicke 2004]** W.M. Kulicke, C. Clasen, *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes*, Springer, Heidelberg, **2004**.
- [Kulicke 2006]** C. Clasen, J.P. Plog, W.-M. Kulicke, M. Owens, C. Macosko, L.E. Scriven, M. Verani, G.H. McKinley, *J. Rheol.* 2006, 50, (6) 849-881.
- [Kulicke 1980]** W.M. Kulicke, J. Klare, *Angew. Makromol. Chem.* **1980**, 84, (67).
- [Kulicke 1984]** W.M. Kulicke, R. Kniewske, *Rheologica Acta* **1984**, 23, (75).
- [Kulicke 1985]** W.M. Kulicke, U. Wallbaum, *Chemical Engineering Science*, **1985**, 40, 961-972.
- [Krause 2011]** F. Krause, P. Clasen, *Poster zum Makromolekularem Kolloquium*, Universität Freiburg **2011**.
- [Krause 2011(2)]** F. Krause, *Dissertation*, Universität Hamburg, Hamburg, **2011**.
- [Kricheldorf 2008]** Kricheldorf, H.R., *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, Nr. 21, S. 1695 – 1704.
- [Kricheldorf 2009]** H.R. Kricheldorf , *Macromol. Rapid Commun.* **2009**.
- [Krull 1996]** R.F. DeBono, G.D. Loucks, D.D. Manna, U.J. Krull *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 677-688.
- [Larson 1999]** R.G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [Langford 1978]** J.I. Langford, , A.J.C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* **1978**, 11, 102-113.
- [Lahalih 1984]** A.H. Bhombal, M.S. Lahalih, *Polymer Engineering and Science*, **1984**, Vol. 24 (12), 956-964.
- [Leff 1996]** D. V. Leff, L. Brandt, J. R. Heath, *Langmuir* **1996**, 12, 4723-4730.
- [Macosko 1994]** C. W. Macosko, , *Rheology - principles, measurements and applications*, **1994**, VCH, Weinheim.
- [McKenna 2009]** M. Alcoutlabi, S.G. Beak, J.J. Magda, Yiangfu Shi, S.A. Hutcheson, G.B. McKenna, *Rheol Acta*, **2009**, 48, 191-200.

- [Merck 2012]** Chemdat - Die Merck Chemiedatenbank. – Merck KGaA, Darmstadt.
- [Noyori 1998]** K. Sato, R. Noyori, *Science* **1998**, 281, 1646-1647.
- [Plastics 2010]** Plastics, *Plastics – the Facts: An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010*, **2010**
- [Righetti 1998]** M.C. Righetti et al., *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 2063.
- [Ruland 1961]** W. Ruland, *Acta Cryst* **1961**, 14, 1180-1185.
- [Ratnasamy 2001]** P. Ratnasamy, R. Raja, Patent DE 69609940T2, **2001**.
- [Spruiell 2000]** P. Supaphol, J.E. Spruiell, *J. Macromol. Sci-Phys.* **2000**, B39 (2), 257-277.
- [Spruiell 2000(2)]** P. Supaphol, J.E. Spruiell, *J. Macromol. Sci-Phys.* **2000**, B39 (5&6), 775-792.
- [Scherrer 1981]** P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss.*, **1981**, Göttingen 26, 98-100.
- [TRGS 2008]** Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) vom 15.12.2008. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin BAuA).
- [Penczek 2001]** A. Duda, S. Penczek, *Biopolymers* **2001**, 3, 371 – 249.
- [Wolkenhauer 2011]** G. Avramidis, E. Nothnick, H. Miltz, W. Viol, A. Wolkenhauer, *Eur. J. Wood Prod.* **2011**, Vol. 69; 329–332.
- [Vannini 2004]** L. Finelli, C. Lorenzetti, M. Messori, L. Sisti, M. Vannini, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, Vol. 92, 1887–1892.
- [Kociok-Kohn 2009]** E. L. Whitelaw, M. D. Jones, M. F. Mahon, G. Kociok-Kohn, *Dalton Trans.* **2009**, 9020–9025.
- [Lowry 1977]** Daniel W. Brown, Robert E. Lowry, *J. Polymer Sci., Polymer Chemistry Edition* **1977**, Vol. 15, 2623-2639.
- [Chiu 1995]**, R.M.H. Chiu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 35, 4386-4388.
- [Choi 1991]** C. Laubriet, B.L. & Choi, K.Y. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 2-12.
- [Okamoto 2003]** S. S. Ray, M. Okamoto, *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288, 936–944.
- [Proppe 2011]** J. Proppe, *Bachelorarbeit*, Universität Hamburg, Hamburg, **2011**.
- [Scheliga]** F. Scheliga, bisher unveröffentlichte Arbeit.
- [Morris 2002]** T. Morris, H. Copeland, G. Szulczewski, *Langumier*, 2002, 18, 535-539.
- [Navarro 2010]** J. R. G. Navarro, M. Plugge, M. Loumaigne, A. Sanchez-Gonzalez, B. Mennucci, A. D'ébarre, A. M. Brouwer, M. H. V. Werts, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2010**, 9, 1042-1054.

- [Viol 2004]** W. Viol, EU Patent: EP 1233 854 B1; **2004**.
- [Weissenberg 1947]** K. Weissenberg, *Nature* **1947**, 159, 310.
- [Xue 2010]** Na Yin, Zuo-Xiang Zeng, Wie-Lan Xue, *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 117, 883-1887.
- [Zakin 1962]** R. Simha, J.L. Zakin, *J. Coll. Sci.* **1962**, 58, 270.
- [Zhang 2006]** Long Jiang, Michael P. Wolcott, Jinwen Zhang, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 199-207.
- [Zhao 2012]** Hongji Zhang, Hesheng Xia, Yue Zhao, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 845.

9 Abkürzungsverzeichnis

γ	Scherrate
η_{sp}	Spezifische Viskosität
χ_c	Kristallinitätsgrad
$[\eta]$	Staudinger-Index
$ \eta^* $	Komplexe Viskosität
ADS	Adipinsäure
AuNP	Goldnanopartikel
BDO	1,4-Butandiol
c	Konzentration
c^*	Kritische Konzentration
d	Durchmesser
dn/dc	Brechungsindexinkrement
DTBS	4,4'-Dithiodibuttersäure
E_a	Fließaktivierungsenergie
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
GPC	Gelpermeationschromatografie
I	Intensität
I_a	Integral für amorphe Bereiche
I_c	Integral für kristalline Bereiche
I_g	Gesamtintegral
LiS	Liponsäure
LS	Vielwinkellichtstreuung
M_c	Kritische Molmasse
M_e	Verhakungsmolmasse
MALLS	Vielwinkellichtstreuung
n	Brechungsindex
NMR	Kernresonanzspektroskopie
p	Umsatz
PBA	Poly(1,4-butylenadipat)
PDI	Polydispersitätsindex
PLA	Polylactid
PS	Polystyrol (als Standard für GPC)
R	Universelle Gaskonstante

R_e	Reynoldszahl
R_G	Gyrationsradius
SAOS	<i>Small Amplitude Oscillatory Shear</i>
T_c	Kristallisationstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
$TnBT$	Titantetrabutoxid
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>
ϕ	Volumenbeanspruchung
ε	Relative Dehnung
η_0	Ruhescherviskosität
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
$\sigma_{12, 22}$	Schubspannung / Zugspannung

Lebenslauf

"entfällt aus datenschutzrechtlichen Gründen"

Philip Clasen
Schmachthäger Straße 70
22309 Hamburg

Eidesstattliche Erklärung zu meiner Dissertation mit dem Titel:

„Untersuchung von adipinsäurebasierten Polyestern“

Sehr geehrte Damen und Herren,

hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.



Philip Clasen

Hamburg, 03.11.2012