

Möglichkeiten der Verfahrensintensivierung von  
reaktiven Extrusionen am Beispiel der Herstellung  
von Polylactid

Björn Bergmann

Wissenschaftliche Schriftenreihe  
des Fraunhofer ICT  
Band 72

Fraunhofer-Institut  
für Chemische Technologie ICT

Björn Bergmann

Möglichkeiten der Verfahrens-  
intensivierung von reaktiven  
Extrusionen am Beispiel  
der Herstellung von Polylactid

Wissenschaftliche Schriftenreihe  
des Fraunhofer ICT  
Band 72

FRAUNHOFER VERLAG

**Herausgeber:**

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT  
Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7  
76327 Pfinztal (Berghausen)  
Telefon 0721 4640-0  
Fax 0721 4640-111

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.  
ISBN (Print): 978-3-8396-1148-7

D 90

Zugl.: Karlsruhe, KIT, Diss., 2016

Druck: Mediendienstleistungen des  
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© **FRAUNHOFER VERLAG**, 2017

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB  
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart  
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart  
Telefon 07 11 9 70-25 00  
Telefax 07 11 9 70-25 08  
E-Mail [verlag@fraunhofer.de](mailto:verlag@fraunhofer.de)  
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

# Möglichkeiten der Verfahrensintensivierung von reaktiven Extrusionen am Beispiel der Herstellung von Polylactid

Zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften**

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Chem. Björn Bergmann

Tag der mündlichen Prüfung:	14.10.2016
Hauptreferent:	Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. Ulrich Teipel



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>1</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>2</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2 Theorie</b>	<b>7</b>
2.1 Polylactid . . . . .	7
2.2 Doppelschneckenextruder . . . . .	9
2.3 Mikrowellen . . . . .	10
2.4 Ultraschall . . . . .	11
2.5 Nah-Infrarot-Spektroskopie . . . . .	12
2.6 Gel-Permeationschromatographie . . . . .	14
<b>3 Stand der Technik</b>	<b>15</b>
3.1 Reaktivextrusion und die Herstellung von PLA mittels Reaktivextrusion	15
3.2 Anwendung von Mikrowellen in der Extrusion und in der Polymerisation von PLA . . . . .	19
3.3 Anwendung von Ultraschall in der Extrusion und in der Polymerisation von PLA . . . . .	22
3.4 Anwendung von Nah-Infrarot-Spektroskopie in der Extrusion . . . . .	25
3.5 Abgrenzung der vorliegenden Arbeit gegenüber dem Stand der Technik .	27
<b>4 Materialien und Methoden</b>	<b>29</b>
4.1 Verwendete Anlagenausstattung . . . . .	29
4.2 Verwendete Materialien . . . . .	33
4.3 Verwendete Software . . . . .	33
<b>5 Praktischer Teil</b>	<b>35</b>
5.1 Anwendung von Nah-Infrarot-Spektroskopie in der Glykolyse von PLA .	35
5.1.1 Zielstellung des Versuchs . . . . .	35
5.1.2 Versuchsaufbau . . . . .	35

---

---

5.1.3	Versuchsergebnis . . . . .	37
5.1.4	Interpretation der erhaltenen NIR Spektren . . . . .	37
5.2	Anwendung von Nah-Infrarot-Spektroskopie innerhalb der Verfahrenslänge eines Doppelschneckenextruders . . . . .	43
5.2.1	Zielstellung des Versuchs . . . . .	43
5.2.2	Versuchsaufbau . . . . .	43
5.2.3	Versuchsergebnis . . . . .	46
5.2.4	Interpretation der erhaltenen NIR Spektren . . . . .	47
5.3	Mathematische Bearbeitung der während der Polymerisation innerhalb der Verfahrenslänge aufgenommenen Spektren . . . . .	57
5.4	Anwendung von Nah-Infrarot-Spektroskopie in der Verfahrenszone während der Polymerisation von PLA . . . . .	62
5.4.1	Zielstellung des Versuchs . . . . .	62
5.4.2	Versuchsaufbau . . . . .	63
5.4.3	Interpretation der erhaltenen Spektren . . . . .	64
5.4.4	Zusammenfassung der Interpretationsmöglichkeiten der Prozessbeobachtung mittels NIR-Spektroskopie . . . . .	80
5.5	Einfluss von Ultraschall auf die Polymerisation von PLA . . . . .	81
5.5.1	Zielstellung des Versuchs . . . . .	81
5.5.2	Versuchsaufbau . . . . .	81
5.5.3	Platzierung der Ultraschallsektion innerhalb der Verfahrenslänge . . . . .	82
5.5.4	Eingebrachte Ultraschalleistung bei verschiedenen Amplituden . . . . .	83
5.5.5	Änderung der Materialtemperatur unter Ultraschalleinfluss . . . . .	84
5.5.6	Einfluss des Ultraschalleintrags auf das erhaltene Molekulargewicht . . . . .	89
5.5.7	Einfluss der Ultraschallenergie auf den Gehalt an Restmonomer des hergestellten Polymers . . . . .	98
5.5.8	Polymerisationen mit Ultraschall und Diskussion der erhaltenen Spektren . . . . .	100
5.6	Einfluss von Mikrowellenenergie auf die Polymerisation von PLA . . . . .	104
5.6.1	Zielstellung des Versuchs . . . . .	104
5.6.2	Versuchsaufbau . . . . .	104
5.6.3	Platzierung der Mikrowellensektion innerhalb der Verfahrenslänge . . . . .	107
5.6.4	Änderung der Materialtemperatur unter Mikrowelleneinfluss . . . . .	107
5.6.5	Einfluss des Mikrowelleneintrags auf das erhaltene Molekulargewicht . . . . .	109

---

---

5.6.6	Polymerisationen mit Mikrowellenenergie und Diskussion erhaltener Spektren . . . . .	112
5.7	Analyse gegenläufiger Prozesstrends . . . . .	119
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>127</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>I</b>
	<b>Verzeichnisse der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>XVIII</b>
	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen . . . . .	XVIII
	Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen . . . . .	XIX
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XXI</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XXIV</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>XXV</b>

---



---

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner für die fachliche Betreuung und die Unterstützung als Doktorvater in allen Phasen der vorliegenden Arbeit bedanken. Weiterhin danke ich ganz recht herzlich Prof. Dr.-Ing. Ulrich Teipel für die Übernahme des Korreferats.

Irma Mikonsaari, Kevin Moser und Dr.-Ing. Jan Diemert danke ich herzlich, dass sie Teile meiner Aufgaben während meiner Elternzeit übernommen haben.

Andrei Holzer, Daniel Just und Kevin Moser danke ich für die stete Bereitschaft zur fachlichen Diskussion, der Assistenz zur Durchführung einiger in der vorliegenden Arbeit durchgeführter Versuche und für die stets herausragende Stimmung.

Dr. Wolfgang Becker, Kerstin Sachsenheimer und Melanie Klemenz danke ich für die Assistenz während der NIR Versuche und die stete Bereitschaft zur fachlichen Diskussion.

Dr. Beatrice Tübke und ihrer ganzen Gruppe danke ich für die Durchführung der GPC Messungen.

Den Partnern der Universität Mons danke ich für die Bestimmung der Restmonomerkonzentration einiger Proben, allen voran Dr. Jean-Marie Raquez und Dr. Richard Todd.

Meiner Familie danke ich für ihren bedingungslosen Rückhalt, Rosemarie Collet danke ich für die Durchsicht des Manuskripts.

Meiner Ehefrau Anja danke ich, dass sie durch ihre Geduld, ihren Zuspruch und ihre Unterstützung mir die Anfertigung dieser Arbeit erst ermöglicht hat und dass sie sich stets mit dem Band der Liebe bekleidet, was uns zu einer Einheit zusammenschließt.

Einige Versuche dieser Arbeit wurden im Rahmen des InnoREX Projektes durchgeführt, welches unter dem Förderkennzeichen Nr. 309802 im 7. Rahmenprogramm der Europäischen Union gefördert wurde.



---

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht Verfahrensintensivierungen von Reaktivextrusionen am Beispiel der Polymerisation von Polylactid (PLA) im Technikumsmaßstab. Hierbei kommt die literaturbekannte Herstellungsrouten des PLA ausgehend von Lactid unter Nutzung von Zinn(II)-2-ethylhexanoat und Triphenylphosphin als Katalysatorsystem zur Anwendung.

Zur Verfahrensintensivierung im Sinne der vorliegenden Arbeit werden der Einsatz von Ultraschall und Mikrowellen innerhalb der Verfahrenslänge sowie die Nutzung der Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR-Spektroskopie) zur Prozessaufklärung und Qualitätssicherung evaluiert.

Es zeigt sich, dass der Einsatz von Ultraschallenergie innerhalb der Verfahrenslänge einen positiven Einfluss auf die erhaltenen Molekulargewichte hat und zu einem verminderten Restmonomeranteil in den hergestellten Materialien führt.

Der Einsatz von Mikrowellenenergie kann problemlos im metallischen Umfeld eines konventionellen Doppelschneckenextruders realisiert werden, sorgt jedoch für einen hohen Grad an Materialabbau.

Mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie ist es möglich, die beispielhafte Glykolyse des PLA zu verfolgen sowie auf Parameter zu schließen, welche eine hohe Signalqualität für Messungen innerhalb der Verfahrenslänge eines Doppelschneckenextruders bedingen. Der Prozess der Polymerisation zu PLA kann mittels NIR-Spektroskopie innerhalb der Verfahrenslänge verfolgt werden, der Einfluss von eingebrachter Ultraschall- und Mikrowellenenergie kann spektroskopisch beobachtet werden und Teilreaktionen, wie die Initiierung oder der Polymerabbau, können spektroskopisch identifiziert und bewertet werden.

Durch die Nutzung von Extrudern verschiedener Größen kann schlussendlich die Existenz weiterer polymerisationsbestimmender Prozesse festgestellt und diese mit den Ergebnissen der vorangehenden Untersuchung in Übereinstimmung gebracht werden.

---

# Options for intensification of reactive extrusions, exemplified by the polymerisation of polylactide

## Abstract

This thesis evaluates options for process intensification in reactive extrusions, using the example of the polymerisation of polylactide on a pilot scale. It is based on the production route for polylactide described in the literature, starting with the dimer lactide and using tin(II)-ethylhexanoate and triphenylphosphine as a catalytic system.

In the investigations described, process intensification involves the incorporation of ultrasound and microwave energy within the processing length of twin screw extruders, and the use of near-infrared spectroscopy (NIR spectroscopy) within the processing length of twin screw extruders to observe reaction mechanisms and product quality.

The investigations show that the application of ultrasound within the processing length has a positive effect on the resulting molecular weight and the content of residual monomer in the resulting product.

Although the application of microwave radiation within the metallic surrounding of conventional twin screw extruders can be achieved without technical difficulties, the investigations show that microwave irradiation causes material degradation in the given formulation.

Preliminary studies have been conducted into the use of NIR spectroscopy to monitor the glycolysis reaction of PLA. Additionally, parameters can be identified which allow optimal NIR signal quality for measurements within the processing length of twin screw extruders. Consequently the polymerisation reaction can be monitored, the influence of the incorporated ultrasound and microwave energy can be evaluated spectroscopically and partial reactions such as initiation and degradation can be revealed.

Finally, by using extruders with different diameters, further phenomena with a significant influence on the final product quality can be identified.



---

# 1 Einleitung

Biopolymere, also Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe und/oder bioabbaubare Kunststoffe, sind neben der Wiederverwendung von Sekundärrohstoffen und deren Aufarbeitung eines der wichtigsten Forschungs- und Wachstumsfelder der Kunststoffindustrie der letzten Jahre. Vor allem der Polyester der Milchsäure, PLA, hat sich aus dem Segment des hochpreisigen Nischenprodukt zu lösen begonnen. Diese Entwicklung verdankt das Material zum einen seinen Materialeigenschaften, der Erschließung neuer Einsatzmöglichkeiten sowie Entwicklungen und Investitionen in die Produktion des Polymers. Vor allem Entwicklungen in der Kunststoffherstellung haben einen signifikanten Einfluss auf den Verkaufspreis, welcher aufgrund der etablierten Vielfalt im Kunststoffmarkt mit das größte Kauf- beziehungsweise Nutzenargument eines Materials darstellt. Im Falle des PLA wurde zum Stand dieser Arbeit ein Preisniveau erreicht, welches eine Massenapplication im Verpackungssektor zu erlauben beginnt. Dennoch wird die Produktion dieses Polyesters zum Stand dieser Arbeit von einem Produzenten dominiert. Eine Option zur effizienteren Produktion stellt die Verwendung von kontinuierlichen Verfahren gegenüber Chargenverfahren dar. Mittels kontinuierlicher Verfahren bedarf es zum einen keiner Zwischenlagerung. Weiterhin wird durch kleiner dimensionierbare Volumina eine sicherere Prozessführung gewährleistet und durch die Möglichkeit besserer Qualitätskontrolle werden Fehlchargen vermieden.

Eine Möglichkeit der kontinuierlichen Prozessführung in der Kunststoffverarbeitung bietet die Verarbeitung auf Doppelschneckenextrudern. Diese Technologie ist schon seit vielen Jahrzehnten etabliert und wird in gewissem Umfang auch in der reaktiven Kunststoffverarbeitung eingesetzt. Auf Grund limitierter Verweilzeiten innerhalb der Extruder, sowie stark schwankenden Viskositäten sind speziell Polymerisationen in Extrudern bisher jedoch nur beschränkt großtechnisch verfügbar.

Die vorliegende Arbeit evaluiert mögliche Prozesserweiterungen, welche bei Verwendung konventioneller Doppelschneckenextruder die Wirtschaftlichkeit des Herstellprozesses von Polymeren erhöhen kann. Als Prozesserweiterungen werden die online Prozesskontrolle und -aufklärung mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie, die Intensivierung der Polymerisation mittels Ultraschall sowie mittels Mikrowellen evaluiert. Für jede der Prozesserweiterungen werden Anlagenkonfigurationen beschrieben, die Möglichkeiten der Technologien aufgezeigt sowie mögliche mechanistische Erklärungen für die beobachteten Phänomene gegeben.



---

## 2 Theorie

### 2.1 Polylactid

Polylactid, auch Polymilchsäure und Poly(lactic acid) im Englischen, kurz PLA, benennt einen aliphatischen Polyester mit Milchsäure als Wiederholungseinheit. Die Herstellung der chiralen Milchsäure wird meist über Fermentation von Zuckerlösungen mit *Lactobazillus* durchgeführt. Da durch fermentative Herstellung mittels *Lactobazillen* isomerenreine L-Milchsäure hergestellt werden kann<sup>[1]</sup>, ist isomerenreine poly-L-Milchsäure mit wenig Aufreinigungsaufwand herstellbar, eine Polymerisation unter Erhalt der Isomerie vorausgesetzt.

Das Polymer PLA kann dabei unter anderem auf zwei Wegen hergestellt werden: entweder durch Kondensationspolymerisation aus Milchsäure oder als Ringöffnungspolymerisat aus dem Dimer der Milchsäure, Lactid (siehe Abbildung 2.1). Daraus ergeben sich die unterschiedlichen Bezeichnungen: „Polymilchsäure“, für den Kunststoff hergestellt mittels der Polykondensation, und „Polylactid“, für den Kunststoff basierend auf dem Dimer Lactid hergestellt<sup>[2]</sup>.

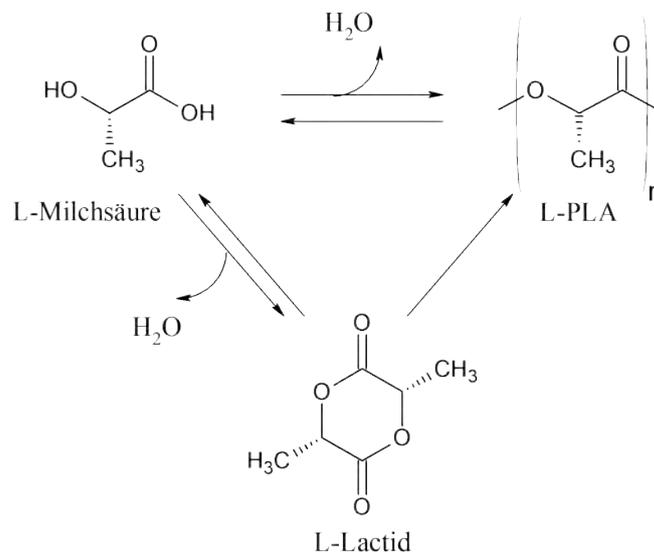


Abbildung 2.1: Herstellungsmöglichkeiten von PLA aus Milchsäure und Lactid nach<sup>[3]</sup>

---

Da bei der Polykondensation durch die Entstehung von Wasser kontinuierlich das chemische Gleichgewicht in einem Produktionsprozess verschoben werden muss und weitere Nebenreaktionen ungewünschte Nebenprodukte hervorbringen, wird zur großtechnischen Kunststoffherstellung die Ringöffnung des Lactids genutzt, auch wenn es einzelne Vorhaben gibt, diesen zusätzlichen Produktionsschritt zu umgehen (siehe Kapitel 3.1).

Die Ringöffnungspolymerisation mit Zinn(II)-2-ethylhexanoat als Katalysator und Triphenylphosphin als Cokatalysator ermöglicht die Ringöffnungspolymerisation bei moderaten Temperaturen, ohne die Entstehung von Nebenprodukten und unter Beibehaltung der Isomerie<sup>[3]</sup>.

Da die resultierenden Eigenschaften des PLA wie Kristallisationsfähigkeit, Viskosität, Schmelz- und Glasübergangstemperatur von der optischen Reinheit abhängen, ist ein möglichst isomerenreines beziehungsweise isomerendefiniertes Produkt erwünscht<sup>[4]</sup>. Kommerziell erhältliches PLA besteht aktuell zumeist aus L-PLA mit einer optischen Reinheit von 94,5 % bis 98,5 %, je nach verwendetem Produkt<sup>[5-8]</sup>.

Die derzeitige Weltjahresproduktion von 180 000 t/a<sup>[9]</sup> vom derzeit größten Hersteller für PLA, NatureWorks, findet zum Beispiel Anwendung in medizinischen Produkten, als Einweggeschirr, Textilien, Folien, Flaschen, Nahrungsmittelverpackungen und im Bereich des 3D-Drucks<sup>[10]</sup>.

Allgemein zeichnet sich PLA durch folgende Eigenschaften aus<sup>[11]</sup>:

- Teilkristallines thermoplastisches Material
- Hohe Widerstandsfähigkeit gegen Fette, Feuchte und Alkohol
- Steif bis flexibel je nach Modifizierung
- Glänzende Oberfläche und transparent
- Mischung mit Füllstoffen sowie Copolymerisation möglich
- Einfärbbar
- Kompostierbar unter industriellen Bedingungen<sup>[12]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wird die ringöffnende Polymerisation des Lactids durchgeführt. Bei den hergestellten Materialien handelt es sich demnach um Polylactide. Als Katalysatorsystem wird Zinn(II)-2-ethylhexanoat als Katalysator und Triphenylphosphin als Cokatalysator verwendet. Das verwendete Lactid besitzt eine optische Reinheit von mindestens 99 %<sup>[13]</sup>.

---

## 2.2 Doppelschneckenextruder

Historisch geht der Doppelschneckenextruder auf zwei Patente der Jahre 1944 und 1953 von *Meskat* und *Erdmenger* zurück. Mit der Produktion des ersten Doppelschneckenextruders 1957 begann der Einsatz dieser neuen Technologie zunächst in der chemischen Industrie. Heute werden Doppelschneckenextruder neben der Kunststoffindustrie vor allem von der Pharma- und Lebensmittelindustrie genutzt.

Die verfügbaren Varianten gliedern sich dabei nach dem Drehsinn der Schnecken und ob die Schnecken dichtkämmend realisiert sind oder nicht. In der vorliegenden Arbeit und dem weiteren Verlauf dieses Kapitels werden ausnahmslos dichtkämmende, gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder verwandt beziehungsweise behandelt.

Zentrale Vorteile dieser Bauart sind dabei, neben der Fähigkeit hochviskose Medien effektiv verarbeiten, mischen und fördern zu können, vor allem der modulare Aufbau der Schnecken sowie deren selbstreinigende Wirkung. Letzteres heißt, dass sich die Schnecken bis auf ein sehr geringes Spaltmaß nahezu berühren und sich damit gegenseitig kontinuierlich „abschaben“. Dies vermeidet Toträume in welchen Material thermisch abgebaut wird und sorgt für eine enge Verweilzeitverteilung. Als Komponenten für die modulare Schnecke stehen neben Förderelementen verschiedener Steigung und Gangzahl eine Vielzahl von Misch-, Scher-, Dehn- und Staulementen zur Verfügung, welche teilweise eine nur partielle Selbstreinigung aufweisen. Durch die kontinuierliche Weiterentwicklung aller Hersteller wird die Auswahl der Schneckenelemente stetig größer.

Der Aufbau der Schnecke mit der genauen Anordnung der genutzten Schneckenelemente erfolgt meist empirisch. Zwar sind verschiedene Simulationsprogramme kommerziell erhältlich, auf deren Basis Schneckenoptimierungen durchgeführt werden, den Möglichkeiten der Simulationen sind aber oftmals enge Grenzen gesteckt. Diese von den Simulationsprogrammen angenommenen Randbedingungen sind zum Beispiel ein bekannter Viskositätsverlauf und isotropes Verhalten eventueller Füllstoffe.

So verschieden die Anwendungsbereiche von Doppelschneckenextrudern sind, so verschiedenen sind die hierzu getroffenen Optimierungsmaßnahmen. Optimiert wird abhängig von der Anwendung der Durchsatz, das freie Volumen, die Mischwirkung (distributiv und dispersiv), die Entgasungsleistung, die Maschinenstandzeit (der Verschleißschutz) oder die Qualitätssicherung (für Pharmaanwendungen)<sup>[14-18]</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurden gleichläufige Doppelschneckenextruder mit den Schneckendurchmessern 18 mm und 27 mm für eine Polymerisationsreaktion genutzt. Zum Erreichen einer ausreichend langen Verweilzeit wurden Extruder mit Verfahrenslän-

---

gen von 52 L/D beziehungsweise 60 L/D verwendet. Die verwendeten Schneckenkonzepte trugen dabei folgenden Prozessbesonderheiten Rechnung:

1. Das pulverförmige Monomer besitzt einen Schmelzpunkt von 90 °C bis 100 °C. Mit Beachtung der verwendeten Durchsätze ist daher eine klassische, lange Aufschmelzzone unnötig.
2. Das geschmolzene Monomer besitzt eine sehr geringe Viskosität. Auf eine geeignete Temperaturführung sowie die Förderwirkung der Schnecke gerade im ersten Prozessteil ist zu achten, um einen Rückstau des flüssigen Lactids und damit ein Zusammenbrechen des Prozesses zu verhindern.
3. Im Verlauf der Reaktion, und damit über die Prozesszone, steigt die Viskosität um mehrere Potenzen.
4. Eine Entgasung wurde in der vorliegenden Arbeit nicht vorgesehen, um die gesamte Prozesslänge für die Polymerisation ausschöpfen zu können.
5. Es wurde darauf geachtet, die Schneckenkonzepte der verwendeten Extruder möglichst ähnlich zu gestalten.

Die Beschickung der Extruder erfolgte jeweils über gravimetrische Differenzial-Dosierwaagen.

## 2.3 Mikrowellen

Als „Mikrowellen“ werden elektromagnetische Wellen im Wellenlängenbereich von 0,3 GHz bis 300 GHz bezeichnet, was Wellenlängen von 0,001 m bis 1 m entspricht. Anwendungsbereiche von Mikrowellenstrahlung umfassen dabei, neben der Radartechnologie und der Informationsübertragung, das Erwärmen. Um Interferenzen mit der Telekommunikation zu verhindern, dürfen dabei nur bestimmte Frequenzen von Industrie und Forschung verwendet werden. Dies sind 915 MHz, 5,8 GHz und die verbreitetste Mikrowellenfrequenz von 2,45 GHz. Letztere Frequenz wird von sämtlichen Küchenmikrowellen und von der überwiegenden Anzahl der Labormikrowellen verwendet<sup>[19]</sup>.

Mikrowellen können unter anderem in Magnetrons erzeugt werden. Dies sind Anordnungen aus einer im Vakuum geheizten Kathode, welche von einer Anode umschlossen wird, die frequenzbestimmende Hohlraumresonatoren aufweist. Diese mit Hochspannung versorgte Anordnung ist einem Magnetfeld ausgesetzt und von außen gekühlt. Die resultierende Mikrowellenfrequenz ist durch die geometrische Größe des Magnetrons und

---

der Hohlraumresonatoren der Anode vorgegeben und zumeist unveränderlich. Der Wirkungsgrad beträgt bis zu 80% und ist durch auftretenden Funkenschlag bei zu hohen angelegten Spannungen begrenzt<sup>[20]</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird die Mikrowellenstrahlung zur Erwärmung von Materialien genutzt. Diese Erwärmung basiert auf zwei verschiedenen Mechanismen: der Dipol-Polarisation und der Ionen-Leitung. Im Falle der Dipol-Polarisation wirkt die elektrische Feldkomponente mit dem permanenten Dipol eines Moleküls im Wechsel, welcher sich in Feldrichtung auszurichten versucht. Da der elektrische Feldvektor oszilliert, versucht das Dipol des Moleküls dieser Oszillation kontinuierlich zu folgen. Die während dieser Bewegung erfahrene molekulare Reibung und elektrischen Verluste verursachen die Erwärmung des Materials.

Im Falle der Ionenbewegung versuchen geladene Moleküle dem Feldvektor durch eine translatorische Bewegung zu folgen. Durch die resultierenden Kollisionen mit anderen Molekülen wird Bewegungsenergie in Wärme umgewandelt<sup>[19]</sup>.

Aus den beiden Mechanismen ergibt sich, dass es nur möglich ist, mittels Mikrowellenenergie Wärme in Materialien zu erzeugen, wenn entweder Ionen oder permanente Dipole im bestrahlten Material existieren, welche außerdem eine ausreichend hohe Beweglichkeit aufweisen, um der periodischen Feldvektoränderung annähernd folgen zu können. Daraus ergibt sich, dass Metalle für Mikrowellen als Reflektoren wirken, während unpolare Kunststoffe und Gläser für Mikrowellen transparent sind<sup>[21]</sup>. Beides ist für Mikrowellenapparaturen zu beachten, um ungewollte Feldspitzen mit resultierenden Funkenentladungen oder eine ungewollte Erwärmung von Bauteilen zu verhindern. Polare Stoffe können dagegen mit Mikrowellen erwärmt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird aus geometrischen Gründen Mikrowellenenergie der Frequenz 5,8 GHz verwendet, was einer Wellenlänge von circa 5,17 cm entspricht. Details dazu finden sich in Kapitel 5.6.2.

## 2.4 Ultraschall

Elastische Wellen mit Frequenzen größer als der menschlichen Hörschwelle (ca. 15 kHz bis 20 kHz) werden Ultraschall genannt. Ultraschall mit Frequenzen größer als 1 GHz wird dabei als Hyperschall näher eingegrenzt<sup>[22]</sup>. Je nach verwendeter Frequenz und Amplitude wird die Schallenergie von Materialien absorbiert oder transmittiert. Deutlich wird dies in den sehr breiten und verschiedenen Anwendungen von Ultraschall. In

---

der Medizin wird sich die Reflexion von Ultraschall an verschiedenen Medien (Fötus vs. Fruchtwasser) bei sehr hohen Frequenzen von 1 MHz bis 20 MHz unter möglicher Vermeidung von Energieaufnahme durch die Materialien (beziehungsweise des Fötus) zu Nutze gemacht<sup>[23]</sup>. Ebenso kann die Schallgeschwindigkeit von Ultraschall als Messsignal dienen, da diese materialspezifisch ist und als Funktion der Temperatur und des Drucks, beziehungsweise als Funktion von Schubmodul, Kompressionsmodul und der Dichte variiert. Diese Eigenart wird in der Ultraschallanalytik, in der Medizin sowie in den Material- und Lebenswissenschaften genutzt<sup>[24–26]</sup>. Die Energie der erheblich geringeren Frequenzen von 20 kHz bis 50 kHz, welche beim Ultraschallschweißen verwendet werden, soll dagegen möglichst komplett vom Material absorbiert und in Wärmeenergie umgewandelt werden<sup>[27]</sup>.

Neben oben genannten werden sich häufig die vom Ultraschall ausgelösten Kavitationen zu Nutze gemacht, zum Beispiel in der Ultraschallreinigung, der Ultraschallbehandlung von Flüssigkeiten zum Desagglomerieren von Partikeln oder zum Herstellen homogener Suspensionen und Emulsionen. Während die Anzahl der Kavitationen von der eingebrachten Leistung und der genutzten Frequenz abhängt, ist die Kavitationsgröße lediglich frequenzabhängig<sup>[28]</sup>.

In allen beschriebenen Fällen werden für die Erzeugung des Ultraschalls piezoelektrische Materialien genutzt, deren erzeugte Wellen weitertransportiert, gebündelt und an das Zielmedium abgegeben werden.

## 2.5 Nah-Infrarot-Spektroskopie

Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR-Spektroskopie) basiert, wie andere spektroskopische Analysemethoden, auf der Interaktion eines Moleküls mit einer Strahlung und der damit einhergehenden Zustandsänderung des Moleküls, detektierbar als absorbierte Wellenlänge im Spektrum. Im Falle der NIR-Spektroskopie wurden die verwendeten Wellenlängen 780 nm bis 2 526 nm von ASTM definiert<sup>[29]</sup>. In diesem Wellenlängenbereich sind die angeregten Molekülschwingungen Obertöne und Kombinationsschwingungen. Die daraus resultierenden Absorptionsbanden sind um 2 bis 3 Potenzen schwächer als die Grundschwingungen<sup>[29]</sup>, was im Vergleich zur klassischen IR-Spektroskopie höhere Anforderungen an die verwendeten Spektrometer stellt.

---

Wie alle Spektrometer bestehen auch moderne NIR Spektrometer vereinfacht ausgedrückt aus einer Strahlungsquelle, einem Monochromator und einem Detektor mit jeweils dazwischenliegender Strahlführung. Als Strahlungsquelle kommen Wolfram-Halogen-Glühlampen oder LED's in Frage. Die Strahlführung kann im Frequenzbereich des NIR effektiv mittels aluminium- oder goldbedampften Spiegeln und Glasfasern gestaltet werden. Prisma- oder gitterbasierte Systeme können als Dispersionselemente und Monochromatoren verwendet werden. Zur Detektion von Strahlung in der NIR Region eignen sich Germanium- beziehungsweise Indium-Galium-Arsen-Detektoren<sup>[30]</sup>.

Auf Grund ihrer Transparenz für Strahlung im NIR Bereich sowie der mechanischen und chemischen Stabilität haben sich Saphirfenster in Sonden für die Prozessbeobachtung mittels NIR-Spektroskopie durchgesetzt. Im Falle der Prozessanalytik wird die Strahlung zumeist mittels Lichtleitern aus dem Spektrometer zu einer Messsonde geleitet, welche in den Reaktor, Extruder, der Rohrleitung oder ähnliches integriert ist. Für Messungen im Transmissionsmodus wird dabei das Medium durchstrahlt und die Absorption wird von einer gegenüberliegenden Detektorsonde aufgenommen. Für Messungen im Reflexionsmodus wird eingehendes Licht und abgestrahltes Licht von der selben Sonde aufgenommen.

Auf Grund der Komplexität der erhaltenen Rohspektren sind bei der Datenauswertung erweiterte mathematische Methoden, vor allem die sogenannte Multivariate Datenauswertung, von Vorteil. Diese Auswertung besteht aus einer Vielzahl möglicher Algorithmen, die primär dazu gedacht sind, Abhängigkeiten innerhalb der Spektren zu finden. So können verschiedene Spektren über die Lage einzelner Absorptionsbanden hinaus unterschieden beziehungsweise geclustert werden. Ebenso fällt das Aufstellen von Vorhersagemodellen, oftmals als Chemometrie bezeichnet, unter den Oberbegriff der Multivariaten Datenauswertung<sup>[31]</sup>. Nichtsdestotrotz können in der Literatur auch direkte Zuordnungen von Molekülgruppen zu charakteristischen Absorptionsfrequenzen, in den zitierten Beispielen für Polymere, gefunden werden<sup>[32-36]</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurden NIR Spektrometer mittels Glasfasern mit einer Messsonde für diffuse Reflexion verbunden. Die Messsonden wurden an verschiedenen Stellen innerhalb des Extruders platziert und standen durch ein Saphirfenster in direktem Schmelzekontakt. Die Daten wurden mittels Hauptkomponentenanalyse auf konstante spektrale Bedingungen sortiert, in Standard-Normal-Variablen konvertiert, gemittelt und einer Basislinienkorrektur unterzogen (Details zur mathematischen Bearbeitung der erhaltenen Spektren siehe Kapitel 5.3).

---

## 2.6 Gel-Permeationschromatographie

Die Gel-Permeationschromatographie (GPC), auch Gelpermeationschromatographie, Gel-Permeations-Chromatographie beziehungsweise in englisch „Size Exclusion Chromatography“ (SEC), ist eine flüssigphasen, säulenchromatographische Methode, welche Moleküle ihrer Größe nach auftrennt. Das „Gel“ ist hierbei die stationäre Phase, welche üblicherweise aus teilvernetzten und gequollenen Polymeren wie Polyacrylamiden, Polystyrolen, teilvernetzten Silicagelen oder anderen besteht. Basierend auf dem hydrodynamischen Radius gelöster Polymere treten diese in mehr oder weniger Interaktion mit den Poren der stationären Phase, wodurch die Retentionszeit größenabhängig wird. Desto größer der hydrodynamische Radius der gelösten Moleküle, desto geringer die Interaktion, desto geringer die Retentionszeit. Abhängig von den zu untersuchenden Polymeren können verschiedene Lösungsmittel verwandt werden. Neben Wasser kommen vor allem Tetrahydrofuran (THF) und N,N-Dimethylformamid (DMF) zum Einsatz, in seltenen Fällen Hexafluorisopropanol (HFIP). Mittels verschiedener Technologien wird die eluierte Fraktion nach der Säule bestimmt. Üblich sind nach aktuellem Stand der Technik Brechungsindex-, UV- oder Lichtstreuendetektoren, meist in Kombination aus zwei oder allen drei Technologien verwendet.

Als Ergebnis liefern die Detektoren (mit Ausnahme des statischen Lichtstreuendetektors) zunächst eine gewichtskonzentrationsabhängige Größenverteilung. Erst mittels geeigneter Kalibrierung kann die Größenverteilung in eine Molekulargewichtsverteilung umgerechnet werden, aus welcher in einem zweiten Schritt mittels einer gefitteten Kurve die entsprechenden Mittelwerte  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  und  $\overline{M}_z$  errechnet werden können. Sind sich der verwendete Standard und das untersuchte Polymer nur bedingt chemisch ähnlich, ist von einem systematischen Messfehler auszugehen. Um diesen zu minimieren, werden mittels verschiedener Polymerstandards universelle Kalibrationskurven versucht zu generieren<sup>[37-41]</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurde stets eine GPC mit HFIP als Lösungsmittel und einer konventionellen Kalibrierung mit Polymethylmethacrylat verwendet (detaillierte Anlagenbeschreibung siehe Kapitel 4). Zur Diskussion wurde das erhaltene Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $\overline{M}_w$  verwendet. Auf Grund der unterschiedlichen chemischen Struktur zwischen dem verwendeten Standard und dem hier untersuchten Polymer PLA wird von einem systematischen Messfehler von  $\pm 10\%$  ausgegangen.

---

## 3 Stand der Technik

### 3.1 Reaktivextrusion und die Herstellung von PLA mittels Reaktivextrusion

Die Ursprünge der Reaktivextrusion liegen in der Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton im Doppelschneckenextruder. Im Jahr 1969 veröffentlichte *Gerhard Illing* hierzu seine Arbeiten „Direct extrusion of nylon products from lactams“, in welcher er die Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton zu Nylon beschreibt<sup>[42,43]</sup>. 11 Jahre später, im Jahr 1980, veröffentlichten *Biesenberger und Gogos* eine Abhandlung über „Reactive polymer processing“. In diesem Papier gehen sie detailliert auf unterschiedliche Pumpentechnologien für nieder- und hochviskose Medien ein und klassifizieren den Doppelschneckenextruder als Schlepplströmungspumpe. Bei den von *Biesenberger und Gogos* diskutierten Systemen handelt es sich um Polystyrol und Polyurethan<sup>[44]</sup>. In den Jahren 1985 bis 1989 veröffentlichen unter anderem *Stuber und Tirell*, *Eise*, *Menges et al.* sowie *Tzoganakis* Übersichtsartikel zum Thema Reaktivextrusion<sup>[45–48]</sup>. *Menges et al.* widmeten dem Thema dabei ein Buchkapitel, in dem sie unter anderem auf die Polymerisation von Polyamid und die Modifikation von EPDM & Polypropylen im Extruder eingehen<sup>[47]</sup>. *Tzoganakis* zeigt in seinem Übersichtsartikel dagegen nicht nur grundlegende Anlagenbauten, sondern benennt ebenso eine Liste von Reaktionstypen, welche schon mittels Reaktivextrusion durchgeführt wurden, unter anderem verschiedenste Arten von Polymerisationen, Abbau- und Vernetzungsreaktionen und Modifikationen<sup>[48]</sup>.

Das Polymer PLA wurde bereits 1845 von *Théophile-Jules Polouze* als Kondensationsprodukt der Milchsäure beschrieben. 1932 entwickelte *Wallace Carothers* die erste auf Lactid basierende Technologie, um PLA herzustellen, was 1954 von DuPont patentiert wurde. In den kommenden Jahren wurde PLA auf Grund seiner teuren Herstellungskosten lediglich im Medizinbereich eingesetzt. Erst in den frühen 1990’er Jahren konnten diese Produktionskosten gesenkt werden, als von Cargill Inc. eine wirtschaftlich betreibbare, ringöffnende Polymerisation des Lactids entwickelt wurde<sup>[49]</sup>.

Im Jahre 1995 erlebte die Forschung und Kommerzialisierung von PLA einen weiteren Schub, als erste Patente zu dessen Herstellung und Formgebung angemeldet wurden. *Miyoshi et al.*, *Kondo et al.*, *Kinjiro et al.* sowie *Yasuhiro et al.* meldeten in den Jahren 1995 und 1996 primär in Japan Patente an, die verschiedenste Arten der Herstellung von

---

PLA, aber auch formgebende Verfahren und die Herstellung von Copolymeren abdecken<sup>[50-53]</sup>. Bis zu diesem Zeitpunkt erschienene Publikationen beschreiben schon nahezu ausschließlich die Nutzung von Zinn(II)-2-ethylhexanoat als Katalysator und das Dimer der Milchsäure, Lactid, als Edukt für hochmolekulares PLA.

Ab dem Jahre 1998 sind viele Publikationen erschienen, welche sich mit der weiteren Modifikation von PLA beschäftigen. So berichteten *Carlson et al.* und *Wang et al.* in den Jahren 1998 und 1999 über nachträgliche Verzweigung von PLA, reaktive Kompatibilisierung von Blends und der Modifikation von PLA mit Maleinsäureanhydrid<sup>[54-56]</sup>. Alle Publikationen benennen ihre Technologie hierbei als „reaktiv“ oder „reaktive Extrusion“, wobei festzuhalten gilt, dass sehr verschiedene Technologien eingesetzt wurden. Während *Carlson* die reaktive Extrusion im Doppelschneckenextruder durchführte, nutzte *Wang* dazu einen Innenmischer.

Nachfolgend sind unzählige Publikationen von Forschergruppen entstanden, welche sich mit der nachträglichen Modifikation, Kompatibilisierung, Formulierung oder ähnlichem, zum Teil mit reaktiven Methoden, beschäftigen. Da eine Übersicht dieser den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, werden im Folgenden nur die weiteren Entwicklungen zur „direkten“ Herstellung von PLA im Doppelschneckenextruder kommentiert und Arbeiten zur Modifikation, Formulierung oder Arbeiten basierend auf Chargenverfahren weitestgehend ausgeklammert.

Im Jahr 1998 und vor allem 1999 kamen mit den Arbeitsgruppen um *Philippe Dubois* und *Hans-Gerhard Fritz* Forscher auf, welche in den kommenden Jahren (und bis heute) die reaktive Extrusion von PLA prägen sollten: So veröffentlichten beide mit *Degée et al.* im Jahre 1998 das Patent „Aliphatischer Polyester und/oder Copolyester und Verfahren zu seiner Herstellung“<sup>[57]</sup>. Der Inhalt des Patentbesitzes deckt sich in wesentlichen Teilen mit dem, was 2001 als Dissertation mit dem Titel „Darstellung von Polylactiden mittels reaktiver Extrusion“ von *Jacobsen* veröffentlicht wurde<sup>[58]</sup>. In dieser Arbeit beschreibt *Jacobsen* detailliert die Reaktivextrusion von PLA, die Entwicklung eines optimierten Schneckenkonzeptes, polymerisationskinetischen Randbedingungen der PLA-Darstellung, den Nebenreaktionen zur Bildung von Abbauprodukten sowie die Beachtung von ökonomischen Randbedingungen. Auszüge, Randaspekte und Übersichtsartikel basierend auf den Arbeiten zu genannter Promotion wurden von *Jacobsen* in den Jahren 2000 und 2001 außerdem in mehreren wissenschaftlichen Journalen<sup>[2,59-61]</sup> sowie in populärwissenschaftlichen Quellen publiziert<sup>[62]</sup>.

---

Parallel zu Publikationen über die Verfahrensentwicklung erschienen seit 1999 vermehrt Publikationen über das zu Grunde liegende Reaktions- und Katalysatorsystem. So berichteten *Degée et al.* in besagtem Jahr über die Anwendung von Triphenylphosphin ( $\text{P}(\text{Ph})_3$ ) als Cokatalysator und dessen Auswirkungen zum Beispiel auf die thermische Stabilität des hergestellten Materials<sup>[63,64]</sup>. Zwei Jahre später, 2001, berichteten *Nederberg et al.* über die Anwendung von *4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP)* als organischen Katalysator für die Herstellung von PLA<sup>[65]</sup>. Hervorzuheben ist der Übersichtsartikel aus demselben Jahr von *Garlotta*, welcher eine sehr detaillierte Übersicht mit einer umfangreichen Zusammenfassung physikalischer Konstanten des Stoffsystems liefert<sup>[66]</sup>. Parallel hierzu wurden in den Jahren 1999 und 2004, wiederum vor allem in Japan und China, Patente veröffentlicht, welche sich mit Herstellungsmethoden des PLA, zum Teil direkt aus der Milchsäure unter Umgehung der Lactid-Bereitstellung, beschäftigen<sup>[67–69]</sup>.

Mit der Dissertation „Technologisch relevante Aspekte der Ringöffnungspolymerisation von L,L-Dilactid“ von *Bechthold* im Jahre 2003 ist eine weitere wissenschaftliche Aufarbeitung der Thematik veröffentlicht worden. Sie beschreibt detailliert den Prozess der Reaktivextrusion aus streng chemischer Sicht unter Nutzung und Einhaltung aller Möglichkeiten der präparativen Laborchemie<sup>[70]</sup>. Auf dem Gebiet der generellen Prozessführung sind in den folgenden Jahren Übersichtsartikel erschienen, welche ebenfalls das oben genannte zusammenfassen<sup>[4,71–74]</sup>.

In der Thematik der Katalysatorsysteme und Initiatoren sind seit 2007 verstärkt Übersichtsartikel vor allem bezüglich organischen Katalysatoren erschienen. *Kamber et al.* zum Beispiel erwähnen unter anderem Pyridinsysteme, Phosphoine, Guanidine und mehr<sup>[75]</sup>. Darauf folgende Arbeiten, wie die von *Bourissou et al.*, *Platel et al.*, *Kiesewetter et al.*, *Stanford und Dove*, *Coulembier et al.*, *Dove* und die Dissertation von *Vieira*, beschäftigen sich mit Neuentwicklungen und Übersichtsbeiträgen auf dem Gebiet der organischen Katalysatoren<sup>[76–82]</sup>. Im Jahr 2015 wurde von *Dubois et al.* ein Patent für die Verwendung von Betainen als Katalysatoren für die Herstellung von Polyestern veröffentlicht<sup>[83]</sup>. Hierbei ist zu erwähnen, dass einige der Artikel die Reaktivextrusion als Möglichkeit zur Nutzung von organischen Katalysatoren beschreiben, praktische Arbeiten aber stets in Lösung oder im Labormaßstab durchgeführt wurden. Erwähnenswert scheint, dass organische Katalysatoren diskutiert werden, um gesundheitliche Gefahren durch die verwendeten Zinnorganyle zu minimieren beziehungsweise auszuschließen. Dies versuchen *Nachtergaele et al.* in ihrer Publikation „Organocatalysis Paradigm Revisited: Are Metal-Free Catalysts Really Harmless?“ aus dem Jahr 2014 zu untermauern<sup>[84]</sup>.

---

## Stand der Technik der großtechnischen Produktion von PLA

Die Produzenten mit der aktuell größten Produktionskapazität von PLA sind Corbion Purac und NatureWorks. NatureWorks verfügte dabei (Stand 2012) über zwei Standorte in Thailand und in den USA über Produktionskapazitäten von 140 000 t/a bei einer Gesamtweltjahresproduktion von 180 000 t/a. Während NatureWorks bisher nicht näher definierte Pläne für die Errichtung eines zweiten Werks in Thailand veröffentlichte, sind die Pressemittelungen der Firma Corbion Purac konkreter und benennen 2015 als Produktionsstart eines Werks mit einer Kapazität von 75 000 t/a PLA in Thailand<sup>[9,85–88]</sup>.

Naturgemäß sind über die großtechnische Produktion von PLA nur wenige Details bekannt, da es sich hierbei um geschützte Prozesse und Betriebsgeheimnisse handelt. Dennoch können vor allem aus Patentrecherchen Rückschlüsse auf die im großindustriellen Maßstab verwendeten Verfahren gezogen werden.

Im Patent von *Haan et al.* aus dem Hause Sulzer/Purac, veröffentlicht 2010, wird zum Beispiel die Verwendung einer Anlagenkombination eines Rührkesselreaktors mit einem Rohrreaktor beschrieben. Das erwähnte Materialsystem ist, wie auch in der akademischen Literatur, Lactid, Zinn(II)-2-ethylhexanoat und Triphenylphosphin sowie einem zugesetzten Stabilisator. Im Gegensatz zu zuvor genannten Quellen benennt das Patent peroxidische Stabilisatoren, um Langkettenverzweigungen im Material zu erzeugen<sup>[89]</sup>. In einem Folgepatent von *Stepanski et al.* aus dem Jahr 2012, ebenfalls aus dem Hause Sulzer, wird detailliert auf eine Anlagenkombination aus Reaktoren, Abtrennung / Aufreinigung von Lactid und dessen Rückführung in den Prozess eingegangen<sup>[90]</sup>. In einem von Sulzer direkt veröffentlichten Flyer werden außerdem die verwendeten statischen Mixer und das mehrstufige Aufreinigungssystem beschrieben<sup>[91]</sup>.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass die von Purac und Sulzer vertriebene Technologie zur Herstellung von PLA aus einem Einmischungsschritt in einem Rührkessel mit folgendem Rohrreaktor, bestückt mit statischen Mischern, und der Abtrennung sowie Rückführung von nicht reagiertem Lactid mittels Vakuumtechnologie basiert.

Die Kommunikation des verwendeten Produktionsprozess der Firma NatureWorks des vertriebenen PLA Polymers „Ingeo™“ gestaltet sich dagegen offener: Im Artikel von *Vink et al.* aus dem Jahr 2003 mit dem Titel „Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production“ wird der Produktionsprozess öffentlich zugänglich kurz erläutert und direkt auf die dazugehörigen Patente verwiesen<sup>[12]</sup>. Aus den zitierten Patenten geht hervor, dass der Prozess auf einer Lösung von Milchsäure in Wasser, Ethanol oder ähnlichem basiert. Die Lösung wird zunächst auf 90 % konzen-

---

triert und in einem Polymerisationsreaktor unter Abtrennung von Reaktionswasser und Nebenprodukten zu PLA mit einem Molekulargewicht von 200 g/mol bis 3 000 g/mol polymerisiert. Nach dem Zufügen eines zinnbasierten Katalysators wird das PLA in einen Depolymerisationsreaktor überführt, aus welchem Lactid kontinuierlich gasförmig entnommen wird. Dieses Lactid wird kontinuierlich destilliert und schlussendlich in einen Polymerisationsreaktor zur Herstellung von hochmolekularem PLA überführt. In dem Patent werden verschiedene Möglichkeiten genannt, im Laufe des Prozesses Nebenströme zu nutzen, aufzureinigen und zurück in den Prozess zu führen, was die Gesamtausbeute des Prozesses nennenswert erhöhen soll<sup>[92]</sup>.

In der zweiten zitierten Patentfamilie wird eine „schmelzestabile“ Formulierung von PLA zur Herstellung von Fasern und Faservliesen beschrieben, also eine Rezeptur, mittels welcher sich PLA wiederum aufschmelzen und prozessieren lässt, ohne dass ein Materialabbau und Eigenschaftsverlust resultiert. Als Bestandteile der Rezeptur werden ein PLA mit einer Molmasse von 10 000 g/mol bis 300 000 g/mol, ein Wassergehalt von weniger als 100 ppm, ein Weichmacheranteil von 8 % bis 25 % sowie die Verwendung von Antioxidantien, Wasserfängern und Katalysator-Desaktivatoren beschrieben. Es ist also davon auszugehen, dass die kommerziell vertriebenen NatureWorks Materialien dieser Zusammensetzung nahe kommen.

In der vorliegenden Arbeit wurde auf sämtliche oben genannten Zusatzstoffe bewusst verzichtet. Der Fokus wurde auf vergleichende Verfahrensoptimierungen gelegt. Daher wurde versucht, einige Freiheitsgrade nicht zu modifizieren, um den Verfahrenseinfluss der verwendeten Prozesstechnik beobachten zu können. Ebenso wurde auf die Verwendung von Additiven verzichtet.

## 3.2 Anwendung von Mikrowellen in der Extrusion und in der Polymerisation von PLA

Mikrowellenstrahlung als solche geht zurück bis auf die frühen Anfänge der Physik und Strahlungsphysik. Vorhergesagt wurde die Existenz dieser Strahlung schon 1864 von *Maxwell*, erstmals experimentell nachgewiesen wurde sie 1888 durch *Hertz*.

---

Die ersten Anwendungen beschäftigten sich mit der Signalübertragung (verwirklicht 1901) und der Fernaufklärung ankommender Flugzeuge (1937). Von da an hielten Mikrowellen Einzug in eine weite Bandbreite von Anwendungen, auf welche im weiteren dieses Kapitels nicht eingegangen wird<sup>[93]</sup>.

Zum Erwärmen werden Mikrowellen seit 1947 verwendet. In diesem Jahr wurde der erste Mikrowellenofen, erfunden von *Percy Spencer*, verkauft<sup>[94]</sup>. Seitdem wurde und wird die Möglichkeit zum Erwärmen von Materialien mittels Mikrowellen kontinuierlich ausgeweitet und in immer mehr Bereichen genutzt.

In Verbindung mit Polymeren wurden Mikrowellen bereits 1967 angewendet, zunächst um Wärme für den Trockenprozess bereitzustellen<sup>[95]</sup>. Im Review von *De Meuse und Ryan* aus dem Jahr 1993 werden zahlreiche Untersuchungen bezüglich Mikrowellen und Polymeren aufgeführt, in welchen es vornehmlich um die Wirkung von Mikrowellen auf bestimmte Polymere geht oder es sich um Firmenpatente handelt<sup>[96]</sup>.

Mit Anwendung in Extrudern wurden Mikrowellensensoren schon 1979 beschrieben, vor allem als Feuchtigkeitssensoren für die Lebensmittelextension<sup>[97]</sup>.

Bezüglich dem Aufschmelzen von Polymeren und der Anwendung von Mikrowellenstrahlung in Extrudern, beziehungsweise Maschinen zur Polymerverarbeitung, wurde von *Diemert* im Jahre 1993 eine Voruntersuchung und eine Dissertation veröffentlicht. Beide Publikationen beschäftigen sich mit Plasifizierungsvorgängen von Polyvinylchlorid mittels Mikrowellenenergie in Knetern<sup>[98,99]</sup>. Diese Arbeiten wurden innerhalb eines Kollaborationsprojektes fortgeführt, im Jahre 2008 abgeschlossen und wiederum veröffentlicht von *Diemert*. In dieser Veröffentlichung wird die Bereitstellung eines Extruders mit einer Vielzahl keramischer Elemente zur Mikrowelleneinleitung berichtet<sup>[100]</sup>. Zusammengefasst wurden diese Arbeiten noch in einem Übersichtsartikel aus dem Jahr 2012 von *Diemert et al.*<sup>[101]</sup>.

Bei der Polymerisation von PLA wurde die Wirkung von Mikrowellen auf das System erstmals 2001 von *Liu et al.*, unter der Nutzung von Lactid als Ausgangsmaterial für die Herstellung von PLA, beschrieben<sup>[102]</sup>. Die darin beschriebenen Arbeiten wurden in den folgenden Jahren fortgeführt und berichteten stets über die chargenweise Herstellung von Polymer in einem Lösungsmittel unter der Verwendung von Labormikrowellen<sup>[103,104]</sup>.

Die Auswirkung von Mikrowellenenergie auf die Herstellung von PLA direkt aus der freien Milchsäure wurde in einigen Forschungsarbeiten beschrieben, so zum Beispiel von *Keki et al.*, *Zhang et al.*, *Nagahata et al.* sowie *Nikolic et al.*, welche in den Jahren 2001 bis 2010 veröffentlicht wurden. In diesen Arbeiten kamen ebenso stets Lösungsmittel

---

(organische oder Wasser) sowie die chargenweise Herstellung zum Einsatz<sup>[105–109]</sup>. Die in diesen Arbeiten beschriebenen Prozesse wurden von *Nakamura et al.* versucht in größere Dimensionen zu überführen. Die Forscher stellten fest, dass die Effektivität der Mikrowellen als Energiequelle in größer werdenden Chargenreaktoren stark abfällt, was sie 2010 in einer Arbeit veröffentlichten<sup>[110]</sup>.

Viele oben genannten Forscher berichten über erhöhte Polymerisationskinetiken mittels Mikrowellenenergie. Eine Erklärung für diesen Umstand versuchen unter anderem *Ramier et al.* im Jahr 2012 und *Jing et al.* im Jahr 2006 zu finden, die sich beide mit der Frage beschäftigen, ob neben der Heizwirkung der Mikrowellen noch andere, nicht-thermische Effekte, wie eine Ausrichtung der Dipolmomente, zum Tragen kommen. Während *Jing et al.* ihre Ergebnisse mit der Existenz nicht-thermischer Effekte erklären, haben *Ramier et al.* schon im Titel ihrer Forschungsarbeit festgehalten, dass sie in ihrer Arbeit einen Beweis der Nichtexistenz von nicht-thermischen Effekten sehen<sup>[104,111]</sup>.

Hervorzuheben in Bezug auf Polymerisationen unter Einfluss von Mikrowellen ist noch die Doktorarbeit von *Sinnwell*<sup>[112]</sup>, vorgelegt im Jahr 2007, in welcher er zeigt, dass die wachsenden Kettenenden spezifisch mehr Mikrowellenenergie absorbieren als die wachsenden Ketten. Er mutmaßt, dass daher eine erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht werden kann, da die wachsenden Kettenenden selektiv einen Großteil der zur Verfügung gestellten Energie aufnehmen<sup>[112]</sup>.

Zu einem ähnlichen Schluss gelangen *Nakamura et al.* in ihrem Artikel aus dem Jahr 2010, in welchem sie zu dem Schluss kommen, dass in einer Reaktivmischung die vorliegenden Monomere Mikrowellen stärker absorbieren als Polymerketten. Dies erkläre eine erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit und Sorge für eine kontinuierliche Abnahme der absorbierbaren Mikrowellenleistung der Mischung, je weiter die Polymerisation fortschreitet<sup>[113]</sup>.

Auch dem Polymerabbau mittels Hydrolyse oder Alkoholyse in Lösung mittels Mikrowellenenergie wird sich von verschiedenen Forschergruppen gewidmet<sup>[114,115]</sup>. Gute Übersichten zu diesen und den zuvor genannten Arbeiten liefern die Artikel von *Hirao und Ohara* und *Sosnik et al.*, beide veröffentlicht 2011<sup>[116,117]</sup>.

In der Patentliteratur finden sich Patente ähnlichen Titels, welche aber in ihrer Anwendung von der hier vorliegenden Arbeit abweichen. Das Patent von *Vogel und Malapragada* (2006) bezieht sich zum Beispiel auf lösungsmittelunterstützte Kleinmengen, wohingegen im patentierten Verfahren von *Klepfer et al.* (1999) ein Extruder Polymerstränge zur Verfügung stellt, welche nachgelagert mittels Mikrowellen außerhalb des

---

Extruders bestrahlt werden<sup>[118,119]</sup>. *Jiurong et al.* dagegen nutzen die Mikrowelle vor Vorbehandlung des Massestroms, ehe dieser einer Reaktivextrusion zugeführt wird, was sie 2003 zum Patent anmeldeten, ähnlich wie es *Danning et al.* 2015 haben patentieren lassen<sup>[120,121]</sup>.

*Xiao* dagegen ließ sich 2011 explizit den Einsatz von Mikrowellen in der Prozesszone eines Doppelschneckenextruders patentieren, allerdings mit klarer Begrenzung des Patentes auf die Polymerisation von Polyamiden sowie der Verwendung einer Mikrowellenfrequenz von 2,45 GHz<sup>[122]</sup>. Beides wird in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

### 3.3 Anwendung von Ultraschall in der Extrusion und in der Polymerisation von PLA

Ultraschall geht zurück auf die Entdeckung des piezoelektrischen Effekts durch die Brüder *Jacques und Pierre Curie* im Jahr 1880. 1912 wurde von *Lewis Richard* ein Patent zur ultraschallunterstützten Unterwasserortung eingereicht, während 1913 von *Alexander Behm* ein Patent zur schallunterstützten Wassertiefenmessung genehmigt wurde. Nach dieser kriegsstrategisch höchst wertvollen Entdeckung wurde der Einsatz von Ultraschall in weiteren Bereiche aller Industrien ausgebaut<sup>[123,124]</sup>.

1954 veröffentlichte *Ernest Bernhardt* eine Abhandlung mit dem Titel: „Effect of Ultrasound on Thermoplastic Melts“. In dieser zitiert er Arbeiten über die Depolymerisation durch Ultraschall, bezeichnet seine Arbeit jedoch als die Erste, die den reinen Effekt von Ultraschall auf thermoplastische Materialien untersucht. In seiner Arbeit berichtet er über die verschiedene Erwärmung eines Polyethylens, eines Polystyrols und eines Polyvinylchlorids und die Ausrichtung der Molekülketten von letzterem ausgelöst durch Ultraschallenergie<sup>[125]</sup>.

1994 veröffentlichten *Li et al.* ein Patent mit dem Titel „Ultrasound-enhanced devolatilization of thermoplastic plastics“. Hiervon abgedeckt ist die Entfernung von niedrigsiedenden Verunreinigungen (Lösungsmittel, Restmonomere...) aus Polymer in Lösung mittels Leistungsumschall mit >1 000 W direkt aus einem Herstellungsreaktor kommend<sup>[126]</sup>.

Seit der Jahrtausendwende gibt es eine große Anzahl von Publikationen mit den Schlagworten „Ultraschall“ und „Polymer“, die sich dem Titel nach im Bereich der vorliegenden Arbeit ansiedeln. Sie lassen sich grob in vier Bereiche unterteilen.

---

Die erste Gruppe berichtet über die Auswirkung von Ultraschall auf Polymerisationen, nutzt dafür aber stets wässrige Lösungen oder Emulsionen, wie veröffentlicht von *Gu et al.*, *Teo et al.*, *Rokita et al.*, *Dragutan et al.*, *Ma et al.*, *Bhanvase et al.*, *Bhanvase und Sonawane* sowie *Chu et al* in den Jahren 2002 bis 2015<sup>[127–135]</sup>. Während einige Publikationen hiervon eine Radikalgenerierung durch den eingebrachten Ultraschall untersuchen (zum Beispiel *Gu et al.* und *Ma et al.*), ist für andere die Ultraschallenergie nur für eine stabile Suspension von Bedeutung (zum Beispiel *Bhanvase et al.*). In der einzigen Veröffentlichung, die sich mit einer Ringöffnungspolymerisation mittels Ultraschall beschäftigt (*Dragutan et al.*), werden leider keine absoluten Molekulargewichte berichtet.

Die zweite Gruppe der Arbeiten beschäftigt sich mit der Auswirkung von Ultraschall auf Gummi, insbesondere um eine Devulkanisation zu erzielen. Da einige Arbeiten Extrudertechnologien nutzen, könnten diese Veröffentlichungen im Gebiet der Reaktivextrusionen angesiedelt werden, wie 1996 von *Levin et al.* und 2015 von *Hong et al.* berichtet, um exemplarisch nur zwei Werke herauszugreifen<sup>[136,137]</sup>. In der letztgenannten Arbeit zum Beispiel wird die Devulkanisation von EPDM Elastomer mittels Labormikrowelle und nach dem Extruder eingebrachtem Ultraschall verglichen. Ein Vergleich scheint schwer, da in der einen Technik pulverförmiges Material behandelt wird, während im zweiten Vorgehen Material aufgeschmolzen, geschert und danach mit Ultraschall behandelt wird. *Hong et al.* zeigen in ihrer Arbeit, dass der Grad der Vernetzung mittels der Mikrowelle stärker reduziert werden kann, die resultierenden mechanischen Kennwerte von Probekörpern aus Blends mit dem mit Ultraschall behandelten Materialien aber leicht höher sind als die Vergleichsproben, welche mit Mikrowellen behandelt wurden.

Die dritte Gruppe zitierter Publikationen nutzt Ultraschall in Extrudern als niederenergetische Messmethode zur Prozessbeobachtung, publiziert zum Beispiel von *Coates et al.*, *Wang und Ming* und *Lee et al* aus den Jahren 2003 und 2005<sup>[24,138,139]</sup>. Das Ziel von *Coates et al.* war es dabei unter anderem, mittels Ultraschall die prozentuale Zusammensetzung eines Polyethylen/Polypropylen Blends zu bestimmen. Eine linear sinkende Ultraschallgeschwindigkeit mit der Erhöhung des Polypropylenanteils konnte hierbei von *Coates et al.* reproduzierbar gezeigt werden. *Lee et al.* nutzten ebenfalls die Ultraschallgeschwindigkeit zum Aufspüren eines vorher zugegebenen  $CaCO_3$  Markers zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung des genutzten Doppelschneckenaufbaus<sup>[139]</sup>. *Wang und Ming* dagegen nutzten Ultraschallanalytik, um den Schmelzvorgang eines Polyethylen-Polyvinylchlorid Systems zu untersuchen<sup>[138]</sup>.

Eine vierte Gruppe veröffentlichter Arbeiten berichtet zwar über die Nutzung von Ultraschall in Extrudern (Einzel- und Doppelschnecken), jedoch stets mit dem Ziel, Feststoff-

---

fe, Fasern, Pigmente, Nanopartikel oder ähnliches in einem Polymer mittels Ultraschall besser zu dispergieren, wie veröffentlicht von *Lapshin und Isayev, Isayev et al., Mata-Padilla et al.* sowie *Zhong und Isayev* in den Jahren 2003 bis 2015<sup>[140–146]</sup>. *Zhong und Isayev* stellen dabei in ihrer Arbeit fest, dass die mechanischen Eigenschaften durch die Nutzung von Ultraschall kaum verändert wurden, sondern im Rahmen der Standardabweichung konstant blieben, während eingebrachter Ultraschall die prozentuale Auslastung des Extruderantriebs während der Extrusion bei allen Proben und Systemen merklich senkte<sup>[146]</sup>. *Mata-Padilla et al.*, die eine Ultraschallbehandlung im Anschluss an eine Niedrigenergie-Einschneckenextrusion eines Polypropylen-Carbon-Nanotubes durchführten, stellten einen Einfluss des Ultraschalls auf die Dispersion und die resultierende Morphologie von spritzgegossenen Probekörpern fest<sup>[145]</sup>.

Aus den genannten Gruppen sticht die Arbeit mit dem Titel „Fast in situ copolymerization of PET/PEN blends by ultrasonically-aided extrusion“, veröffentlicht von *Gunes et al.* im Jahr 2010, heraus. Dieser Titel legt nahe, dass eine ähnliche Zielstellung wie die der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde. In der zitierten Veröffentlichung wird der Einfluss auf eine Mischung von Polyethylenterephthalat und Polyethylennaphthalat in einen Einschneckenextruder untersucht und die Auswirkung eingebrachter Ultraschallenergie auf das Blendsystem untersucht. Die im Titel erwähnte Copolymerisation wird in der Veröffentlichung an Hand eines Signal in einem  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum nachgewiesen<sup>[147]</sup>. Im Gegensatz zu einer klassischen Bildung eines Copolymers aus den Monomeren kann also hier von einem Kettenabbau und einer Neuverknüpfung im Stil einer Transesterifikation ausgegangen werden.

Der oben gezeigte Stand der Forschungsarbeiten entspricht dem, was in der Patentliteratur zu finden ist. Auch hier ist zum Großteil der Einsatz von Ultraschall in einem nachgeschalteten Extruderkopf zur nachträglichen Dispersion patentiert. Andere Anwendungen beschreiben durch Ultraschall angeregte Schmelzeleitungen, wodurch der Fließwiderstand reduziert werden solle. Die genannten Patente wurden zwischen 1980 und 2010 veröffentlicht<sup>[148–153]</sup>.

Einzig das Patent von *Shan et al.* aus dem Jahr 2012, was die Beschallung einer Schmelze am Übergabepunkt einer Tandemextrusion beschreibt, sticht heraus. Die Autoren beschreiben durch die Schmelzebeschallung „im Prozess“ verbesserte resultierende Materialeigenschaften<sup>[154]</sup>.

---

## 3.4 Anwendung von Nah-Infrarot-Spektroskopie in der Extrusion

Da für die NIR Region des Spektrums früh geeignete Strahlquellen und Detektoren zur Verfügung standen, kam schon in den 1950'er Jahren die Forschung auf dem Gebiet der NIR-Spektroskopie auf, welche jedoch in den 1960'er Jahren wieder abebbte. In den 1960'er und 1970'er Jahren entwickelte sich die NIR-Spektroskopie Technologie zu einer weit verbreiteten Standardmethode in der Landwirtschaft und der Nahrungsmittelindustrie<sup>[29]</sup>. Parallel wurde von Wissenschaftlern eine Vielzahl an Substanzen auf ihre spektroskopischen Eigenschaften in der NIR Region untersucht. So wurden unter anderem die charakteristischen Spektren und Absorptionsbanden chemischer Gruppen in Polymeren katalogisiert, unter anderem von *Miller, Miller und Willis, Holman und Edmondson, Foster et al.* und *Crandall und Jagtap*<sup>[32-35,155]</sup>.

Mit dem Aufkommen erschwinglicher Rechenleistung, was eine multivariate Datenauswertung ermöglichte, wurden die Anwendungsmöglichkeiten der NIR-Spektroskopie weiterentwickelt. Da die existierenden Geräte für einen Einsatz außerhalb sauberer Laborbedingungen konzipiert waren, entwickelte sich schnell der Zweig der Prozessüberwachung im industriellen Umfeld mittels NIR Technologie. 1997 und 1999 finden sich dabei die ersten Artikel, welche die Anwendung von NIR-Spektroskopie in der Extrusion beschreiben. Während *Fischer et al.* die Mischung eines Blends sowie einen Füllstoffgehalt mittels NIR überwachten, verfolgten *Rohe et al.* das Mischungsverhältnis eines PE/PP Blends<sup>[156,157]</sup>.

Prozessbeobachtung von Polymerisationen werden ebenso in der Literatur beschrieben, zum Beispiel von *Cherfi und Févotte, Cherfi et al., Othman et al., Sahre et al., Fischer et al., Dong et al.* und *Pereira et al* aus den Jahren 2002 bis 2011<sup>[158-164]</sup>. In diesen zitierten Literaturstellen wenden die Autoren Lösungspolymerisationen im Labormaßstab an. Die Artikel beschreiben eine Korrelation der aufgenommenen Spektren mit den unabhängig bestimmten Molmassen mittels umfangreicher Modellaufstellungen.

Für Messungen am Extruder wurden von einer Vielzahl der Autoren neben der NIR-Spektroskopie weitere Analysemethoden parallel verwendet, dabei findet sich besonders häufig die Kombination aus NIR-Spektrometrie, Ultraschallanalytik, weiteren Spektrometrieverfahren wie IR- oder RAMAN-Spektrometrie sowie die online Viskometrie. Diese Kombinationen beschreiben zum Beispiel *Coates et al, Alig et al, Barnes et al.* und *Moghaddam et al*, veröffentlicht zwischen 2003 und 2012<sup>[24,165-168]</sup>. Allen Messaufbauten ist

---

gemein, dass sämtliche Charakterisierungen in der Extruderdüse oder einer speziellen Messdüse nach dem Extruder vorgenommen werden, es wird also das resultierende Endprodukt untersucht. Die von den Autoren bestimmten Materialeigenschaften sind dabei Mischungsverhältnisse von Blends oder Copolymeren (*Coates et al* und *Barnes et al.*), Füllstoff- oder Additivmengen (*Alig et al.*) und der Erfolg einer Modifikationsreaktion (*Maghaddam et al.*).

Die alleinige Nutzung der NIR-Spektroskopie am Extruder veröffentlichten ebenfalls verschiedene Autoren, so zum Beispiel *Becker und Eisenreich* (2005), *Witschnigg et al.* (2010), *Laske et al.* (2014) und *Kelly et al.* (2015)<sup>[169-172]</sup>. Wiederum ist der Ort der Analyse am Extruderauslass oder danach. *Becker und Eisenreich* berichteten im Zuge dessen über die quantitative Bestimmung eines Additives mittels NIR, *Witschnigg et al.* berichten über die Korrelation der Spektren mit dem Dispersionsgrad eines Füllstoffs und resultierenden mechanischen Eigenschaften. *Laske et al.* nutzen NIR-Spektroskopie zur Bestimmung der Verweilzeit und *Kelly et al.* publizierten einen neuartigen Sondaufbau. Zusammengefasst werden die genannten Entwicklungen in einigen Übersichtsartikeln, wie zum Beispiel von *Chen et al.*<sup>[173]</sup>.

Beispiele für die Anwendung der Spektroskopie vor der Extruderdüse, also noch während der Materialaufbereitung, finden sich in der Literatur sehr wenige. Ein Beispiel hierfür ist die Arbeit von *Saerens et al.* aus dem Jahr 2013, welche die Beobachtung einer Wirkstoff-Matrix Interaktion im Rahmen einer Pharma-Extrusion in der Prozesslänge mittels RAMAN-Spektroskopie berichten<sup>[174]</sup>.

Auf dem Gebiet der Prozessbeobachtung innerhalb der Verfahrenslänge eines Extruders ist außerdem die Gruppe um *Covas* aktiv. Neben weiteren, nicht in direktem Zusammenhang zu der vorliegenden Arbeit stehenden Publikationen, veröffentlichten *Covas und Machado* 2005 eine Publikation über das Verfolgen reaktiver Prozesse über die Extruderlänge. Hierbei konnten über die Verfahrenslänge Proben genommen werden, welche anschließend analysiert wurden<sup>[175]</sup>. 2013 publizierten *Barbas et al.* aus *Covas's* Gruppe zwei Artikel, welche sich mit in-line NIR-Spektroskopie zur Charakterisierung eines Nanokomposites über die Verfahrenslänge beschäftigen<sup>[176,177]</sup>.

---

## 3.5 Abgrenzung der vorliegenden Arbeit gegenüber dem Stand der Technik

Wie in den vorangegangenen Kapitel ausgeführt, wurden bereits Arbeiten auf dem Gebiet der Reaktivextrusion von PLA im Doppelschneckenextruder durchgeführt. Die Anwendung von Ultraschall, Mikrowellen und NIR-Spektroskope im Bezug zu Polymerverarbeitung wurde schon veröffentlicht. Nachfolgend sollen daher kurz die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit gegenüber den bereits veröffentlichten Publikationen dargestellt werden.

Zunächst beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Polymerisation des reinen, unmodifizierten Homopolymers. Für die Bewertung wurden die erhaltene Molmasse sowie der Gehalt an Restmonomer bestimmt. Daher hebt sich die vorliegende Arbeit gegen alle, vornehmlich wissenschaftlich publizierten Artikel ab, welche sich mit der Formulierung, Modifizierung, Block-Copolymerbildung oder ähnlichem beschäftigen und für eine Quantifizierung zumeist die Werkstoffkennwerte heranziehen.

Eine ähnliche Zielsetzung wie die vorliegende Arbeit behandeln zwei der oben genannten Quellen, die Dissertationen von *Jacobsen* und *Bechthold*<sup>[58,70]</sup>. In der Dissertation von *Jacobsen* wird eine sehr detaillierte rheologische Auswertung der erhaltenen Produkte berichtet, auf welche in der vorliegenden Arbeit verzichtet wird. Im Gegenzug werden in der Dissertation von *Jacobsen* Prozessparameter, wie der Durchsatz, Temperaturen und Drehzahl, nur in einem vergleichsweise engen Fenster variiert. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, das gesamte maschinenmögliche Spektrum zu nutzen. Außerdem wurde versucht, eher die Vorgänge und Materialparameter während des Prozesses, als die Eigenschaften des Reaktionsproduktes, zu erfahren.

Die Dissertation von *Bechthold* widmet sich ebenfalls der Herstellung von PLA im Doppelschneckenextruder und nutzt dabei alle bekannten Prozesstechniken der organischen Chemie, wie dem Trocknen der Edukte über Phosphorpentoxid, dem Umfällen der erhaltenen Produkte zur Reinigung und ähnlichem. Der Autor der vorliegenden Arbeit entschied sich bewusst gegen eine solche Arbeitsweise. Die vorliegende Arbeit soll dazu dienen, großtechnisch einsetzbare Prozesse zu beleuchten beziehungsweise zu ermöglichen. Daher wurde bewusst auf eine vorhergehende Behandlung erhaltener Edukte oder der Nutzung von Schutzgasatmosphäre verzichtet. Im Vergleich zur 2003 veröffentlichten Dissertation von *Bechthold* ergeben sich dadurch nicht nur abweichende Materialqualitäten, auch die genutzten Analysemethoden tragen dieser Arbeitsweise Rechnung.

---

Bezüglich der Nutzung von Mikrowellen fanden sich nur sehr wenige Arbeiten, welche Mikrowellenstrahlung direkt im Inneren eines Extruders verwenden. Die meisten Arbeiten von *Diemert et al.* wurden im selben Institut angefertigt, in welchem auch die vorliegende Arbeit entstand. Weitere veröffentlichte Anwendungen von Mikrowellen im Extruder beziehen sich auf Sensoranwendungen. Ebenso berichten zwar einige Forscher über den Effekt von Mikrowellen auf die Polymerisation von PLA, in sämtlichen Arbeiten wurde jedoch eine chargenweise Herstellung mittels Lösungsmitteln angewendet. Aus diesen Gründen hebt sich die vorliegende Arbeit mit der Anwendung von Mikrowellen als Energiequelle auf die kontinuierliche Massepolymerisation von Lactid im Extruder deutlich von den oben beschriebenen Veröffentlichungen ab.

Im Kontext der Nutzung von Ultraschall liegen nach Verständnis des Autors alle oben genannten Arbeiten nicht im direkten Umfeld der vorliegenden Arbeit, in welcher die Massepolymerisation in einem Doppelschneckenextruder mit nicht-radikalischem Mechanismus durch Ultraschall intensiviert werden soll. Auch wenn die Wirkung von Ultraschall in Extrudern oder auf Polymerisationen schon in vielen Publikationen beschrieben wurde, so beschäftigen sich doch alle Publikationen mit Forschungsfragen, welche sich von denjenigen der vorliegenden Arbeit unterscheiden.

Im Themenfeld der NIR-Spektroskopie beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Möglichkeit der Reaktionsverfolgung innerhalb Verfahrenslänge des Extruders. Damit grenzt sich die vorliegende Arbeit von allen oben genannten ab, welche NIR-Spektroskopie am Ende des Extruders oder danach einsetzen, da in diesem Fall zwar das Endprodukt als solches charakterisiert wurde, auf den Prozess aber lediglich indirekt rückgeschlossen werden kann.

Ebenfalls grenzt sich damit die vorliegende Arbeit von oben genannten Arbeiten ab, welche Lösungspolymerisationen im Labormaßstab betrachten, da für die vorliegende Arbeit die Massepolymerisation in pre-industriellen Prozessmaßstäben und Arbeitsmethoden verwendet wurden.

Die in Kapitel 3.4 beschriebenen Arbeiten von *Covas* verwenden die selbe Technologie wie die vorliegende Arbeit, jedoch wurden in den Arbeiten um *Covas* physikalische Änderungen während des Extrusionsprozesses beobachtet, während die vorliegende Arbeit chemische Änderungen während des Prozesses zum Thema hat.

---

# 4 Materialien und Methoden

## 4.1 Verwendete Anlagenausstattung

Für diese Arbeit wurden für die kontinuierliche Reaktionsdurchführung gleichsinnig drehende, dichtkämmende Doppelschneckenextruder verwendet. Abhängig vom gewünschten Durchsatz, der benötigten Verfahrenslänge oder verfügbarer Verfahrenserweiterungen wurden innerhalb dieser Arbeit verschiedene Extruder verwendet.

### Haake Polylab PTW16/25

Dieser Laborextruder zeichnet sich durch einen kleinen Schneckendurchmesser und damit eine sehr geringe benötigte Materialmenge aus. Auf Grund der kurzen Verfahrenslänge ist dieser Extruder jedoch nicht für verweilzeitintensive Prozesse geeignet. Mittels einer speziell für diesen Extruder gefertigten Messdüse kann im Anschluss an den Extrusionsprozess die Schmelze mittels verschiedener Spektroskopiearten und -methoden untersucht werden.

- Schneckendurchmesser: 16 mm
- Verfahrenslänge: 25 L/D
- Drehrichtung: Gleichsinnig
- Anzahl regelbarer Heizzonen: 7
- Messung: Mittels eigens konstruierter Messdüse nach dem Extruder, konzipiert um die Aufnahme von Reflexions- und Transmissionsspektren zu ermöglichen

---

## Leistritz 18 mm MAXX

Dieser Extruder zeichnet sich durch seine sehr lange Verfahrenslänge aus und ist damit optimal für verweilzeitintensive Prozesse geeignet. Der geringe Durchsatz ermöglicht Prozessforschung mit kleinen Materialmengen. Speziell für diesen Extruder wurde der Mikrowelleneinleitungsblock konzipiert.

- Schneckendurchmesser: 18 mm
- Verfahrenslänge: 60 L/D
- Durchmesser Verhältnis:  $1,66 D_a/D_i$
- Durchsatzleistung: 0,2 kg/h bis 10 kg/h
- Drehrichtung: Gleichsinnig
- Anzahl regelbarer Heizzonen: 15

## Leistritz 27 mm HP

Für diesen Extruder ist der Ultraschalleinleitungsblock verfügbar. Durch die große Verfahrenslänge können auch in diesem Extruder längere Verweilzeiten realisiert werden. Durch den größeren Schneckendurchmesser erlaubt dieser Extruder eine Hochskalierung der Prozesse, welche auf dem 18 mm Extruder etabliert wurden.

- Schneckendurchmesser: 27 mm
- Verfahrenslänge: 52 L/D
- Durchmesser Verhältnis:  $1,49 D_a/D_i$
- Durchsatzleistung: 3 kg/h bis 80 kg/h
- Drehrichtung: Gleichsinnig
- Anzahl regelbarer Heizzonen: 13

---

## Dosieraggregate

Alle Extruder wurden durch gravimetrische Differenzialdosierwaagen beschickt. Je nach benötigtem Durchsatz standen dazu Dosierorgane mit einer oder zwei Förderschnecken, mit Rührwerk oder mit Drehrohrförderung zur Verfügung.

- Brabender Dosierdifferenzialwaagen
- Drehrohr-, Einzel- und Doppelschneckendosierer
- mit Rührwerk
- nomineller Dosierfehler: <0,1 %

## NIR Spektrometer: Carl Zeiss MCS 511 NIR

Dieses Spektrometer mit einem Messsignalausgang wurde für die ersten Versuchsserien in dieser Arbeit verwendet.

- Verfügbarer Wellenlängenbereich 950 nm bis 1 700 nm
- Lampe: CLH 500
- Integrationszeit pro Spektrum: 5 ms bis 200 ms
- Akkumulationen pro Spektrum: 5 bis 20
- nomineller Messfehler:  $\pm 3$  nm

## NIR Spektrometer: Bruker Matrix F

Dieses Spektrometer wurde im Verlauf der Arbeit angeschafft und beinhaltet einen internen Multiplexer, ist also in der Lage mit mehreren Sonden zu messen. Es verfügt außerdem über einen größeren Wellenlängenbereich.

- Verfügbarer Wellenlängenbereich 1 100 nm bis 2 500 nm
- Integrationszeit pro Spektrum: 5 ms bis 200 ms
- Akkumulationen pro Spektrum: 5 bis 20
- nomineller Messfehler:  $\pm 2,5$  nm

---

## NIR Sonden

Die kommerziell erhältlichen Reflexionssonden sind in ein Sondengehäuse passend für eine Extruderseitige 1,5" UNF Bohrung integriert. Mittels Glasfasern werden die Sonden mit dem Spektrometer verbunden und erlauben Messungen in Prozessbedingungen.

- Reflexionssonde mit Saphirfenster
- Druckfest bis 1 500 bar

## Ultraschall

Der Ultraschall wurde mittels eines kommerziellen Prozessultraschallgenerators bereitgestellt. Über ein angepasstes Boosterhorn und eine angepasste Sonotrode, welche direkt in einem speziellen Extruderblock integriert ist, wurde der Ultraschall auf die Schmelze übertragen.

- Aktor: Hielscher UIP2000hdT
- Nennleistung: 2 000 W
- Frequenz: 20 kHz
- Sonotrode: Titan Sonotrode eingepasst in individuell gefertigten Extruderblock

## Mikrowelle

Die Mikrowellenstrahlung wurde mittels eines kommerziellen Magnetrons bereitgestellt. Durch einen Hohlleiter mit integriertem Funkenwächter wurden die Mikrowellen in den speziell konstruierten Einleitungsblock und damit in die Schmelze geleitet.

- Magnetron: Fa. MUEGGE, wassergekühlt
- Nennleistung: 850 W
- Frequenz: 5,8 GHz
- Mikrowellenleitung mittels Hohlleiter in eigens gefertigten Extruderblock
- Funkenwächter in Hohlleiter

---

## GPC-System

Unter Laborbedingungen wurden die Molmassen mittels eines kommerziellen GPC Komplettsystems ermittelt.

- GPC Anlage Firma PSS (LC 1100 Agilent)
- Eluent: Hexafluorisopropanol / 0,05 M Kaliumtrifluoracetat
- Säulen: PSS PFG 7  $\mu\text{m}$ ; 8 x 50 mm (Vorsäule); PSS PFG 7  $\mu\text{m}$ ; 8 x 300 mm, 100  $\text{\AA}$ ; 8 x 300 mm, 1 000  $\text{\AA}$
- Fluss: 1,0 mL/min
- Injektionsvolumen: 100  $\mu\text{L}$
- Temperatur: 35  $^{\circ}\text{C}$
- Detektor: Refractive Index Detector RID Agilent 1100
- Konventionelle Kalibrierung mit PMMA von 1 660 g/mol bis 392 000 g/mol

## 4.2 Verwendete Materialien

Alle verwendeten Materialien wurden kommerziell bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Vorratsgefäße wurden mit Stickstoff überlagert.

- PLA: NatureWorks 2032 D
- Lactid: Puralact L
- Monoethylenglykol: Carl Roth, Ethylenglykol  $\geq 99\%$ , zur Synthese
- Toluol: Acros Organics, 99,85 %, „Extra Dry over Molecular Sieve, AcroSeal<sup>®</sup>“
- Triphenylphosphin, Acros Organics, 99 %
- Zinn(II)-2-ethylhexanoat: Sigma-Aldrich,  $\approx 95\%$

## 4.3 Verwendete Software

Zur Aufbereitung der Messdaten wurde die Software „OriginPro“ sowie „The Unscrambler<sup>®</sup>“ verwendet.

- OriginPro 9.1 OG Sr3
- The Unscrambler<sup>®</sup> X, Version 10.1



---

# 5 Praktischer Teil

## 5.1 Anwendung von Nah-Infrarot-Spektroskopie in der Glykolyse von PLA

### 5.1.1 Zielstellung des Versuchs

In diesem Versuch sollte gezeigt werden, ob es unter optimalen, definierten und zuvor erfolgreich getesteten Messparametern möglich ist, PLA und Ethylenglykol mittels NIR-Spektroskopie zu unterscheiden. Ethylenglykol spaltet die Polymerketten des PLA zu kürzeren Bruchstücken, und sorgt damit für eine Reduktion des Molekulargewichts, siehe Abbildung 5.1. Mit diesem Versuchsaufbau sollte untersucht werden, ob es möglich ist diese chemische Änderung des Polymersystems mittels NIR Spektroskopie zu verfolgen.

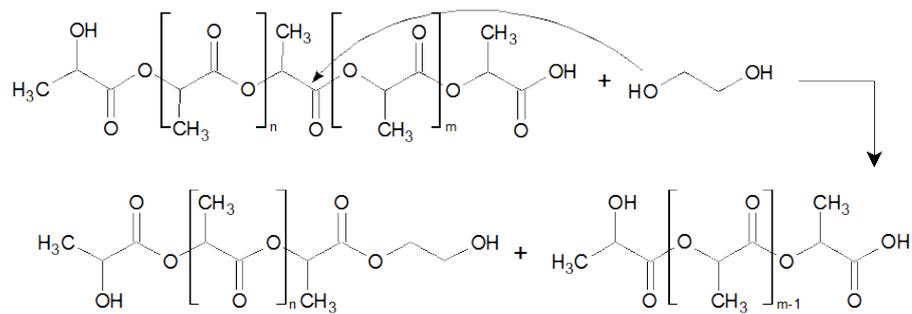


Abbildung 5.1: Reaktionsschema der Glykolyse von PLA

### 5.1.2 Versuchsaufbau

Kommerzielles Natureworks 2032D PLA wurde mittels eines PolyLab Laborextruder kontinuierlich extrudiert. Zu definierten Zeiten wurde stoßweise eine vorher definierte Menge Ethylenglykol am Haupteinzug zugegeben. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Extruderschnecken betrug 40 U/min, die Dosierung des PLA wurde volumetrisch bei einer Drehgeschwindigkeit der Dosierschnecke von 25 U/min durchgeführt. Diese Einstellung entspricht einem gemessenen Massendurchsatz von ca. 0,7 kg/h. Die Temperatureinstellung der 7 Heizzonen war: Materialeinzug-190 °C-190 °C-200 °C-200 °C-200 °C-190 °C-190 °C-Düse.

---

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einer eigens gefertigten Schlitzdüse, in welcher 1,5" UNF Bohrungen angebracht sind, um Transmissions- und Reflexionsmessungen in der Schlitzdüse durchführen zu können. Im diskutierten Aufbau wurde mittels des NIR MCS 511 Spektrometers in Reflexion gemessen, die Schichtdicke zur Wand betrug 6 mm, die Integrationszeit betrug 3 s pro Spektrum. Die spektrale Auflösung des Systems beträgt ca. 18 nm. Ein Schema des beschriebenen Aufbaus findet sich in Abbildung 5.2.

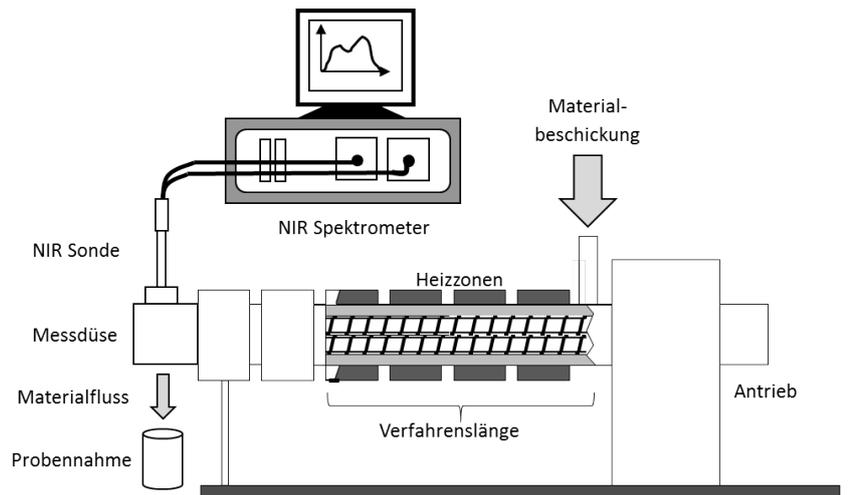


Abbildung 5.2: Schematischer Versuchsaufbau zum Vorversuch der PLA Glykolyse

Die Spektren gezeigt in Abbildung 5.3 wurden im Transmissionsmodus offline aufgenommen. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die jeweils erhaltenen Intensitäten normiert.

Die Spektren gezeigt in Abbildung 5.4 wurden im Reflexionsmodus während des Prozesses aufgenommen. Zur Erhöhung der Signalqualität wurde jedem Spektrum eine Integrationszeit von 3 s zu Grunde gelegt. Des Weiteren wurde für die Abbildung 5.4 keine weitere Datenbearbeitung vorgenommen.

Für die Auftragung Abbildung 5.5 wurde lediglich die Veränderung der Intensität bei einer bestimmten Wellenlänge gegen die Zeit aufgetragen. Es fand keine weitere Datenbearbeitung statt.

---

### 5.1.3 Versuchsergebnis

Von allen Materialien und Mischungen konnten NIR Spektren guter Qualität erhalten werden. Auch wenn das geschmolzene PLA Material im sichtbaren Bereich und damit für das menschliche Auge transparent ist, ist das diffuse Reflexionsvermögen im NIR Bereich ausreichend hoch, um eine Messung im Reflexionsmodus zu erlauben.

Mit Zugabe von Ethylenglykol setzte erwartungsgemäß die Glykolysereaktion ein. Dies äußerte sich in einer starken Viskositätsabnahme der Schmelze. Das NIR Spektrum zeigte eine deutliche Änderung mit der Glykolzugabe.

### 5.1.4 Interpretation der erhaltenen NIR Spektren

Zunächst wurden von den verwendeten Materialien, also kommerzielles PLA und Ethylenglykol, in einem definierten Messaufbau NIR Spektren aufgezeichnet. Diese Spektren wurden im Transmissionsmodus aufgezeichnet, dienen der Identifikation der verschiedenen Materialien in den Mischungsspektren und sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Spektren, welche am Extruder und während der Reaktivextrusion aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 5.4 gezeigt.

Die erhaltenen Messdaten lassen zwei wichtige Schlüsse zu:

1. Es ist möglich PLA und Ethylenglykol mittels NIR-Spektroskopie offline, im Prozess, im Transmissionsmodus sowie im Reflexionsmodus zu identifizieren. In einer Mischung kann zwischen den Signalen von Ethylenglykol und PLA klar unterschieden werden, womit Produktsignale erfasst, isoliert und ausgewertet werden können.
2. Durch die Verfolgung der relativen Änderung der Signalintensität einer Wellenlänge ist es möglich, Prozessphasen zu unterscheiden bzw. zu identifizieren.

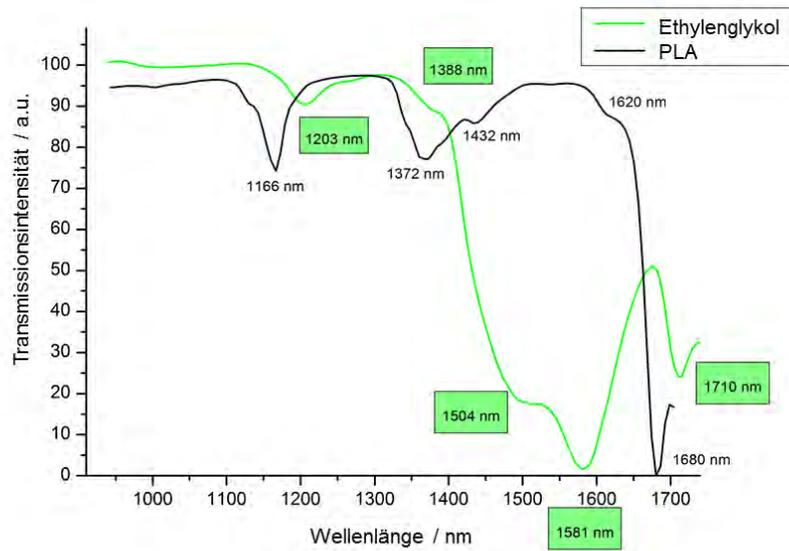


Abbildung 5.3: Erhaltene Spektren der Ausgangsmaterialien PLA und Ethylenglykol

Während der Extrusion an der Düse aufgezeichnete Spektren reinen Materials und der Reaktionsmischung

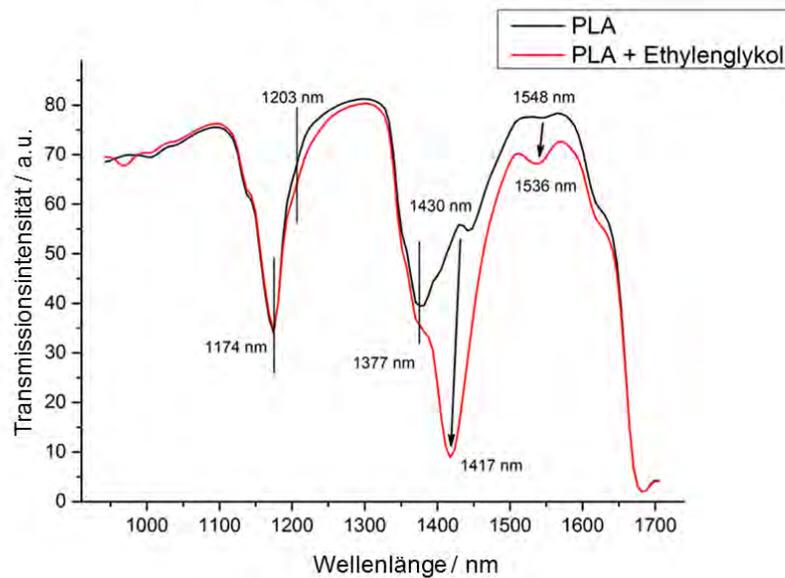


Abbildung 5.4: Erhaltene Spektren während der Reaktivextrusion von PLA mit Ethylenglykol bei 40 U/min, 0,7 kg/h und 200 °C

---

## Identifikation des PLA, Unterscheiden von Edukt und Produkt

Zunächst wurde evaluiert, ob in dem im Extrusionsprozess aufgenommenen Spektrum die Edukte und das Produkt spektral unterschieden werden können.

Wie in den Spektren Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4 ersichtlich, unterscheidet sich das Spektrum des reinen PLA stark von dem des Ethylenglykol. Beide Stoffe lassen sich dadurch zweifelsfrei mittels NIR Technik identifizieren. In einer Mischung können die Signale beider Stoffe ebenfalls aufgelöst werden.

Im Fall des PLA lassen sich die die stärksten Absorptionsbanden wie folgt der Molekularstruktur zuordnen (alle zitierten Literaturwertangaben sind in<sup>[178]</sup> zu finden):

- 1 166 nm: Absorption der Carbonylgruppe  $>C=O$  (Lit.: 1 160 nm)
- 1 372 nm: Kombinationsschwingung der Methylgruppe  $-CH_3$  (Lit.: 1 360 nm bzw. 1 390 nm)
- 1 432 nm: Polymergebundene Hydroxo  $-O-H$  Gruppe (Lit.: 1 441 nm)
- 1 680 nm: Schwingung der Methylgruppe  $-CH_3$  in Nachbarschaft zu Keto- oder Hydroxylgruppen (Lit.: 1 664 nm; 1 678 nm; 1 682 nm; 1 688 nm)

Für das Ethylenglykol lassen sich die dominierenden Absorptionsbanden wie folgt identifizieren (alle zitierten Literaturwertangaben sind in<sup>[178]</sup> zu finden):

- 1 203 nm:  $-CH_2-$  Schwingung (Lit.: 1 211 nm bzw. 1 215 nm)
- 1 504 nm: Schwingung von  $-O-H$  Gruppen mit H-Brücken (Lit.: 1 500 nm)
- 1 581 nm: Kombinationsschwingung von  $-O-H$  mit H-Brücken (Lit.: 1 580 nm)
- 1 710 nm:  $-C-H$  Schwingung von Methylgruppen in der Nähe von Hydroxylgruppen (Lit.: 1 701 nm)

Die ebenfalls im Spektrum ersichtliche Schulter bei 1 388 nm kann dabei als Absorption der  $-CH_2$  Kombinationsschwingung (Lit.: 1 395 nm) zugeordnet werden.

Unter Berücksichtigung der spektralen Auflösung von 18 nm des verwendeten Spektrometersystems überlappen dabei nur die PLA Absorptionsbande bei 1 372 nm mit der Absorptionsschulter des Ethylenglykol bei 1 388 nm. Außerdem ist die Gesamtabsorption des Ethylenglykol im Bereich über 1 400 nm erhöht. Da Ethylenglykol aber nur mit einer geringen Dosierung im Vergleich zu PLA eingesetzt wird, muss dies noch keine Aussage über die Verwertbarkeit erhaltener Mischungsspektren liefern.

---

In den kontinuierlich aufgezeichneten Spektren während der Reaktivextrusion erkennt man vor der Zugabe des Ethylenglykols erwartungsgemäß klar das Spektrum des PLA (Abbildung 5.4, oberes Spektrum). Mit der Zugabe des Ethylenglykols nimmt die Gesamtreflexionsintensität leicht ab. Bei 1417 nm entwickelt sich außerdem eine starke Absorptionsbande, die hoch sensibel auf die zugegebene Ethylenglykolmenge reagiert. Diese Bande resultiert von der Absorption von  $-O-H$  Gruppen mit und ohne Wasserstoffbrücken. In der Literatur sind diese Absorptionsbanden bei 1415 nm bzw. 1416 nm angegeben. Außerdem zeigt sich mit Zugabe des Ethylenglykols eine Absorptionsbande bei 1536 nm. Diese Bande ist für weitere Auswertungen besonders interessant, da sie auf die Schwingung polymergebundener  $-O-H$  Gruppen zurückzuführen ist (laut Literatur bei 1540 nm). Damit ist die sich entwickelnde Bande bei 1536 nm geeignet, um auf das sich ändernde Molekulargewicht zurückschließen zu können. Die sehr viel intensivere Bande bei 1417 nm ist dagegen eine geeignete Wellenlänge, um Prozessschwankungen im Allgemeinen zu charakterisieren.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich PLA und Ethylenglykol sowohl als Reinstoffe als auch als Mischung klar identifizieren und unterscheiden lassen, wodurch sich folglich neu entstandene Reaktionsprodukte mittels NIR-Spektroskopie ebenso verfolgen lassen. Alle Voraussetzungen für eine Prozessbeobachtung dieses Systems mittels NIR sind daher gegeben.

### **Verfolgen von Prozessphasen**

Nachdem gezeigt wurde, dass es möglich ist Reaktionsprodukt und -edukte spektral zu unterscheiden, wurde untersucht, ob es möglich ist, mittels der NIR Spektroskopie verschiedene Prozessphasen unterscheiden zu können.

Wie zuvor diskutiert, können für das betrachtete Reaktionssystem Signalbanden identifiziert werden, welche Änderungen über relevante Prozessparameter anzeigen. Dadurch kann die Beobachtung einer Frequenz über die Zeit weitreichende Aussagen über den Prozess, die Prozessstabilität und den Grad der Reaktion erlauben. Ein Beispiel dessen findet sich in Abbildung 5.5. Hier wurde die relative Intensität der Reflexion der Wellenlänge 1417 nm gegen die Zeit aufgetragen.

Auftragung der Reflexion des Signals bei 1417 nm gegen die Zeit während der Reaktivextrusion von PLA mit Ethylenglykol

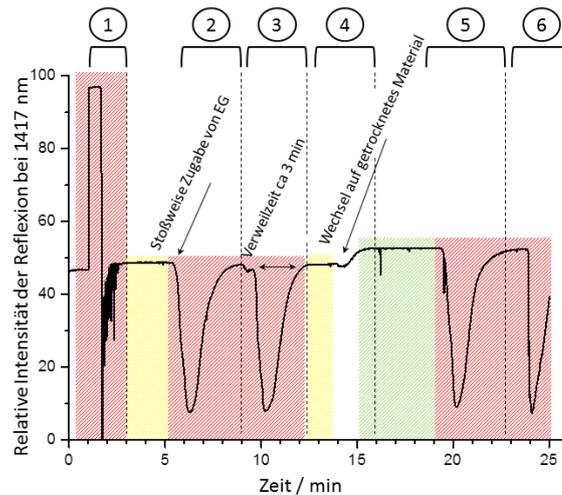


Abbildung 5.5: Auftragung einer einzelnen Bandenintensität über die Zeit zur Prozessbeobachtung

Die Auswahl der hier aufgetragenen Wellenlänge von 1417 nm ergibt sich leicht aus den zuvor durchgeführten Interpretationen der erhaltenen Reinstoff- und Mischungspektren: Das Signal dieser Wellenlänge ändert sich sehr empfindlich mit Fortschreiten der Reaktion beziehungsweise steigendem Ethylenglykolgehalt und ist daher geeignet für eine Prozessbeobachtung.

In dieser reduzierten Darstellung können Prozessschwankungen oder durchgeführte Prozessänderungen klar zugeordnet werden. Im Folgenden wurde die Abbildung 5.5 in verschiedene Phasen unterteilt, in welchen das beobachtete Signal eine Änderung zeigt und diese mit Prozessänderungen korreliert. Die Qualität des Produkts wurde dabei innerhalb des Spektrums mit einer Rot-Gelb-Grün-Farbcodierung sichtbar gemacht.

1. Eine Verweilzeitmessung mittels Farbmaterbatch wurde durchgeführt. Die zugeführte Farbe überlagert die zu beobachtende Bande, hier liegt kein definiertes System vor.
2. Ethylenglykol wurde stoßweise zugeführt. Der negative Ausschlag der Reflexionsintensität ist ein Gradmesser für die ablaufende Reaktion.
3. In Phase 3 wurde die gleiche Menge Ethylenglykol injiziert. Die Breite des Peaks und seine Ausprägung ist identisch mit Phase 2. Damit konnte die Reproduzierbarkeit des Versuchs gezeigt werden.

- 
4. In Phase 4 wurde das Materialsystem von PLA auf getrocknetes PLA umgestellt. Auffällig ist die Erhöhung des Grundniveaus der Bande bei 1417 nm. Es handelt sich bei der beobachteten Bande um einen Oberton der  $-O-H$  Schwingung. Zu erwähnen ist hierbei, dass der Wassergehalt des „feuchten“ PLA mit 340 ppm bestimmt wurde. Der Wassergehalt des getrockneten Materials lag bei 50 ppm. Eine Änderung im Wassergehalt von unter 300 ppm konnte also ohne vorhergehende Optimierung identifiziert werden.
  5. In Phase 5 wurde wiederum Ethylenglykol injiziert. Der Ausschlag der beobachteten Bande zeigt einen gleichen Verlauf wie in den Phasen 2 und 3.

Ebenfalls erwähnenswert ist der Signalverlauf zwischen den Phasen 1 und 2 beziehungsweise den Phasen 4 und 5: Hier existieren Plateaus, in welchen das Messsignal über die Zeit konstant bleibt. Unter Produktionsbedingungen bedeutet dies, dass eine gleichbleibende Produktqualität produziert wird. Ist ein Prozess optimiert und soll im Rahmen eines Produktionsbetriebes kontinuierlich durchgeführt werden, kann demnach die Beobachtung einer einzelnen Reflexionsfrequenz ausreichen. Weicht das Signal von einem vorher definierten Optimum ab, liegt eine Prozessstörung vor. Ohne komplexe Dateninterpretation kann also eine „Gutteil-Ausschuss“ Anzeige abgeleitet werden. Dies ermöglicht Entscheidungsträgern ohne tiefgehendes Wissen im Bereich der Dateninterpretation die Verwendung dieser Analyseverfahren und das Ableiten der entsprechenden Maßnahmen (in diesem Fall einem Produktverwurf oder nicht).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte damit erfolgreich gezeigt werden, dass NIR-Spektroskopie in der Lage ist, Molekulargewichtsänderungen von PLA durch eine Reaktivextrusion zu detektieren und damit Rückschlüsse auf den Prozess zu gewinnen.

---

## 5.2 Anwendung von Nah-Infrarot-Spektroskopie innerhalb der Verfahrenslänge eines Doppelschneckenextruders

### 5.2.1 Zielstellung des Versuchs

In diesem Versuch wurde bestimmt, unter welchen Voraussetzungen eine NIR Messung innerhalb der Prozesslänge möglich ist. Vorrangiges Ziel des Versuchs war es, an verschiedenen Messpositionen (MP) und unter verschiedenen Voraussetzungen, ein möglichst hochaufgelöstes NIR Spektrum von reinem PLA zu erhalten. Dazu wurde getestet, ob die Sondenposition im Extruderblock einen Einfluss hat. Außerdem wurden Sonden über verschiedenen Schneckenelementen platziert, womit getestet werden konnte, ob der Füllgrad der Schnecke eine Auswirkung auf die erhaltene Spektrenqualität hat.

### 5.2.2 Versuchsaufbau

Kommerzielles PLA Natureworks 2032D wurde mittels eines Leistritz Extruders kontinuierlich extrudiert. Der Extruder besitzt einen Schneckendurchmesser von 27 mm und eine Verfahrenslänge von 52 L/D. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Extruderschnecken betrug 200 U/min, die Dosierung des PLA wurde mit einem Massedurchsatz von 10 kg/h gravimetrisch durchgeführt. Die Temperatureinstellung der Heizzonen war konstant 180 °C. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mittels Reflexionssonden von Sontronic an einem Nahinfrarotspektrometer Carl Zeiss MCS 521 in diffuser Reflexion. Die Integrationszeit betrug 100 ms bei jeweils 10 Akkumulationen pro Spektrum. Dazu wurden Reflexionssonden von unten unter Nutzung der Flüssigdosierports in die vorhandenen, unten liegenden 1,5" UNF Bohrungen der Extruderblöcke geschraubt (Messpositionen 1 und 2). An den Messpositionen 3 und 4 wurden die Sonden von oben in Blockeinsätze geschraubt, welche wiederum mit 1,5" UNF Gewinden ausgerüstet sind. Eine schematische Darstellung der Sondenpositionen in den Extruderblöcken ist in Abbildung 5.6 gezeigt.

Im Fall der „oberen Sondenpositionen“ wurde dazu der Zwickel des Extruderblocks in diesem Abschnitt abgeflacht. „Untere Sondenpositionen“ verstehen sich als leicht seitlich versetzt, da aus geometrischen Gründen ein Einschrauben der Sonde unter exakt 180° nicht möglich ist.

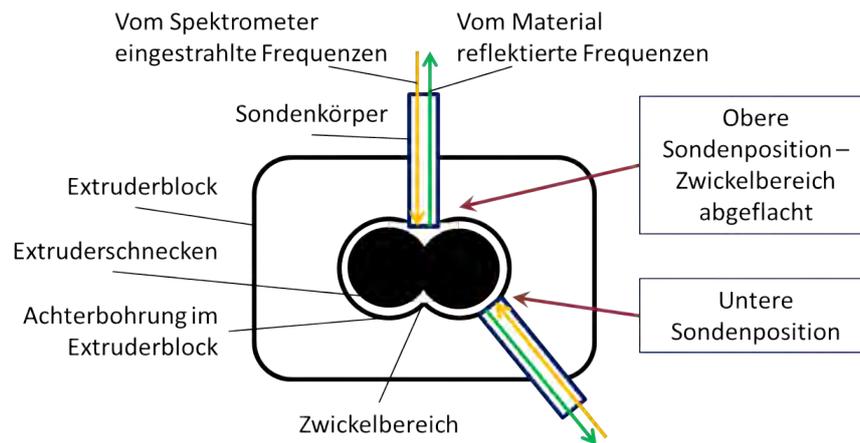


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung eines Extruderblocks und den möglichen Sondenpositionen

Das Schneckenkonzept war derart ausgelegt, dass an den Messpositionen 1 und 4 eine vollgefüllte Schneckensektion vorliegt, während an Messposition 2 und 3 eine teilgefüllte Schneckenzone vorliegt, siehe Abbildung 5.7. Ferner wurde darauf geachtet, dass an allen Messpositionen der Schmelzvorgang abgeschlossen war und somit homogen geschmolzenes Material vorlag.

Damit ergibt sich die in Tabelle 5.1 zusammengefasste Versuchsmatrix.

Tabelle 5.1: Versuchsmatrix der getesteten Messpositionen

Messposition	Sondenposition	Füllgrad
1	unten	voll
2	unten	teilgefüllt
3	oben	teilgefüllt
4	oben	voll

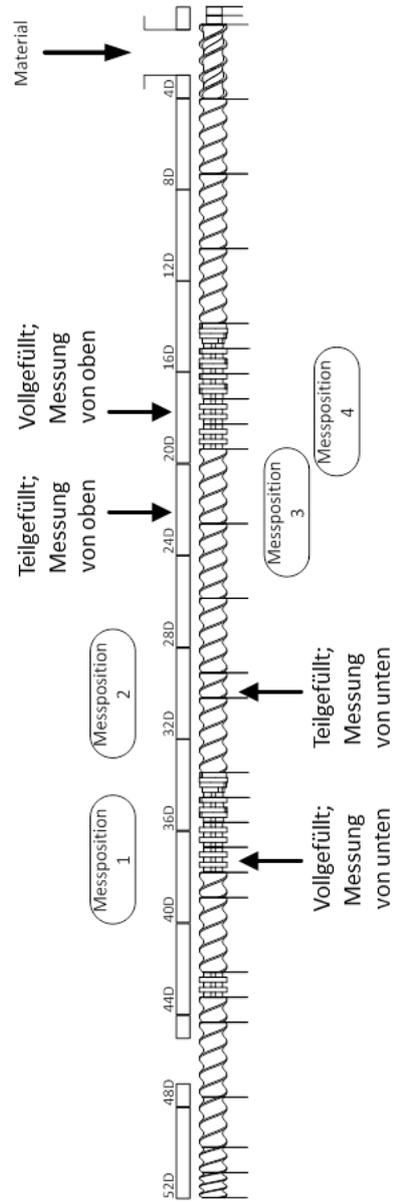


Abbildung 5.7: Schneckenkonzept mit Messpositionen verschiedener Charakteristika

---

## Datenaufbereitung

Die dargestellten Rohspektren wurden vor der Messung gegen einen Weißabgleich kalibriert. Die Reflexionsintensität versteht sich als relative Intensität, welche sich aus den Messparametern ergibt. Die Parameter wurden für alle Messpositionen konstant gehalten, die Daten wurden vor der Auftragung nicht weiter bearbeitet, pro Messpunkt wurden zwischen 200 und 800 Spektren aufgenommen.

Die Berechnung der Mittelwertspektren  $\bar{x}$  und deren Standardabweichung  $sd$  wurde mittels der Software „Origin“ und den unten gezeigten Formeln durchgeführt. Hierbei verstehen sich  $x$  als der zu mittelnde Wert (hier: gemessene Reflexionsintensität bei einer Wellenlänge) und  $n$  als die Anzahl der zu mittelnden Werte (hier: die Gesamtzahl der ausgewerteten Spektren).

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i/n \quad (5.1)$$

$$sd = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)} \quad (5.2)$$

### 5.2.3 Versuchsergebnis

An allen vier Messpositionen konnten NIR Spektren aufgenommen werden, welche alle eine ausreichende Qualität für eine weitere Datenanalyse aufwiesen. An allen Messpositionen konnten die typischen PLA Signale identifiziert werden.

Je nach Charakteristik der Messposition (siehe Tabelle 5.1) tritt dabei ein höheres Hintergrundrauschen oder ein stärkerer Shift der Spektren auf. Eine Detailauswertung der einzelnen Messpositionen und der variierten Verfahrensparameter findet sich in Kapitel 5.2.4. Ein Oszillieren der Spektren mit der Schneckendrehzahl oder ein Stören der rotierenden Schnecke tritt in keinem der aufgezeichneten Spektren auf.

---

## 5.2.4 Interpretation der erhaltenen NIR Spektren

### Vergleich der Messpositionen

In Abbildung 5.8 sind die erhaltenen Rohspektren aufgetragen, welche an den vier Messpositionen aufgenommen wurden. Die Skalierung aller vier Graphen ist identisch gewählt.

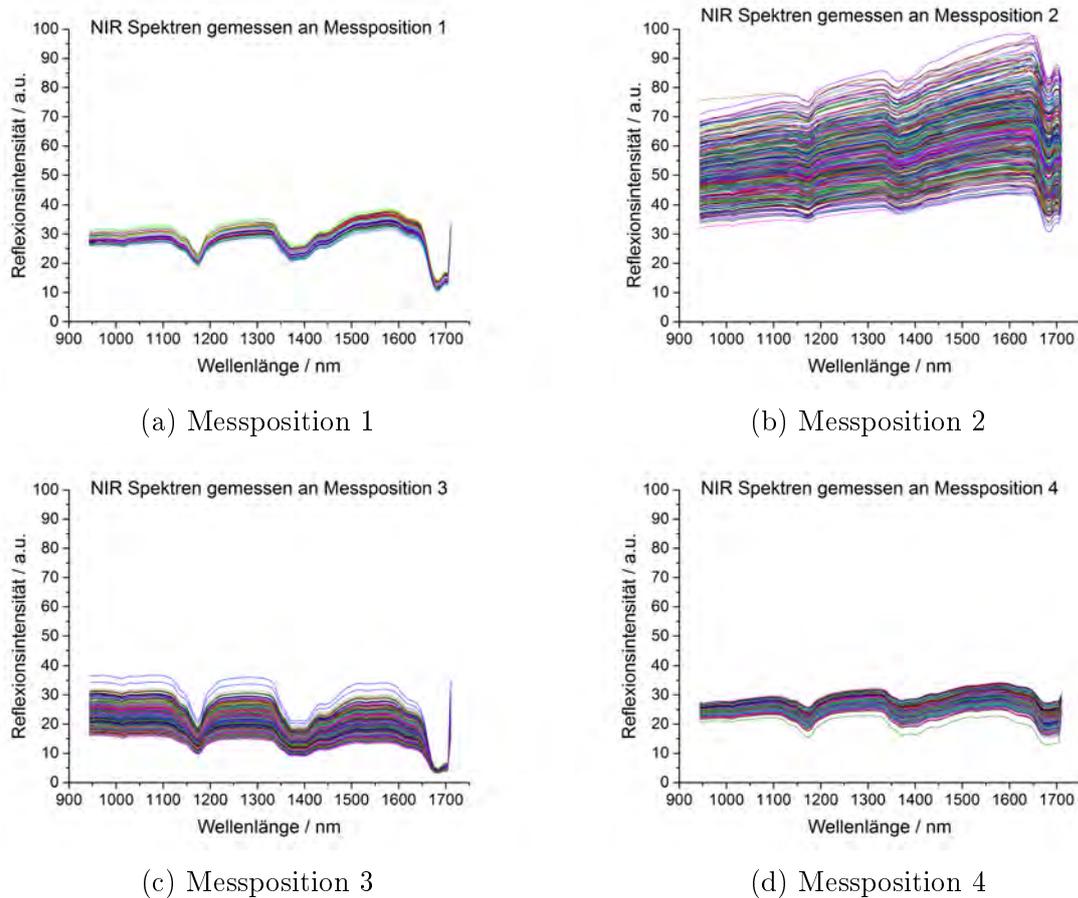


Abbildung 5.8: Erhaltene Spektren von reinem PLA an den verschiedenen Messpositionen

Schon bei der Auftragung dieser Rohdaten lassen sich drei Aussagen treffen:

1. Das PLA typische NIR Spektrum ist eindeutig ersichtlich, besonders ausgeprägt an Messposition 1 (von unten, vollgefüllt), deutlich sichtbar an den Messpositionen 3 (von oben, teilgefüllt) und 4 (von oben, vollgefüllt). In Messposition 2 (von unten, teilgefüllt) sind die charakteristischen PLA Peaks ebenfalls enthalten.

2. Die erhaltene Reflexionsintensität und das Signal-Rausch-Verhältnis ist gut für die Messpositionen 1, 3 und 4. Aber ebenso lassen sich an Messposition 2 mittels näherer Datenauswertung Aussagen treffen.
3. An den Messpositionen 1 und 4 zeigen die Spektren nur eine geringe Varianz beziehungsweise kaum einen nennenswerten Drift. An Messposition 3 zeigen die erhaltenen Spektren eine größere Streuung, während an Messposition 2 eine starke Streuung innerhalb des Spektrums auftritt.

Zur genaueren Interpretation der erhaltenen Spektren wurde von allen erhaltenen Rohdaten ein Mittelwertspektrum errechnet. Der grau schattierte Bereich versteht sich als die Standardabweichung des erhaltenen Mittelwertspektrums bei der jeweiligen Frequenz (Berechnungsgrundlage siehe Formel 5.2).

In Abbildung 5.9 wurden die errechneten Mittelwertspektren mit den jeweiligen Standardabweichungen jeweils der Schneckensektion zugeordnet, an welcher diese aufgezeichnet wurden. Dabei bestätigen sich im Wesentlichen die Aussagen von oben.

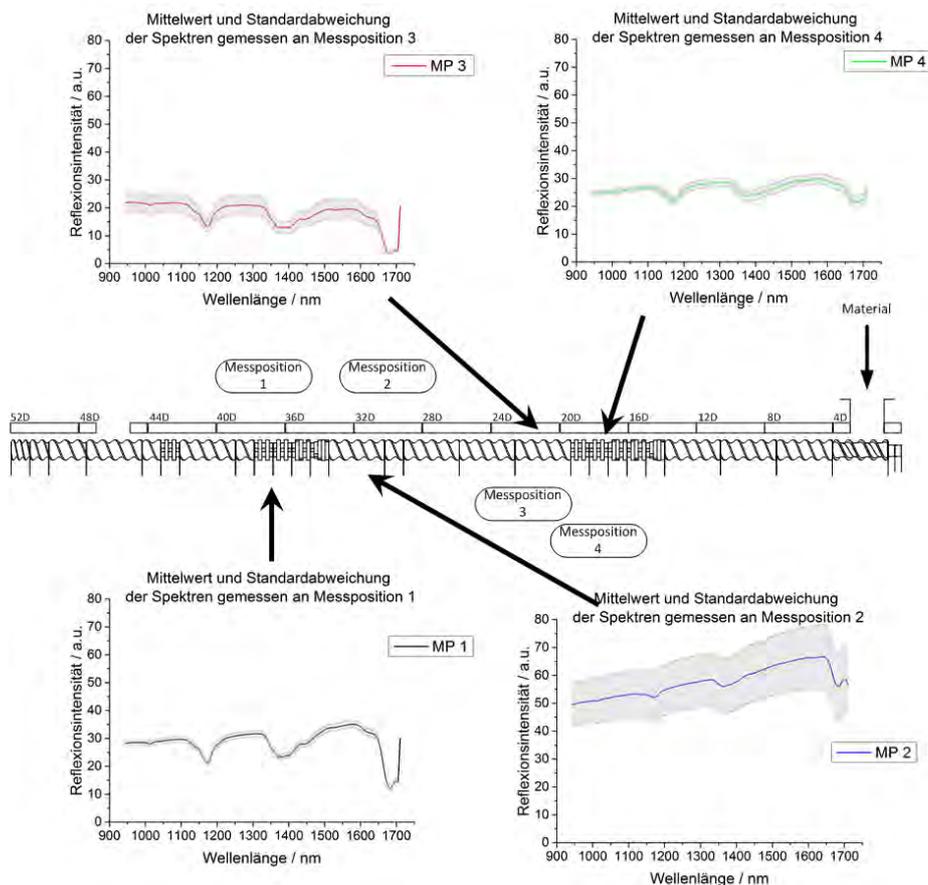


Abbildung 5.9: Mittelwerte der erhaltenen Spektren der vier Messpositionen

---

Zusätzlich ergibt sich:

1. An Messposition 2 (von unten, teilgefüllt) ist die relative Reflexionsintensität, und damit Signalintensität, höher als bei allen anderen hier untersuchten Sondenpositionen.
2. Messposition 1 (von unten, vollgefüllt) zeigt das beste Signal-Rausch-Verhältnis bei gleichzeitig geringster Variation der erhaltenen Spektren.

Zusätzlich zu bemerken ist speziell an Messposition 3 (von oben, teilgefüllt), dass die Varianz innerhalb der Spektren auch von der Wellenlänge beziehungsweise der Interaktion zwischen eingestrahelter Wellenlänge und dem Medium abzuhängen scheint. Deutlich wird dies in der unterschiedlich starken Streuung der Spektren bei Wellenlängen um 1050nm entgegen der Streuung der Spektren bei 1700nm: Bei 1050nm tritt kaum Interaktion der eingebrachten Strahlung mit dem Medium auf, das erhaltene Signal entspricht dem Nullsignal, die Varianz dem Hintergrundrauschen. Bei 1700nm hingegen wird die eingestrahlte Energie von dem Medium aufgenommen, ein PLA Peak existiert im Spektrum, die Reflexionsintensität geht nahe Null und die Schwankung der über 200 Spektren ist ebenfalls nahe Null.

### **Einfluss der Sondenordnung auf die Signalqualität**

Da, wie zuvor beschrieben, deutliche Qualitätsunterschiede zwischen den verwendeten Sondenpositionen existieren, wurde an Hand der Versuchsmatrix versucht, auf Parameter zu schließen, welche Spektren von guter Qualität begünstigen. Dazu wurden die in Abbildung 5.9 aufgetragenen Spektren zusammengefasst in Spektren erhalten in oberen und unteren Sondenpositionen. Die Auftragungen finden sich in Abbildung 5.10.

In Abbildung 5.10a sind dabei die gemittelten Spektren aufgetragen, wie sie erhalten wurden, wenn eine obere Sondenposition vorlag, in Abbildung 5.10b sind die Spektren erhalten von unterer Sondenposition aufgetragen.

Die Spektren unterscheiden sich deutlich: In Abbildung 5.10b befinden sich das beste und das schlechteste Spektrum der Versuchsreihe. Daraus lässt sich schließen, dass die untere Sondenordnung prinzipiell in der Lage ist, sehr gute Spektren zu liefern, dass hierzu jedoch weitere Begleitumstände vorliegen müssen. Eine untere Sondenposition alleine ist kein Garant für hochaufgelöste Spektren.

In Abbildung 5.10a hingegen finden sich zwei sehr gute Spektren, beide mit einer akzeptablen Schwankung und kaum Nulliniendrift. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist zwar

geringer als im besten erhaltenen Mittelwertspektrum MP 1, jedoch scheint eine obere Sondenordnung prinzipiell weniger anfällig gegenüber dem Füllgrad zu sein. Sofern unbekannt ist, welche Prozessbedingungen in einer zu untersuchenden Zone vorliegen, scheint eine oben gelegene Sondenposition von Vorteil.

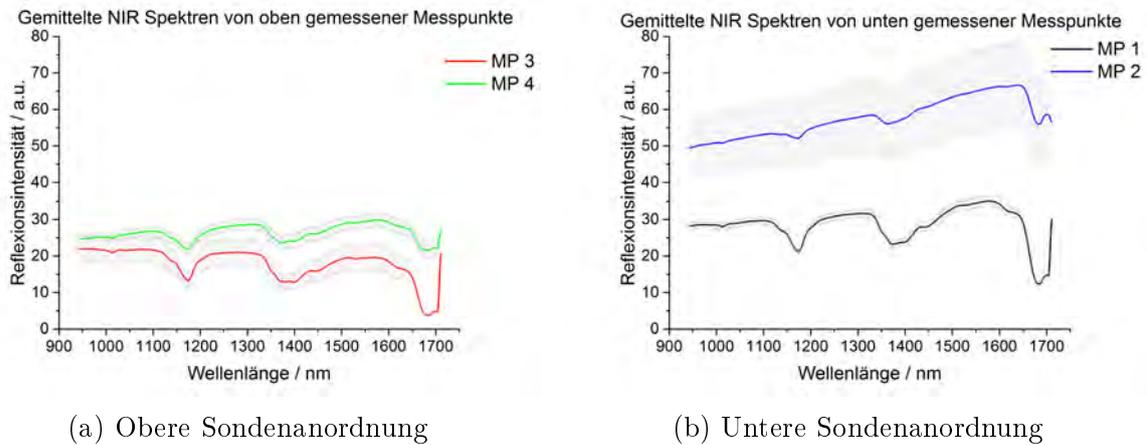


Abbildung 5.10: Gemittelte Spektren oberer und unterer Messpositionen

### Vergleich der Signalqualität vollgefüllter und teilgefüllter Schneckensektionen

Wie in der Versuchsmatrix Tabelle 5.1 gezeigt, unterscheiden sich die Messpositionen neben der Sondenposition vor allem im Füllgrad der im Messbereich liegenden Schnecken-sektion. In Abbildung 5.11 sind daher die erhaltenen Mittelwertspektren nach Füllgrad getrennt aufgetragen.

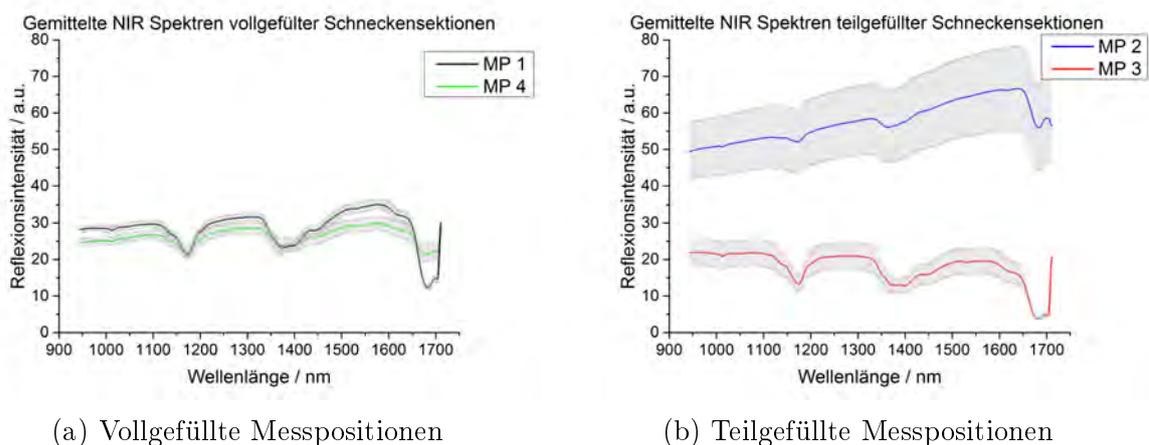


Abbildung 5.11: Gemittelte Spektren vollgefüllter und teilgefüllter Messpositionen

---

In Abbildung 5.11a sind die erhaltenen Mittelwertspektren aufgetragen, die in vollgefüllten Schneckensektionen erhalten wurden. Die Intensität beider Mittelwertspektren liegt auf nahezu gleichem Niveau und die Schwankung ist bei beiden hier gezeigten Spektren ebenfalls recht klein. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist bei Messposition 1 wesentlich besser als an Messposition 4, jedoch eignen sich beide Spektren für eine genauere Datenanalyse. Vollgefüllte Schneckensektion eignen sich demnach prinzipiell gut für die Aufnahme von NIR Spektren in der Verfahrenslänge.

In Abbildung 5.11b sind die erhaltenen Mittelwertspektren, gemessen in teilgefüllten Schneckensektionen, aufgetragen. Beide Spektren unterscheiden sich deutlich und zeichnen sich durch ein insgesamt höheres Grundrauschen aus. Dennoch ist das Signal-Rausch-Verhältnis an der teilgefüllten Messposition 3 ausreichend für eine genauere Spektralanalyse. Auch teilgefüllte Schneckensektionen können demnach die Aufnahme gut aufgelöster NIR Spektren ermöglichen.

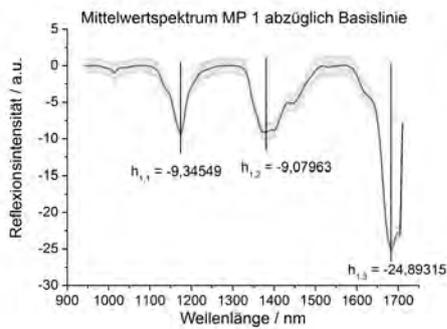
### Signal-Rausch-Verhältnis der untersuchten Messpositionen

Basierend auf den Mittelwertspektren aus Abbildung 5.9 lässt sich ebenfalls zu jeder Messposition ein Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) errechnen. Hierzu wurden zunächst für alle erhaltenen Mittelwertspektren eine Basislinie extrapoliert und diese vom Spektrum abgezogen (siehe Abbildung 5.12). In den so bearbeiteten Spektren wurde die absolute Peakhöhe (und damit Signalamplitude) der drei Hauptsignale bei 1174 nm, 1381 nm und 1681 nm gemessen. Für die Berechnung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde die untere Gleichung unter Nutzung von  $\bar{h}_{Peak}$  als Durchschnitt der drei gemessenen Peakhöhen (und damit Signalamplituden) und  $\sigma$  als Durchschnitt der Standardabweichung des entsprechenden Spektrums zu Grunde gelegt:

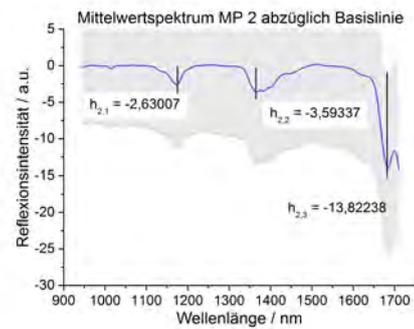
$$SNR = \frac{|\bar{h}_{Peak}|}{\sigma} \quad (5.3)$$

Damit ergeben sich für die verschiedenen Messpositionen:

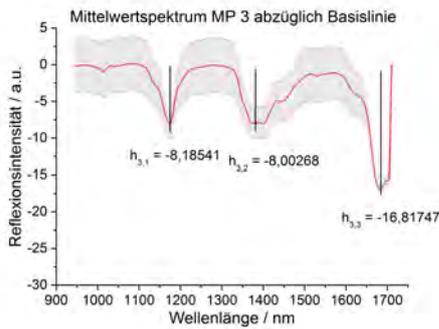
- MP 1 (von unten, vollgefüllt):  $\bar{h}_1 = 14,44$ ;  $\sigma_1 = 1,06$ ; **SNR<sub>1</sub> = 13,62**
- MP 2 (von unten, teilgefüllt):  $\bar{h}_2 = 6,68$ ;  $\sigma_2 = 9,74$ ; **SNR<sub>2</sub> = 0,69**
- MP 3 (von oben, teilgefüllt):  $\bar{h}_3 = 11,00$ ;  $\sigma_3 = 3,09$ ; **SNR<sub>3</sub> = 3,56**
- MP 4 (von oben, vollgefüllt):  $\bar{h}_4 = 6,55$ ;  $\sigma_4 = 1,62$ ; **SNR<sub>4</sub> = 4,04**



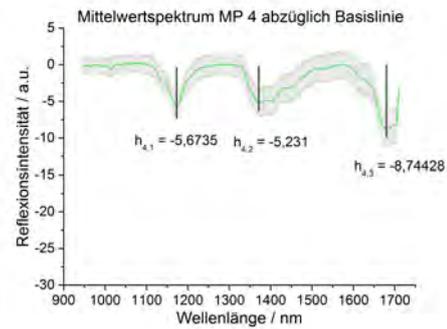
(a) Mittelwertspektrum MP 1 abzüglich Basislinie



(b) Mittelwertspektrum MP 2 abzüglich Basislinie



(c) Mittelwertspektrum MP 3 abzüglich Basislinie



(d) Mittelwertspektrum MP 4 abzüglich Basislinie

Abbildung 5.12: Mittelwertspektren aller Messpositionen abzüglich Basislinien mit gemessenen Signalhöhen  $h_{MP,i}$

Die Berechnung dieses Qualitätsmerkmals unterstreicht dabei zunächst den optischen Eindruck der hohen Qualität von MP 1 (von unten, vollgefüllt), der niedrigen Qualität von MP 2 (von unten, teilgefüllt) und der ungefähr gleichen Qualität der MP's 3 und 4 (beide von oben).

Interessant zu erwähnen ist, dass bei gleicher Gesamtqualität die Messposition 3 (teilgefüllt) nahezu die doppelte Signalintensität aufweist, allerdings auch die doppelte Intensität des Hintergrundrauschens. Ein mögliche Erklärung könnte die effektiv gemessene Schmelzeschicht vor den Sonden liefern: Während Messposition 4 vollgefüllt ist, liegt Messposition 3 in einer teilgefüllten Schneckensektion, die Sonde ist mit einem Schmelzefilm und einem zusätzlichen Luftpolster über der Schnecke bedeckt. Da Grenzschichten zwischen verschiedenen Brechungsindizes stets eine Reflexion und Streuung bedeuten, könnte die zusätzliche (theoretisch unbewegte) Grenzfläche Polymerfilm-Luft eine verstärkte Rückstreuung der NIR Strahlung und damit eine höhere Signalintensität erklären.

---

## Fazit: Zu wählende Charakteristik der Messposition

Auf Grund der oben dargelegten Unterschiede zwischen den Sondenpositionen lassen sich diese Unterschiede mit zwei Begründungen erklären:

1. In einer vollgefüllten Schneckensektion kann sichergestellt werden, dass nicht nur ein dünner Schmelzefilm vor der NIR Sonde, sondern eine nennenswert dicke und stetig ausgetauschte Materialschicht in direktem Kontakt mit dem Sensor vorhanden ist. Dies erklärt die geringe Schwankung innerhalb der erhaltenen Spektren und nivelliert den Unterschied zwischen einer oberen oder einer unteren Sondenordnung in einer vollgefüllten Schneckensektion, in beiden Fällen steht die Sonde in direktem Matrixkontakt. Ebenso wirkt sich der erhöhte Druck, welcher zwangsläufig in einer vollgefüllten Schneckensektion vorliegt, vorteilhaft auf die Qualität der Spektren aus: Zwar sinkt die Gesamtsignalintensität, es steigt jedoch das Signal-Rausch-Verhältnis auf Grund der in absoluten Zahlen mehr vorhandenen chemisch charakteristischen Gruppen im Bereich des Sensors.
2. Anordnungen von oben sind unempfindlicher gegenüber Einflussfaktoren der Schnecke, da die Schwerkraft dafür sorgt, dass der Raum vor der Sonde sich nicht mit Material füllt, welches nicht mehr ausgetauscht wird. In nur teilgefüllten Schneckensektionen existiert dann zwar nur ein dünner Schmelzefilm auf dem Sensor, jedoch kann dieser ablaufen und wird durch die Schneckendrehung ständig neu gebildet beziehungsweise ausgetauscht. Liegt der Sensor unterhalb der Schnecke, kann dies nicht mehr stattfinden.

Basierend auf den oben ausgeführten Qualitätsunterschieden der erhaltenen Spektren lässt sich folgende Reihung der einflussnehmenden Faktoren und damit Charakteristik der Messposition formulieren:

*vollgefüllt, unten > vollgefüllt, oben ≈ teilgefüllt, oben » teilgefüllt, unten*

---

## **Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit der Schnecke auf die Signalqualität**

Neben dem Einfluss der geometrischen Faktoren der Sondenposition auf die Signalqualität wurde in dieser Versuchsreihe der Einfluss der Umdrehungsgeschwindigkeit der Extruderschnecken auf das erhaltene Messsignal untersucht. Dazu wurden an Messposition 3 (Sondenposition von oben, teilgefüllte Schneckensektion) einmal bei einer Schneckengeschwindigkeit von 200 U/min und einmal bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1000 U/min Spektren von reinem PLA aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.13 gezeigt.

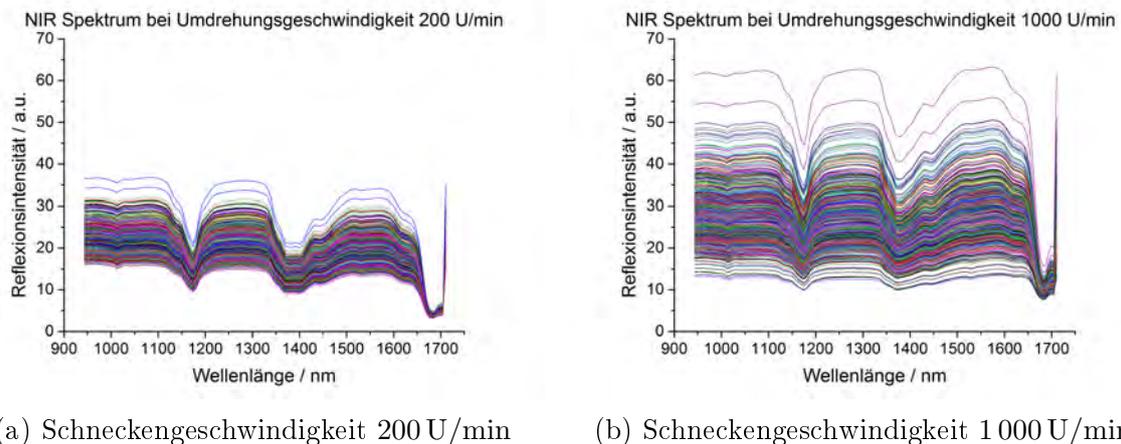


Abbildung 5.13: Erhaltene Spektren von reinem PLA an Messposition 3 mit verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten

Um eine Interpretation der Signalqualität zu erleichtern, wurde analog zu den vorhergehenden Auswertungen jeweils ein Mittelwertspektrum errechnet. Die Mittelwertspektren und deren Standardabweichung sind in Abbildung 5.14 gezeigt.

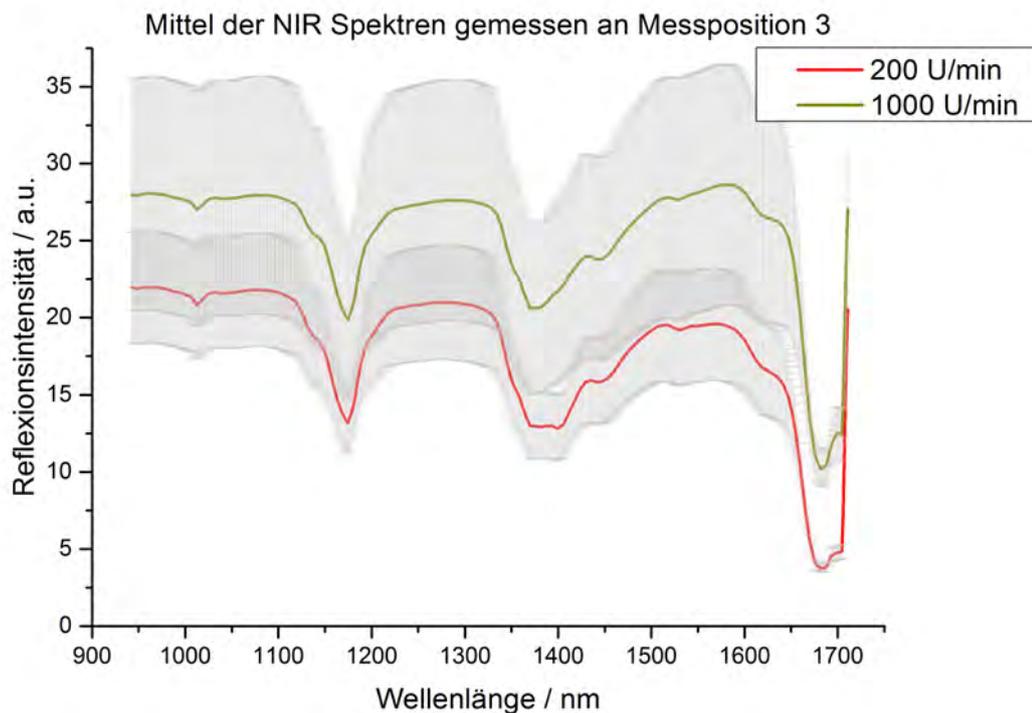


Abbildung 5.14: Mittelwerte und Standardabweichungen der erhaltenen Spektren an Messposition 3 bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten

An den übereinander gelegten Mittelwertspektren in Abbildung 5.14 lassen sich folgende Signalqualitätsunterschiede ablesen:

1. Die erhaltenen Spektren bei 200 U/min zeigen weniger Streuung als die Spektren bei 1000 U/min. Damit sind die Spektren bei 200 U/min als qualitativ besser einzustufen. Allerdings zeigen die Spektren bei 1000 U/min ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis und sind somit ebenfalls für eine weitere Dateninterpretation geeignet.
2. In den zuvor diskutierten Spektren bezog sich die Streuung der Reflexionsintensität vor allem auf das Basislinienrauschen, während die Streuung im Bereich der charakteristischen Peaks geringer ausfiel. Im Spektrum aufgenommen bei 200 U/min trifft dies ebenfalls zu, im Spektrum aufgenommen bei 1000 U/min wird dieser Effekt jedoch erst für Wellenlängen über 1650 nm beobachtet.

- 
3. Die Reflexionsintensität ist bei 1 000 U/min insgesamt etwas höher. Auf Grund der hohen Empfindlichkeit des Spektrometers und guten Qualität der Sonden ist dies jedoch kein ausschlaggebendes Qualitätsmerkmal.
  4. Ein Pulsieren des Messsignals konnte bei keiner der untersuchten Umdrehungsgeschwindigkeiten festgestellt werden.

Auffällig sind außerdem fehlende Peaks im Spektrum aufgenommen bei 1 000 U/min: Bei den Frequenzen 1 400 nm, 1 580 nm und 1 705 nm zeigt das Spektrum aufgenommen bei 1 000 U/min schwächer ausgeprägte Peaks als das Spektrum erhalten bei 200 U/min. Da dies jedoch einzelne Wellenlängen und kein breiter beobachtetes Phänomen darstellt, kann davon ausgegangen werden, dass die veränderten Peaks das Ergebnis erhöhten Materialabbaus unter den geänderten Bedingungen sind. Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1 000 U/min ist das Polymer erheblich höheren Scherraten und erhöhten Temperaturen ausgesetzt. Beides resultiert in einem Materialabbau durch Kettenspaltung, welche mit einer Änderung der Anzahl chemischer Gruppen einhergeht (zum Beispiel sinkt die Zahl der Esterbindungen, während die Zahl der terminalen  $-O-H$  Gruppen steigt). Dieser Materialabbau zeigt sich im Spektrum erhalten bei 1 000 U/min und demonstriert trotz der geringeren Qualität dieses Spektrums dessen Aussagekraft.

---

## 5.3 Mathematische Bearbeitung der während der Polymerisation innerhalb der Verfahrenslänge aufgenommenen Spektren

### Notwendigkeit, Zielstellung und Hintergrund

Wie in Kapitel 2.5 erwähnt, ist für eine Nutzung aller im NIR Spektrum enthaltenen Informationen eine mathematische Behandlung unerlässlich. Es wurde bewusst darauf verzichtet, eine zu ausgedehnte mathematische Behandlung der Rohdaten durchzuführen, um gerade den chemischen Einfluss und die Änderung von charakteristischen Gruppen im Spektrum sichtbar zu halten. Auf Grund schwankender Prozessbedingungen wie Druckschwankungen, kleinen Dosierschwankungen, der Rotation der Schnecke und anderem ist eine Behandlung der Rohdaten jedoch unerlässlich.

Pro Versuchseinstellung wurden 300 bis 1200 Einzelspektren aufgenommen, pro Einzelspektrum wurde mit Integrationszeiten von 5 ms bis 200 ms und zwischen 5 und 20 Akkumulationen gearbeitet.

Zunächst wurde für jeden aufgenommenen Datensatz eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt, um konstante spektroskopische Prozessbedingungen identifizieren zu können. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Rohdaten anschließend in Standard-Normal-Variablen konvertiert. Die Vielzahl der verbleibenden einzelnen Spektren wurden anschließend gemittelt und final einer Basislinienkorrektur unterzogen.

Die unten genauer beschriebenen Vorgänge wurden mit den Programmen „Origin Pro 9.1“ beziehungsweise „The Unscrambler<sup>®</sup> X 10.1“ durchgeführt und auf alle in den folgenden Kapiteln der Arbeit diskutierten, innerhalb der Verfahrenslänge während der Polymerisation erhaltenen Spektraldaten angewandt.

### Schritt 1: Auffinden spektroskopisch konstanter Bedingungen mittels Hauptkomponentenanalyse

Der Datensatz einer jeden Versuchseinstellung wurde mittels „The Unscrambler<sup>®</sup> X“ einer Hauptkomponentenanalyse mit 3 Hauptkomponenten unterzogen.

Die Hauptkomponentenanalyse ist ein Verfahren zur Reduktion von Daten. Hierzu werden systematische Varianzen in den betrachteten Daten gesucht, welche im Sinne der Eigenwertanalyse der Matrizenrechnung durch Vektoren beschrieben werden können.

Diese werden Hauptkomponenten oder Faktoren genannt. Basierend auf diesen Faktoren (engl. principal components) werden die Daten in einen neuen Koordinatenraum transformiert. Im neuen Koordinatenraum werden den Daten mittels Faktorenwerten (engl: score) und Faktorenladung (engl. loadings) dargestellt. Der Wert der Faktorenladung beschreibt dabei, welchen Anteil dieser Faktor an der Beschreibung der Gesamtvarianz der Ursprungsdaten hat. Durch die Auftragung der Faktorenwerte und dazugehöriger Faktorenladungen können insbesondere Zusammenhänge und Gruppierungen der Daten sichtbar gemacht werden<sup>[31,179]</sup>.

Abbildung 5.15 zeigt ein Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse, die zweidimensionale Auftragung der Faktorenwerte („scores“) jedes untersuchten Spektrums der zwei ersten identifizierten Hauptkomponenten PC-1 (Abszissenachse) und PC-2 (Ordinatenachse). Die in Klammern angemerkten Prozentangaben hinter den Hauptkomponenten geben an, welchen (gerundeten) Anteil die jeweilige Hauptkomponente an der Gesamtbeschreibung des Spektrums besitzt. Im gezeigten Beispiel können 99,5% aller Abweichungen der Ursprungsdaten mit den ersten beiden Hauptkomponenten beschrieben werden. Aus Gründen der Sicherheit wurde dennoch für jeden Datensatz die Berechnung mit 3 Hauptkomponenten durchgeführt.

Im gezeigten Beispiel zeigt die Auftragung zwei ineinander übergehende Punktwolken sowie einige wenige Punkte im rechten unteren Quadranten, wobei jeder Punkt ein Einzelspektrum des ursprünglichen Datensatzes repräsentiert. Im vorliegenden Fall wurden die Spektren, dargestellt durch die Punktwolke im linken, unteren Quadranten, ausgewählt und mit diesem Teildatensatz weiter gearbeitet.

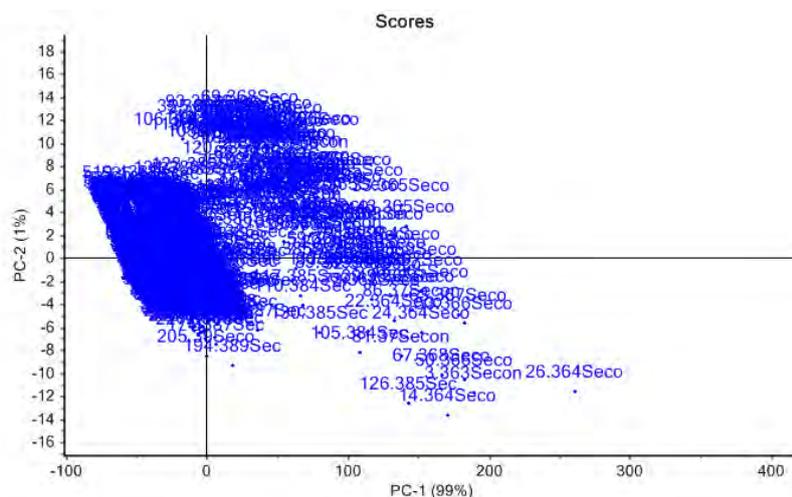
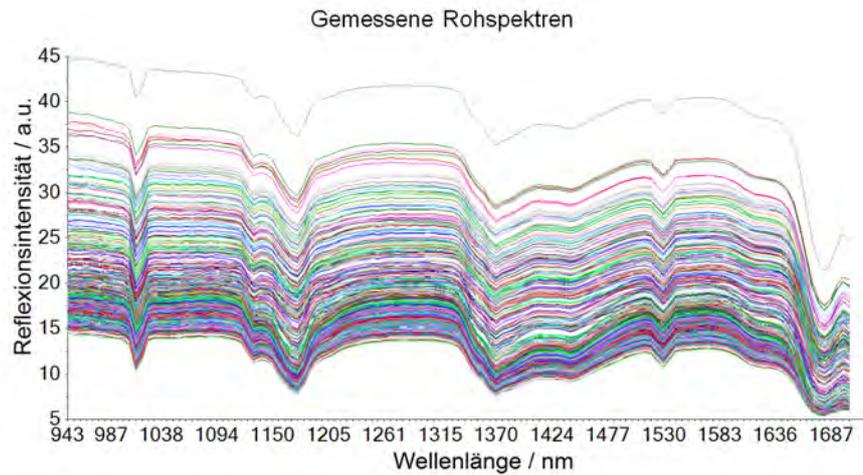
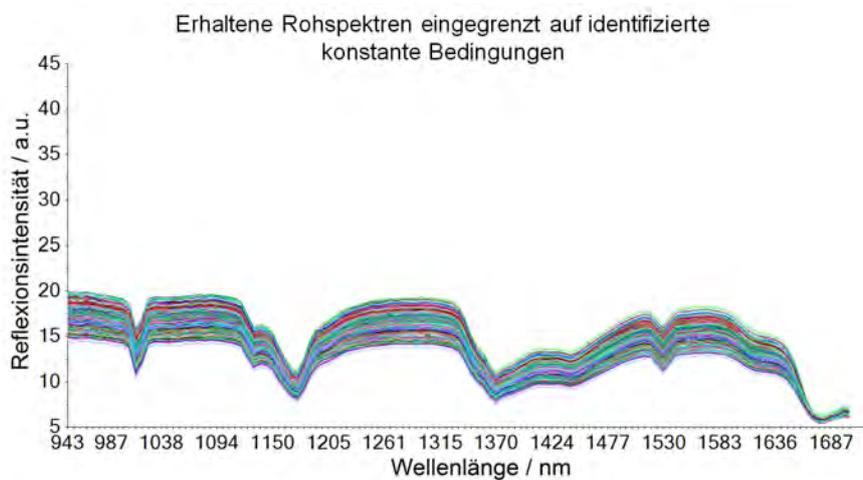


Abbildung 5.15: Scoreplot der Hauptkomponentenanalyse

In Abbildung 5.16 sind die Auswirkungen dieser Datenreduktion verdeutlicht. Abbildung 5.16a zeigt die Auftragung aller erhaltenen Spektren. Abbildung 5.16b zeigt nur die Datensätze, welche zuvor mittels der Hauptkomponentenanalyse identifiziert und ausgewählt wurden. Im gezeigten Beispiel wurden dadurch stark nach oben abweichende Messsignale aus der Auswertung ausgeschlossen. Somit konnte für jede Versuchseinstellung die Zahl der Störfaktoren und der statistischen Abweichung reduziert werden, während die eigentlich gewünschten Spektren hervorgehoben wurden.



(a) Spektren vor der Datenauswahl



(b) Spektren nach der Datenauswahl

Abbildung 5.16: Spektren vor und nach der Datenauswahl auf Basis der Hauptkomponentenanalyse

---

## Schritt 2: Transformation zu Standard-Normal-Variablen

Um Streueinflüsse zwischen den Spektren, wie die rotierende Schnecke, unterschiedliche Schichtdicken vor den Reflexionssonden und ähnliches, weiter herauszurechnen, wurde die Spektrentransformation in Standard-Normal-Variablen vorgenommen. In Abbildung 5.17 gezeigt ist der oben diskutierte Datensatz, transformiert in Standard-Normal-Variablen.

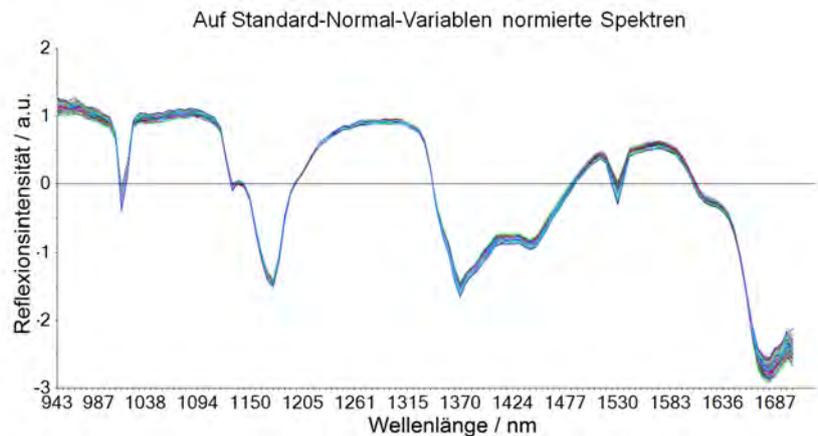


Abbildung 5.17: Spektren nach der Transformation in Standard-Normal-Variablen

## Schritt 3: Mittelwertbildung

Zur übersichtlicheren Darstellung, gerade für den Vergleich mit anderen Spektren, wurde aus dem resultierenden Datensatz ein Mittelwertspektrum gemäß Formel 5.1 gebildet. In Abbildung 5.18 gezeigt ist das Mittelwertspektrum des oben diskutierten Datensatzes.

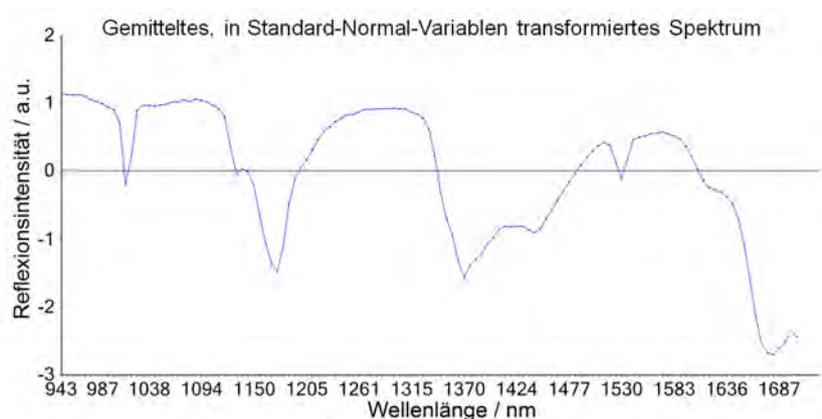


Abbildung 5.18: Gemittelttes Spektrum

---

#### Schritt 4: Nulllinien Korrektur

Zur übersichtlichen Darstellung für den Vergleich mit anderen Spektren wurde für jedes Spektrum eine individuelle Basislinie gebildet und diese von dem vorher errechneten Mittelwertspektrum subtrahiert. Damit werden die Ausprägungen der individuellen Absorptionspeaks vergleichbar, die Streuintensität des Systems fällt als Diskussionsgrundlage jedoch weg. Daher werden im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit lediglich Peakpositionen und -intensitäten verglichen.

In Abbildung 5.19 gezeigt ist das Mittelwertspektrum, die individuell definierte Basislinie und das Mittelwertspektrum abzüglich der gezeigten Basislinie des oben diskutierten Datensatzes.

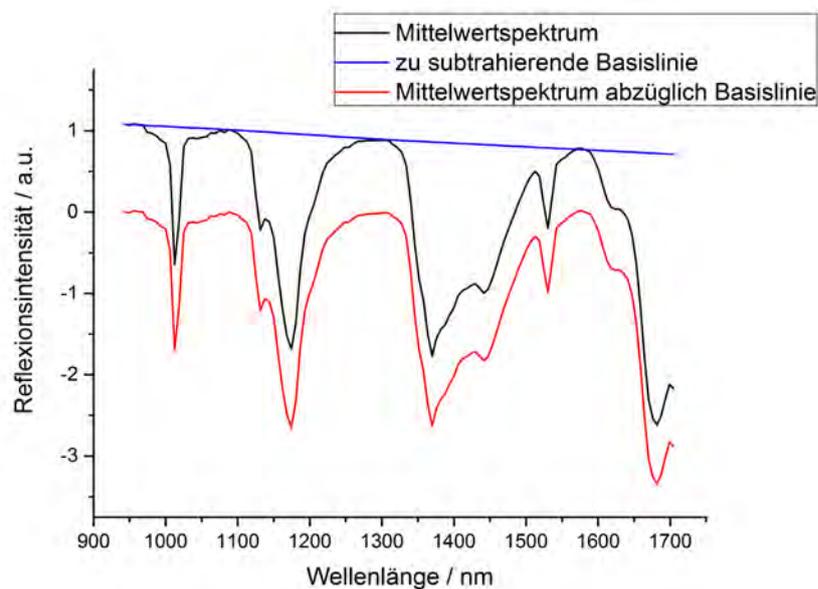


Abbildung 5.19: Mittelwertspektrum, Basislinie und Mittelwertspektrum abzüglich Basislinie

#### Schritt 5: Zuordnung charakteristischer Banden zur Molekülstruktur

Auf Basis der in Kapitel 3.4 diskutierten Literatur werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit Signale der aufgenommenen Spektren molekularen Teilstrukturen zugeordnet.

---

## 5.4 Anwendung von Nah-Infrarot-Spektroskopie in der Verfahrenszone während der Polymerisation von PLA

### 5.4.1 Zielstellung des Versuchs

Nachdem erfolgreich gezeigt werden konnte, dass es zum Einen möglich ist, NIR Spektren innerhalb der Verfahrenslänge des Extruders aufzunehmen, und es ferner möglich ist, Molekulargewichtsänderungen des PLA mittels NIR zu verfolgen, wurden Ringöffnungspolymerisationen des Lactid im Doppelschneckenextruder durchgeführt, um diese online mittels NIR Spektroskopie zu charakterisieren.

Dabei wurde bei konstant gehaltener Rezeptur und konstantem Schneckenkonzept die Verfahrensparameter Reaktionstemperatur, Durchsatz und Schneckendrehzahl variiert. Es wurde eine empirische Parametervariation vorgenommen, das heißt, im laufenden Versuchsbetrieb wurden Prozesspunkte gesucht, welche stabile Prozessbedingungen erlaubten. Anhand der Farbe und Viskosität des austretenden Materials wurde eine Schnellabschätzung über die Qualität der Polymerisation beziehungsweise des Materialabbaus getroffen. Für jede mögliche und als wissenschaftlich sinnvoll erachtete Versuchseinstellung wurde eine spektroskopische Messung durchgeführt, um durch die Änderungen der Spektren über die Verfahrenslänge Rückschlüsse auf die Prozesscharakteristika ziehen zu können.

Wohl wissend, dass sich die resultierende Materialtemperatur durch eingetragene Scheinenergie erhöht, wird in der vorliegenden Arbeit stets ausschließlich mit Hilfe der eingestellten Prozesstemperatur (also eingestellte Extruderblocktemperaturen) gearbeitet. Eine zusätzliche Materialerwärmung bei erhöhten Drehzahlen wird für einzelne Punkte zusätzlich zur Erklärung von Phänomenen herangezogen, aber nicht quantifiziert, bestimmt oder aufgetragen.

Auch wenn die Verweilzeit bekannterweise einen kritischer Faktor für die resultierende Materialqualität darstellt, wurde in den folgenden Kapiteln der vorliegenden Arbeit darauf verzichtet, eine Auswertung der Materialparameter gegen die Verweilzeit durchzuführen. Dies wurde entschieden, da bekannterweise die Verweilzeit in der Extrusion keine unabhängig wählbare Variable darstellt, sondern sich aus vielen anderen Faktoren ergibt, wie dem Durchsatz, der Umdrehungsgeschwindigkeit, dem Schneckenkonzept und hier auch der verwendeten Temperatur. Alle genannten Parameter unterliegen je-

doch wiederum weiteren prozessbedingten Einschränkungen, so ist für den genutzten Durchsatz auf eine stabile Dosierung und wirtschaftliches Betreiben des Extruders zu achten, bei der Auswahl des Schneckenkonzepts ist auf das Vermeiden eines Rückflusses von flüssigem Lactid und vieles mehr zu berücksichtigen. In der praktischen Umsetzung müssen daher zunächst alle prozesskritischen Faktoren eingegrenzt werden. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit die Interpretation auf die unabhängig einstellbaren Faktoren begrenzt.

### 5.4.2 Versuchsaufbau

Eine vorbereitete Mischung aus Lactid, Zinn(II)-2-ethylhexanoat als Katalysator und Triphenylphosphin als Cokatalysator im molaren Verhältnis von 1000 : 1 : 1 wurde in einer gravimetrischen Dosierwaage vorgelegt. Die Mischung wurde in einen Extruder Leistritz HP mit einem Schneckendurchmesser von 27 mm und einer Verfahrenslänge von 52 L/D dosiert. Die Parameter Prozesstemperatur, Durchsatz und Drehzahl wurden variiert, während die Formulierung und das verwendete Schneckenkonzept für alle Versuche konstant gehalten wurde.

Um eine Materialänderung mittels NIR beobachten zu können, wurden zwei NIR Sonden innerhalb der Verfahrenslänge platziert. Eine Sonde wurde sehr früh im Prozess, bei 10 L/D oben im Block integriert. Die zweite Sonde wurde später in der Verfahrenslänge, ebenfalls von oben, bei 34 L/D integriert. Die Integration der Sonden inklusive des darunter genutzten Schneckenkonzeptes wurde an Hand der Ergebnisse aus Kapitel 5.2 optimiert. Ein Überblick über die Messpositionen ist in Abbildung 5.20 gezeigt.

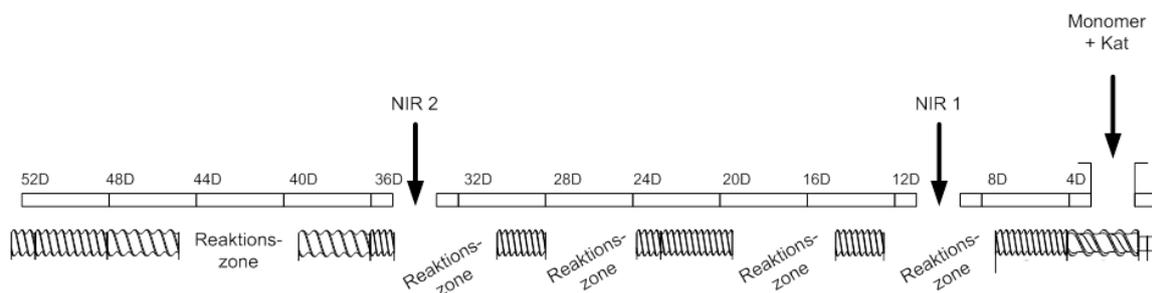


Abbildung 5.20: NIR Messpositionen innerhalb der Verfahrenslänge

---

## 5.4.3 Interpretation der erhaltenen Spektren

### Variation der Prozesstemperatur und Diskussion der erhaltenen Spektren

Die im Folgenden behandelten Abhängigkeiten wurden bei konstanten Parametern von einem Durchsatz von 2,5 kg/h und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 75 U/min bestimmt. Mit dem hier verwendeten Spektrometer konnte der Wellenlängenbereich 940 nm bis 1 700 nm abgedeckt werden. Für jede eingestellte Prozesstemperatur wurde nach Einstellen eines konstanten Prozesses eine Anzahl Spektren aufgezeichnet, die gemäß Kapitel 5.3 bearbeitet und in Abbildung 5.21 und Abbildung 5.22 aufgetragen wurden. Die erhaltenen Proben wurden auf ihr Molekulargewicht analysiert. Die erhaltenen Werte und die dazugehörigen Verweilzeiten finden sich in Tabelle 5.2. Die Verweilzeiten wurden durch stoßweise Zugabe eines Farbindikators und händischer Zeitnahme ermittelt. Die angegebenen Werte verstehen sich als Zeitpunkt, zu dem die intensivste Färbung ersichtlich war.

Bei eingestellten 190 °C Prozesstemperatur resultieren 10 580 g/mol, bei circa 200 °C resultieren 14 740 g/mol, bei eingestellten 220 °C werden 32 190 g/mol erhalten. Die Molmassen erhalten bei eingestellten 200 °C und 205 °C werden als gleich im Rahmen des Messfehlers angesehen. Damit steigt das erhaltene Molekulargewicht mit Erhöhen der Temperatur im betrachteten Bereich. Für eingestellte Temperaturen unter 190 °C konnte mangels Polymerisation kein Polymer erhalten werden, bei eingestellten Temperaturen über 220 °C konnte auf Grund von Polymerabbau kein Produkt erhalten werden.

Tabelle 5.2: Erhaltene Molekulargewichte unter Variation der Prozesstemperatur

Prozesstemperatur / °C	Molekulargewicht / g/mol	Verweilzeit / min:sec
190	10 580	2:10
200	14 740	2:10
205	12 990	2:10
220	32 190	3:15

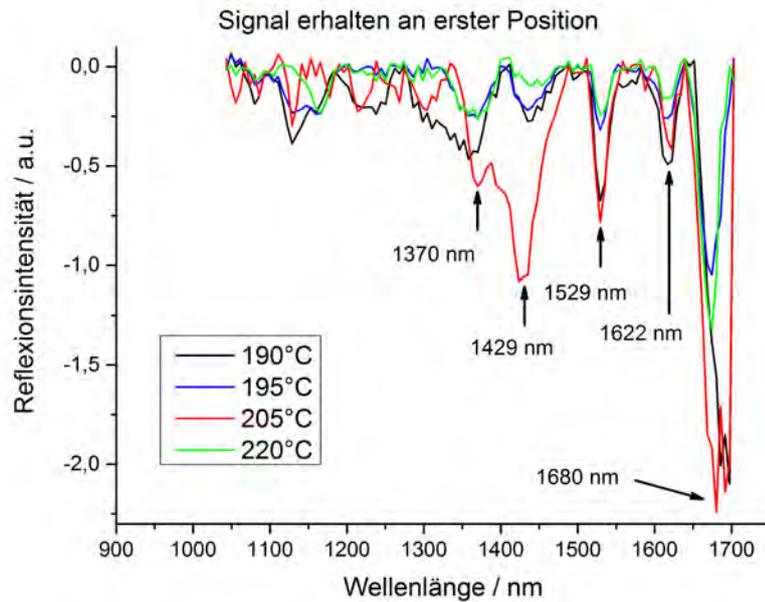


Abbildung 5.21: Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA bei verschiedenen Prozesstemperaturen an erster Messposition

An der früh im Prozess gelegenen Messposition (Spektren siehe Abbildung 5.21) werden fünf deutliche Absorptionspeaks gemessen. Diese lassen sich wie folgt der Molekularstruktur zuordnen (alle zitierten Literaturwertangaben sind in<sup>[178]</sup> zu finden):

- 1 370 nm: Kombinationsschwingung der Methylgruppe  $-\text{CH}_3$   
(Lit.: 1 360 nm bzw. 1 390 nm)
- 1 429 nm: Polymergebundene Hydroxo  $-\text{O}-\text{H}$  Gruppe (Lit.: 1 441 nm)
- 1 529 nm: Polymergebundene Hydroxo  $-\text{O}-\text{H}$  Gruppe  
(Lit.: 1 500 nm bzw. 1 540 nm)
- 1 622 nm:  $-\text{O}-\text{H}$  Kombinationsschwingung (Lit.: 1 583 nm).
- 1 680 nm: Schwingung der Methylgruppe  $-\text{CH}_3$  in Nachbarschaft zu Ketogruppen  
(Lit.: 1 678 nm)

Trotz optimierter Sondenordnung sind die erhaltenen Spektren an der vorderen Prozessposition von mäßiger Qualität und besitzen ein suboptimales Signal-Rausch-Verhältnis. Daher können nur wenige allgemeine Aussagen aus den hier erhaltenen Spektren getroffen werden.

---

Mit Blick auf die zu Grunde liegenden chemischen Strukturen lassen sich die Signale bei 1 429 nm und 1 529 nm (beides polymergebundene  $-O-H$ ) klar dem Produkt zuordnen. Die signalgebenden Strukturen der anderen Signale sind im Produkt und im Edukt enthalten, auch wenn sich deren chemische Umgebung und damit relative Position im Spektrum verändert. Da auf Grund mangelnder Spektrenqualität nur schwerlich eine Korrelation mit den Prozessparametern oder der erhaltenen Molmasse getroffen werden kann, lassen sich zu diesem Zeitpunkt die genannten Signale schwerlich dem Produkt oder dem Edukt zuordnen.

Klar definierbare Signale für alle Prozessparameter werden vor allem bei den Wellenlängen 1 529 nm (polymergebundene  $-O-H$ ) und 1 622 nm erhalten. Letzteres kann als stark verschobenes spektrales Signal einer  $-O-H$  Kombinationsschwingung zugeordnet werden. Es wird davon ausgegangen, dass diese starke Verschiebung durch die Art des Übergangszustandes ausgelöst wird und dieses Signal daher dem Übergangszustand der Polymerisation zugeordnet wird.

Daraus kann geschlossen werden, dass zu diesem frühen Prozesspunkt für alle Prozesseinstellungen die Polymerisation durch Luftfeuchtigkeit initiiert wurde (daher das  $-O-H$  Signal bei 1 529 nm) und wachsende Ketten vorliegen (daher das Signal bei 1 622 nm).

Da für fast alle Einstellungen dies die einzigen Signale mit klar abgegrenzter Struktur sind, liegt nahe, dass zu diesem Prozesszeitpunkt kurze, wachsende Ketten detektiert werden können, aber nur schwerlich polymere Produkte.

Einzig bei der Prozesseinstellung von 205 °C ist schon die Doppelbande bei 1 370 nm und 1 429 nm ( $-CH_3$  & polymergebundene  $-O-H$ ) enthalten, wie sie auch für das gewünschte PLA Spektrum charakteristisch ist. Verglichen mit dem Produktspektrum taucht interessanterweise der Doppelpeak hier noch mit umgekehrten Intensitäten auf: Während im Produktspektrum das Signal bei 1 370 nm ( $-CH_3$ ) stärker ausgeprägt ist, ist zu dieser Stelle im Polymerisationsprozess das Signal bei 1 429 nm (polymergebundene  $-O-H$ ) noch intensiver. Dies ist verständlich, da das Signal bei 1 370 nm mit zunehmender Kettenlänge intensiver werden sollte, während das Signal bei 1 429 nm konstant bleibt, da es sich hierbei um Endgruppen handelt. Für den vorliegenden Fall heißt das, dass viele initiierte Ketten vorliegen, diese aber vergleichsweise kurz sind.

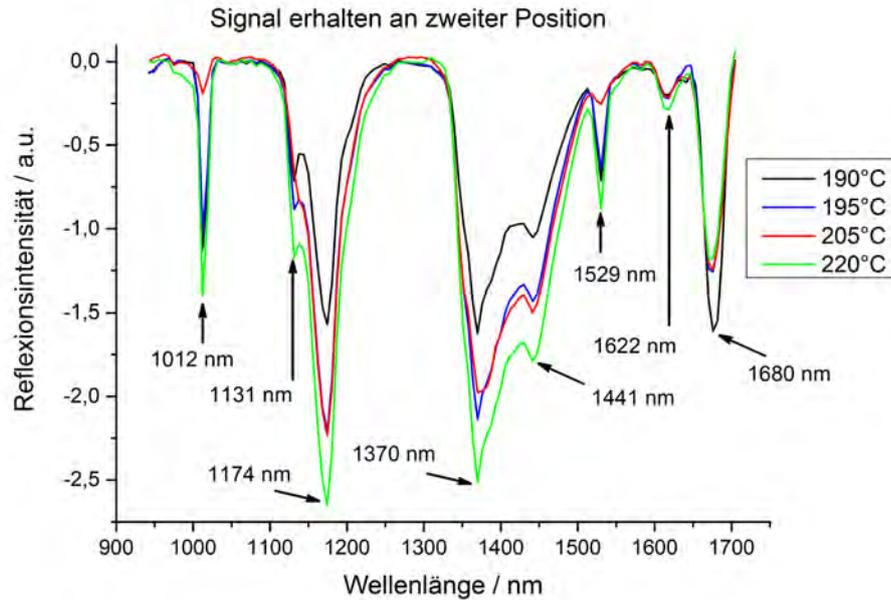


Abbildung 5.22: Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA bei verschiedenen Prozesstemperaturen an zweiter Messposition

An der später im Prozess gelegenen Messposition (Spektren siehe Abbildung 5.22) werden acht deutlich differenzierbare Absorptionspeaks gemessen. Diese lassen sich wie folgt der Molekularstruktur zuordnen (alle zitierten Literaturwertangaben sind in<sup>[178]</sup> zu finden):

- 1 012 nm: Kombinationsschwingung von Methyl C–H mit aliphatischem C–H (Lit.: 1 021 nm)
- 1 131 nm: C–H Schwingung an aromatischen Systemen (Lit.: 1 142 nm)
- 1 174 nm: Absorption der Carbonylgruppe >C=O (Lit.: 1 160 nm)
- 1 370 nm: Kombinationsschwingung der Methylgruppe –CH<sub>3</sub> (Lit.: 1 360 nm bzw. 1 390 nm)
- 1 441 nm: Polymergebundene Hydroxo –O–H Gruppe (Lit.: 1 441 nm)
- 1 529 nm: Polymergebundene Hydroxo –O–H Gruppe (Lit.: 1 500 nm bzw. 1 540 nm)
- 1 622 nm: –O–H Kombinationsschwingung (Lit.: 1 583 nm).
- 1 680 nm: Schwingung der Methylgruppe –CH<sub>3</sub> in Nachbarschaft zu Ketogruppen (Lit.: 1 678 nm)

---

Alle Spektren an zweiter Messposition sind von erheblich besserer Qualität und zeigen deutlich voneinander getrennte Signale.

Entgegen den an erster Messposition aufgenommenen Spektren sind bei allen Prozesseinstellungen Absorptionen bei 1012 nm (Kombination von Methyl C–H & aliphatisches C–H), 1131 nm (aromat. C–H) und 1174 nm ( $>C=O$ ) zu finden.

Das Signal bei 1131 nm ist einer aromatischen C–H Schwingung zuzuordnen. Als einzige aromatische Komponente im Reaktionssystem muss dieses Signal von dem verwendeten Cokatalysator Triphenylphosphin herrühren. Warum diese Absorptionsbande nicht an erster Messposition aufgezeichnet wurde, erscheint zunächst unlogisch. Mögliche Ursachen könnten sein:

- An dem frühen Prozesszeitpunkt liegt ein so inhomogenes Gemisch aus Monomer, Katalysator, Luftfeuchtigkeit, Oligomeren und wachsenden Ketten vor, dass das Messsignal hiervon überlagert wird.
- An dem frühen Prozesszeitpunkt ist die ungerichtete Gesamtreflexion, zum Beispiel auf Grund nicht vollständig geschmolzenen Lactids oder eingerührten Luftblasen, so hoch, dass das Signal gegenüber dem Rauschen nicht heraussticht.

Neben der prägnanten Absorption bei 1174 nm, welche von der Carbonylgruppe herrührt, ist vor allem die Absorption bei 1012 nm aussagekräftig, welche eine Methyl C–H-Kombinationsschwingung mit aliphatischen C-Ketten repräsentiert. Auch wenn polymeres Lactid keine aliphatische C-Kette im engeren Sinn darstellt, so ist dieser Peak doch dem polymeren Produkt zuzuordnen.

Die an späterer Prozessstelle aufgenommenen Spektren weisen eine sehr hohe Qualität auf, dennoch fällt es schwer, allgemeingültige Zusammenhänge daraus abzuleiten. Kein Absorptionssignal korreliert augenscheinlich mit der Prozesstemperatur oder der erhaltenen Molmasse. Einzig das steigende Verhältnis der Peakhöhen der Wellenlängen 1174 nm ( $>C=O$ ) und 1370 nm ( $-CH_3$ ) gegenüber den Signalen bei 1012 nm (Kombination von Methyl C–H & aliphatisches C–H) und 1680 nm ( $-CH_3$  in Nachbarschaft zu Ketogruppen) scheint ein Indikator für steigende Kettenlänge zu sein. Dies könnte zu erklären sein, da die Absorption der Methylgruppe in Nachbarschaft zu Ketogruppen (1680 nm) eher kurzkettigen Oligomeren zuzuordnen ist, in welchen die Esterbindung noch eher Keto-Charakter haben. Mit steigender Kettenlänge könnte diese Methyl-Carbonyl-Interaktion schwächer werden und Kombinationsschwingungen der Methylgruppe (1370 nm) und Schwingungen der Carbonylgruppe (1174 nm) dominieren.

---

## Variation der Drehzahl und Diskussion der erhaltenen Spektren

Die im Folgenden behandelten Abhängigkeiten wurden bei konstanten Parametern von einem Durchsatz von 2,5 kg/h und einer Prozesstemperatur von 205 °C bestimmt. Mit dem verwendeten Spektrometer konnte der Wellenlängenbereich 940 nm bis 1 700 nm abgedeckt werden. Für jede eingestellte Schneckendrehzahl wurde nach Einstellen eines konstanten Prozesses eine Anzahl Spektren aufgezeichnet, die gemäß Kapitel 5.3 bearbeitet und in Abbildung 5.23 und Abbildung 5.24 aufgetragen wurden. Die erhaltenen Proben wurden auf ihr Molekulargewicht analysiert, die erhaltenen Werte mit den dazugehörigen Verweilzeiten finden sich in Tabelle 5.3.

Bei einer Schneckendrehzahl von 40 U/min konnten 12 990 g/mol erhalten werden. Bei Drehzahlen von 75 U/min und 150 U/min konnten geringere Molekulargewichte von 9 260 g/mol beziehungsweise 10 320 g/mol gemessen werden. Bei 600 U/min konnte 18 400 g/mol das höchste Molekulargewicht dieser Serie erhalten werden, bei 1 000 U/min konnten noch Materialien mit 15 810 g/mol hergestellt werden. Dieser unerwartete Verlauf kann mit der sich ändernden Viskosität erklärt werden, auf Grund welcher die gemessene Verweilzeit bei 600 U/min ein Maximum aufweist. Bei geringeren Drehzahlen bleibt die Viskosität auf einem zu geringen Niveau, als dass das Schneckenkonzept seine volle Wirkung entfalten könnte. Bei hohen Drehzahlen wiederum sinkt die Verweilzeit und Polymerabbau durch hohe Scherkräfte limitiert das resultierende Molekulargewicht.

Tabelle 5.3: Erhaltene Molekulargewichte unter Variation der Schneckendrehzahl

Schneckendrehzahl / U/min	Molekulargewicht / g/mol	Verweilzeit / min:sec
40	12 990	2:20
75	9 260	2:10
150	10 320	2:07
600	18 400	4:34
1000	15 810	3:07

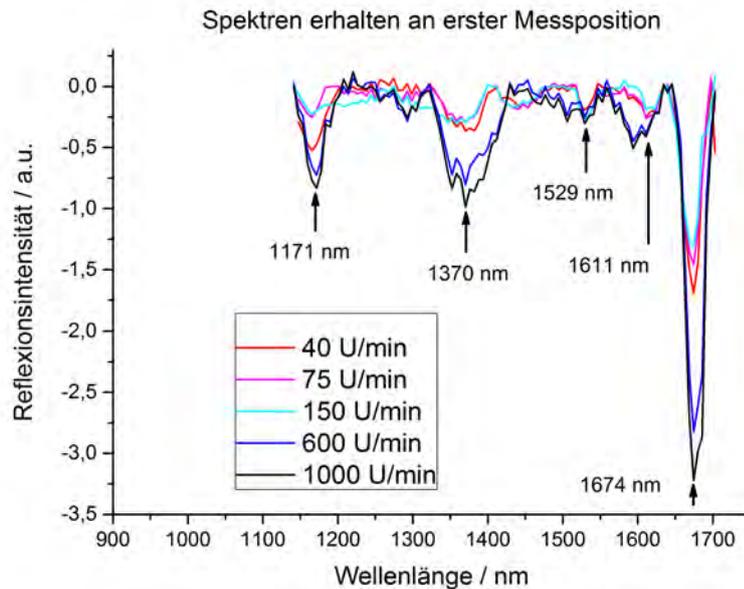


Abbildung 5.23: Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA (Durchsatz 2,5 kg/h, Prozesstemperatur 205 °C) bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten an erster Messposition

An der früh im Prozess gelegenen Messposition NIR 1 (Spektren siehe Abbildung 5.23) werden fünf deutliche Absorptionspeaks gemessen. Diese lassen sich wie folgt der Molekularstruktur zuordnen (alle zitierten Literaturwertangaben sind in<sup>[178]</sup> zu finden):

- 1 171 nm: Absorption der Carbonylgruppe  $>C=O$  (Lit.: 1 160 nm)
- 1 370 nm: Kombinationsschwingung der Methylgruppe  $-CH_3$  (Lit.: 1 360 nm bzw. 1 390 nm)
- 1 529 nm: Polymergebundene Hydroxo  $-O-H$  Gruppe (Lit.: 1 500 nm bzw. 1 540 nm)
- 1 611 nm:  $-O-H$  Kombinationsschwingung (Lit.: 1 583 nm).
- 1 674 nm: Schwingung der Methylgruppe  $-CH_3$  in Nachbarschaft zu Ketogruppen (Lit.: 1 678 nm)

In dieser Versuchsreihe sind ebenfalls trotz optimierter Sondenordnung die erhaltenen Spektren an der vorderen Prozessposition von mäßiger Qualität.

Entgegen der zuvor diskutierten Temperaturreihe zeigen sich vor allem bei hohen Drehzahlen zusätzliche beziehungsweise verschobene Absorptionssignale bei 1 171 nm ( $>C=O$ ) und 1 611 nm (Übergangszustand).

---

Die zuvor diskutierten Signale bei 1370 nm ( $-\text{CH}_3$ ), 1529 nm (polymergebundene  $-\text{O}-\text{H}$ ) und 1674 nm ( $-\text{CH}_3$  in Nachbarschaft zu Ketogruppen) sind ebenso in dieser Messreihe erkennbar.

Während das Signal um 1370 nm ( $-\text{CH}_3$ ) als breiter Peak klarer ausgebildet ist, ist das Signal bei 1529 nm (polymergebundene  $-\text{O}-\text{H}$ ) in dieser Messreihe weniger prägnant. Das Signal bei 1674 nm ( $-\text{CH}_3$  in Nachbarschaft zu Ketogruppen) hingegen wird für alle Prozesseinstellungen als klar abgegrenztes Signal erhalten.

Wie schon zuvor ausgeführt sind die hier deutlichen Signale bei 1529 nm durch Luftfeuchtigkeit initiierte Ketten, bei 1674 nm eher kurzkettigen Oligomeren und bei 1370 nm Kombinationsschwingungen der Methylgruppe an Polymeren zuzuordnen.

Das zuvor dem Übergangszustand der wachsenden Kette zugeordnete Signal ist in dieser Messreihe vor allem bei höheren Drehzahlen deutlich erkennbar, jedoch im Vergleich zur vorhergehenden Messreihe leicht verschoben bei 1611 nm zu finden.

Einer der vorhergehend diskutierten charakteristischen Produktpeaks bei 1171 nm ( $>\text{C}=\text{O}$ ) ist schon in diesem frühen Prozessstadium zu finden, allerdings noch nicht wie im Produktspektrum zu erwartenden charakteristischen Doppelpack-Form.

Für fast alle diskutierten Signale gilt, dass diese bei hohen Drehzahlen (600 U/min und 1000 U/min) deutlicher und ausgeprägter als bei geringen Drehzahlen sind. Dies ist überraschend, da für Reaktivextrusionen oftmals geringe Drehzahlen verwendet werden, um eine möglichst hohe Verweilzeit zu generieren. Im vorliegenden Fall begünstigt eine hohe Drehzahl die Reaktion. Dies ist nicht nur an den erhaltenen Molekulargewichten zu sehen, welche bei den verwandten Prozesseinstellungen bei 600 U/min ihr Maximum erreichen, sondern auch am resultierenden Spektrum an früher Prozessstelle. Bereits hier sind die finalen Produktpeaks 1171 nm ( $>\text{C}=\text{O}$ ) und 1370 nm ( $-\text{CH}_3$ ), deren Verhältnis zum Signal bei 1674 nm ( $-\text{CH}_3$  in Nachbarschaft zu Ketogruppen) ein Maß für resultierendes Molekulargewicht zu sein scheint, für hohe Drehzahlen erkennbar. Für niedrige Drehzahlen werden dagegen vornehmlich Signale erhalten, welche mit frühen, kurzkettigen Zwischenprodukten oder dem Übergangszustand assoziiert sind.

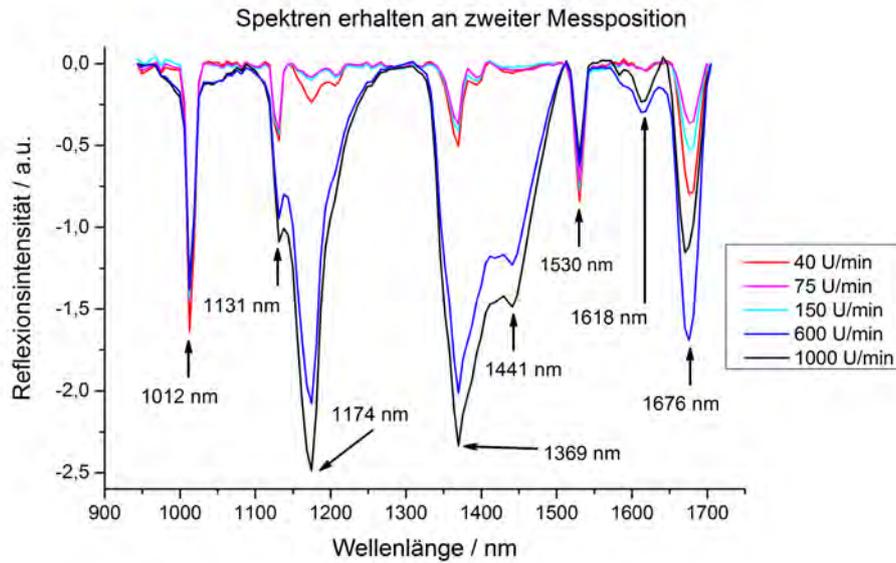


Abbildung 5.24: Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA (Durchsatz 2,5 kg/h, Prozesstemperatur 205 °C) bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten an zweiter Messposition

An der später im Prozess gelegenen Messposition (Spektren siehe Abbildung 5.24) werden acht deutlich differenzierbare Absorptionspeaks gemessen. Diese lassen sich wie folgt der Molekularstruktur zuordnen (alle zitierten Literaturwertangaben sind in<sup>[178]</sup> zu finden):

- 1 012 nm: Kombinationsschwingung von Methyl C–H mit aliphatischem C–H (Lit.: 1 021 nm)
- 1 131 nm: C–H Schwingung an aromatischen Systemen (Lit.: 1 142 nm)
- 1 174 nm: Absorption der Carbonylgruppe >C=O (Lit.: 1 160 nm)
- 1 369 nm: Kombinationsschwingung der Methylgruppe –CH<sub>3</sub> (Lit.: 1 360 nm bzw. 1 390 nm)
- 1 441 nm: Polymergebundene Hydroxo –O–H Gruppe (Lit.: 1 441 nm)
- 1 530 nm: Polymergebundene Hydroxo –O–H Gruppe (Lit.: 1 500 nm bzw. 1 540 nm)
- 1 618 nm: –O–H Kombinationsschwingung (Lit.: 1 583 nm).
- 1 676 nm: Schwingung der Methylgruppe –CH<sub>3</sub> in Nachbarschaft zu Ketogruppen (Lit.: 1 678 nm)

---

Wiederum sind alle an zweiter Messposition erhaltenen Spektren von erheblich besserer Qualität und zeigen deutlich voneinander getrennte Signale.

Zusätzlich zu den an erster Messposition aufgenommenen Signalen sind bei allen Prozesseinstellungen Absorptionen bei 1 012 nm (Kombination von Methyl C–H & aliphatisches C–H), 1 131 nm (aromat. C–H) und 1 441 nm (polymergebundene –O–H) zu finden. Damit enthalten die hier aufgenommenen Spektren alle Signale, welche ebenfalls in der zuvor diskutierten Messreihe erhalten wurden.

Wie zuvor erwähnt, ist das Signal bei 1 131 nm dem verwendeten Cokatalysator zuzuordnen. Die Gründe für das Fehlen dieses Signals an früherer Prozessposition sind mit den zuvor erwähnten identisch.

Auffällig ist die starke Variation der Peakintensitäten und deren Reaktion auf verschiedene Drehzahlen: Die Signale bei 1 012 nm und 1 530 nm, also die Signale für C–H an aliphatischen Ketten und für –O–H terminierte Polymerketten, sind von nahezu identischer Intensität über alle Drehzahlen.

Die Signale bei 1 131 nm (aromat. C–H), 1 174 nm ( $>C=O$ ), 1 369 nm ( $-CH_3$ ) und vor allem 1 441 nm (polymergebundene –O–H) zeigen kaum Intensität für geringe Drehzahlen, aber für hohe Drehzahlen eine sprunghaft angestiegene Intensität. Das Signal bei 1 441 nm (polymergebundene –O–H) ist für geringe Drehzahlen im Spektrum nur zu erahnen.

Die Signalintensität bei 1 676 nm ( $-CH_3$  in Nachbarschaft zu Ketogruppen) dagegen zeigt eine breite Variation mit der Drehzahl.

Das konstante Messsignal bei 1 012 nm (Kombination von Methyl C–H & aliphatisches C–H) und 1 530 nm (polymergebundene –O–H) deutet darauf hin, dass die Anzahl initiierteter Ketten gleich groß zu sein scheint. Dies erscheint plausibel, da die Initiierung über Luftfeuchtigkeit geschieht, welche unabhängig von der Schneckendrehzahl zur Verfügung steht. Das von der Methyl–C–H Kombinationsschwingung von aliphatischen Ketten herrührende spektroskopische Signal bei 1 012 nm scheint unabhängig vom Molekulargewicht zu sein. Dies ist verständlich, da es sich bei diesem Polyester nicht um eine aliphatische C-Kette im engeren Sinne handelt und dieser Charakter beziehungsweise Anteil nur für eine bestimmte Kettenlänge zu dominieren scheint.

Der sprunghafte Anstieg der Signale bei 1 174 nm ( $>C=O$ ), 1 369 nm ( $-CH_3$ ), 1 441 nm (polymergebundene –O–H) und 1 618 nm (Übergangszustand) betrifft den Übergangszustand, Endgruppen und Hauptkettengruppen. Damit ist dieser Sprung schwerlich mit der Drehzahl direkt oder Mischungscharakteristika zu begründen. Es erscheint am wahr-

---

scheinlichsten, dass es sich hierbei um ein physikalisches Phänomen handelt: Auf Grund der hohen Drehzahl wurde ein höherer Druck in der Rückstausektion aufgebaut und somit befindet sich eine höhere Materialmenge und -dichte unter der NIR Sonde. Es scheint, dass die genannten Signale in diesem Fall eher auf prozesstechnische und physikalische als auf chemische Änderungen reagieren.

Bemerkenswert ist die Änderung des Signals bei 1676 nm: Diese Schwingung von Methylgruppen in Nachbarschaft zu Ketogruppen ist in dieser Versuchsserie direkt mit dem erhaltenen Molekulargewicht zu korrelieren: Mit steigendem Molekulargewicht steigt diese Signalintensität. In der zuvor diskutierten Versuchsserie war dies nicht der Fall. Vermutlich steht dieses Signal in einer Abhängigkeit zum Molekulargewicht, aber es kann nicht von einer einfachen linearen Beziehung ausgegangen werden, auch wenn es die hier diskutierte Auftragung so nahelegt.

Das zuvor angemerkte Verhältnis der Signale bei 1174 nm ( $>C=O$ ) und 1369 nm ( $-CH_3$ ) gegenüber denjenigen bei 1012 nm (Kombination von Methyl C-H & aliphatisches C-H) und 1676 nm ( $-CH_3$  in Nachbarschaft zu Ketogruppen) kann ebenso in dieser Serie nicht bestätigt werden. Zwar zeigen sich sehr unterschiedliche Verhältnisse der Signale über die Proben, diese sind jedoch nicht direkt mit dem Molekulargewicht korrelierbar. Hier sind vermutlich ebenfalls weitere, über diese erste Auswertung hinausgehende Parameter zur Erklärung nötig, wie zum Beispiel zu Grunde liegende Viskositäten, Druck in der Messzone usw., welche die Signalintensität zusätzlich zur chemischen Änderung beeinflussen.

---

## Variation des Massestroms und Diskussion der erhaltenen Spektren

Die im Folgenden behandelten Abhängigkeiten wurden bei konstanten Parametern von einer Schneckendrehzahl von 75 U/min und einer Prozesstemperatur von 200 °C bestimmt. Mit dem verwendeten Spektrometer konnte der Wellenlängenbereich 940 nm bis 1700 nm abgedeckt werden. Für jeden eingestellten Durchsatz wurde nach Einstellen eines konstanten Prozesses eine Anzahl Spektren aufgezeichnet, die gemäß Kapitel 5.3 bearbeitet und in Abbildung 5.25 und Abbildung 5.26 aufgetragen wurden. Die erhaltenen Proben wurden auf ihr Molekulargewicht analysiert. Die erhaltenen Werte mit den dazugehörigen Verweilzeiten finden sich in Tabelle 5.4.

Bei Prozesseinstellungen von 2,5 kg/h wurden 14 740 g/mol erhalten. Mit Erhöhen des Durchsatzes werden bei 3 kg/h noch 13 200 g/mol gemessen. Bei 4 kg/h wird kein polymeres Produkt mehr hergestellt. Dieser Trend ergibt sich aus der kontinuierlich fallenden Verweilzeit mit steigendem Durchsatz. Auf Grund der sehr niedrigen Viskosität des Extrusionsproduktes bei einer Prozesseinstellung von 4 kg/h war eine Verweilzeitmessung hier nicht möglich.

Tabelle 5.4: Erhaltene Molekulargewichte unter Variation des Durchsatzes

Durchsatz / kg/h	Molekulargewicht / g/mol	Verweilzeit / min:sec
2,5	14 740	2:10
3	13 200	1:58
4	Oligomer	n.b.

An der früh im Prozess gelegenen Messposition (Spektren siehe Abbildung 5.25) werden fünf Absorptionsspeaks gemessen. Diese lassen sich wie folgt der Molekularstruktur zuordnen (alle zitierten Literaturwertangaben sind in<sup>[178]</sup> zu finden):

- 1 165 nm: Absorption der Carbonylgruppe >C=O (Lit.: 1 160 nm)
- 1 298 nm: C–H Schwingung (Lit.: 1 225 nm bzw. 1 360 nm)
- 1 382 nm: Kombinationschwingung der Methylgruppe –CH<sub>3</sub> (Lit.: 1 360 nm bzw. 1 390 nm)
- 1 532 nm: Polymergebundene Hydroxo –O–H Gruppe (Lit.: 1 500 nm bzw. 1 540 nm)
- 1 674 nm: Schwingung der Methylgruppe –CH<sub>3</sub> in Nachbarschaft zu Ketogruppen (Lit.: 1 678 nm)

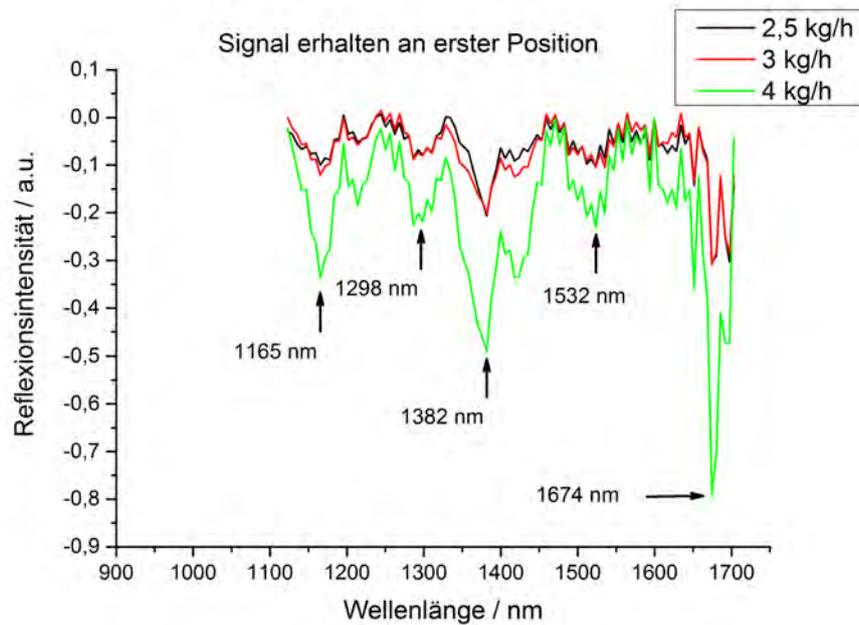


Abbildung 5.25: Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA (Drehzahl 75 U/min, Prozesstemperatur 200 °C) bei verschiedenen Durchsätzen an erster Messposition

In dieser Versuchsreihe sind trotz optimierter Sondenordnung die erhaltenen Spektren an der vorderen Prozessposition ebenfalls von mäßiger Qualität. Einzig das erhaltene Spektrum bei 4 kg/h besitzt ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis, auch wenn bei dieser Prozesseinstellung kein hochmolekulares Polymer hergestellt werden konnte.

Die erkennbaren Signale sind in dieser Serie zumeist die schon vorher diskutierten, einzig das Signal bei 1 298 nm (C–H) konnte in vorherigen Spektren noch nicht so ausgeprägt beobachtet werden.

Wie schon zuvor ausgeführt, sind die hier deutlichen Signale bei 1 532 nm (polymergebundene Hydroxo –O–H) durch Luftfeuchtigkeit initiierte Ketten, bei 1 674 nm (–CH<sub>3</sub> in Nachbarschaft zu Ketogruppen) eher kurzkettigen Oligomeren und bei 1 382 nm Kombinationsschwingungen der Methylgruppe an Polymeren zuzuordnen.

Einer der schon früher diskutierten charakteristischen Produktpeaks bei 1 165 nm (>C=O) ist für hohe Durchsätze schon in diesem frühen Prozessstadium zu finden, allerdings noch nicht in der charakteristischen Doppelpeak-Form wie im Produktspektrum zu erwarten. Es fällt zudem auf, dass dieses Signal der Absorption einer Carbonylgruppe gegenüber der anderen Spektren um 10 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben ist.

---

Das Signal bei 1 298 nm kann wie oben genannt einer C–H Schwingung zugeordnet werden.

Unter Beachtung das bei einem Durchsatz von 4 kg/h kein Polymer nachgewiesen werden konnte, legt nahe, dass es sich bei den beiden letztgenannten Signalen nicht um Produkt-, sondern um Eduktsignale handelt. Damit entspräche die C–H Schwingung bei 1 298 nm und die Absorption der Carbonylgruppe bei 1 165 nm Absorptionen des Lactidrings. Die sich während der Polymerisation ändernde chemische Umgebung der Carbonylgruppe, also von Ring zu Kette, von intermolekularen Wechselwirkungen zu vermehrt intramolekularen Wechselwirkungen erklärt die Verschiebung des Signals um 10 nm.

Im Vergleich zu den anderen diskutierten Spektren fällt auf, dass diese Verschiebung bei hohen Durchsätzen ebenso für das Signal bei 1 382 nm ( $-\text{CH}_3$ ) gilt, welches ebenfalls entgegen dem Produktsignal um 13 nm verschoben ist.

Damit erklärt sich ebenfalls, warum in zuvor diskutierten Spektren keine Signale des Monomers identifiziert werden konnten: Zumindest die Absorption der Carbonylgruppe ist von der Polymerabsorption überlagert.

Gleichzeitig zeigt das bei sehr hohem Durchsatz aufgenommene Spektrum, das trotz fehlender Polymerisation initiiierende Schritte stattfinden konnten.

An der später im Prozess gelegenen Messposition (Spektren siehe Abbildung 5.26) werden sieben deutlich differenzierbare Absorptionsspeaks gemessen. Diese lassen sich wie folgt der Molekularstruktur zuordnen (alle zitierten Literaturwertangaben sind in<sup>[178]</sup> zu finden):

- 1 174 nm: Absorption der Carbonylgruppe  $>\text{C}=\text{O}$  (Lit.: 1 160 nm)
- 1 298 nm: C–H Schwingung (Lit.: 1 225 nm bzw. 1 360 nm)
- 1 369 nm: Kombinationsschwingung der Methylgruppe  $-\text{CH}_3$  (Lit.: 1 360 nm bzw. 1 390 nm)
- 1 441 nm: Polymergebundene Hydroxo  $-\text{O}-\text{H}$  Gruppe (Lit.: 1 441 nm)
- 1 532 nm: Polymergebundene Hydroxo  $-\text{O}-\text{H}$  Gruppe (Lit.: 1 500 nm bzw. 1 540 nm)
- 1 618 nm:  $-\text{O}-\text{H}$  Kombinationsschwingung (Lit.: 1 583 nm).
- 1 676 nm: Schwingung der Methylgruppe  $-\text{CH}_3$  in Nachbarschaft zu Ketogruppen (Lit.: 1 678 nm)

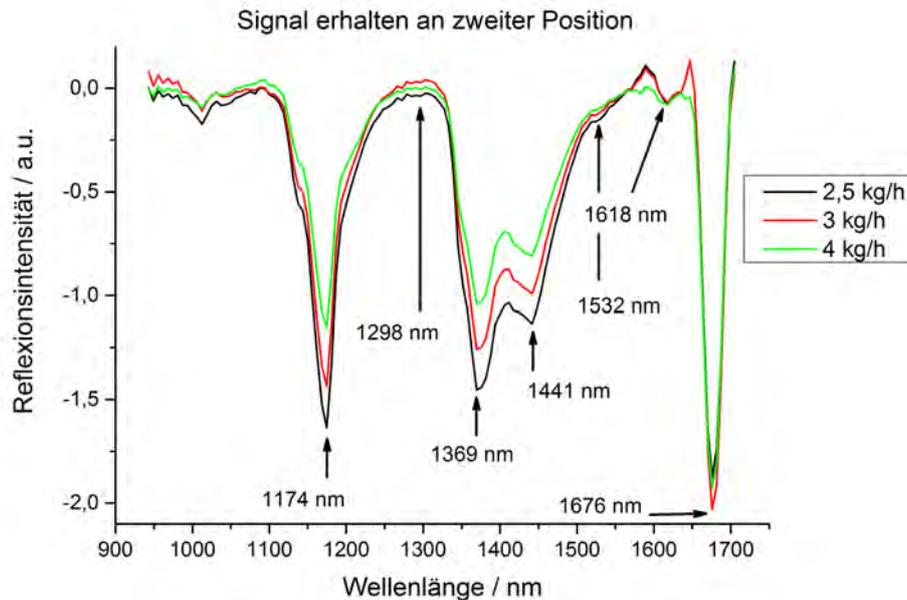


Abbildung 5.26: Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA (Drehzahl 75 U/min, Prozesstemperatur 200 °C) bei verschiedenen Durchsätzen an zweiter Messposition

Wiederum sind alle an zweiter Messposition erhaltenen Spektren von erheblich besserer Qualität und zeigen deutlich voneinander getrennte Signale.

Die beiden Signale, welche am frühen Prozesszeitpunkt bei 1298 nm (C–H) und 1532 nm (polymergebundene –O–H) erhalten wurden, können an dieser Messposition nur noch erahnt werden. Die produktspezifischen Signale bei 1369 nm (–CH<sub>3</sub>), 1441 nm (polymergebundene –O–H) und 1676 nm (–CH<sub>3</sub> in Nachbarschaft zu Ketogruppen) sind in diesen Spektren klar abgegrenzt.

Die zuvor diskutierten Verschiebungen der Signale bei 1174 nm (>C=O) und 1369 nm (–CH<sub>3</sub>) haben sich in Richtung des Polymersignals verlagert.

Variationen mit dem Durchsatz zeigen die Spektren nahezu ausschließlich in den Signalen bei 1174 nm (>C=O) und dem Doppelpeak 1369 nm/1441 nm ((–CH<sub>3</sub>) & (polymergebundene –O–H)). Für diese Signale wird eine steigende Intensität mit zunehmendem Molekulargewicht notiert.

Gegenüber den Spektren der zuvor diskutierten Versuchsreihen fallen vor allem die Signale bei 1012 nm (C–H an aliphatischen Ketten), 1131 nm (Cokatalysator) und 1530 nm (polymergebundene –O–H) durch deren sehr schwache Ausprägung auf.

---

Im Falle des Signals bei 1530 nm (polymergebundene  $-O-H$ ) könnte dies auf eine mangelnde Initiierung deuten. Da bei 4 kg/h der prozentuale Gehalt an Initiator (Luftfeuchtigkeit) gegenüber dem Monomer stark abnimmt, kann hier nur eine unzureichende Initiierung stattfinden, was einen der Gründe darstellt, warum kein hochmolekulares Produkt erhalten wurde.

Eine mangelnde Initiierung könnte mangels langkettiger Produkte ebenfalls die geringe Ausprägung des Signals bei 1012 nm (C-H an aliphatischen Ketten) erklären.

Das Signal des Cokatalysators ist als Schulter in der Absorption bei 1174 nm ersichtlich und überlappt eventuell mit dem sich verbreiternden und verschiebenden Signal der Carbonylbande von 1165 nm zu 1174 nm.

---

#### 5.4.4 Zusammenfassung der Interpretationsmöglichkeiten der Prozessbeobachtung mittels NIR-Spektroskopie

Im Verlauf dieser Arbeit zeigte sich, dass, auch wenn vergleichsweise einfache Spektren von hoher Qualität gewonnen werden können, der Informationsgehalt keineswegs in einfacher Weise mit der erlangten Materialqualität korreliert. Dennoch können durch die hier diskutierten Spektren einige Möglichkeiten der NIR-Spektroskopie resümiert werden:

Durch die beobachtete Verschiebung von Edukt- zu Produktpeaks kann für die hier behandelte Ringöffnungsreaktion Edukt und Produkt unterschieden werden.

Über die Existenz und die Signalhöhe zusätzlicher Peaks kann die Initiierung detektiert werden, kurzzeitige Zwischenprodukte sowie die korrekte Arbeitsweise des Katalysators können an Hand von Übergangsproduktsignalen verfolgt werden.

Dennoch sind Limitationen der NIR-Spektroskopie, für die Art und Weise wie sie in der vorliegenden Arbeit verwandt wurde, festzuhalten:

Neben den chemischen Materialänderungen schlagen sich physikalische Änderungen wie Druck und Viskosität in den erhaltenen Spektren nieder. Da es sich hierbei um die lokalen Prozessbedingungen direkt unterhalb der NIR Sonde handelt, sind diese nur über Umwege zu bestimmen, wenn überhaupt. In mathematischen Modellen zur weiteren Auswertung der Spektren sind diese physikalischen Parameter zu beachten.

Eine einfache Korrelation mit der erhaltenen Materialqualität oder dem Molekulargewicht ist ohne weitergehende mathematische Modellbildung nicht möglich. Beobachtete vermeintliche Zusammenhänge, wie oben beschrieben, zeigten sich als nicht reproduzierbar beziehungsweise als gegenläufig für andere Prozesseinstellungen.

Neben den erwarteten physikalischen Material- und Bedingungsänderungen scheinen weitere, zuvor nicht erwartete Effekte zu existieren, welche im Kapitel 5.7 weiter diskutiert werden.

---

## 5.5 Einfluss von Ultraschall auf die Polymerisation von PLA

Die zusätzliche Einbringung von Ultraschallenergie in die Verfahrenszone wurde mit Hilfe eines speziell angefertigten Extruderblocks und passender Sonotrode realisiert. Es wurde untersucht, welchen Einfluss Ultraschallenergie auf die Polymerisation besitzt und ob die Polymerisation oder Abbau- und Nebenreaktionen begünstigt werden.

### 5.5.1 Zielstellung des Versuchs

Bei konstant gehaltener Rezeptur wurden die Verfahrensparameter Prozesstemperatur, Durchsatz und Schneckendrehzahl variiert. In dieser Serie wurde eine empirische Parametervariation vorgenommen, das heißt, im Versuchsbetrieb wurden Prozesspunkte gesucht, welche stabile Prozessbedingungen erlaubten. Anhand der Farbe und Viskosität des austretenden Materials wurde eine Schnellabschätzung über die Qualität der Polymerisation beziehungsweise des Materialabbaus getroffen. Die erhaltenen Proben wurden im Nachhinein auf ihren Molekulargewicht und ihr Gehalt an Restmonomer untersucht.

### 5.5.2 Versuchsaufbau

Eine vorbereitete Mischung aus Lactid, Zinn(II)-2-ethylhexanoat als Katalysator und Triphenylphosphin als Cokatalysator im molaren Verhältnis von 1000 : 1 : 1 wurde in einer gravimetrischen Dosierwaage vorgelegt. Die Mischung wurde gravimetrisch in einen Extruder Leistritz HP mit einem Schneckendurchmesser von 27 mm und einer Verfahrenslänge von 52 L/D dosiert. Die Parameter Prozesstemperatur, Durchsatz und Drehzahl wurden variiert, während die Formulierung und das verwendete Schneckenkonzept für alle Versuche konstant gehalten wurde.

Die flüssige Reaktionsmischung wurde mittels speziellem Extruderblock mit Ultraschallenergie beaufschlagt. Wie in Abbildung 5.27 zu sehen, wurde hierzu ein spezieller Block mit der Länge 4 L/D konstruiert. Der Block besitzt oben eine rechteckige Aussparung, in welche die Ultraschallsonotrode eingepasst ist (in Abbildung 5.27 in grün gezeigt). Die Sonotrode schließt vollständig mit ihrer Unterseite die 8er-Bohrung des Extruderblocks im Zwickelbereich, sodass eine geschlossene Oberfläche entsteht.

---

Ebenfalls, wie in Abbildung 5.27 gezeigt, sind unter der Sonotrode keine handelsüblichen Schneckenelemente verbaut, sondern Leerhülsen. Dies stellt zum einen sicher, dass unter der Sonotrode eine komplett gefüllte Schneckensektion existiert und so die Sonotrode zu jeder Zeit in Kontakt mit Schmelze ist. Zum anderen vermeidet das Verwenden von Leerhülsen die Beschädigung der Sonotrode und Störungen im Schallfeld durch die rotierenden Schneckenflanken.

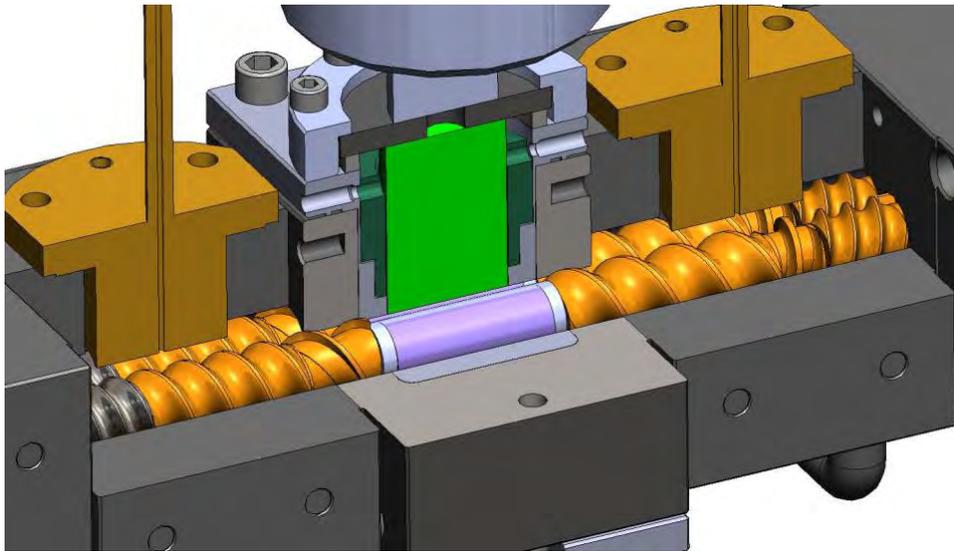


Abbildung 5.27: Schematische Zeichnung der Ultraschalleinkopplung und der Sonotrode im Extruderblock<sup>[101]</sup>

### 5.5.3 Platzierung der Ultraschallsektion innerhalb der Verfahrenslänge

Zunächst wurde versucht, die Ultraschallsektion möglichst weit vorne innerhalb der Verfahrenslänge zu platzieren, um eine möglichst frühe Ultraschallbehandlung zu realisieren. Es zeigte sich jedoch, dass durch zu früh platzierte Rückstausektionen flüssiges Lactid entgegen der Prozessrichtung bis in den Einzugsbereich zurück gedrückt und nicht gefördert wird. Das Lactid erstarrt und macht eine kontinuierliche Prozessführung unmöglich. Als Kompromiss wurde die Ultraschallsektion bei einer Verfahrenslänge von 25 L/D bis 28 L/D eingebaut. Dies ermöglicht eine stabile Prozessführung und ein sicheres Schmelzen des Lactids bei höheren Durchsätzen sowie ein Beschallen der Mischung.

---

## 5.5.4 Eingebachte Ultraschalleistung bei verschiedenen Amplituden

Zunächst wurde bei verschiedenen Ultraschallamplituden die eingebrachte Ultraschalleistung gemessen. Da die Variation der Drehzahl, wie bereits beschrieben, den größten Einfluss auf die Prozessbedingungen aufweist, wurde in Abbildung 5.28 die eingebrachten Ultraschalleistungen pro kg Produkt bei verschiedenen Drehzahlen dargestellt. Die Prozesstemperatur wurde auf 205 °C eingestellt. Die aufgetragene Amplitude von 14 µm entspricht dabei der maximalen Amplitude des verwendeten Systems.

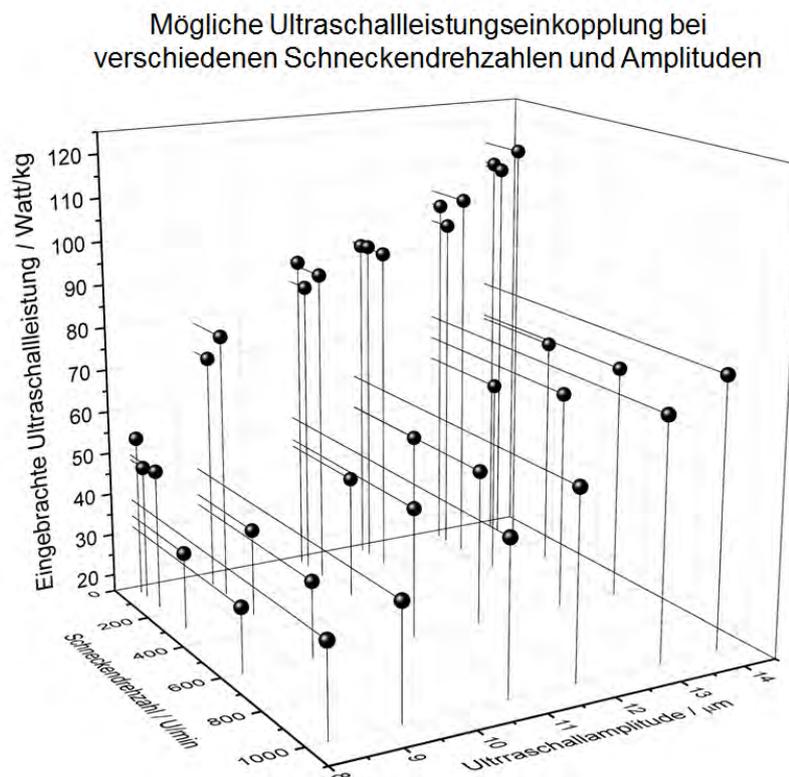


Abbildung 5.28: Eingetragene Ultraschalleistung pro kg Produkt bei verschiedenen Schneckendrehzahlen und Amplituden

Es zeigte sich, dass generell mit steigender Amplitude mehr Leistung in die Reaktionsmischung eingebracht werden konnte.

Weiterhin erwähnenswert ist, dass eine deutliche Clusterung der eingebrachten Ultraschalleistung für niedrige und für höhere Drehzahlen vorliegt. Für Drehzahlen über 200 U/min werden bei maximaler Amplitude 70 W/kg bis 80 W/kg übertragen, während bei geringeren Drehzahlen circa 110 W/kg eingebracht werden können.

---

Da die resultierenden Molekulargewichte nicht mit dieser Beobachtung überein gebracht werden können, liegt der Verdacht nahe, dass dieser Sprung aus dem unterschiedlichen Förderverhalten des Materials resultiert. Wie schon zuvor ausgeführt, dominiert für geringe Drehzahlen eine niedrige Viskosität, während erst für höhere Drehzahlen die zu Grunde liegenden Förderbedingungen des Haft-Gleit-Effektes des Materials auf der Schnecke zu gelten scheint. In Materialien, für welche letztere Bedingung erfüllt ist, scheint sich eine signifikant geringere Ultraschalleistung einkoppeln zu können.

Dies könnte dadurch erklärt werden, dass ein solches Material durch seine Wechselwirkungen Ultraschallwellen schlechter weiterleiten und somit die weniger Energie in das Material hineintransportiert werden kann. Erschwerend kommt hinzu, dass das hier betrachtete Reaktionssystem zusätzlich den Übergang von einem newtonischen Fluid (das geschmolzene Monomer) zu einer thermoplastischen Schmelze vollzieht. Der zusätzliche Materialwiderstand eines nicht newtonischen Fluids auf diese starken Bewegungen ist eine mögliche Erklärung, warum oberhalb gewisser Drehzahlen die maximal eintragbare Leistung abnimmt.

Daher wurde für alle folgenden Versuche die maximale Amplitude von 14  $\mu\text{m}$  gewählt.

### **5.5.5 Änderung der Materialtemperatur unter Ultraschalleinfluss**

Um die Auswirkung der eingetragenen Ultraschallenergie zu verstehen, sollte zunächst die Frage beantwortet werden, ob es sich hierbei um einen nicht-thermischen Effekt handelt oder ob lediglich die durch den Ultraschall eingebrachte Wärme die Reaktionskinetik beeinflusst. Dazu wurde zunächst versucht, eine Temperaturänderung des Materials direkt nach dem Ultraschalleintrag zu messen. Hierzu wurde nach dem Ultraschallblock ein Block vorgesehen, in welchen ein Temperatursensor eingebracht wurde.

Bei 287 W eingebrachter Ultraschalleistung bei einem Durchsatz von 2,5 kg/h konnte am Temperatursensor unmittelbar nach dem Ultraschalleintrag überraschenderweise keinerlei Temperaturerhöhung gemessen werden.

Es lag der Verdacht nahe, dass der Temperatursensor auf Grund des geringen Massestroms eher die eingestellte Blocktemperatur anzeigt. Es wurde der Sensor entfernt und vorsichtig versucht, mit einem Hand-Einstechthermometer die Temperatur der Schmelze im Extruder zu messen. Tatsächlich konnte die Temperatur aufsteigender Schmelze im laufenden Ultraschall- und Extrusionsbetrieb ohne die Zerstörung des Thermometers

---

gemessen werden. Jedoch konnte auch mit dem Handthermometer keine Temperaturerhöhung gezeigt werden.

Bemerkenswert ist, dass die Anschaltdauer der Heizpatronen im verbauten Ultraschallblock mit Anschalten des Ultraschalls bei den verwendeten 40 U/min von 70 % auf 31 % sank. Es musste während der Nutzung von Ultraschall erheblich weniger elektrische Heizenergie zugeführt werden, um die eingestellte Blocktemperatur von 200 °C zu halten, was stark für eine Erwärmung des Materials im Inneren spricht, selbst wenn diese nicht mit einem Thermometer messbar war.

Da eine messtechnische Bestimmung nicht möglich war, wurde versucht, durch eine Berechnung die Materialerwärmung durch die eingetragene Ultraschallenergie zu ermitteln. Einen Ausgangspunkt hierfür bietet die Definition von Wärme nach Formel 5.4, mit der Wärmeenergie  $Q$ , der Wärmekapazität  $c$ , der Masse  $m$  und der resultierenden Temperaturänderung  $\Delta T$ .

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (5.4)$$

Es wird davon ausgegangen, dass sämtliche eingetragene Ultraschallenergie in Wärme umgewandelt wird. Die eingetragene Energie ergibt sich aus der abgegebenen Ultraschallleistung  $P_{US}$  und einem Verlustfaktor  $\chi$ . Damit wird aus  $Q$  die eingebrachte effektive Ultraschallleistung  $P_{ef}$ . Ferner liegt im vorliegenden Fall keine Masse, sondern ein Massestrom vor, aufgelöst ergibt sich damit Gleichung 5.5.

$$\Delta T = \frac{P_{US} \cdot \chi}{c \cdot \dot{m}} = \frac{P_{ef}}{c \cdot \dot{m}} \quad (5.5)$$

Die zu Grunde liegende Wärmekapazität der Mischung aus PLA und Lactid wird der Einfachheit halber als binäre Mischung der Wärmekapazitäten der Reinstoffe angenommen. Die Wärmekapazität von Lactid wird vom Hersteller mit  $2,2 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$  angegeben<sup>[180]</sup>. Die Wärmekapazität von flüssigem PLA ist nach *Pyda et al.* abhängig von der Temperatur  $T$  und definiert durch Formel 5.6:<sup>[181]</sup>

$$c_{PLA}^{liq} = \left( 120,17 + 0,076 \cdot T \right) \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (5.6)$$

Mit den literaturbekannten Werten kann nun der eingesetzte Massestrom von 2,5 kg/h in mol/s, die angegebene Wärmekapazität des Lactids in  $\frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$  und die Wärmekapazität des PLA bei einer Temperatur von 200 °C errechnet werden.

---

Da die genaue Zusammensetzung der Reaktionsmischung in der Ultraschallzone unbekannt ist, werden der Einfachheit halber Temperaturänderungen für drei Fälle errechnet: einer Zusammensetzung von PLA:Lactid von 10:90, von 50:50 und von 90:10 Mol-Äquivalenten. Dazu werden die entsprechenden molaren Wärmekapazitäten gewichtet, woraus sich für das Gesamtsystem als Wärmekapazitäten ergeben:

$$c_{10:90} = 300,81 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

$$c_{50:50} = 236,84 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

$$c_{90:10} = 172,88 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

Im Verlustfaktor ist weiterhin die mechanische Reibung der Sonotrode im Block zu beachten. Basierend auf Schätzungen und Erfahrungswerten kann davon ausgegangen werden, dass mindestens 30% der Ultraschalleistung hierdurch nicht in das Materialsystem transportiert werden<sup>[182]</sup>. Mit der bei geringen Drehzahlen in das System eingebrachten Ultraschalleistung von 287 W resultieren damit rechnerische Temperaturerhöhungen von:

$$\Delta T_{10:90,US1} = 139 \text{ K}$$

$$\Delta T_{50:50,US1} = 176 \text{ K}$$

$$\Delta T_{90:10,US1} = 242 \text{ K}$$

Wiederholt man diese Rechnung mit einem Ultraschalleintrag von 175 W, wie bei höheren Drehzahlen eingetragen, ergeben sich bei analoger Berechnung:

$$\Delta T_{10:90,US2} = 84 \text{ K}$$

$$\Delta T_{50:50,US2} = 107 \text{ K}$$

$$\Delta T_{90:10,US2} = 148 \text{ K}$$

Basierend auf dem Stoffstrom, dessen thermischen Eigenschaften und der eingebrachten Ultraschalleistung ergibt sich demnach eine theoretische Temperaturerhöhung von 84 K bis 242 K, welche nicht im System gemessen werden kann. Ferner fällt auf, dass die Temperaturerhöhung laut Rechnung umso höher ausfällt, je mehr PLA und je weniger freies Lactid in der Mischung enthalten ist. Dies erscheint plausibel, da die zu Grunde liegende Wärmekapazität des Polymers halb so groß ist wie die des Monomers.

---

Daher ist davon auszugehen, dass eine signifikante Temperaturerhöhung in der Ultraschallzone vorliegt. Ob diese aber in der Größenordnung von über 200 K liegt, wird bezweifelt. Dazu scheinen die Auswirkungen auf das Materialsystem zu gering, als dass eine (und sei es kurzzeitige) Erhitzung bis weit über die Zersetzungstemperatur des Materials stattgefunden zu haben scheint. Ferner scheint es nicht plausibel, dass sich eine Temperaturerhöhung von über 200 K an einer Position  $3L/D$  später schon nicht mehr in der Materialtemperatur messen lässt.

Es wird vermutet, dass eine Temperaturerhöhung in der Größenordnung 50 K bis 150 K stattfindet. Diese Erwärmung scheint plausibel, dass sie während der Distanz bis zur Temperaturmessung durch das große zur Verfügung stehende Oberflächen / Volumen Verhältnis an die Extruderwand abgegeben und von dort an die Umgebung abgestrahlt werden kann. Dies resultiert in dem oben beschriebenen Einbruch der Heizleistung des Ultraschallblocks.

Zusätzliche Abweichungen von den oben errechneten Werten könnte sich zusätzlich durch

- abweichende Wärmekapazitäten der Reinstoffe bei den im Prozess herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen
- eine unterschiedliche Wärmekapazität des Gesamtsystems durch vorliegende Oligomere oder Störstoffe
- eine uneinheitliche Erwärmung des Gemisches aufgrund der höheren Beweglichkeit vorliegender kleiner Moleküle und der damit verbundenen größeren Ultraschalleistungsaufnahme
- zusätzliche Verlustmechanismen der Ultraschallenergie und damit nicht eine hundertprozentige Umwandlung in Wärme

ergeben.

Es ist davon auszugehen, dass neben der Mischwirkung durch den Ultraschall mindestens eine kurze, sehr intensive Erwärmung stattfindet. Eine entsprechende Temperaturkurve in der Ultraschallsektion wurde in Abbildung 5.29 skizziert.

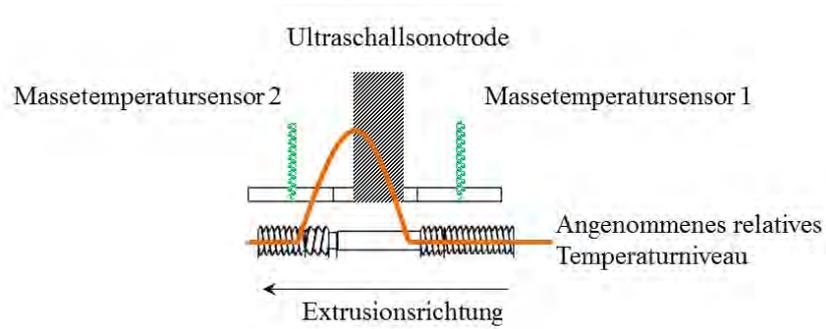


Abbildung 5.29: Skizze des angenommenen Temperaturprofils in der Ultraschallsektion

Es wurde versucht, eine entsprechende Erwärmung des Materials mit einem entsprechenden Temperaturprofil im Extruder zu erreichen, also zu zeigen, ob beobachtete Materialänderungen lediglich auf die eingebrachten Wärmeenergie zurückzuführen sein können.

Es war nicht möglich, ein entsprechendes Temperaturprofil des Materials zu simulieren, ohne einen massiven Materialabbau auszulösen. Dies führt den Autor der Arbeit zu dem Schluss, dass weder die Mischwirkung noch die Erwärmungscharakteristika des Ultraschalls auf eine ähnliche Weise mit den Möglichkeiten des Extruders nachempfunden werden können.

---

## 5.5.6 Einfluss des Ultraschalleintrags auf das erhaltene Molekulargewicht

Zunächst sollte gezeigt werden, welchen Einfluss eingebrachte Ultraschallenergie auf das nach der Reaktivextrusion erhaltene Molekulargewicht besitzt. Dazu wurden die Versuche unter Variation der Parameter Prozesstemperatur, Durchsatz und Schneckendrehzahl durchgeführt, jeweils mit und ohne aktiviertem Ultraschallgenerator. Die verwendeten Parameter wurden empirisch gefunden, das heißt, im Versuchsbetrieb wurden Prozesspunkte gesucht, welche stabile Prozessbedingungen hervorbrachten.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Skalierung der y-Achse für alle 2-D Graphen im folgenden Abschnitt konstant gewählt.

### **Einfluss der Ultraschallenergie auf das resultierende Molekulargewicht des Polymers unter Variation der Prozesstemperatur**

Die im Folgenden behandelten Abhängigkeiten wurden bei konstanten Parametern von einem Durchsatz von 2,5 kg/h und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 75 U/min bestimmt.

Die erhaltenen Proben wurden auf ihr Molekulargewicht analysiert. Die erhaltenen Werte und die dazugehörigen Verweilzeiten finden sich in Tabelle 5.5.

Wie in Abbildung 5.30 ersichtlich, geht die Entwicklung des resultierenden Molekulargewichts mit und ohne Applikation von Ultraschall deutlich auseinander.

Erhaltene Molekulargewichte mit und ohne Ultraschalleintrag bei verschiedenen Temperaturen

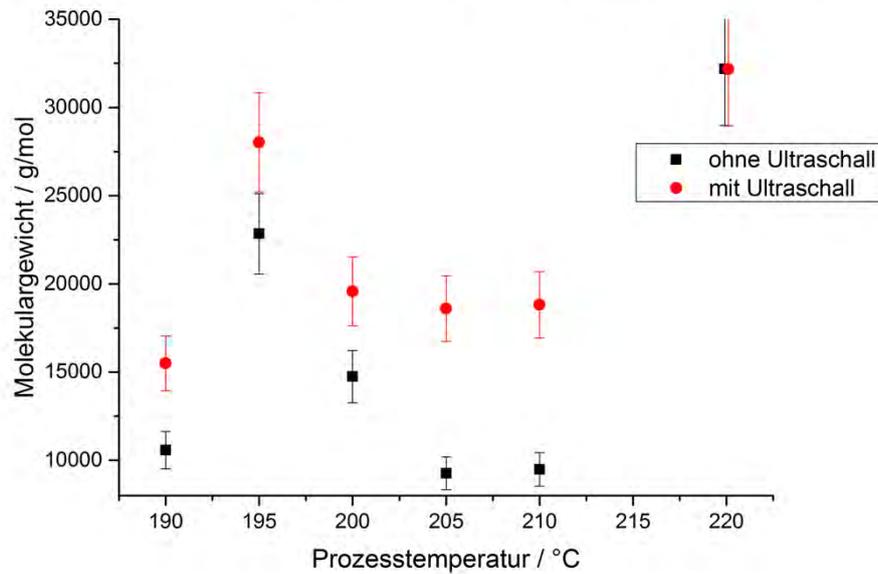


Abbildung 5.30: Einfluss der Ultraschallenergie auf das resultierende Molekulargewicht des Polymers unter Variation der Prozesstemperatur bei einer Drehzahl von 75 U/min und einem Durchsatz von 2,5 kg/h

Tabelle 5.5: Erhaltene Molekulargewichte unter Ultraschalleinfluss unter Variation der Prozesstemperatur

Prozesstemperatur / °C	Molekulargewicht / g/mol	Verweilzeit / min:sec
190	10 580 (ohne US)	2:10
	15 500 (mit US)	
195	22 840 (ohne US)	2:10
	28 030 (mit US)	
200	14 740 (ohne US)	2:10
	19 580 (mit US)	
205	9 260 (ohne US)	2:10
	18 600 (mit US)	
210	9 480 (ohne US)	2:42
	18 820 (mit US)	
220	32 190 (ohne US)	3:15
	32 170 (mit US)	

---

Im Temperaturbereich 190 °C bis 205 °C scheint ohne Ultraschalleintrag die Optimalprozessstemperatur bei 195 °C zu liegen. Bei einer Einstellung von nur 5 °C weniger wird weniger als die Hälfte an Molekulargewicht erhalten. Wenn die Temperatur über das Optimum erhöht wird, kann ein ähnlich dramatischer Abfall ermittelt werden. Es scheint, dass bei Temperaturen unter 195 °C die zur Verfügung stehende Energie nicht ausreicht, um eine weitere Polymerisation zu ermöglichen, wohingegen bei Temperaturen über 195 °C schnell Abbaureaktionen zum Tragen kommen.

Mit dem Einbringen von Ultraschall ist die Antwort des Systems eine gänzlich andere: Ebenso wie ohne Ultraschall können bei Prozessstemperaturen von unter 195 °C geringere Molmassen erlangt werden. In einem Temperaturbereich von 200 °C bis 210 °C bleibt die erhaltene Molmasse jedoch im Rahmen des Fehlerbereichs konstant.

Es kann gefolgert werden, dass der Ultraschall scheinbar die Effektivität der Polymerisationsreaktion erhöht. Sicherlich finden unter der Einbringung von Ultraschallenergie Abbaureaktionen statt. Im Gegenzug scheint der Ultraschalleintrag jedoch die Polymerisation derart zu begünstigen, dass eventuelle Abbaureaktionen kompensiert werden und im Vergleich zu Proben ohne Ultraschalleintrag bei höheren Temperaturen höhere Molmassen erreicht werden können.

Bei einer Prozessstemperatur von 220 °C liegen die erhaltenen Molekulargewichte mit und ohne Ultraschalleintrag auf dem absolut höchsten und nahezu identischen Niveau. Mit derart viel eingebrachter thermischer Energie durch die Extruderheizung scheint ebenfalls die Polymerisationskinetik so stark gesteigert zu sein, dass Abbaureaktionen überkompensiert werden und die höchsten absoluten Molmassen erreicht werden. Ein zusätzlicher Eintrag von Ultraschallenergie hat bei diesem Temperaturniveau keine weitere Auswirkung auf das resultierende Molekulargewicht.

Bei Prozessstemperaturen höher als 220 °C haben stets Abbaureaktionen stark überwogen und mit und ohne Ultraschall konnte keine hochmolekulare Probe mehr erhalten werden.

---

## **Einfluss der Ultraschallenergie auf das resultierende Molekulargewicht des Polymers unter Variation des Durchsatzes**

Die im Folgenden behandelten Abhängigkeiten wurden bei konstanten Parametern von einer Prozesstemperatur von 200 °C und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 75 U/min bestimmt. Der niedrigste Durchsatz der Untersuchung wurde mit 1,3 kg/h gewählt, da diese Einstellung gerade eben noch prozesssichere Dosierbedingungen zuließ.

Der Einfluss des Durchsatzes auf das erhaltene Molekulargewicht mit und ohne Ultraschalleintrag verhält sich wie in den vorangegangenen Versuchen, wie in Tabelle 5.6 und Abbildung 5.31 ersichtlich.

Tabelle 5.6: Erhaltene Molekulargewichte unter Ultraschalleinfluss unter Variation des Durchsatzes

Durchsatz / kg/h	Molekulargewicht / g/mol	Verweilzeit / min:sec
1,3	17 640 (ohne US)	4:10
	20 170 (mit US)	
1,7	17 750 (ohne US)	3:48
	22 020 (mit US)	
2,5	14 740 (ohne US)	2:10
	19 580 (mit US)	
3	13 200 (ohne US)	1:58
	18 460 (mit US)	

Für hergestellte Proben ohne zusätzlichen Ultraschalleintrag fällt dabei das resultierende Molekulargewicht mit zunehmendem Durchsatz langsam ab, bei Durchsätzen von größer als 2,5 kg/h werden nur noch niederviskose oligomerartige Proben erhalten. Die höchsten Molekulargewichte können demnach bei Durchsätzen von 1,3 kg/h und 1,7 kg/h erhalten werden.

Mit zusätzlicher Einbringung von Ultraschallenergie ergibt sich derselbe Trend: Mit steigenden Durchsätzen werden die erhaltenen Molekulargewichte geringer. In absoluten Zahlen jedoch lagen alle gemessenen Molekulargewichte über denjenigen, die ohne die Einbringung von Ultraschall registriert wurden.

Ausschlaggebend für diesen Trend ist höchstwahrscheinlich der Zusammenhang zwischen der sinkenden Verweilzeit und erhöhtem Durchsatz. Bei den genannten Prozesseinstellungen beträgt der Mittelwert der Verweilzeiten 2 min bis 4 min. Diese Halbierung der Verweilzeit resultiert in einer Reduzierung der eingetragenen Heiz- und Scherenergie

---

und Halbierung der zur Verfügung stehenden Reaktionszeit, aber ebenso in einer Reduzierung eventueller Abbau- und Nebenreaktionen.

Im Falle der Prozessführung ohne Ultraschall resultieren diese gegenläufigen Trends innerhalb dieser Versuchsreihe in einer Molekulargewichtsreduktion von circa 20 %. Mit der Nutzung von Ultraschallenergie vermindert sich das erhaltene Molekulargewicht innerhalb dieser Versuchsreihe um weniger als 10 %.

Damit scheint sich zu bestätigen, dass die zusätzlich eingetragene Ultraschallenergie die verminderte Verweilzeit zu einem Teil zu kompensieren vermag und dazu beiträgt, die Polymerisationsgeschwindigkeit zu erhöhen, so dass trotz halbiertes Verweilzeit ein Polymer produziert werden kann.

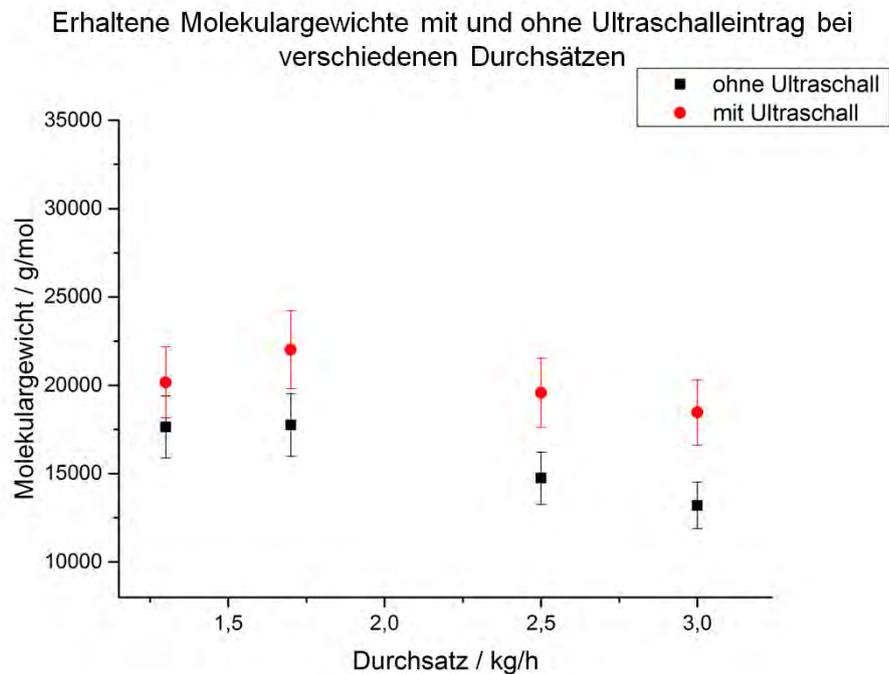


Abbildung 5.31: Einfluss der Ultraschallenergie auf das erhaltene Polymer unter Variation des Durchsatzes bei einer Drehzahl von 75 U/min und einer Prozesstemperatur von 200 °C

---

## Einfluss der Ultraschallenergie auf das resultierende Molekulargewicht des Polymers unter Variation der Drehzahl

Die im Folgenden behandelten Abhängigkeiten wurden bei konstanten Parametern von einer Prozesstemperatur von 200 °C und einem Durchsatz von 2,5 kg/h bestimmt. Die Werte finden sich in Tabelle 5.7 und sind in Abbildung 5.32 aufgetragen.

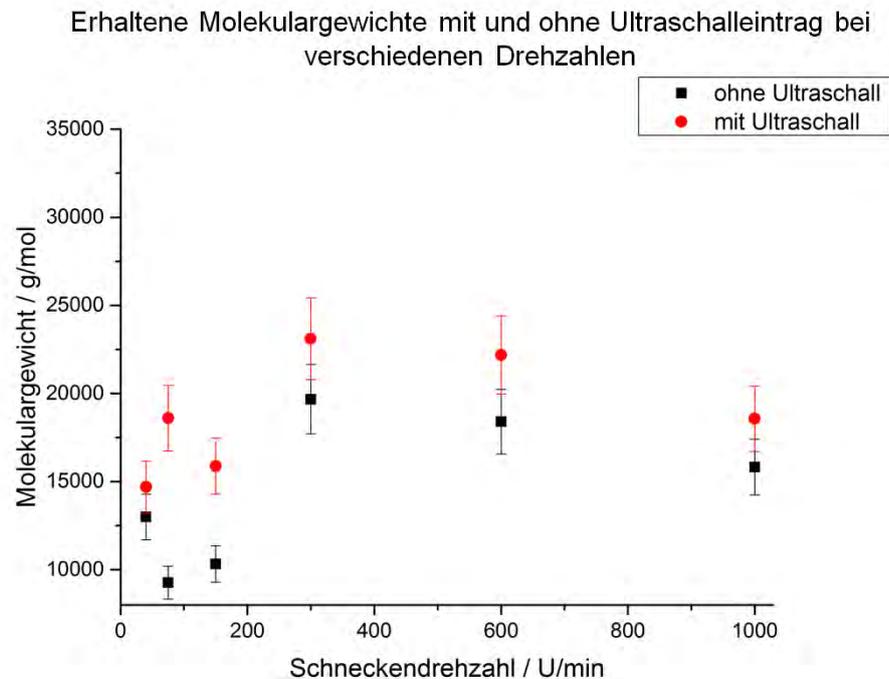


Abbildung 5.32: Einfluss der Ultraschallenergie auf das erhaltene Polymer unter Variation der Schneckendrehzahl bei einem Durchsatz von 2,5 kg/h und einer Prozesstemperatur von 200 °C

Ohne Ultraschallenergie wird bei 40 U/min ein Molekulargewicht von 12 990 g/mol erhalten. Mit Erhöhen der Drehzahl auf 75 U/min und 150 U/min fällt die resultierende Molmasse auf 9 260 g/mol beziehungsweise 10 320 g/mol. Dies kann mit einer verminderten Verweilzeit, durch die erhöhte Schneckendrehzahl und den dadurch verminderten Energieeintrag erklärt werden. Laut den Lehrbüchern zum Thema Compounding und Extrusion sollte sich dieser Trend mit einer weiteren Erhöhung der Drehzahlen bei konstantem Durchsatz fortsetzen.

Tatsächlich wurde das Gegenteil gezeigt: Mit einer weiteren Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit auf 300 U/min steigt die erhaltene Molmasse um fast das Doppelte auf circa 19 670 g/mol.

Tabelle 5.7: Erhaltene Molekulargewichte unter Ultraschalleinfluss unter Variation der Schneckendrehzahl

Schneckendrehzahl / U/min	Molekulargewicht / g/mol	Verweilzeit / min:sec
40	12 990 (ohne US)	2:20
	14 680 (mit US)	
75	9 260 (ohne US)	2:10
	18 600 (mit US)	
150	10 320 (ohne US)	2:07
	15 870 (mit US)	
300	19 670 (ohne US)	4:53
	23 110 (mit US)	
600	18 400 (ohne US)	4:34
	22 190 (mit US)	
1000	15 810 (ohne US)	3:07
	18 560 (mit US)	

Wird die Drehzahl weiter erhöht, ergibt sich der literaturbekannte Trend und das erhaltene Molekulargewicht erreicht bei 600 U/min 18 400 g/mol und bei 1 000 U/min schließlich 15 810 g/mol.

Wie schon in Kapitel 5.4 erwähnt liegt die Vermutung nahe, dass sich dieses Maximum bei höheren Drehzahlen mit der Viskosität der Reaktivmischung erklären lässt.

Bei geringen Drehzahlen bleibt das Molekulargewicht und damit die Viskosität des Materials auf einem sehr geringen Niveau. Bei solch niedrigen Viskositäten kann die Schnecke in ihrer Konzeption nicht wirken. Das heißt, Knetblöcke kneten nicht und Rückstau-elemente erzeugen keinen Rückstau, da noch kein viskoses Material an der Schnecke haftet und die Freiräume füllt. Stattdessen dreht zum Beispiel ein Rückstau-element mehr oder weniger wirkungslos in einem dünnflüssigen Medium.

Erst mit Erreichen eines Schwellenwertes an Molekulargewicht wird aus der niederviskosen Monomermischung eine thermoplastische Schmelze, Haft-Gleit-Eigenschaften des Materials bilden sich aus, die Schnecke beginnt zu greifen und verweilzeitverlängerter Rückstau kann aufgebaut werden. Ebenso sprunghaft wie das Molekulargewicht steigt die Verweilzeit von 2 min 15 s bei 150 U/min auf über 4 min bei 300 U/min.

---

Wird die Drehzahl weiter erhöht, gelten wieder die literaturbekannten Gesetzmäßigkeiten: Die Verweilzeit wird vermindert, wodurch im vorliegenden Fall ein geringeres Molekulargewicht resultiert.

Dasselbe wurde mit aktiviertem Ultraschall beobachtet: Bei geringen Drehzahlen von unter 200 U/min resultieren Molmassen von 14 680 g/mol bis 18 600 g/mol. Mit Erhöhen der Drehzahl steigt die resultierende Molmasse auf 23 110 g/mol bei 300 U/min und fällt bei 600 U/min auf 22 190 g/mol und bei 1 000 U/min wieder ab auf 18 560 g/mol.

Analog den Beobachtungen in den vorherigen Kapiteln liegen hier ebenso die Molekulargewichte der unter Einwirkung von Ultraschall produzierten Materialien in absoluten Zahlen höher, im Vergleich zu Materialien bei gleichen Prozesseinstellungen hergestellt ohne die Aktivierung des Ultraschallgenerators.

Die Variation der Drehzahl bei sonst konstanten Prozesseinstellungen macht deutlich, dass neben der Verweilzeit und der Prozesstemperatur die Viskosität des Materials einer der bestimmenden Faktoren für die resultierende Materialqualität darstellt. Dass die Verweilzeit wiederum eine Funktion der Viskosität darstellt verkompliziert die Voraussage von Materialqualitäten bei verschiedenen Einstellungen und Schneckenkonzepten.

### **Zusammenfassung der Ergebnisse und Darstellung der erhaltenen Molekulargewichte im dreidimensionalen Koordinatenraum Prozesstemperatur - Schneckendrehzahl - Durchsatz**

Wie in den zuvor behandelten Abschnitten deutlich wurde, gibt es keine eindeutige und auf andere Konfigurationen übertragbare Prozesseinstellung, welche als kritische Größe das Molekulargewicht in die eine oder die andere Richtung bestimmt. Vielmehr handelt es sich bei der resultierenden Materialqualität um ein komplexes Zusammenspiel vieler unterschiedlicher Faktoren. Daher wurde versucht alle vorliegenden Informationen zusammenzufassen, um Koordinatenräume auszumachen, in welchen eine erfolgreiche Polymerisation ermöglicht wird.

In Abbildung 5.33 wurde in einem dreidimensionalen Diagramm die Einstellungen Prozesstemperatur, Schneckendrehzahl und Durchsatz aufgetragen. Jede dieser Einstellungen wurde mit dem gemessenen Molekulargewicht in g/mol beschriftet. Unterstrichene Werte beziehen sich hier auf unter Ultraschalleinwirkung erhaltene Molmassen, nicht unterstrichene Molmassen wurden ohne aktivierten Ultraschall hergestellt. Für eine bessere Übersicht wurden die Molmassen darüber hinaus optisch codiert: rot eingefärbt für

geringe erhaltene Molmassen, grün eingefärbt für hohe erhaltene Molmassen. Zusätzlich wurde das Volumen markiert, in welchem durchweg geringe Molmassen resultieren und entsprechend ein Volumen, in welchem hohe Molmassen erhalten werden.

Erhaltene Molekulargewichte mit und ohne Ultraschalleinsatz bei verschiedenen Prozesstemperaturen, Drehzahlen und Durchsätzen

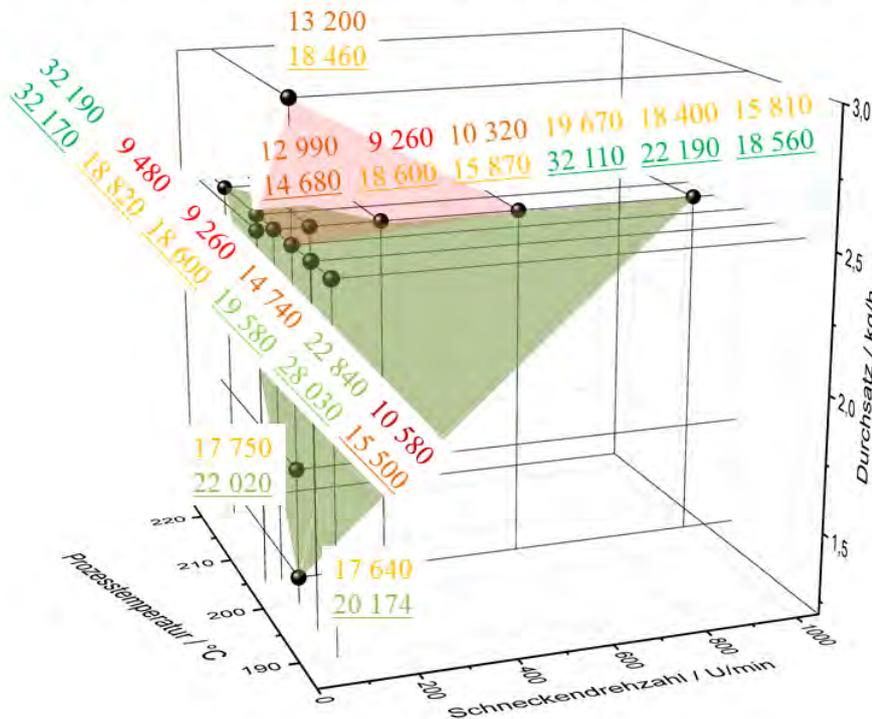


Abbildung 5.33: Einfluss der Ultraschallenergie auf das produzierte Polymer

Es fällt auf, dass die beiden Volumina unmittelbar ineinander übergehen. Es gibt folglich keinen Bereich, entlang welchem die Materialqualität langsam abnimmt. Viel mehr können durch relativ geringe Änderungen sehr verschiedene Molmassen resultieren. Allgemein können die folgenden Prozesshinweise daraus abgeleitet werden:

- Eine eingestellte Prozesstemperatur von 200 °C liefert über einen großen Durchsatzbereich mittlere bis hohe Molmassen.
- Die Erhöhung der Drehzahl liefert in bestimmten Bereichen höhere Molmassen bei sonst konstanten Prozessparametern.
- Die höchsten absoluten Molmassen wurden bei hoher Temperatur und hohem Durchsatz (220 °C und 2,5 kg/h) erhalten.

---

Bezüglich der Wirkung des Ultraschalls lassen sich außerdem die folgenden allgemeinen Schlüsse ziehen:

- Für alle Prozesspunkte wurde mit Nutzung des Ultraschalls ein höheres oder gleiches Molekulargewicht erzielt.
- Das absolut erreichbare Molekulargewicht konnte mit Ultraschall nicht weiter erhöht werden: Der Einfluss des Ultraschalls scheint vernachlässigbar bei hoher Temperatur.
- Unter Nutzung von Ultraschall sind die erhaltenen Molmassen enger verteilt. Die höchsten absoluten Messwerte sind gleich, die niedrigsten erhaltenen absoluten Molmassen jedoch höher als ohne die Einbringung von Ultraschallenergie (14 680 g/mol mit Ultraschall gegenüber 10 320 g/mol ohne eingebrachte Ultraschallenergie). Der Ultraschall scheint damit die Polymerisation speziell im unteren Bereich der Verweilzeit / eingebrachter Energie abzupuffern.

### **5.5.7 Einfluss der Ultraschallenergie auf den Gehalt an Restmonomer des hergestellten Polymers**

Neben dem Molekulargewicht konnte von einigen Proben ebenfalls der Gehalt an Restmonomer mit und ohne den Einfluss von zusätzlich eingebrachter Ultraschallenergie untersucht werden.

Alle im Folgenden genannten Restgehalte von Lactid in den hergestellten Proben wurde dankenswerterweise von Projektpartnern der Universität Mons gemessen und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Die Bestimmung des Restgehalts von Lactid in PLA wurde mittels  $^1H$ -NMR durchgeführt. Dazu wurden die Proben in  $CDCl_3$  gelöst und mittels eines Bruker AMX-500 Spektrometers NMR Spektren aufgenommen. In den so gemessenen Spektren wurden die Flächen unter den Signalen der Lactid-Methyl-Protonen und der polymergebundenen Methyl-Protonen bestimmt. Aus den so bestimmten Integralen wurde der prozentuale Anteil des Restmonomergehalts der hergestellten Materialien errechnet.

Die im Folgenden behandelten Abhängigkeiten wurden bei einem konstanten Durchsatz von 2,5 kg/h bestimmt.

In Abbildung 5.34 wurde die Einstellung Prozesstemperatur und Schneckendrehzahl gegen den Gehalt an Restmonomer auf der z-Achse aufgetragen. Im Diagramm übereinander liegende Punkte reflektieren damit identische Prozesseinstellungen mit und ohne Ultraschalleintrag.

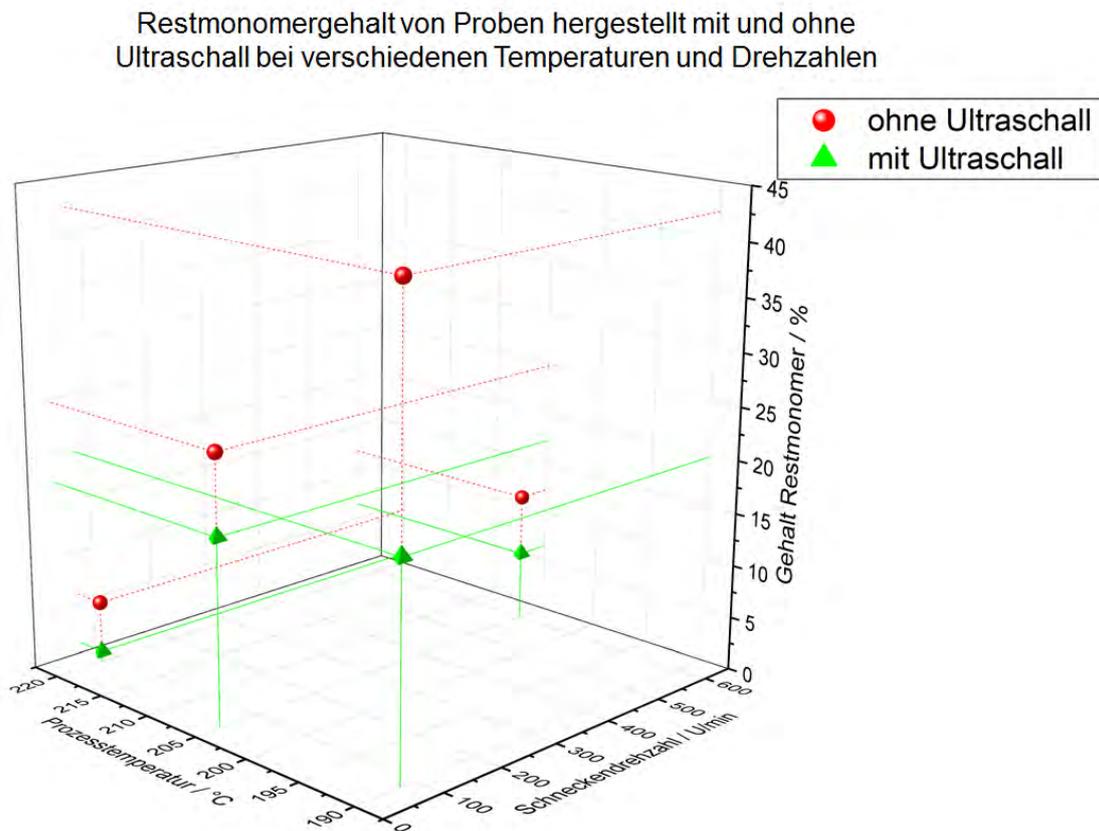


Abbildung 5.34: Einfluss der Ultraschallenergie auf den Gehalt des verbleibenden Restmonomers bei einem Durchsatz von 2,5 kg/h

Es fällt auf, dass unter Einbringung von Ultraschallenergie der Gehalt an Restmonomer im hergestellten Polymer stark vermindert wurde. Bei allen hergestellten Proben fand eine Reduktion des freien Monomers um mindestens 30% statt, bei den meisten Proben sogar um mehr als 50%.

Entgegen den Ausführungen bezüglich des Molekulargewichts ist hier die prozentuale Auswirkung des Ultraschalls über einen weiten Bereich nahezu gleich. Für Proben, die bei sehr hohen Prozesstemperaturen und sehr geringen Drehzahlen hergestellt wurden, kann weiterhin die bemerkenswerte Reduktion des Gehalts an Restmonomer von 5,8% auf 1% erreicht werden.

Als mögliche Erklärung könnte die Viskosität des Materials und die damit verbundene Limitation der Monomerdiffusion zu den aktiven Katalysatorzentren dienen. Wie bekannt, ist die Monomerdiffusion in hoch viskosen Polymerschmelzen stark eingeschränkt, so dass aktive Katalysatorzentren mit steigender Viskosität schwerer frequentiert werden können. Auch das, im Doppelschneckenextruder zweifelsfrei sehr effektive, makroskopische Durchmischen und effektive Kneten des Materials scheint dies nur begrenzt ausgleichen zu können.

Der Ultraschall hingegen könnte als eine Art Mischen auf molekularer Skala fungieren und so die Diffusion des Restmonomers zu aktiven Katalysatorzentren im hochviskosen Medium ermöglichen.

Diese Ergebnisse decken sich mit der Publikation von *Dragutan et al.*, die ebenfalls eine Reduktion des Gehalts an Restmonomers durch Ultraschalleinfluss berichten<sup>[131]</sup>.

### 5.5.8 Polymerisationen mit Ultraschall und Diskussion der erhaltenen Spektren

Die im Folgenden behandelten Abhängigkeiten wurden bei konstanten Parametern von einem Durchsatz von 2,5 kg/h und einer Prozesstemperatur von 205 °C bestimmt. Mit dem verwendeten Spektrometer konnte der Wellenlängenbereich 940 nm bis 1 700 nm abgedeckt werden.

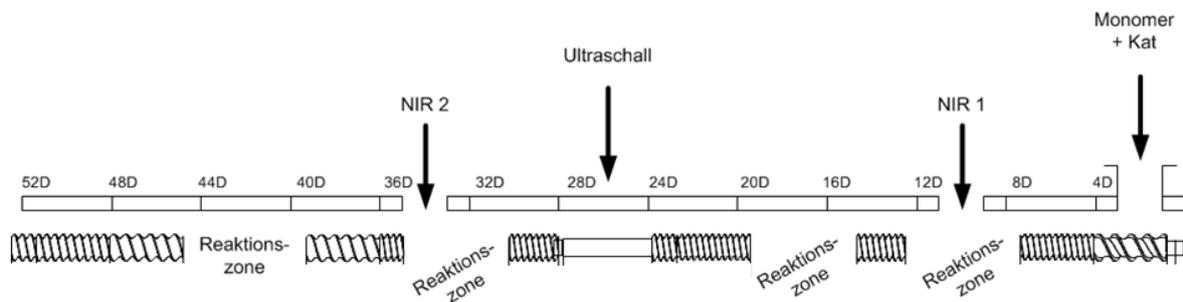


Abbildung 5.35: NIR Messpositionen und Ultraschallsektion innerhalb der Verfahrenslänge

Um eine Materialänderung mittels NIR beobachten zu können, wurden zwei NIR Sonden innerhalb der Verfahrenslänge platziert. Eine Sonde wurde im oberen Bereich des Extruderblocks sehr früh im Prozess, bei 10 L/D, integriert. Die zweite Sonde wurde später in der Verfahrenslänge, ebenfalls von oben und bei 34 L/D, integriert. Die Inte-

gration der Sonden inklusive des darunter genutzten Schneckenkonzeptes wurde an Hand der Ergebnisse aus Kapitel 5.2 optimiert. Ein Überblick über die Messpositionen ist in Abbildung 5.35 dargestellt.

Für jeden eingestellten Durchsatz wurde nach Einstellen eines konstanten Prozesses eine Anzahl Spektren aufgezeichnet, die gemäß Kapitel 5.3 bearbeitet und in Abbildung 5.36 aufgetragen wurden. Da die erste NIR Messstelle vor dem Ultraschalleintrag liegt und damit an dieser Position keine Änderungen durch Ultraschalleintrag registriert werden, werden hier ausschließlich die an der zweiten Messstelle erhaltenen Spektren diskutiert. Die hergestellten Proben wurden auf ihr Molekulargewicht analysiert, die gemessenen Werte finden sich in Tabelle 5.8. Wie oben diskutiert, wird unter Ultraschalleintrag jeweils ein höheres Molekulargewicht und ein geringerer Anteil an Restmonomer erhalten.

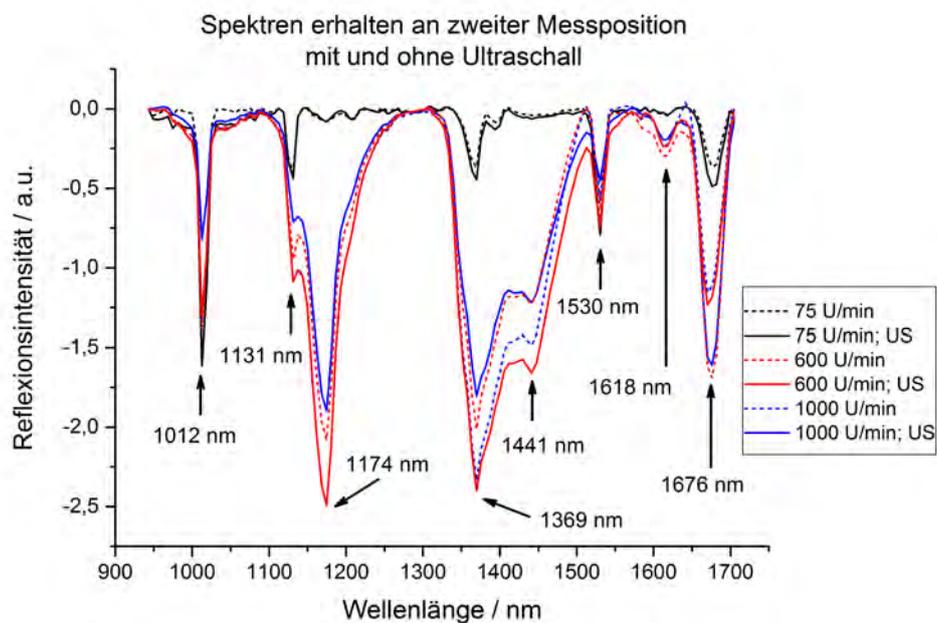


Abbildung 5.36: Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten mit und ohne Ultraschalleintrag bei einem Durchsatz von 2,5 kg/h und einer Prozesstemperatur von 205 °C

Wie in Abbildung 5.36 ersichtlich, ändert Ultraschalleintrag während der Polymerisation bei konstanten Prozesseinstellungen zwar die relative Intensität einiger Signale, aber nicht die grundlegende Spektrenform. Die Zuordnung der Signale entspricht daher der in Kapitel 5.4 diskutierten.

Tabelle 5.8: Gemessene Molekulargewichte unter Ultraschalleinfluss unter Variation der Schneckendrehzahl

Schneckendrehzahl / U/min	Molekulargewicht / g/mol	Verweilzeit / min:sec
75	9 260 (ohne US)	2:10
	18 600 (mit US)	
600	18 400 (ohne US)	4:34
	22 190 (mit US)	
1000	15 810 (ohne US)	3:07
	18 560 (mit US)	

Für verschiedene Drehzahlen ändert sich jedoch die Intensität aller Signale nicht gleichmäßig.

Für geringe Drehzahlen sind die Spektren mit und ohne Ultraschalleintrag nahezu deckungsgleich. Interessant ist, dass für geringe Drehzahlen der höchste prozentuale Anstieg der Molekularmasse durch den Ultraschall erreicht wird, was sich im erhaltenen NIR Spektrum jedoch kaum äußert. Dies zeigt, dass vermutlich die durch den Ultraschall ausgelösten Änderungen nicht unmittelbar in beziehungsweise nach der Ultraschallzone ihre Wirkung zeigen, sondern erst im späteren Verlauf der Prozesslänge für ein erhöhtes Molekulargewicht sorgen.

Bei 600 U/min wird die Intensität einiger Signale durch Ultraschalleinkopplung erhöht, die Intensität anderer Signale wiederum verringert sich. Im Detail werden die Signale bei 1 131 nm (Cokatalysator), 1 174 nm (Carbonylgruppe), 1 369 nm ( $-\text{CH}_3$ ), 1 441 nm und 1 530 nm (beides polymergebundene  $-\text{O}-\text{H}$ ) intensiver, während die Signale bei 1 012 nm (Methyl C-H an aliphatischer C-Kette), 1 618 nm (Übergangszustand) und 1 676 nm ( $-\text{CH}_3$  in Nachbarschaft zu Ketogruppen) für Polymerisationen unter Ultraschalleinfluss weniger prägnant ausfallen. Zusammengefasst werden damit alle Signale weniger intensiv, welche zuvor mit kurzkettigen Produkten assoziiert wurden. Das geringere Signal des Übergangszustandes reflektiert den erhöhten Umsatz durch den Ultraschall. Das chemische Gleichgewicht wurde stark auf die Polymerseite verschoben, die Reaktion ist nahezu „abgeschlossen“, womit der Übergangszustand spektroskopisch weniger intensiv nachgewiesen werden kann.

Im Gegenzug werden alle Signale relativ intensiver, welche mit dem Produkt verknüpft sind. Dass das Signal des Cokatalysators mit größerer Intensität gemessen wird, spricht dafür, dass auch in diesem Fall zusätzliche physikalische Effekte einen ausgeprägteres Signal hervorrufen. Eine höhere Viskosität zum Beispiel, könnte für einen höheren Druck

---

unter der Messposition sorgen und damit relativ mehr Katalysatormoleküle im Messvolumen bedingen, wodurch das entsprechende Signal stärker ausgeprägt erscheint.

Bei 1000 U/min wird bis auf eine Ausnahme die Intensität sämtlicher Signale durch Ultraschalleinkopplung erniedrigt. Einzig das Signal bei 1676 nm, die  $-\text{CH}_3$  Schwingung in Nachbarschaft zu Ketogruppen, wird durch den zusätzlichen Energieeintrag intensiviert.

Verglichen zur konventionellen Reaktivextrusion zeigt die NIR-Spektroskopie damit während der Nutzung von Ultraschall ein ähnlich differenziertes Bild: Zwar kann mittels der Messmethode schnell auf einen allgemeinen Erfolg der Reaktion geschlossen werden, Prozessschwankungen können sichtbar gemacht beziehungsweise Teilprozessschritte können verfolgt werden, eine einfache Korrelation mit dem Produkt oder dessen Zusammensetzung gestaltet sich jedoch schwierig.

---

## 5.6 Einfluss von Mikrowellenenergie auf die Polymerisation von PLA

Die zusätzliche Einbringung von Mikrowellenenergie in die Verfahrenszone wurde mit Hilfe eines speziell angefertigten Extruderblockes mit Einleitungsfenstern realisiert. Die Einbauposition des Extruderblockes wurde variiert. Damit wurde untersucht, welchen Einfluss Mikrowellenenergie auf die Polymerisation besitzt und ob die Polymerisation oder Abbau- und Nebenreaktionen begünstigt werden.

### 5.6.1 Zielstellung des Versuchs

Bei einer konstant gehaltenen Rezeptur wurden die Verfahrensparameter Prozesstemperatur, Durchsatz und Schneckendrehzahl variiert. In dieser Serie wurde statistische Versuchsplanung vorgenommen. Das heißt, im Vorfeld der Versuche wurden Grenzwerte für mögliche Versuchsfenster definiert und mittels einer Software ein Plan erstellt, welche genauen Einstellungen vorgenommen werden sollen. Es wurde sich für einen vollfaktoriellen Versuchsplan mit Mittelwertsversuch entschieden. Das heißt, dass im dreidimensionalen Koordinatenraum jeweils die Extremwerte, also die „Eckpunkte“, und zusätzlich ein Mittelwertsversuch durchgeführt wurden. Das zusätzliche Einschalten der Mikrowelle wurde als eine weitere Versuchsvariable definiert. Da bei hohen Mikrowellenleistungen unmittelbar ein sehr starker Materialabbau resultiert, wurde sich im Vorfeld für eine Mikrowellenleistung von 30% (entsprechend 275 W) entschieden.

Die erhaltenen Proben wurden im Nachhinein auf ihr Molekulargewicht und ihr Gehalt an Restmonomer untersucht.

### 5.6.2 Versuchsaufbau

Eine vorbereitete Mischung aus Lactid, Zinn(II)-2-ethylhexanoat als Katalysator und Triphenylphosphin als Cokatalysator im molaren Verhältnis von 1000 : 1 : 1 wurde in einer gravimetrischen Dosierwaage vorgelegt. Die Mischung wurde in einen Extruder Leistritz MAXX mit einem Schneckendurchmesser von 18 mm und einer Verfahrenslänge von 60 L/D dosiert. Die Parameter Prozesstemperatur, Durchsatz und Drehzahl wurden variiert, während die Formulierung und das verwendete Schneckenkonzept für alle Versuche konstant gehalten wurde.

---

Die flüssige Reaktionsmischung wurde mittels speziellem Extruderblock mit Mikrowellen beaufschlagt. Wie in Abbildung 5.37a zu sehen, wurde hierzu ein spezieller Block mit der Länge  $4L/D$  konstruiert. Der Block besitzt seitliche Aussparungen, in welche mikrowellentransparente Materialien eingepasst wurden.

Abbildung 5.38 zeigt das Innenleben des Einleitungsblocks schematisch: Die Mikrowelle wird horizontal von einem Magnetron kommend mittels Hohlleiter in den Einleitungsblock geleitet (siehe Abbildung 5.37b) und dort durch die Einleitungsfenster als stehende Welle im Schneckenraum konzentriert. Wie schon im Aufbau der Ultraschalleinleitung, wurde in der Mikrowellensektion keine Schnecke, sondern Leerhülsen verbaut, um stets eine vollgefüllte Schneckensektion zu gewährleisten und Reflexionen und Störungen des Mikrowellenfeldes durch rotierende Schneckenflanken zu vermeiden. An den Block wurde mittels Hohlleiter ein Magnetron mit einer Mikrowellenfrequenz von 5,8 GHz und einer maximalen Leistung von 850 W angeschlossen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Extruder mit einem Schneckendurchmesser von 18 mm und eine Mikrowellenfrequenz von 5,8 GHz verwendet. Gemäß  $\lambda = c/f$  lässt sich errechnen, dass die Freiraumwellenlänge  $\lambda$  der Mikrowellenfrequenz von 5,8 GHz mit der Lichtgeschwindigkeit  $c = 299\,792\,458$  m/s, 5,17 cm beträgt. Der zur Verfügung stehende Bauraum der Prozesszone zwischen beiden Einkoppelementen (siehe Abbildung 5.38) beträgt 3,38 cm. Somit bilden die Wellenlänge und der zur Verfügung stehende Prozessraum nahezu Vielfache. In der Konsequenz kann sich im Prozessraum eine stehende Welle einer halben Wellenlänge „um das Metall herum“ ausbilden, das heißt, Knotenebenen der Mikrowelle, und damit Orte hoher Energiedichte mit der Gefahr des Funkenschlags, befinden sich im zu heizenden Material und nicht am Metall. Dadurch kann auf die Verwendung spezieller keramischer Extruderelemente verzichtet werden.



(a) Seitenansicht Mikrowellenblock in Verfahrenslänge



(b) Seitenansicht Mikrowellenblock mit angeschlossenem Magnetron

Abbildung 5.37: Ansichten des Mikrowellenblocks eingebaut in den Extruder

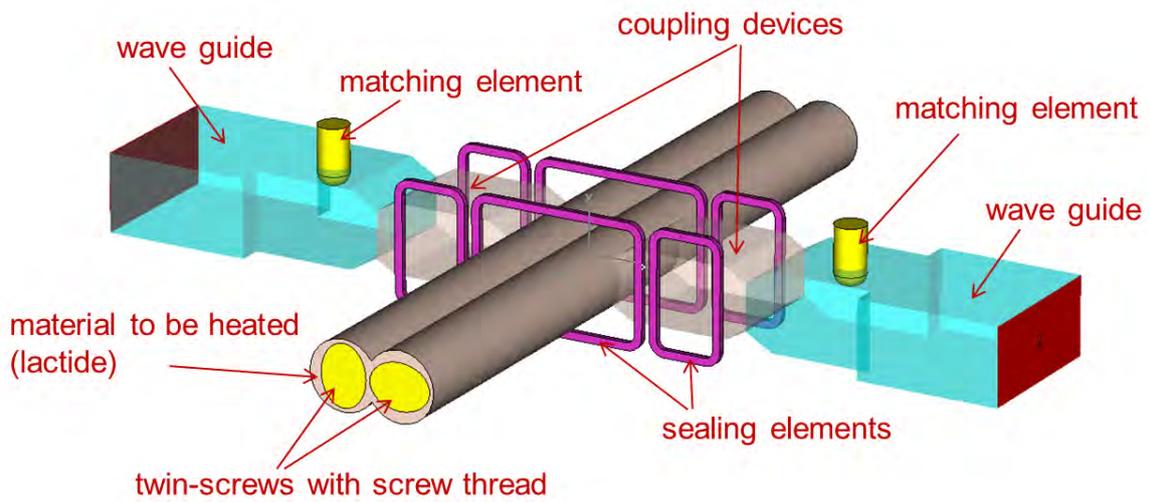


Abbildung 5.38: Schematischer Aufbau der Mikrowellenleitung im Einleitungsblock<sup>[183]</sup>, Nachdruck mit freundlicher Genehmigung der MUEGGE GmbH

---

### 5.6.3 Platzierung der Mikrowellensektion innerhalb der Verfahrenslänge

Es wurde erwartet, dass die eingebrachte Wärmeenergie der Mikrowelle für den Start der Reaktion und einen schnellen Viskositätsaufbau von Vorteil ist. Daher war das Ziel, die Mikrowelle so früh wie möglich innerhalb der Verfahrenslänge zu platzieren. Analog zu der Platzierung der Ultraschallsektion musste jedoch beachtet werden, dass durch in der Schnecke zu früh platzierte Rückstausektionen flüssiges Lactid entgegen der Prozessrichtung bis in den Einzugsbereich zurück gedrückt und nicht gefördert wird. Dieses erstarrte dort und machte eine kontinuierliche Prozessführung unmöglich. Als Kompromiss wurde die Mikrowellensektion bei einer Verfahrenslänge von 25 L/D bis 28 L/D eingebaut. Dies ermöglicht eine stabile Prozessführung und ein sicheres Schmelzen des Lactids bei höheren Durchsätzen.

### 5.6.4 Änderung der Materialtemperatur unter Mikrowelleneinfluss

Im Falle der Mikrowellenbehandlung wurde ebenfalls zunächst versucht, die Erwärmung des Materials zu charakterisieren. Wie schon im Falle der eingebrachten Ultraschallenergie, wurde unmittelbar nach dem Mikrowellenblock ein Block eingebaut, in welchen ein Temperatursensor eingebracht wurde.

Bei 255 W eingebrachter Mikrowellenleistung und einem Durchsatz von 1 kg/h konnte am Temperatursensor unmittelbar nach dem Ultraschalleintrag überraschenderweise keinerlei Temperaturerhöhung gemessen werden.

Wie schon im Falle des Ultraschalls, sank die Anschaltdauer der Heizpatronen in der betreffenden Sektion mit Anschalten der Mikrowelle stark und es lag der Verdacht nahe, dass der Temperatursensor, auf Grund des geringen Massestroms, eher die eingestellte Blocktemperatur anzeigt. Entgegen des Falls des eingebrachten Ultraschalls, musste in diesem Fall aus Sicherheitsgründen darauf verzichtet werden, mit einem Handthermometer die Temperatur zu bestimmen, da in diesem Fall Mikrowellenstrahlung aus dem geöffneten Block und auf den Halter des Handthermometers abgestrahlt würde.

Da eine experimentelle Bestimmung nicht möglich war, wurde versucht, die Materialerwärmung durch die eingetragene Mikrowellenenergie zu berechnen.

Mit derselben Methode, wie schon beschrieben in Kapitel 5.5.5, und der Formel 5.5, kann eine theoretische Erwärmung des Materials durch die eingebrachte Mikrowellenenergie

---

errechnet werden. Wie zuvor werden die drei Extremfälle, sprich die Zusammensetzung von PLA:Lactid von 10:90, von 50:50 und von 90:10 mol-Äquivalenten mit ihren theoretischen Wärmekapazitäten, wie folgt betrachtet:

$$c_{10:90} = 300,81 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

$$c_{50:50} = 236,84 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

$$c_{90:10} = 172,88 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

Allerdings ist davon auszugehen, dass ein nennenswerter Teil der eingestrahnten Mikrowellenenergie nicht vom Materialsystem, sondern vom umgebenden Metall absorbiert wird. Erfahrungswerten nach ist von einem Verlust durch das umgebende Metall von bis zu 80 % auszugehen<sup>[182]</sup>. Unter bloßer Betrachtung der Wärmekapazitäten und der eingebrachten Leistung ergeben sich damit rechnerische Temperaturerhöhungen um:

$$\Delta T_{10:90, MW} = 88 \text{ K}$$

$$\Delta T_{50:50, MW} = 112 \text{ K}$$

$$\Delta T_{90:10, MW} = 150 \text{ K}$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das für die Aufheizung ausschlaggebende  $\epsilon''$  für Lactid und für kommerzielles PLA bei 2,45 GHz bis zu einer Temperatur von 150 °C bestimmt. Für reines Lactid liegt der Wert bei 150 °C ungefähr bei 4, für kommerzielles PLA bei derselben Temperatur bei circa 1. Da dieser Wert jedoch frequenz- und temperaturabhängig ist, ist nicht davon auszugehen, dass mit diesen Zahlen die vorherrschenden Bedingungen im hier durchgeführten Prozess beschrieben werden können. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass Lactid effizienter durch Mikrowellen erwärmt werden kann als PLA.

Folglich ist auch im vorliegenden Fall eine Erwärmung zu erwarten, welche nicht gemessen werden kann. Analog zum vorher diskutierten Fall liegt im Fall des hier verwendeten 18 mm Extruder ein noch größeres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis sowie eine leistungsstärkere Extruderkühlung vor. Das Material scheint demzufolge einer sehr kurzen Erwärmung ausgesetzt zu sein, welche sehr schnell wieder über die Temperierung und die Wärmestrahlung abgegeben werden.

Verglichen mit dem vorher diskutierten Fall des Ultraschalls ist hier jedoch von erheblich höheren Temperaturen selektiv im Lactid auszugehen.

---

### 5.6.5 Einfluss des Mikrowelleneintrags auf das erhaltene Molekulargewicht

Entgegen den Untersuchungen in 5.5 wurde der Einfluss der Mikrowelle nicht mit empirischen Versuchspunkten, sondern mittels einer statistischen Versuchsplanung untersucht. Dazu wurde ein vollfaktorielles Design mit Mittelwertsversuch gewählt.

In Abbildung 5.39 wurden in einem dreidimensionalen Diagramm die Einstellungen Prozesstemperatur, Schneckendrehzahl und Durchsatz aufgetragen. Jede dieser Einstellungen wurde mit dem hierbei erhaltenen Molekulargewicht in g/mol beschriftet. Unterstrichene Werte beziehen sich auf unter Mikrowelleneinwirkung produzierte Molmassen, nicht unterstrichene Molmassen wurden ohne aktivierte Mikrowelle generiert. Für eine bessere Übersicht wurden die Molmassen darüber hinaus optisch codiert: rot eingefärbt für geringe erhaltene Molmassen, grün eingefärbt für hohe erhaltene Molmassen. Zusätzlich wurde das Volumen markiert, in welchem Koordinatenraum durchweg geringe Molmassen resultieren, und entsprechend ein Volumen, in welchem hohe Molmassen erhalten werden.

Durch die vom Versuchsplan vorgegebenen Prozesseinstellung war es nicht möglich, für alle vorgegebenen Einstellungen Messwerte zu generieren. Für manche Prozesseinstellungen veränderte sich bei Aktivierung der Mikrowelle die Viskosität des Materials so stark, dass das verwendete Schneckenkonzept keine prozesssichere Materialförderung mehr sicherstellen konnte und der Prozess zusammenbrach. Für andere Prozesspunkte war bereits so viel Energie im System, dass die Aktivierung der Mikrowelle in einem abgebautem Produkt resultierte. Daher konnte bei der Hälfte der vorgegebenen Prozesseinstellungen kein Polymer unter Mikrowelleneinfluss erhalten werden.

Molekulargewicht von Proben hergestellt mit und ohne Mikrowellenenergie bei verschiedenen Temperaturen, Drehzahlen und Durchsätzen

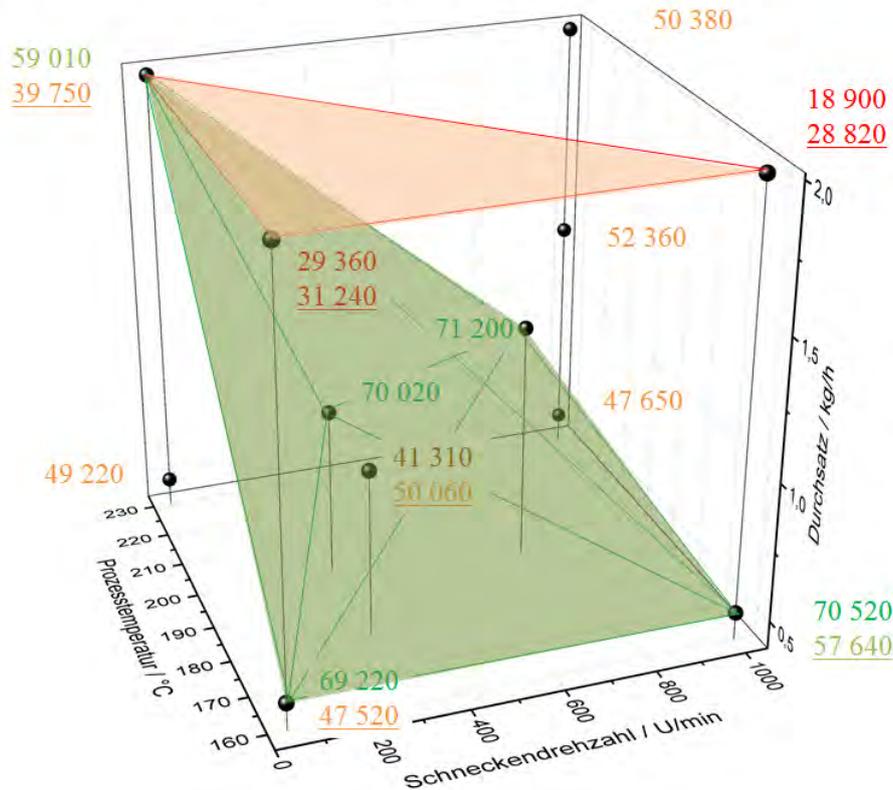


Abbildung 5.39: Einfluss der Mikrowellenenergie auf das erhaltene Polymer. Nicht unterstrichene Zahlen beziffern Molekulargewichte von Materialien hergestellt ohne Mikrowelleneintrag, unterstrichene Zahlen beziffern Molekulargewichte von Materialien hergestellt mit Mikrowelleneintrag

Folgende generelle Trends lassen sich dennoch aus dem Diagramm ableiten:

- Es fällt auf, dass sich ein Optimalbereich zur Erlangung hochmolekularer Materialien über einen großen Bereich der Prozesstemperatur, Drehzahl und Durchsatz diagonal durch das Diagramm zieht. Unter Anpassung der Drehzahl und der Temperatur ist es folglich möglich, auf dem verwendeten Extruder auch bei erhöhten Durchsätzen hohe Molmassen zu erhalten.
- Im verwendeten 18 mm Extruder existiert eine optimale Temperatureinstellung, welche jedoch entgegen den zuvor diskutierten Trends auf Basis eines 27 mm Extruders bei tieferen Temperaturen liegt.

- 
- Die erhaltenen Molekulargewichte reagieren weniger sensitiv auf die Drehzahl als bei einem 27 mm Extruder. Es lassen sich hohe Molmassen über einen weiten Bereich der Drehzahleinstellung erhalten.
  - Entgegen den Versuchsreihen auf dem 27 mm Extruder sind die Bereiche hoher und tiefer Molmassen zwar klarer abgetrennt, es ergibt sich aber ebenfalls kein Bereich, entlang welchem die Materialqualität langsam abnimmt. Auf dem hier verwendeten 18 mm Extruder können durch relativ geringe Änderungen sehr verschiedene Molmassen resultieren.
  - Der diagonal im Diagramm liegende Optimalbereich legt nahe, dass es sich um ein sehr enges Prozessfenster bezüglich eingebrachter Energie handelt. Eine genauere Betrachtung der eingetragenen Energien mittels spezifisch eingetragener Scherenergie, thermischer Energie und eventueller Mikrowellenenergie könnte hier für Aufschluss sorgen, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

Bezüglich der Wirkung der Mikrowelle lassen sich außerdem die folgenden allgemeinen Schlüsse ziehen:

- Für ein Drittel der Prozesspunkte wurde mit Nutzung zusätzlicher Mikrowellenenergie ein höheres Molekulargewicht erzielt. Für die Hälfte der Prozesspunkte wurde unter Mikrowelleneinfluss ein geringeres Molekulargewicht erreicht. Für einen Prozesspunkt hatte zusätzliche Mikrowellenenergie keinen signifikanten Einfluss auf das resultierende Molekulargewicht.
- Das höchste absolut erreichbare Molekulargewicht mit aktivierter Mikrowelle war weit geringer als das höchste absolut erreichbare Molekulargewicht ohne Mikrowellenenergie.
- Unter Nutzung von Mikrowellenenergie sind die erhaltenen Molmassen enger verteilt: Die niedrigsten gemessenen absoluten Messwerte sind gleich, die höchsten produzierten absoluten Molmassen jedoch geringer als ohne die Einbringung von Mikrowellenenergie.
- Für eingestellte Prozesstemperaturen von über 200 °C resultiert die zusätzliche Einbringung von Mikrowellenenergie in starkem Polymerabbau.

Es bleibt festzuhalten, dass die Nutzung einer statistischen Versuchsplanung, mit dem Ziel der Reduktion des experimentellen Aufwandes und dem Auffinden von Prozesszusammenhängen, im vorliegenden Fall kein komplettes Bild ergibt. Zwar lässt sich in der

Theorie ein Versuchsraum vorgeben, die limitierenden Phänomene sind aber in ihren Zusammenhängen so komplex, dass theoretisch benötigte Versuchspunkte in der Praxis mitunter nicht angefahren werden können oder in nicht sinnhaften Materialproben (wie bei Prozesspunkten, die einen sehr hohen Energieeintrag bedeuten) resultieren. Daher wird an dieser Stelle darauf verzichtet, weitere Aussagen, Zusammenhänge oder Interpretationen auf Basis der Versuchsplanung und deren mathematischen Auswertung zu diskutieren.

### 5.6.6 Polymerisationen mit Mikrowellenenergie und Diskussion erhaltener Spektren

Die im Folgenden behandelten Abhängigkeiten wurden bei variablen Parametern gemäß des Versuchsplans bestimmt. Mit dem verwendeten Spektrometer konnte der Wellenlängenbereich 1 100 nm bis 2 500 nm abgedeckt werden.

Um eine Materialänderung mittels NIR beobachten zu können, wurden zwei NIR Sonden innerhalb der Verfahrenslänge platziert. Eine Sonde wurde unmittelbar nach der Mikrowellensektion, bei 30 L/D, integriert. Die zweite Sonde wurde an der Extruderdüse angebracht. Die Integration der Sonden inklusive des darunter genutzten Schneckenkonzeptes wurde an Hand der Ergebnisse aus Kapitel 5.2 optimiert. Ein Überblick über die Messpositionen ist in Abbildung 5.40 gezeigt.

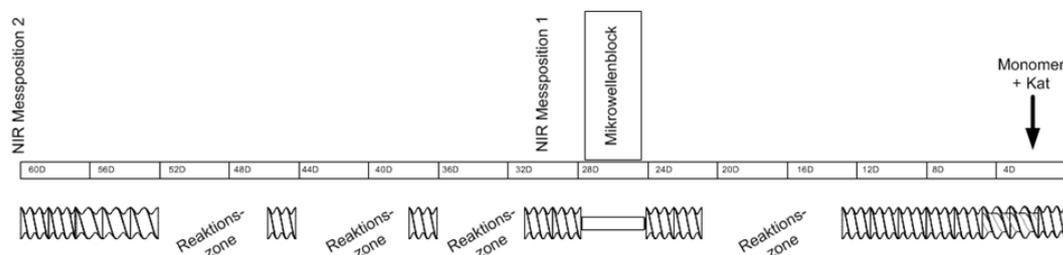


Abbildung 5.40: NIR Messpositionen und Mikrowellensektion innerhalb der Verfahrenslänge

Für jeden eingestellten Durchsatz wurde nach Einstellen eines konstanten Prozesses eine Anzahl Spektren aufgezeichnet, die gemäß Kapitel 5.3 bearbeitet und in Abbildung 5.41 aufgetragen wurden. Da in dieser Auswertung lediglich der unmittelbare Einfluss der Mikrowelle mittels NIR verfolgt werden soll, werden hier ausschließlich die Spektren erhalten an erster Messstelle diskutiert.

Die erhaltenen Proben wurden auf ihr Molekulargewicht analysiert. Die erhaltenen Werte finden sich in Tabelle 5.9.

Tabelle 5.9: Erhaltene Molekulargewichte bei verschiedenen Einstellungen des Versuchsplans mit und ohne Nutzung der Mikrowelle

Prozesstemperatur / °C	Durchsatz / kg/h	Schneckendrehzahl / U/min	Molekulargewicht / g/mol	Verweilzeit / min:sec
160	0,5	40	69 220 (ohne MW)	27:00
			47 520 (mit MW)	
160	2	1000	18 900 (ohne MW)	2:10
			28 820 (mit MW)	
180	1	300	41 310 (ohne MW)	11:00
			50 060 (mit MW)	
230	2	40	59 010 (ohne MW)	6:50
			39 750 (mit MW)	

## NIR Spektren von Proben hergestellt mit Mikrowellenenergie bei verschiedenen Temperaturen, Drehzahlen und Durchsätzen

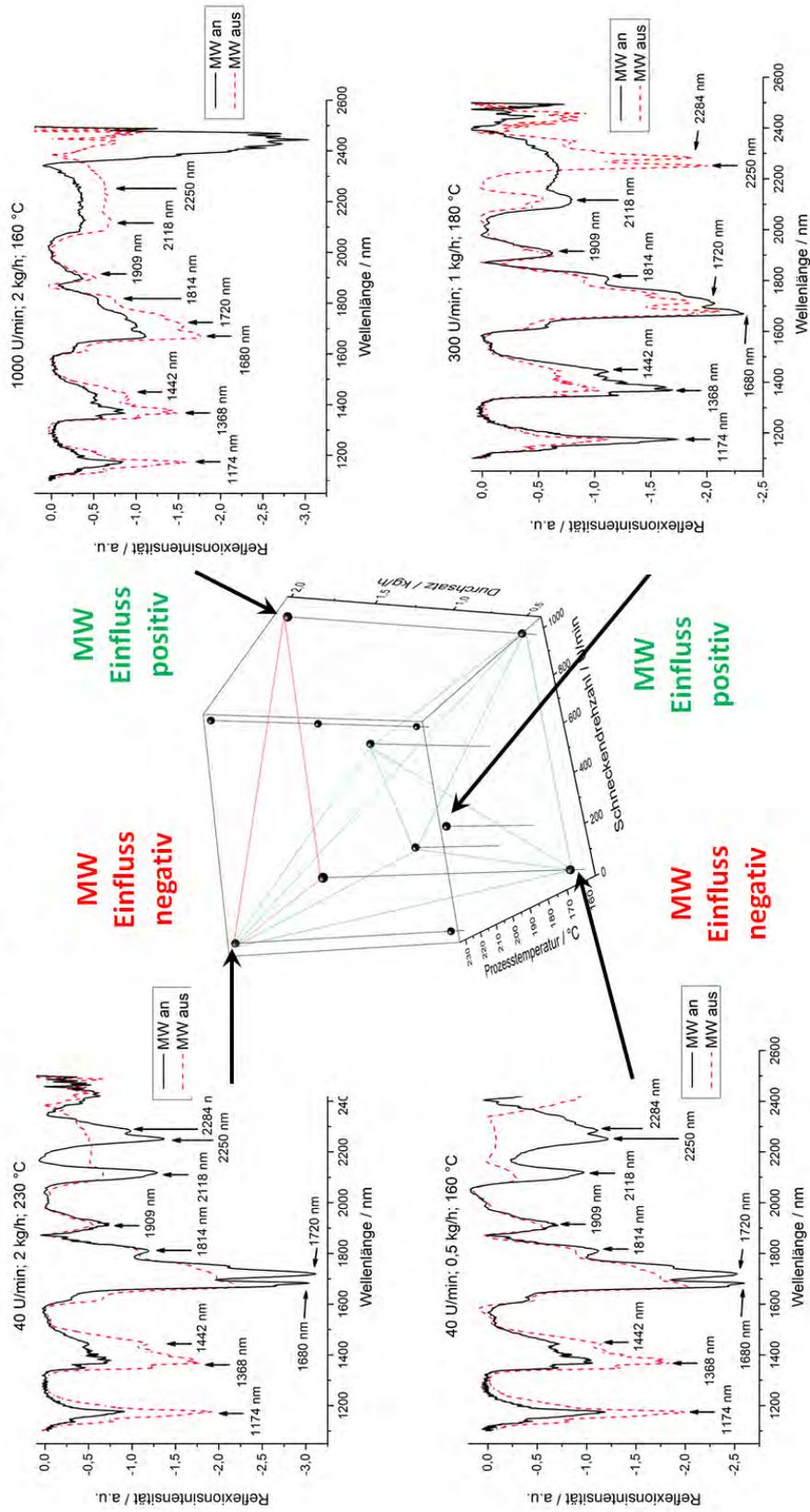


Abbildung 5.41: Polymerisationen mit Mikrowellenenergie und resultierende Nah-Infrarot-Spektren

---

An der verwendeten Messposition werden neun beziehungsweise zehn deutlich differenzierbare Absorptionspeaks gemessen. Diese lassen sich wie folgt der Molekularstruktur zuordnen (alle zitierten Literaturwertangaben sind zu finden in<sup>[178]</sup>):

- 1 174 nm: Absorption der Carbonylgruppe  $>C=O$  (Lit.: 1 160 nm)
- 1 368 nm: Kombinationsschwingung der Methylgruppe  $-CH_3$  (Lit.: 1 360 nm bzw. 1 390 nm)
- 1 442 nm: Polymergebundene Hydroxo  $-O-H$  Gruppe (Lit.: 1 441 nm)
- 1 680 nm: Schwingung der Methylgruppe  $-CH_3$  in Nachbarschaft zu Ketogruppen (Lit.: 1 678 nm)
- 1 720 nm: Schwingung der Methylgruppe  $-CH_3$  in Nachbarschaft zu  $-O-H$  oder Ethergruppen (Lit.: 1 732 nm & 1 733 nm)
- 1 814 nm: Polymere  $-O-H/-C-H$  Kombinationsschwingung (Lit.: 1 820 nm)
- 1 909 nm:  $C=O$  Carbonylschwingung von Säuren oder Estern (Lit.: 1 900 nm)
- 2 118 nm: Polymere Esterschwingung ( $-C=O$  &  $-C-O$  Streckschwingung; Lit.: 2 100 nm)
- 2 250 nm: Polymere  $-O-H/-C-H$  Streck-Kombination (Lit.: 2 270 nm)
- 2 284 nm: Polymere  $-O-H/-C-H$ ,  $-O-H/-C-O$  und/oder  $-C-H$ -Streck- und  $-CH_2$  Deformationsschwingung (Lit.: 2 270 nm, 2 273 nm, 2 280 nm)

Durch die Verfügbarkeit eines anderen Spektrometersystems konnte nunmehr ein größerer Wellenlängenbereich abgedeckt werden.

Bei einer Einstellung von 40 U/min, 0,5 kg/h und 160 °C hat die zusätzliche Einbringung von Mikrowellen einen negativen Einfluss: Das erhaltene Molekulargewicht fällt von 69 220 g/mol ohne Mikrowelle auf 47 520 g/mol mit Mikrowelle.

Dies resultiert im erhaltenen Spektrum (siehe Abbildung 5.41 unten links) in einer verminderten Signalintensität für die Signale bei 1 174 nm ( $>C=O$ ), 1 368 nm ( $-CH_3$ ) und 1 442 nm (polymergebundene  $-O-H$ ) sowie in einer erhöhten Signalintensität um 1 700 nm ( $-CH_3$ ) und bei 2 118 nm ( $-C=O$  &  $-C-O$ ). Das Signal bei 1 909 nm ( $-C=O$ ) bleibt in beiden Fällen nahezu konstant, während die Signale bei 2 250 nm ( $-O-H/-C-H$ ) und 2 284 nm (polymergebundene  $-O-H/-C-H$ ) nur ohne Mikrowelle, also bei geringerem Molekulargewicht, auftreten. Mangels klarer Auflösung werden die Signale bei  $>2 400$  nm in der folgenden Auswertung nicht betrachtet.

---

Die nur unter Mikrowelleneinstrahlung auftretenden Signale bei 2 250 nm und 2 284 nm sind beide mit Hydroxogruppen assoziiert. Da in einer PLA Kette keine Hydroxogruppen aufzufinden sein sollten, könnte dies dafür sprechen, dass die selektive Erwärmung des Lactids der Mikrowelle Neben- und Abbaureaktionen ausgelöst hat.

Dass die Signale bei 1 174 nm ( $>C=O$ ), 1 442 nm (polymergebundene  $-O-H$ ) und 1 368 nm ( $-CH_3$ ) bei dieser Halbierung des resultierenden Molekulargewichts in ihrer Intensität stark vermindert werden, scheint zunächst der zuvor aufgestellten Hypothese zu widersprechen, dass diese Signale mit niedermolekularen Produkten verknüpft sind. Da die starke Energieeinstrahlung der Mikrowelle jedoch bevorzugt von niedermolekularen Bestandteilen absorbiert wird, ist es ebenso möglich, dass die Intensität dieser Signale vermindert wurde, weil niedermolekulare Bestandteile nicht durch die Reaktion, sondern durch die Einstrahlung der Mikrowelle aus dem Gemisch entfernt oder zerstört wurden.

Dass das Signal bei 1 720 nm ( $-CH_3$  in Nachbarschaft zu  $-O-H$  oder  $-C-O-C-$ ) trotz Erniedrigung des resultierenden Molekulargewichts steigt, könnte damit zu erklären sein, dass in hochmolekularem PLA weder Hydroxo- noch klassische Ethergruppen zu finden sind. Dieses Signal könnte daher niedermolekularen Zwischenprodukten zuzuordnen sein.

Weiterhin erscheint es als widersprüchlich, dass das Signal bei 2 118 nm, welches als Signal von „polymeren Esterschwingungen“ zugeordnet werden kann, mit sinkendem Molekulargewicht ebenfalls intensiver wird. Dies könnte dadurch ausgelöst werden, dass bei sehr hohen Molekulargewichten intramolekulare Wechselwirkungen dominieren und das Absorptionssignal dieser Gruppe nicht mehr als solches so stark auftritt. Mit den Charakteristika der Probe, welche als „niedrigeres Molekulargewicht“ immer noch über 45 000 g/mol aufweist, könnte dies eine Art „Optimumbereich“ für das Auftreten dieses Signals sein. Bei niedrigeren Molmassen könnte die Absorption mangels Polymer geringer ausfallen. Bei höheren Molmassen, welche in diesem Fall nahezu doppelt so groß sind, könnte die Absorption dagegen durch intramolekulare Wechselwirkungen überlagert sein.

Bei einer Einstellung von 40 U/min, 2 kg/h und 230 °C hat die zusätzliche Einbringung von Mikrowellen ebenfalls einen negativen Einfluss: Das erhaltene Molekulargewicht fällt von 59 010 g/mol ohne Mikrowelle auf 39 750 g/mol mit Mikrowelle.

Dies resultiert, wie in Abbildung 5.41 oben links gezeigt, wie im zuvor diskutierten Spektrum in einer verminderten Signalintensität für die Signale bei 1 174 nm ( $>C=O$ ), 1 368 nm ( $-CH_3$ ) und 1 442 nm (polymergebundene  $-O-H$ ) sowie in einer erhöhten Signalintensität um 1 700 nm ( $-CH_3$ ) und bei 2 118 nm ( $-C=O$  &  $-C-O$ ). Das Signal

---

bei 1909 nm ( $-\text{C}=\text{O}$ ) bleibt in beiden Fällen nahezu konstant, während die Signale bei 2250 nm ( $-\text{O}-\text{H}/-\text{C}-\text{H}$ ) und 2284 nm (polymergebundene  $-\text{O}-\text{H}/-\text{C}-\text{H}$ ) nur ohne Mikrowelle, also bei geringerem Molekulargewicht, auftreten.

Damit können für diese Prozesseinstellung die Schlüsse gezogen werden, dass die Mikrowelleneinstrahlung Abbauprodukte zu generieren scheint und niedermolekulare Produkte durch Abbau oder durch andere physikalische Vorgänge weniger im Reaktionsgemisch nachzuweisen sind.

Bei einer Einstellung von 1000 U/min, 2 kg/h und 160 °C hat die zusätzliche Einbringung von Mikrowellen einen positiven Einfluss: Das erhaltene Molekulargewicht steigt von 18900 g/mol ohne Mikrowelle auf 28820 g/mol mit Mikrowelle. Trotz dieses positiven Einflusses ist das absolute Molekulargewicht dieser Prozesseinstellung das niedrigste hier diskutierte. Dies resultiert im erhaltenen Spektrum (siehe Abbildung 5.41 oben rechts) in einer verminderten Signalintensität für sämtliche Signale. Interessant ist, dass ausgerechnet das schlecht aufgelöste Multiplettsignal bei  $>2400$  nm stark an Intensität zunimmt. Signale dieser Wellenlänge können diversen C–H Schwingungstypen zugeordnet werden. Damit zeigt dieses Spektrum ebenso, dass das Molekulargewicht nicht in einfacher Weise mit einem Signal korreliert. Vielmehr drängt sich bei diesem Spektrum der Eindruck auf, dass weniger die chemische Beschaffenheit des Materials als viel mehr die physikalischen Bedingungen an der Messstelle für die verminderte Intensität der Signale verantwortlich ist. Bei 1000 U/min und 2 kg/h werden starke Scherkräfte in das Material eingetragen, was eine Viskositätserniedrigung zur Folge hat. Durch die starke Transportwirkung der vorwärtsfördernden Schneckenelemente bei diesen Drehzahlen sinkt der Schneckenfüllgrad, was zusammen mit der erniedrigten Viskosität in der allgemein verminderten Signalintensität resultieren könnte.

Bei der gewählten Optimaleinstellung von 300 U/min, 1 kg/h und 180 °C hat die zusätzliche Einbringung von Mikrowellen einen positiven Einfluss: Das erhaltene Molekulargewicht steigt von 41310 g/mol ohne Mikrowelle auf 50060 g/mol mit Mikrowelle. Dies resultiert im erhaltenen Spektrum (siehe Abbildung 5.41 unten rechts) verglichen zu dem ersten diskutierten Spektrum in einer nahezu gegensätzlichen Antwort: Während die Intensität der Signale bei 1174 nm ( $>\text{C}=\text{O}$ ), 1368 nm ( $-\text{CH}_3$ ) und 1442 nm (polymergebundene  $-\text{O}-\text{H}$ ) durch die Einbringung von Mikrowellenenergie ansteigt, bleibt das Signal bei 1909 nm ( $-\text{C}=\text{O}$ ) in beiden Fällen nahezu konstant. Die Signale bei 2250 nm ( $-\text{O}-\text{H}/-\text{C}-\text{H}$ ) und 2284 nm (polymergebundene  $-\text{O}-\text{H}/-\text{C}-\text{H}$ ) sind nur für die Prozessführung ohne Mikrowelle, also wiederum bei geringerem Molekulargewicht, messbar. Analog dem ersten diskutierten Spektrum dieser Versuchsreihe steigen

---

in diesem Versuch mit Aktivierung der Mikrowelle die Signalintensitäten um 1700 nm ( $-\text{CH}_3$ ) und bei 2118 nm ( $-\text{C}=\text{O}$  &  $-\text{C}-\text{O}$ ) leicht an.

Bei dieser mittleren Prozesseinstellung scheint die Mikrowelle Nebenreaktionen und Abbaureaktionen zurückzudrängen, wie an den fehlenden Signalen bei 2250 nm ( $-\text{O}-\text{H}/-\text{C}-\text{H}$ ) und 2284 nm (polymergebundene  $-\text{O}-\text{H}/-\text{C}-\text{H}$ ) ersichtlich. Möglicherweise wird bei dieser mittleren Prozesseinstellung selektiv die ringöffnende Polymerisation ausreichend unterstützt, um das resultierende Molekulargewicht zu erhöhen, ohne oxidative Neben- und Abbauprodukte durch die eingestrahlte Energie zu generieren.

Dass hier die Signale bei 1174 nm ( $>\text{C}=\text{O}$ ), 1442 nm ( $-\text{O}-\text{H}$ ) und 1368 nm ( $-\text{CH}_3$ ) mit Erhöhung des Molekulargewichts in ihrer Intensität verstärkt werden, scheint wiederum der zuvor aufgestellten Hypothese zu widersprechen, dass diese Signale mit niedermolekularen Produkten verknüpft sind. Da in diesem Fall die Intensitätssteigerung jedoch moderat ausfällt, besteht der Verdacht, dass die stärkere Ausprägung der Signale vielmehr durch die, auf Grund des höheren Molekulargewichts, erhöhte Viskosität und damit höheren Druck unter der Messposition geschuldet ist.

Dass in diesem Fall das Signal bei 1720 nm ( $-\text{CH}_3$  in Nachbarschaft zu  $-\text{O}-\text{H}$ ) bei Erhöhung des resultierenden Molekulargewichts steigt, könnte damit zu erklären sein, dass es, wie vorher beschrieben, niedermolekularen Zwischenprodukten zuzuordnen ist. Da die Intensitätssteigerung des Signals moderat ausfällt, könnte dies ebenso der erhöhten Viskosität und dem damit erhöhten Druck unter der NIR Sonde geschuldet sein.

Das Signal bei 2118 nm, polymeren Esterschwingungen zuzuordnen, wird in diesem Fall mit Steigen des Molekulargewichts intensiver. Da die hergestellten Proben mit Molekulargewichten um 50000 g/mol in einem ähnlichen Bereich wie im zuerst diskutierten Experiment aufweisen, könnte hier noch die Steigerung der Kettenlänge für eine Intensivierung dieses Signals sorgen, ohne dass dieses von intramolekularen Wechselwirkungen überlagert wird.

Damit zeigt die NIR-Spektroskopie während der Nutzung von Mikrowellen ein differenziertes Bild: Prozessänderungen können sichtbar gemacht werden, eine Korrelation mit dem Produkt oder dessen Zusammensetzung gestaltet sich jedoch als schwierig. Die Nutzung eines Versuchsplans scheint im vorliegenden Fall nicht für einen größeren Informationsgewinn zu sorgen, da die statische Vorgabe von extremen Versuchspunkten eine Vielzahl neuer Effekte und Mechanismen bedingt, welche sich zusätzlich in den Spektren widerspiegeln.

---

## 5.7 Analyse gegenläufiger Prozesstrends

Nach allen Ansätzen der Prozessaufklärung der vorhergehenden Kapitel bleibt festzuhalten, dass auf dem verwendeten 27 mm Extruder und auf dem verwendeten 18 mm Extruder gegenläufige Prozesstrends zu beobachten sind, welche auf den ersten Blick nicht plausibel erscheinen. Besonders auffällig wird dies im Einfluss der Prozesstemperatur: Eine Erhöhung dieser hat im verwendeten 27 mm Extruder einen positiven Einfluss, im verwendeten 18 mm Extruder jedoch einen negativen Einfluss. Dies legt den Schluss nahe, dass weitere, die Polymerisationskinetik beeinflussende Vorgänge im Inneren der Extruder stattfinden müssen, welche diese gegenläufigen Prozesstrends erklären.

Als eine mögliche Erklärung könnte die Bildung eines 2-phasigen Gemischs, genauer eines „Schaums“ aus Reaktionsmischung und entweder Luft oder gasförmigem Monomer dienen. Ein solches heterophasiges Gemisch würde die Verfügbarkeit des freien Monomers in der Flüssigphase beeinflussen, polymerisationshemmenden Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit in der Mischung verteilen sowie die mögliche Monomerdiffusion behindern. Das stärkere oder weniger starke Ausbilden einer solchen Schaumstruktur könnte demzufolge geringere resultierende Molekulargewichte erklären.

Es stellt sich zunächst die Frage, ob die im Extruder herrschenden Druckbedingungen eine Schaumbildung generell ermöglichen. Bei den genutzten Parametern und der erreichbaren Materialviskosität ergab sich ein Düsendruck von maximal 11 bar Schmelzedruck. Im Verlauf der Prozesszone ist für die meisten Fälle von geringeren Drücken auszugehen. Mit Blick auf das verwendete Schneckenkonzept wechseln sich vollgefüllte Reaktionszonen mit teilgefüllten Fördersektionen ab. In allen Fördersektionen ist demzufolge allenfalls von leicht erhöhtem Atmosphärendruck durch verdampftes Monomer auszugehen. Ein Schmelzedruck liegt hier nicht vor.

Im Gegensatz hierzu sind in den Reaktionszonen rückstauende Elemente verbaut, welche einen Schmelzedruck aufbauen können. In den spät im Prozess gelegenen Reaktionszonen, folglich düsennahen Schneckensektionen, ist demnach theoretisch von einem erhöhten Schmelzedruck auszugehen. In Messungen zeigte sich, dass keine Druckwerte größer als 3 bar gemessen werden konnten. Speziell in den früh im Prozess gelegenen Reaktionszonen, in welchen eine niederviskose Oligomermischung vorliegt, ist nicht davon auszugehen dass ein erhöhter Schmelzedruck aufgebaut wird. Speziell in den früh im Prozess herrschenden Bedingungen ist demnach nicht von Bedingungen auszugehen, welche eine Schaumbildung kategorisch ausschließen würden.

---

Als erstes Indiz für die Schaumbildung ist in den enthaltenen Proben stets ein mehr oder weniger starker Blaseneinschluss zu sehen, wie in Abbildung 5.42 ersichtlich.

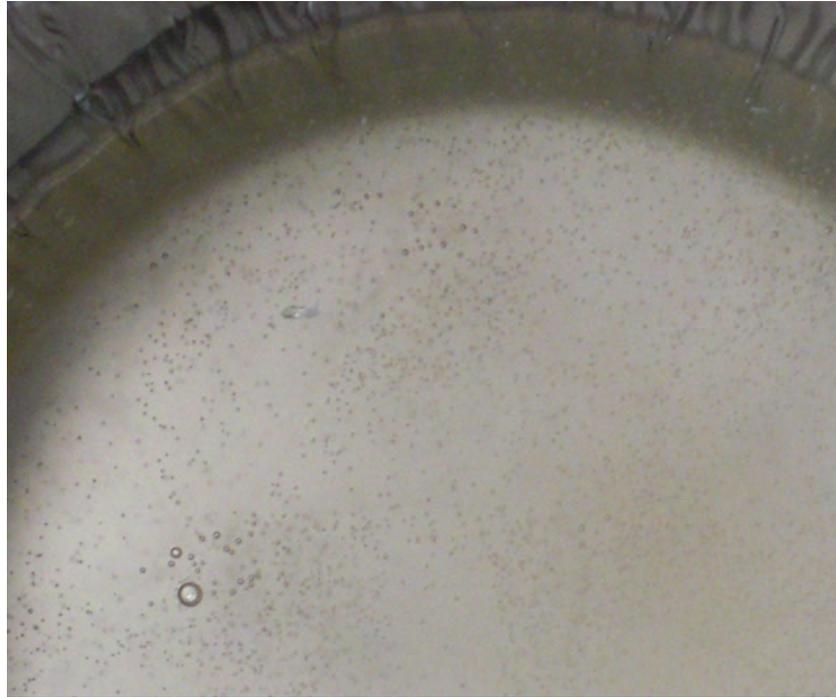


Abbildung 5.42: Makroskopische Aufnahme erhaltener Polymerprobe hergestellt auf 27 mm Extruder bei 600 U/min, 205 °C und 2,5 kg/h

Würde sich eine solche Schaumstruktur in den verwendeten Extrudern verschieden stark ausbilden, könnte dies die gegenläufigen Prozesstrends erklären.

Ein Unterschied zwischen den der verwendeten Extruder ist das zur Verfügung stehende Luftvolumen, welches überhaupt erst zur Bildung einer solchen Schaumstruktur führen könnte. Um dies zu charakterisieren, wird an dieser Stelle eine geschätzte prozentuale Schneckenfüllung zu Hilfe genommen. Die Schneckenfüllung ist nach *Kohlgrüber und Bierdel* definiert als

$$f = \frac{\dot{V}}{\dot{V}_{max}} \quad (5.7)$$

mit  $f$  als prozentualen Schneckenfüllgrad, dem Volumenstrom  $\dot{V}$  sowie  $\dot{V}_{max}$  als den maximalen Volumenstrom, welcher der Extruder ohne Druckaufbau fördert<sup>[18]</sup>. Für  $\dot{V}_{max}$  sind empirische Berechnungsgrundlagen verfügbar. Auf Grund der Komplexität des verwendeten Systems mit dem starken Viskositätsanstieg werden diese für das vorliegende System jedoch als wenig akkurat angesehen.

---

Stattdessen werden Erfahrungswerte für die verwendeten Extruder angenommen. Des Weiteren wird unter Beibehalt hinreichender Genauigkeit die Betrachtung der Volumenströme durch die Betrachtung der Masseströme ersetzt. Mit geschätzten Werten von

$$\dot{m}_{max,18mm} = 6 \text{ kg/h}$$

$$\dot{m}_{max,27mm} = 17 \text{ kg/h}$$

ergeben sich für die verwendeten Durchsätze von  $\dot{m}_{18mm} = 0,5 \text{ kg/h}$  bis  $2 \text{ kg/h}$  und  $\dot{m}_{27mm} = 1,3 \text{ kg/h}$  bis  $3 \text{ kg/h}$  Schneckenfüllungen von

$$f_{18mm} = 8 \% \text{ bis } 33 \%$$

$$f_{27mm} = 7 \% \text{ bis } 18 \%$$

Dies zeigt, dass im verwendeten 27 mm Extruder gerade in den „höheren“ Durchsätzen immer noch ein wesentlich geringerer Schneckenfüllgrad entsteht, damit ein größeres Luftvolumen zur Verfügung steht, welches zum Entstehen einer solchen Schaumstruktur beitragen könnte.

Weiterhin stellt sich die Frage, welchen Einfluss die genutzten Energien Mikrowelle oder Ultraschall auf die Entstehung einer eventuellen Schaumstruktur hätten.

Auf Grund der entgasenden Wirkung von Ultraschall auf wässrige Systeme kann gemutmaßt werden, dass im hier betrachteten System bei genügend geringen Viskositäten eingebrachter Ultraschall ebenso einen Schaum zerstören und somit förderlich auf das resultierende Molekulargewicht wirken würde. Zwar herrscht in der Prozesszone der eingebrachten Ultraschallenergie ein erhöhter Schmelzedruck, basierend auf den gemessenen Werten in anderen Sektionen wird sich dieser Druck um oder unter 10 bar bewegen. Dies bedeutet, dass der herrschende Schmelzedruck einer Entgasungswirkung entgegensteht und diese limitiert, der Schmelzedruck aber nicht so hoch ist diese zu unterbinden.

Eingebrachte Mikrowellenenergie hingegen heizt das bestrahlte Material auf, bevorzugt das Monomer. Bei einem Siedepunkt des Lactids von  $255 \text{ °C}$  bei Normaldruck<sup>[184]</sup> besteht die Möglichkeit, dass die eingestrahlte Mikrowellenenergie das vorliegende Monomer verdampft und somit die Entstehung einer Schaumstruktur begünstigt, was in einer Erniedrigung des resultierenden Molekulargewichts resultieren müsste.

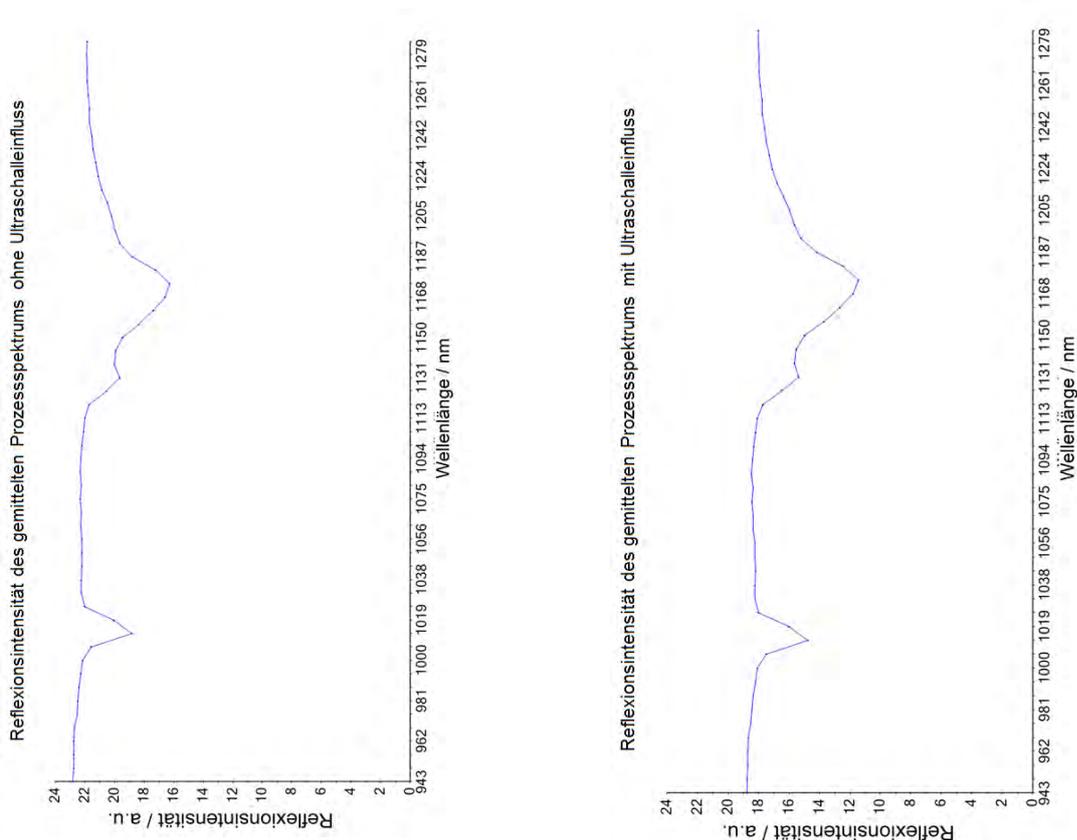
Als weiteres Indiz für das Entstehen einer Schaumstruktur könnte die absolute Reflexion der Systeme in den aufgenommenen NIR Spektren dienen. Bei Auftreten einer Schaumstruktur entstehen im Material Grenzflächen, an welchen eintreffende Strahlen

gestreut oder reflektiert werden können. Mit Entstehen einer Schaumstruktur sollte demzufolge die absolute Reflexion des Systems steigen. Da dies nach der in Kapitel 5.3 beschriebenen Bearbeitung der Rohdaten nicht mehr ersichtlich ist, wurde eine neuerliche Datenanalyse vorgenommen, in welcher die Spektren nicht in Standard-Normal-Variablen konvertiert wurden. Nach dem Auffinden spektroskopisch konstanter Bedingungen wurde direkt eine Mittelwertbildung der erhaltenen Kurven vorgenommen und nur deren absolute Reflexion verglichen.

Exemplarisch sind in Abbildung 5.43 der linke Teil der wie oben beschrieben gemittelten Reflexionsspektren, erhalten auf dem 27 mm Extruder bei 600 U/min, 205 °C und 2,5 kg/h mit und ohne Ultraschalleintrag, dargestellt. Ohne weitere Datenbearbeitung lässt sich erkennen, dass die Signalintensität der Nulllinie ohne Ultraschall bei ungefähr 22 liegt, mit Ultraschall bei circa 17. Durch den Einsatz des Ultraschalls hat sich die Reflexionsintensität um circa 23% vermindert, was auf eine Entgasungswirkung des Ultraschalls zurückzuführen sein könnte. Tabelle 5.10 zeigt die Reflexionswerte der Reaktionsmischung mit und ohne Ultraschalleintrag.

Tabelle 5.10: Reflexionsintensität der Basislinie der Reaktionsmischung mit und ohne Ultraschalleintrag

Schneckendrehzahl / U/min	Prozesstemperatur / °C	Durchsatz / kg/h	Reflexion / Intensität
75	190	2,5	34 (ohne US)
			24 (mit US)
75	220	2,5	18 (ohne US)
			17 (mit US)
600	205	2,5	22 (ohne US)
			17 (mit US)
1000	205	2,5	17 (ohne US)
			29 (mit US)



- (a) Ausschnitt eines Reflexionsspektrums ohne Ultraschall gemessen bei 600 U/min, 205 °C und 2,5 kg/h
- (b) Ausschnitt eines Reflexionsspektrums mit Ultraschall gemessen bei 600 U/min, 205 °C und 2,5 kg/h

Abbildung 5.43: Reflexionsintensitäten im Prozess mit und ohne Ultraschalleinsatz

Es zeigt sich, dass tatsächlich für fast alle Versuchseinstellungen die Reflexionsintensität der Mischung im Prozess durch den Ultraschall erniedrigt wird. Für sehr geringe Drehzahlen von 75 U/min ist die Reduktion bei hohen Prozesstemperaturen von 220 °C erheblich geringer als bei einer Prozesstemperatur von 190 °C. Dies könnte dadurch begründet sein, dass in beiden Fällen eine Entgasungswirkung stattfindet, im Falle der hohen Prozesstemperatur durch den zusätzlichen Temperatureintrag des Ultraschalls jedoch die Siedetemperatur des Monomers überschritten wird. In diesem Fall würde der Ultraschall nicht nur für eine Zerstörung des Schaums, sondern für eine Entstehung von Schaum durch das Verdampfen des Monomers ursächlich sein, was eine Erhöhung der Reflexionsintensität zur Folge haben würde.

Für die genutzte Schneckendrehzahl von 1000 U/min hingegen steigt wider Erwarten die Reflexionsintensität mit Aktivieren des Ultraschalls stark an. Dies könnte durch die

---

Materialtemperatur zu erklären sein: Durch die hohe Scherenergie, eingetragen durch die hohe Schneckendrehzahl, könnte das Monomer über die eingestellte Prozesstemperatur bis knapp unter die Verdampfungstemperatur des Lactids erhitzt worden sein. Mit Aktivieren des Ultraschalls könnte weiterhin die notwendige Energie zum Verdampfen des Monomers, auch bei den herrschenden Druckbedingungen von circa 10 bar, in das System eingetragen werden. Dies würde, wie beobachtet, in einer erhöhten Reflexion resultieren.

Mit Rückblick auf Kapitel 5.5 lässt sich feststellen, dass der positive Einfluss des Ultraschalls auf das Molekulargewicht in ähnlichem Maß ausfällt wie die Gesamtreflexion der Reaktionsmischung durch den Ultraschall erniedrigt wird.

Ebenso der maximal mögliche Leistungseintrag des Ultraschalls (siehe Abbildung 5.28) wird vom Autor als Indiz für die hier diskutierte Theorie gesehen: Für sehr niedrige Drehzahlen lässt sich eine Leistung bis zu 115 W/kg einbringen. Mit Erhöhen der Drehzahl über 200 U/min erfolgt ein Sprung und es können drehzahlunabhängig maximal 80 W/kg eingebracht werden. Eventuell findet erst bei Drehzahlen größer als 200 U/min die Schaumbildung statt. Durch die mögliche Entgasung durch den Ultraschall könnte sich dann ein Gaspolster zwischen der Sonotrode und der Reaktionsmischung bilden, was einen negativen Einfluss auf die maximal einbringbare Ultraschalleistung hat.

Im Falle des Mikrowelleneintrags ist mit analoger Auswertung der erhaltenen Spektren kein klarer Einfluss der Mikrowellenenergie auf die Gesamtreflexion des Systems ersichtlich. In Tabelle 5.11 aufgetragen finden sich die Reflexionswerte bei verschiedenen Prozesseinstellungen jeweils mit und ohne aktivierte Mikrowelle. Auf Grund des anderen verwendeten Spektrometersystems liegen die absoluten Reflexionswerte erheblich geringer und entgegen der Erwartungen nimmt die Reflexion mit Aktivieren der Mikrowelle für nahezu alle Prozesseinstellungen ab, wenn auch nur in sehr geringem Umfang. Dies spricht dagegen, dass durch Mikrowelleneinstrahlung eine nennenswerte Schaumbildung ausgelöst wird, da in diesem Fall der Reflexionswert nennenswert steigen sollte.

Die ohne die Wirkung von Ultraschall und Mikrowellen beobachteten Phänomene weisen ebenfalls auf das Entstehen einer Schaumstruktur hin. So wurde bereits in Kapitel 5.4.3 das hohe Rauschen beziehungsweise die ungerichtete Reflexion an der sehr frühen NIR Position bemerkt, welches sogar das Signal des Katalysators überdeckt. Da zu diesem Prozesspunkt definitiv eine sehr niedrige Viskosität vorherrscht, könnte dies auf eine hoch streuende Schaumstruktur hindeuten.

Ebenfalls die schon vorher bemerkte Feststellung, dass die erhaltenen Molekulargewichte im 18 mm Extruder, weniger sensitiv auf die Drehzahl reagieren als in dem genutzten 27 mm Extruder spricht dafür, dass auf Grund des niedrigeren Schneckenfüllgrades im größeren Extruder bei erhöhten Drehzahlen eine Schaumbildung stattfindet, während im kleineren Extruder die Bildung dieses zweiphasigen Gemischs ausbleibt. Daher ergeben sich im kleineren Extruder andere Zusammenhänge und Abhängigkeiten wie in den vorhergehenden Kapiteln bereits diskutiert wurde.

Selbst wenn der finale Beweis im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit nicht erbracht werden kann, so sprechen doch zahlreiche Indizien gerade unter eingebrachten Mikrowellen oder Ultraschall dafür, dass sich im Inneren der Extruder je nach geometrischen Voraussetzungen und Prozesseinstellungen ein zweiphasiges Gemisch unter Reduktion der Polymerisationkinetik ausbildet.

Tabelle 5.11: Reflexionsintensität der Basislinie der Reaktionsmischung mit und ohne Mikrowelleneintrag

Schneckendrehzahl / U/min	Prozesstemperatur / °C	Durchsatz / kg/h	Reflexion / Intensität
40	230	2	0,006 (ohne MW) 0,007 (mit MW)
40	160	0,5	0,007 (ohne MW) 0,005 (mit MW)
300	180	1	0,008 (ohne MW) 0,005 (mit MW)
1000	160	2	0,006 (ohne MW) 0,005 (mit MW)



---

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung von Polylactid mittels reaktiver Extrusion durchgeführt. Mittels der Einkopplung von Ultraschall in die Prozesszone eines Doppelschneckenextruders, der Integration von Mikrowellen in den Prozessraum sowie der Prozessaufklärung mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie wurde untersucht, ob und in welchem Umfang es möglich ist, mit den betrachteten Technologien eine Prozessintensivierung zu erreichen.

Hierzu wurde zunächst untersucht, ob es grundsätzlich mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie möglich ist die Molekulargewichtsänderung eines Polylactidsystems zu detektieren. Dazu wurde die Glykolyse von PLA mittels Ethylenglykol in einem Doppelschneckenextruder durchgeführt und die Änderungen des resultierenden NIR Spektrums bei stoßartiger Zugabe des Reagenz beobachtet. Die NIR Spektren wurden in einer Messdüse nach dem Extruderausgang aufgezeichnet.

Es zeigte sich, dass sowohl in zuvor aufgezeichneten Rohspektren als auch in den während des Prozesses aufgenommenen Spektren Produkt- und Eduktsignale klar unterschieden und zugeordnet werden können. Ferner zeigte das im Prozess aufgenommene NIR Spektren eine starke Änderung bei erfolgter Glykolyse. Neben dem Erfolg der Reaktion ließen sich in diesem Vorversuch konstante Prozessphasen sowie Prozessänderung durch Beobachtung einer einzelnen Wellenlänge über die Zeit verfolgen.

In einem weiteren Vorversuch wurde evaluiert, ob und in welcher Qualität NIR Spektren innerhalb der Verfahrenslänge eines Doppelschneckenextruders aufgenommen werden können. Dazu wurden während einer Extrusion von kommerziellem PLA Messpunkte mit verschiedenem Grad an Schneckenfüllungen und mit verschiedenen Sondenanordnungen realisiert.

Es konnte gezeigt werden, dass für alle Messpunkte NIR Spektren aufgezeichnet werden konnten, welche sich jedoch durch verschieden große Streuung und Auflösung unterscheiden. NIR Messungen in vollgefüllten Schneckensektionen resultieren in einer hohen Spektrenqualität, im Falle einer Sondenanordnung von oben können aber auch bei Messungen in teilgefüllten Sektionen NIR Spektren von hoher Qualität aufgezeichnet werden. Durch die Berechnung der Signal-Rausch-Verhältnisse konnte dies quantitativ gezeigt werden. Der Einfluss der Schneckendrehzahl auf die Signalqualität wurde betrachtet.

Für den weiteren Verlauf der Arbeit wurde anschließend eine konstante Datenbearbeitung für alle gewonnenen Spektraldaten definiert. So wurden fortan alle Spektren mittels

---

Hauptkomponentenanalyse auf spektroskopisch konstante Bedingungen untersucht, diese Datenauswahl zu Standard-Normal-Variablen konvertiert und ein Mittelwertspektrum gebildet. Nach einer Nulllinienkorrektur konnte die Streuintensität fortan nicht mehr zur Interpretation hinzugezogen werden, jedoch Signalpositionen und deren Intensitäten vergleichbar gemacht werden.

Anschließend wurde die Polymerisation von PLA durch Messungen innerhalb der Verfahrenslänge des Doppelschneckenextruders charakterisiert. An frühen Prozesspositionen konnten so vor allem kurzkettenige Reaktionsprodukte, Initiierungsprodukte und Zwischenprodukte an Hand der Spektren beobachtet werden. In später im Prozess aufgenommenen NIR Spektren konnten die Produktsignale deutlich zugeordnet werden. Im folgenden wurden die Parameter Reaktionstemperatur, Drehzahl und Durchsatz variiert und deren Einfluss auf das Reaktionsprodukt jeweils durch Bestimmung der resultierenden Molmasse charakterisiert. So konnten Materialien verschiedenster Molmassen erhalten werden, von denen jeweils ein hoch aufgelöstes im Prozess aufgenommenes NIR Spektrum aufgezeichnet werden konnte. In den Spektren konnten Einflüsse der veränderten Prozessbedingungen auf die Teilreaktionen beobachtet werden, eine offensichtliche Spektralinformation konnte jedoch nicht mit dem resultierenden Molekulargewicht korreliert werden.

Des Weiteren wurde der Einfluss von Ultraschall auf die Polymerisation bewertet. Dazu wurde zunächst der Betrag der einbringbaren Ultraschalleistung gemessen. Mangels Messmöglichkeiten wurde von dieser eine Erhöhung der Materialtemperatur mittels Berechnungen abgeschätzt.

Mit diesen Voruntersuchungen wurde der Einfluss von Ultraschallenergie unter Variation der Drehzahl, der Prozess Temperatur sowie des Durchsatzes evaluiert. Hierbei zeigte sich, dass durch eingetragene Ultraschallenergie höhere Molekulargewichte für verschiedene Durchsätze und Drehzahlen resultierten, welche im Vergleich der Reaktion ohne eingetragene Ultraschalleistung dem selben Trend bei der Änderung dieser Prozessparametern folgten. Im Falle der Prozess Temperatur konnte über einen größeren Bereich höhere Molekulargewichte erhalten werden. Eine Betrachtung der resultierenden Molekulargewichte im Koordinatenraum Prozess Temperatur-Durchsatz-Drehzahl zeigt, dass ein klares Volumen optimaler Prozesseinstellung nur schwerlich zu finden ist, sondern eine Vielzahl von Einflussfaktoren in Konkurrenz zu stehen scheinen.

Für einige hergestellte Materialien war die Bestimmung des Restmonomergehalts möglich. Dadurch konnte gezeigt werden, dass eingetragene Ultraschalleistung über alle analysierten Proben in einer Reduktion des Gehalts an Restmonomer resultiert hat.

---

Die Betrachtung der aufgezeichneten NIR Spektren während Reaktionen mit Ultraschalleintrag ließ jedoch keinen einfachen Schluss zu, wie die Informationen der aufgezeichneten Spektren mit den gemessenen Materialeigenschaften korrelieren.

Ferner wurde in einem Extruder mit geringerem Schneckendurchmesser der zusätzliche Eintrag von Mikrowellenenergie auf die Polymerisation bewertet. Hier konnte mangels Messmöglichkeiten eine resultierende Erhöhung der Materialtemperatur nur theoretisch abgeschätzt werden. Mittels statistischer Versuchsplanung wurde eine Betrachtung der resultierenden Molekulargewichte im Koordinatenraum Prozesstemperatur-Durchsatz-Drehzahl durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Fläche im genannten Koordinatenraum gefunden werden kann, bei deren gewählten Prozesseinstellung Materialien von guter Qualität resultieren. Im Vergleich zu Ultraschallenergie konnte in dieser Arbeit unter Nutzung von Mikrowellenenergie kein deutlich positiver Effekt auf die resultierenden Materialqualität beobachtet werden konnte. Durch die Betrachtung der aufgezeichneten NIR Spektren während Reaktionen mit Mikrowelleneintrag konnte ebenso kein einfacher Schluss gezogen werden, wie die Informationen der aufgezeichneten Spektren mit den gemessenen Materialeigenschaften korrelieren. Ferner wurde notiert, dass die Nutzung einer statistischer Versuchsplanung mit vorgegebenen Extremwertversuchen die Generierung von Materialien mit hoher Qualität durch eine Vielzahl zusätzlich hinzu kommender Phänomene erschwerte.

Abschließend wurde festgestellt, dass die beobachteten Prozesstrends in dem verwandten 18 mm Extruder und dem verwandten 27 mm Extruder stark differieren. Unter Betrachtung der jeweils herrschenden prozentualen Schneckenfüllungen sowie den Gesamtstreuintensitäten der gemessenen Reflexionsspektren wurde die Hypothese aufgestellt, dass sich im Falle des Extruders mit größerem Schneckendurchmesser durch die Schneckendrehung und eingetragene Umgebungsluft ein zweiphasiges Luft-Monomergemisch mit negativem Einfluss auf die resultierende Materialqualität ausbilden könnte.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass durch die Kombination von reaktiver Extrusion mit Technologien wie Ultraschallenergie und Mikrowellenenergie neue Prozessfreiheitsgrade und neue Reaktionscharakteristika realisiert werden können. Es konnte gezeigt werden, dass die neu gewonnenen Freiheitsgrade genutzt werden können, um Polymerisationsprozesse im Extruder zu intensivieren und Optionen für weitere Prozessforschung basierend auf Doppelschneckenextrudern zu inspirieren.



---

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Benninga, *A History of Lactic Acid Making: A Chapter in the History of Biotechnology*, Chemists and Chemistry, Springer Netherlands, **1990**.
- [2] S. Jacobsen, H. G. Fritz, P. Degée, P. P. Dubois, R. Jérôme, Polylactide (PLA) - a new way of production, *Polym Eng Sci* **1999**, *39*(7), 1311–1319.
- [3] P. Gruber, M. O'Brien, Polylactides "NatureWorks<sup>®</sup> PLA", *Biopolymers online* **2005**, *4*, 236–250.
- [4] J. M. Raquez, R. Ramy-Ratiarison, M. Murariu, P. Dubois, *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, Royal Society of Chemistry, Kap. 4, RSC Polymer Chemistry, **2014**, S. 101–107.
- [5] R. S. Blackburn, X. Zhao, D. W. Farrington, L. Johnson, Effect of D-isomer concentration on the coloration properties of poly (lactic acid), *Dyes and pigments* **2006**, *70*(3), 251–258.
- [6] W. Ding, R. K. Chu, L. H. Mark, C. B. Park, M. Sain, Non-isothermal crystallization behaviors of poly (lactic acid)/cellulose nanofiber composites in the presence of CO<sub>2</sub>, *European Polymer Journal* **2015**, *71*, 231–247.
- [7] M. Nofar, A. Tabatabaei, C. B. Park, Effects of nano-/micro-sized additives on the crystallization behaviors of PLA and PLA/CO<sub>2</sub> mixtures, *Polymer* **2013**, *54*(9), 2382–2391.
- [8] A. Höglund, K. Odelius, A.-C. Albertsson, Crucial differences in the hydrolytic degradation between industrial polylactide and laboratory-scale poly (L-lactide), *ACS applied materials & interfaces* **2012**, *4*(5), 2788–2793.
- [9] S. Toloken, Asia to top PLA capacity by 2020, online, **2012**, <http://www.plasticsnews.com/article/20121022/NEWS/310229967/asia-to-top-pla-capacity-by-2020>, Abgerufen 13.9.2015.
- [10] NatureWorks, Product & Application, <http://www.natureworkslc.com/Product-and-Applications>, Abgerufen 22.10.2015.

- 
- [11] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer, Berlin [u.a.], **2005**, S. 1305–1307.
- [12] E. T. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, P. R. Gruber, Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production, *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 80(3), 403–419.
- [13] Purac, Product Datasheet: Puralact L, **2014**.
- [14] C. Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, **2014**.
- [15] A. Grefenstein, *Reaktive Extrusion und Aufbereitung: Maschinenteknik und Verfahren*, Hanser, **1996**.
- [16] Hrgs.: Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, *Der Doppelschneckenextruder: Grundlagen- und Anwendungsgebiete*, VDI-Verlag, **1998**.
- [17] R. H. Wildi, C. Maier, *Understanding Compounding*, Hanser understanding books, Hanser Publishers, **1998**.
- [18] K. Kohlgrüber, M. Bierdel, *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, Hanser, **2007**.
- [19] C. Kappe, A. Stadler, D. Dallinger, R. Mannhold, H. Kubinyi, G. Folkers, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Methods and Principles in Medicinal Chemistry, Wiley, **2012**.
- [20] H. Hollmann, *Physik und Technik der ultrakurzen Wellen: Erzeugung ultrakurzwelliger Schwingungen*, Physik und Technik der ultrakurzen Wellen, J. Springer, **1936**.
- [21] M. Phillips, Electromagnetic radiation, online, <http://www.britannica.com/science/electromagnetic-radiation/Forms-of-electromagnetic-radiation>, Abgerufen am 1.10.2015.
- [22] K. Gerthsen, H. Vogel, *Physik*, DUV Sozialwissenschaft, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [23] B. Rizk, *Ultrasonography in Reproductive Medicine and Infertility*, Cambridge University Press, **2010**.

- 
- [24] P. Coates, S. Barnes, M. Sibley, E. Brown, H. Edwards, I. Scowen, In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion, *Polymer* **2003**, *44*(19), 5937–5949.
- [25] M. Povey, T. Mason, *Ultrasound in Food Processing*, Springer, **1998**.
- [26] J. Jensen, *Estimation of Blood Velocities Using Ultrasound: A Signal Processing Approach*, Cambridge University Press, **1996**.
- [27] K. Grote, J. Feldhusen, *Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau*, Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- [28] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of Power and Frequency on Bubble-Size Distributions in Acoustic Cavitation, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 084302.
- [29] E. Stark, K. Luchter, M. Margoshes, Near-Infrared Analysis (NIRA): A Technology for Quantitative and Qualitative Analysis, *Applied Spectroscopy Reviews* **1986**, *22*(4), 335–399.
- [30] H. Günzler, H. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley, **2012**.
- [31] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*, Wiley-VCH, **2006**.
- [32] R. G. J. Miller, H. A. Willis, Quantitative analysis in the  $2\text{-}\mu$  region applied to synthetic polymers, *Journal of Applied Chemistry* **1956**, *6*(9), 385–391.
- [33] R. T. Holman, P. R. Edmondson, Near-Infrared Spectra of Fatty Acids and Some Related Substances, *Analytical Chemistry* **1956**, *28*(10), 1533–1538.
- [34] G. N. Foster, S. B. Row, R. G. Griskey, Infrared spectrometry of polymers in the overtone and combination regions, *Journal of Applied Polymer Science* **1964**, *8*(3), 1357–1361.
- [35] E. W. Crandall, A. N. Jagtap, The near-infrared spectra of polymers, *Journal of Applied Polymer Science* **1977**, *21*(2), 449–454.
- [36] E. W. Crandall, Spectroscopic analysis using the near-infrared region of the electromagnetic spectrum, *Journal of Chemical Education* **1987**, *64*(5), 466.
- [37] C. Wu, *Handbook Of Size Exclusion Chromatography And Related Techniques: Revised And Expanded*, Chromatographic science series, CRC Press, **2003**.

- 
- [38] A. Striegel, W. Yau, J. Kirkland, D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*, Wiley, **2009**.
- [39] K. Altgelt, L. Segal, *Gel permeation chromatography*, M. Dekker, **1970**.
- [40] A. Frick, C. Stern, *Praktische Kunststoffprüfung*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, **2010**.
- [41] N. Cheremisinoff, *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis*, William Andrew, Incorporated, **1996**.
- [42] G. Illing, Direct extrusion of nylon products from lactams, *Modern Plastics* **1969**, 46(8), 70.
- [43] G. Illing, Kunststofftechnik, *Modern Plastics* **1969**, 8, 70.
- [44] J. A. Biesenberger, C. G. Gogos, Reactive polymer processing, *Polym Eng Sci* **1980**, 20(13), 838–846.
- [45] N. Stuber, M. Tirrell, Continuous Polymerization Studies in a Twin-Screw Extruder, *Polym. Process Eng.* **1985**, 3, 71–83.
- [46] K. Eise, Continuous Reactive Processing With Twin-Screw Extruders, *Plast. Compd.* **1986**, 9, 44–46.
- [47] G. Menges, T. Bartilla, P. Heidemeyer, *New Polymeric Materials*, VNU Science Press, Kap. 7, **1987**, S. 129–149.
- [48] C. Tzoganakis, Reactive extrusion of polymers: A review, *Adv. Polym. Technol.* **1989**, 9(4), 321–330.
- [49] R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., **2010**, S. i–xxiii.
- [50] R. Miyoshi, T. Sakai, N. Hashimoto, Y. Sumihiro, K. Yokota, K. Koyanagi, Process for producing lactic acid polymers and a process for the direct production of shaped articles from lactic acid polymers, **1995**, JP 7304859 A2.

- 
- [51] Y. Kondo, O. E. S. Corporation, M. Matsui, F. Y. S. Corporation, H. Yoshidome, Biodegradable Copolyester, Molded Article Produced Therefrom And Process For Producing The Molded Article, **1995**, WO 9507311 A1.
- [52] C. Kenjirou, H. Noriaki, M. Rika, S. Tadaki, Y. Kayoko, Production of Polylactic Acid, **1996**, JP 8027255 A2.
- [53] F. Yasuhiro, H. Yoshiaki, K. Yoshikazu, K. Hidekazu, O. Hitomi, S. Seiji, Y. Hideo, Production Of Polylactic Acid, **1996**, JP 8193123 A2.
- [54] D. Carlson, P. Dubois, L. Nie, R. Narayan, Free radical branching of polylactide by reactive extrusion, *Polym Eng Sci* **1998**, *38*(2), 311–321.
- [55] L. Wang, W. Ma, R. Gross, S. McCarthy, Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(epsilon-caprolactone), *Polymer Degradation and Stability* **1998**, *59*, 161–168.
- [56] D. Carlson, L. Nie, R. Narayan, P. Dubois, Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*(4), 477–485.
- [57] P. Degée, P. Dubois, H.-G. Fritz, S. Jacobsen, R. Jérôme, Aliphatischer Polyester und/oder Copolyester und Verfahren zu seiner Herstellung, **1998**, DE 19628472 A1.
- [58] S. Jacobsen, Darstellung von Polylactiden mittels reaktiver Extrusion, Dissertation, Universitätsbibliothek der Universität Stuttgart, **2001**.
- [59] S. Jacobsen, H. G. Fritz, P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, Single-step reactive extrusion of PLLA in a corotating twin-screw extruder promoted by 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt and triphenylphosphine, *Polymer* **2000**, *41*(9), 3395–3403.
- [60] S. Jacobsen, H.-G. Fritz, P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, Continuous reactive extrusion polymerisation of L-lactide - an engineering view, *Macromol. Symp.* **2000**, *153*(1), 261–273.
- [61] S. Jacobsen, H.-G. Fritz, P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, New developments on the ring opening polymerisation of polylactide, *Industrial Crops and Products* **2000**, *11*, 265–275.

- 
- [62] S. Jacobsen, Polylactide - Biologisch abbaubare Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen für neue Anwendungen, *Wechselwirkungen - Jahrbuch aus Lehre und Forschung der Universität Stuttgart* **2001**, 52–64.
- [63] P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, S. Jacobsen, H.-G. Fritz, New catalysis for fast bulk ring-opening polymerization of lactide monomers, *Macromol. Symp.* **1999**, *144*(1), 289–302.
- [64] P. Degée, P. Dubois, S. Jacobsen, H.-G. Fritz, R. Jérôme, Beneficial effect of triphenylphosphine on the bulk polymerization of L,L-lactide promoted by 2-ethylhexanoic acid tin (II) salt, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37*(14), 2413–2420.
- [65] F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick, New Paradigms for Organic Catalysts: The First Organocatalytic Living Polymerization, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*(14), 2712–2715.
- [66] D. Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment* **2001**, *9*(2), 63–84.
- [67] S. Yukihiro, K. Kunihiro, H. Noriaki, F. Takeshi, Production Of Polylactic Acid, **1999**, JP 11279267 A2.
- [68] L. Guo, Q. Chen, Q. G. Chen, B. Chen, Process for preparing poly-lactic acid, **2004**, CN 1557854 A.
- [69] T. Takamura, K. Baek, J. Yamada, Production method of biodegradable plastic and apparatus for use in production thereof, **2004**, EP 1541612 A1.
- [70] I. Bechthold, Technologisch relevante Aspekte der Ringöffnungspolymerisation von L,L-Dilactid, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2003**.
- [71] J.-M. Raquez, P. Degée, Y. Nabar, R. Narayan, P. Dubois, Biodegradable materials by reactive extrusion: from catalyzed polymerization to functionalization and blend compatibilization, *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*, 1370–1379.
- [72] J.-M. Raquez, R. Narayan, P. Dubois, Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*(6), 447–470.

- 
- [73] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, R. P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology* **2010**, *101*(22), 8493 – 8501.
- [74] J.-M. Raquez, R. Mincheva, O. Coulembier, P. Dubois, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, (Herausgegeben von M. Müller, K. Matyjaszewski), Elsevier, Amsterdam, Kap. 4.3.1, **2012**, S. 761 – 778.
- [75] N. E. Kamber, J. Wonhee, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, Organocatalytic Ring-Opening Polymerization, *Chemical Reviews* **2007**, *107*(12), 5813–5840.
- [76] D. Bourissou, S. Moebis-Sanchez, B. Martín-Vaca, Recent advances in the controlled preparation of poly( $\alpha$ -hydroxy acids): Metal-free catalysts and new monomers, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*(9), 775 – 794.
- [77] R. H. Platel, L. M. Hodgson, C. K. Williams, Biocompatible Initiators for Lactide Polymerization, *Polymer Reviews* **2008**, *48*(1), 11–63.
- [78] M. K. Kiesewetter, E. J. Shin, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, Organocatalysis: Opportunities and Challenges for Polymer Synthesis, *Macromolecules* **2010**, *43*(5), 2093–2107.
- [79] M. J. Stanford, A. P. Dove, Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*(2), 486–494.
- [80] O. Coulembier, T. Josse, B. Guillerm, P. Gerbaux, P. Dubois, An imidazole-based organocatalyst designed for bulk polymerization of lactide isomers: inspiration from Nature, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2012**, *48*(95), 11695–11697.
- [81] A. P. Dove, Organic Catalysis for Ring-Opening Polymerization, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*(12), 1409–1412.
- [82] S. Vieira, Zinkkomplexe mit neutralen N-Donorliganden als Katalysatoren der Ringöffnungspolymerisation von Lactid, Dissertation, Technische Universität Dortmund, **2013**.
- [83] P. Dubois, B. Guillerm, O. Coulembier, Catalyzed polymerization of cyclic esters and cyclic carbonates, **2015**, GB 201319499 A0.

- 
- [84] A. Nachtergaele, O. Coulembier, P. Dubois, M. Helvenstein, P. Duez, B. Blankert, L. Mespouille, Organocatalysis Paradigm Revisited: Are Metal-Free Catalysts Really Harmless?, *Biomacromolecules* **2014**, *16*(2), 507–514.
- [85] M. Verespej, NatureWorks plan expands PLA efforts, online, **2012**, <http://www.plasticsnews.com/article/20120508/NEWS/305089983/natureworks-plan-expands-pla-efforts>, Abgerufen 13.9.2015.
- [86] D. Smock, PLA Market Gets Second Producer, Timing Uncertain, online, **2014**, <http://www.themoldingblog.com/2014/11/03/pla-market-gets-second-producer-timing-uncertain/>, Abgerufen 13.9.2015.
- [87] Growth in PLA bioplastics: a production capacity of over 800,000 tonnes expected by 2020, online, **2012**, [http://www.bioplastics-magazine.com/en/news/meldungen/PLA\\_Growth.php](http://www.bioplastics-magazine.com/en/news/meldungen/PLA_Growth.php), Abgerufen 13.9.2015.
- [88] T. de Ruiter, Corbion Purac intends to construct a 75kTpa PLA production plant, online, **2014**, <http://www.corbion.com/media/press-releases?newsId=1867550>, Abgerufen 13.9.2015.
- [89] R. Haan, P. Jansen, S. De Vos, J. Van Breugel, P. Kreis, S. Borer, Process for the continuous production of polyesters, **2010**, WO 10012770 A1.
- [90] M. Stepanski, F. Loviat, A. Kuszlik, Method for the Manufacture of a Polyhydroxy-Carboxylic Acid, **2012**, WO 12110117 A1.
- [91] Sulzer PLA Technology, online, **2015**.
- [92] P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, R. L. Borchardt, Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity, **1992**, US 5142023 A.
- [93] U. Hartmann, Anleitung zum Fortgeschrittenen-Praktikum "Mikrowellen" der Universität des Saarlandes, *Techn. Ber.*, Universität des Saarlandes, **2015**.
- [94] S. Latta, *Microwave Man: Percy Spencer and His Sizzling Invention*, Inventors at Work!, Enslow Elementary, **2014**.
- [95] E. Forster, Microwave drying process for synthetic polymers, **1967**, US 3434220 A.

- 
- [96] M. T. De Meuse, C. L. Ryan, The microwave processing of polymeric materials, *Advances in Polymer Technology* **1993**, *12*(2), 197–203.
- [97] S. M. Chouikhi, J. M. Ferdinand, A. C. Smith, M. Kent, Use of a microwave-attenuation sensor for moisture measurement inside an extrusion cooker, *Journal of Food Engineering* **1987**, *6*(2), 113 – 121.
- [98] J. Diemert, Grundlagen mikrowellenunterstützter Plastifiziervorgänge von Polyvinylchlorid, Dissertation, Universität Stuttgart, **2003**.
- [99] J. Diemert, Voruntersuchungen zu "Ressourcenschonende mikrowellenunterstützte Extrusionsprozesse": Abschlussbericht, *Techn. Ber.*, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, **2003**.
- [100] J. Diemert, Ressourcenschonende mikrowellenunterstützte Extrusionsprozesse: Abschlussbericht, *Techn. Ber.*, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, **2008**.
- [101] J. Diemert, D. Just, P. Weiss, *Aufbereitungstechnik 2012: Globalisierung des Kunststoffmarktes: Chancen für Verarbeiter, Maschinenhersteller und Rohstofflieferanten*, VDI-Wissensforum GmbH, Kap. Erweitertes Einsatzspektrum von Aufbereitungsextrudern durch neue Prozesstechniken - Mikrowellen, Überkritische Fluide, Ultraschall, **2012**, S. 65–80.
- [102] L. J. Liu, C. Zhang, L. Q. Liao, X. L. Wang, R. X. Zhuo, Microwave-assisted polymerization of d, l-lactide with stannous octanoate as catalyst, *Chinese Chemical Letters* **2001**, *12*(8), 663–664.
- [103] C. Zhang, L. Liao, L. Liu, Rapid Ring-Opening Polymerization of D,L-Lactide by Microwaves, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*(15), 1402–1405.
- [104] S. Jing, W. Peng, Z. Tong, Z. Baoxiu, Microwave-irradiated ring-opening polymerization of D,L-lactide under atmosphere, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *100*(3), 2244–2247.
- [105] S. Kéki, I. Bodnár, J. Borda, G. Deá, M. Zsuga, Fast Microwave-Mediated Bulk Polycondensation of d,l-Lactic Acid, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*(13), 1063–1065.

- 
- [106] K. Zhang, P. Wang, W.-k. Li, J. Su, Synthesize process of poly-lactic acid by microwave radiation., *Polymeric Materials Science & Engineering* **2004**, *3*, 46–48.
- [107] R. Nagahata, D. Sano, H. Suzuki, K. Takeuchi, Microwave-Assisted Single-Step Synthesis of Poly(lactic acid) by Direct Polycondensation of Lactic Acid, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*(4), 437–442.
- [108] K. Hirao, K. Masutani, H. Ohara, Noncatalytic Polycondensation of L-Lactic Acid under Microwave Irradiation, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2009**, *42*(6), 417–419.
- [109] L. Nikolic, I. Ristic, B. Adnadjevic, V. Nikolic, J. Jovanovic, M. Stankovic, Novel Microwave-Assisted Synthesis of Poly(D,L-lactide): The Influence of Monomer/Initiator Molar Ratio on the Product Properties, *Sensors* **2010**, *10*(5), 5063–5073.
- [110] T. Nakamura, R. Nagahata, K. Kunii, H. Soga, S. Sugimoto, K. Takeuchi, Large-Scale Polycondensation of Lactic Acid Using Microwave Batch Reactors, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*(4), 781–786.
- [111] J. Ramier, E. Renard, D. Grande, Microwave-Assisted Ring-Opening Polymerization of D,L-Lactide: A Probe for the Nonexistence of Nonthermal Microwave Effects, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*(7), 784–788.
- [112] S. Sinnwell, Microwave-assisted ring-opening polymerization of lactones and cyclic imino ethers, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2007**.
- [113] T. Nakamura, R. Nagahata, S. Suemitsu, K. Takeuchi, In-situ measurement of microwave absorption properties at 2.45-GHz for the polycondensation of lactic acid, *Polymer* **2010**, *51*(2), 329–333.
- [114] K. Hirao, Y. Nakatsuchi, H. Ohara, Alcoholysis of Poly(l-lactic acid) under microwave irradiation, *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*(6), 925–928.
- [115] K. Hirao, Y. Shimamoto, Y. Nakatsuchi, H. Ohara, Hydrolysis of poly(l-lactic acid) using microwave irradiation, *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*(1), 86–88.

- 
- [116] K. Hirao, H. Ohara, Synthesis and Recycle of Poly(L-lactic acid) using Microwave Irradiation, *Polymer Reviews* **2011**, *51*(1), 1–22.
- [117] A. Sosnik, G. Gotelli, G. A. Abraham, Microwave-assisted polymer synthesis (MAPS) as a tool in biomaterials science: How new and how powerful, *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*(8), 1050–1078.
- [118] B. Vogel, S. Mallapragada, Synthesis of anhydride containing polymers by microwave radiation, **2006**, US 7659322 B1.
- [119] J. Klepfer, T. Honeycutt, V. Sharivker, G. Tairova, Process and reactor for microwave cracking of plastic materials, **1999**, US 6184427 B1.
- [120] C. Jiurong, H. Zhang, J. Chu, W. Xiangjun, X. Wu, Z. Hailong, Continuous reaction and coextrusion process of preparing stepped plastic fiber, **2003**, CN 1486835 A.
- [121] J. Danning, L. Jie, Q. Xiaoqian, Method for synthesis and copolycondensation of polyamide acid and polyimide through microwave radiation, **2015**, CN 104448310 A.
- [122] J. Xiao, Microwave radiation polymerization method for polyamide, **2009**, CN 101544758 A.
- [123] T. Grau, R. Breitzkreutz, *Ultraschall in der Anästhesie und Intensivmedizin: Lehrbuch der Ultraschalldiagnostik; mit 43 Tabellen und DVD*, Dt. Ärzte-Verlag, **2009**.
- [124] C. Dietrich, F. Bär, *Ultraschall-Kurs: organbezogene Darstellung von Grund-, Aufbau- und Abschlusskurs; nach den Richtlinien von KBV, DEGUM, ÖGUM und SGUM; mit 29 Tabellen und einer begleitenden DVD mit 63 Videos und Basischnitten zum Ausdrucken*, Dt. Ärzte-Verlag, **2012**.
- [125] E. C. Bernhardt, Effect of Ultrasound on Thermoplastic Melts, *Industrial & Engineering Chemistry* **1954**, *46*(4), 742–746.
- [126] T. Li, I. Tung, D. Yu, Ultrasound-enhanced devolatilization of thermoplastic plastics, **1994**, US 5468429 A.
- [127] C.-b. Gu, D.-j. Wang, X.-q. Wang, Y. Huang, Z. Zhen, X.-h. Liu, Bulk polymerization of methyl methacrylate initiated by high intensity ultrasonic irradiation and ESR study, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*(7), 1731–1735.

- 
- [128] B. M. Teo, S. W. Prescott, M. Ashokkumar, F. Grieser, Ultrasound initiated miniemulsion polymerization of methacrylate monomers, *Ultrasonics Sonochemistry* **2008**, *15*(1), 89–94.
- [129] B. Rokita, J. M. Rosiak, P. Ulanski, Ultrasound-Induced Cross-Linking and Formation of Macroscopic Covalent Hydrogels in Aqueous Polymer and Monomer Solutions, *Macromolecules* **2009**, *42*(9), 3269–3274.
- [130] B. M. Teo, F. Grieser, M. Ashokkumar, High Intensity Ultrasound Initiated Polymerization of Butyl Methacrylate in Mini- and Microemulsions, *Macromolecules* **2009**, *42*(13), 4479–4483.
- [131] I. Dragutan, V. Dragutan, P. Filip, A. Démonceau, in *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*, (Herausgegeben von V. Dragutan, A. Démonceau, I. Dragutan, E. S. Finkelshtein), Springer Netherlands, **2010**, S. 315–325.
- [132] S. Ma, G. Song, L. Zhong, G. Tang, Study on bulk polymerization of methyl methacrylate initiated by low intensity ultrasonic irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*(6), 3127–3133.
- [133] B. Bhanvase, D. Pinjari, S. Sonawane, P. Gogate, A. Pandit, Analysis of semi-batch emulsion polymerization: Role of ultrasound and initiator, *Ultrasonics Sonochemistry* **2012**, *19*(1), 97–103.
- [134] B. Bhanvase, S. Sonawane, Ultrasound assisted in situ emulsion polymerization for polymer nanocomposite: A review, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2014**, *85*, 86 – 107.
- [135] H.-J. Chu, H.-L. Wei, J. Zhu, Ultrasound enhanced radical graft polymerization of starch and butyl acrylate, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2015**, *90*, 1 – 5.
- [136] V. Y. Levin, S. Kim, A. Isayev, J. Massey, E. Von Meerwall, Ultrasound devulcanization of sulfur vulcanized SBR: Crosslink density and molecular mobility, *Rubber Chemistry and Technology* **1996**, *69*(1), 104–114.
- [137] Y. J. Hong, K. M. Jeong, P. Saha, J. Suh, J. K. Kim, Processing and characterization of microwave and ultrasonically treated waste-EPDM/LDPE polymer composites, *Polym Eng Sci* **2015**, *55*(3), 533–540.

- 
- [138] D. Wang, K. Min, In-line monitoring and analysis of polymer melting behavior in an intermeshing counter-rotating twin-screw extruder by ultrasound waves, *Polymer Engineering & Science* **2005**, *45*(7), 998–1010.
- [139] S. M. Lee, J. C. Park, S. M. Lee, Y. J. Ahn, J. W. Lee, In-line measurement of residence time distribution in twin-screw extruder using non-destructive ultrasound, *Korea-Australia Rheology Journal* **2005**, *17*(2), 87–95.
- [140] A. Isayev, C. Hong, K. Kim, Continuous mixing and compounding of polymer/filler and polymer/polymer mixtures with the aid of ultrasound, *Rubber chemistry and technology* **2003**, *76*(4), 923–947.
- [141] S. Lapshin, A. Isayev, Continuous process for melt intercalation of PP–clay nanocomposites with aid of power ultrasound, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2006**, *12*(2), 78–82.
- [142] A. I. Isayev, C. Jung, K. Gunes, R. Kumar, Ultrasound Assisted Single Screw Extrusion Process for Dispersion of Carbon Nanofibers in Polymers, *IPP* **2008**, *23*(4), 395–405.
- [143] A. Isayev, C. Jung, K. Gunes, R. Kumar, Ultrasound assisted single screw extrusion process for dispersion of carbon nanofibers in polymers, *International Polymer Processing* **2008**, *23*(4), 395–405.
- [144] A. Isayev, R. Kumar, T. M. Lewis, Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *Polymer* **2009**, *50*(1), 250–260.
- [145] J. M. Mata-Padilla, C. A. Ávila-Orta, F. J. Medellín-Rodríguez, E. Hernández-Hernández, R. M. Jiménez-Barrera, V. J. Cruz-Delgado, J. Valdéz-Garza, S. G. Solís-Rosales, A. Torres-Martínez, M. Lozano-Estrada, E. Díaz-Barriga Castro, Structural and morphological studies on the deformation behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites prepared through ultrasound-assisted melt extrusion process, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2015**, *53*(7), 475–491.
- [146] J. Zhong, A. I. Isayev, Properties of polyetherimide/graphite composites prepared using ultrasonic twin-screw extrusion, *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132*(5).

- 
- [147] K. Gunes, A. I. Isayev, X. Li, C. Wesdemiotis, Fast in situ copolymerization of PET/PEN blends by ultrasonically-aided extrusion, *Polymer* **2010**, *51*(5), 1071–1081.
- [148] V. Kalinin, V. Yankovskij, Extrusion Head, **1980**, SU 951411 T.
- [149] D. Douglas, J. Weber, Ultrasonic Assisted Processes, **2003**, US 2003201581 A.
- [150] D. Kim, H. S. Ho, H. Sangho, H. Y. Soo, H. Yousoo, H. Y. Hwan, H. Yunhwan, J. Son, Process For Extruding Solid State Polymer Using Ultrasound And Device Therefor, **2008**, US 2007023973 A.
- [151] A. Isayev, Ultrasound Assisted Continuous Process For Dispersion Of Nanofibers And Nanotubes In Polymers, **2008**, WO 2007145918 A2.
- [152] A. T. J. Aleksandrovna, P. A. Aleksandrovich, P. A. Konstantinovich, Z. V. Sergeevich, Extrusion Head To Manufacture Polymer Double-layer Pipes Using Ultrasonic Oscillations, **2010**, RU 2433913 C.
- [153] P. Beaney, R. Walker, Method And Ultrasonic Apparatus For Polymer Extrusion, **2010**, WO 11161467 A1.
- [154] Z. Shan, S. Qin, L. Wei, J. Yu, Method and device for polymer ultrasonic melt tandem extrusion, **2012**, CN 102794896 A.
- [155] C. E. Miller, Near-Infrared Spectroscopy of Synthetic Polymers, *Applied Spectroscopy Reviews* **1991**, *26*(4), 277–339.
- [156] D. Fischer, T. Bayer, K.-J. Eichhorn, M. Otto, In-line process monitoring on polymer melts by NIR-spectroscopy, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1997**, *359*(1), 74–77.
- [157] T. Rohe, W. Becker, S. Kölle, N. Eisenreich, P. Eyerer, Near infrared (NIR) spectroscopy for in-line monitoring of polymer extrusion processes, *Talanta* **1999**, *50*(2), 283–290.
- [158] A. Cherfi, G. Févotte, On-line conversion monitoring of the solution polymerization of methyl methacrylate using near-infrared spectroscopy, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*(9), 1188–1193.

- 
- [159] A. Cherfi, G. Fevotte, C. Novat, Robust on-line measurement of conversion and molecular weight using NIR spectroscopy during solution polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*(12), 2510–2520.
- [160] N. S. Othman, G. Févotte, D. Peycelon, J.-B. Egraz, J.-M. Suau, Control of polymer molecular weight using near infrared spectroscopy, *AIChE J.* **2004**, *50*(3), 654–664.
- [161] K. Sahre, U. Schulze, T. Hoffmann, M. A. Elrehim, K.-J. Eichhorn, D. Pospiech, D. Fischer, B. Voit, Monitoring of chemical reactions during polymer synthesis by real-time attenuated total reflection (ATR) FTIR spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*(3), 1374–1380.
- [162] D. Fischer, K. Sahre, M. Abdelrhim, B. Voit, V. B. Sadhu, J. Pionteck, H. Komber, J. Hutschenreuter, Process monitoring of polymers by in-line ATR-IR, NIR and Raman spectroscopy and ultrasonic measurements, *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*(11-12), 1419–1424.
- [163] Q. Dong, H. Zang, A. Liu, G. Yang, C. Sun, L. Sui, P. Wang, L. Li, Determination of molecular weight of hyaluronic acid by near-infrared spectroscopy., *J Pharm Biomed Anal* **2010**, *53*(3), 274–278.
- [164] H. L. Pereira, F. Machado, E. L. Lima, J. C. Pinto, In-Line Monitoring of Vinyl Acetate/Acrylic Acid Batch Copolymerizations through Near Infrared Spectroscopy, *Macromol. Symp.* **2011**, *299-300*(1), 1–9.
- [165] I. Alig, D. Fischer, D. Lellinger, B. Steinhoff, Combination of NIR, Raman, Ultrasonic and Dielectric Spectroscopy for In-Line Monitoring of the Extrusion Process, *Macromol. Symp.* **2005**, *230*(1), 51–58.
- [166] S. E. Barnes, E. C. Brown, M. G. Sibley, H. G. M. Edwards, P. D. Coates, Vibrational spectroscopic and ultrasound analysis for the in-process monitoring of poly(ethylene vinyl acetate) copolymer composition during melt extrusion, *Analyst* **2005**, *130*, 286–292.
- [167] S. E. Barnes, E. C. Brown, M. G. Sibley, H. G. M. Edwards, I. J. Scowen, P. D. Coates, Vibrational Spectroscopic and Ultrasound Analysis for In-Process Characterization of High-Density Polyethylene/Polypropylene Blends During Melt Extrusion, *Appl. Spectrosc.* **2005**, *59*(5), 611–619.

- 
- [168] L. Moghaddam, L. Rintoul, P. J. Halley, G. A. George, P. M. Fredericks, In-situ monitoring by fibre-optic NIR spectroscopy and rheometry of maleic anhydride grafting to polypropylene in a laboratory scale reactive extruder, *Polymer Testing* **2012**, *31*(1), 155 – 163.
- [169] W. Becker, N. Eisenreich, Measurement of the Irganox content in polypropylene polymers during extrusion, *Near Infrared Spectroscopy* **2005**, *13*, 147–154.
- [170] A. Witschnigg, S. Laske, M. Kracalik, M. Feuchter, G. Pinter, G. Maier, W. Märzinger, M. Haberkorn, G. R. Langecker, C. Holzer, In-line characterization of polypropylene nanocomposites using FT-NIR, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*(5), 3047–3053.
- [171] S. Laske, A. Witschnigg, R. K. Selvasankar, C. Holzer, Measuring the residence time distribution in a twin screw extruder with the use of NIR-spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, *131*(6).
- [172] A. Kelly, S. Halsey, R. Bottom, S. Korde, T. Gough, A. Paradkar, A novel trans-reflectance near infrared spectroscopy technique for monitoring hot melt extrusion, *International Journal of Pharmaceutics* **2015**.
- [173] R.-h. Chen, X.-l. Wang, X.-k. Lin, X. Hu, G. Jin, Applications of On-Line Near Infrared Spectroscopy Monitoring Technology in Polymer Processing, *Spectroscopy and Spectral Analysis* **2015**, *35*(06), 1512–1515.
- [174] L. Saerens, C. Vervaeet, J.-P. Remon, T. D. Beer, Visualization and Process Understanding of Material Behavior in the Extrusion Barrel during a Hot-Melt Extrusion Process Using Raman Spectroscopy, *Analytical Chemistry* **2013**, *85*(11), 5420–5429.
- [175] J. Covas, A. Machado, Monitoring Reactive Processes along the Extruder, *International Polymer Processing* **2005**, *20*, 121–127.
- [176] J. Barbas, A. Machado, J. Covas, Evolution of dispersion along the extruder during the manufacture of polymer-organoclay nanocomposites, *Chemical Engineering Science* **2013**, *98*, 77 – 87.
- [177] J. M. Barbas, A. V. Machado, J. A. Covas, In-line near-infrared spectroscopy: A tool to monitor the preparation of polymer-clay nanocomposites in extruders, *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *127*(6), 4899–4909.

- 
- [178] J. Workman, L. Weyer, *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*, Taylor & Francis, **2007**.
- [179] CAMO Software AS, *The Unscrambler User Manual: The Unscrambler Methods*, **2006**.
- [180] NatureWorks, Technical Datasheet Ingeo Lactides, *Techn. Ber.*, NatureWorks, **2015**.
- [181] M. Pyda, R. Bopp, B. Wunderlich, Heat capacity of poly (lactic acid), *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2004**, *36*(9), 731–742.
- [182] M. Graf, Fachliche Diskussion zum Thema Energiebilanzierung bei Energieeintrag von Ultraschall und Mikrowellen, Private Kommunikation am 7.4.2016, **2016**.
- [183] B. Bergmann, Newsletter of the InnoREX project, **2013**, <http://www.innorex.eu/dissemination.php?op=material>, Abgerufen 3.10.2015.
- [184] A. Aesar, L-Lactide, 98+%; Chemical Properties, online, **2015**, <https://www.alfa.com/de/catalog/L09031/>, Abgerufen 25.10.2015.

---

# Verzeichnisse der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

$^1H$ -NMR	Kernspinresonanz, von englisch: nuclear magnetic resonance, hier: spektroskopische Methode zur Untersuchung der elektronischen Umgebung einzelner $^1H$ Atome und deren Wechselwirkungen
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin, nucleophiler Katalysator
DMF	N,N-Dimethylformamid, Amid der Ameisensäure, polares organisches Lösungsmittel
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, terpolymeres Elastomer, Werkstoff für Dichtungen, Schläuche oder Dachbahnen
GPC	Gel-Permeationschromatographie, flüssigphasen, säulenchromatographische Methode um Moleküle gemäß ihres hydrodynamischen Radius aufzutrennen. Details siehe Kapitel 2.5 und 2.6
HFIP	Hexafluorisopropanol, Lösungsmittel
IR	Infrarot, elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge 780 nm bis 1 000 000 nm
LED	Leuchtdiode (englisch: light-emitting diode = LED), lichtemittierendes Halbleiterelement
MP	hier: Messposition, eine von mehreren genutzten Sondenpositionen
MW	Mikrowelle, elektromagnetische Wellen im Wellenlängenbereich von 0,3 GHz bis 300 GHz, Details siehe Kapitel 2.3 und 3.2
NIR	Nahes Infrarot, elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge 780 nm bis 2 526 nm. Details siehe Kapitel 2.5 und 3.4
P(Ph) <sub>3</sub>	Triphenylphosphin, Ligand für Metallkomplexe
PE	Polyethylen, thermoplastischer Kunststoff
PEN	Polyethylenphthalat, thermoplastischer Polyester, Werkstoff für zum Beispiel medizinische Geräte und Lautsprechermembranen
PET	Polyethylenterephthalat, thermoplastischer Polyester, Werkstoff für zum Beispiel Getränkeflaschen

---

PLA	Polylactid, auch Polymilchsäure, aliphatischer Polyester der Milchsäure, Details siehe Kapitel 2.1 und 3.1
PP	Polypropylen, thermoplastischer Kunststoff
RAMAN	hier: spektroskopische Methode mittels der inelastischen Streuung von elektromagnetischer Strahlung
SEC	Size Exclusion Chromatography, siehe GPC
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis von englisch: signal-to-noise ratio, Maß für die Qualität eines Signals, Berechnung siehe Formel 5.3
THF	Tetrahydrofuran, cyclischer Ether, Lösungsmittel
US	Ultraschall: Elastische Wellen mit Frequenzen größer als der menschlichen Hörschwelle, Details siehe Kapitel 2.4 und 3.3
UV	Ultraviolett, elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge 10 nm bis 315 nm

## Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

$c$	$\left[\frac{J}{kg \cdot K}\right]$	spezifische Wärmekapazität, gibt an wie viel Wärme ein Stoff bei Temperaturänderung aufnimmt, siehe Gleichungen 5.4, 5.5 und 5.6
$D_a/D_i$	[Einheitenlos]	Maß für das freie Volumen von Doppelschneckenextrudern als Quotient zwischen dem äußeren Schneckendurchmesser $D_a$ und dem Durchmesser des Schneckenkerns $D_i$
$\epsilon''$	[Einheitenlos]	Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität, mitbestimmend für die Erwärmbarkeit eines Materials mittels Mikrowellen
$f$	[Einheitenlos]	hier: Füllgrad der Prozesslänge eines Doppelschneckenextruders, einheitenlos, Berechnung siehe Formel 5.7
$\bar{h}_{Peak}$	[a.u.]	Durchschnitt gemessener Peakhöhen zur Berechnung der SNR, siehe Formel 5.3
$L/D$	[Einheitenlos]	Längenangabe der Prozesszone von Doppelschneckenextrudern als Vielfache des $D$ =Schneckendurchmesser
$m$	[kg]	Masse in kg
$\dot{m}$	$\left[\frac{kg}{h}\right]$	Massestrom in kg/h
$\dot{m}_{max}$	$\left[\frac{kg}{h}\right]$	Maximaler Massestrom in kg/h welcher der Extruder ohne Druckaufbau fördert. Hier mittels Erfahrungswerten angenähert

---

$\overline{M}_n$	$\left[\frac{g}{mol}\right]$	Zahlenmittel der Molmasse, definiert als $\overline{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i}$
$\overline{M}_w$	$\left[\frac{g}{mol}\right]$	Gewichtsmittel der Molmasse, definiert als $\overline{M}_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} = \frac{\sum m_i \cdot M_i}{\sum m_i}$
$\overline{M}_z$	$\left[\frac{g}{mol}\right]$	Zentrifugemittel der Molmasse, definiert als $\overline{M}_z = \frac{\sum n_i \cdot M_i^3}{\sum n_i \cdot M_i^2}$
$Q$	$[J]$	hier: Wärme
$\sigma$	$[a.u.]$	hier: Durchschnitt der Standardabweichung eines Spektrums, siehe Formel 5.3
sd	$[a.u.]$	Standardabweichung, Berechnung siehe Formel 5.2
$\Delta T$	$[K]$	Temperaturänderung in K
SNR	[Einheitenlos]	Signal-Rausch-Verhältnis von englisch: signal-to-noise ratio, Maß für die Qualität eines Signals, Berechnung siehe Formel 5.3
$\dot{V}$	$\left[\frac{L}{h}\right]$	Volumenstrom in L/h
$\dot{V}_{max}$	$\left[\frac{L}{h}\right]$	Maximaler Volumenstrom in L/h welcher der Extruder ohne Druckaufbau fördert. Empirische Berechnung siehe <sup>[18]</sup>
$\bar{x}$	$[a.u.]$	Mittelwert, Berechnung siehe Formel 5.1

---

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Herstellungsmöglichkeiten von PLA aus Milchsäure und Lactid nach <sup>[3]</sup> . . .	7
5.1	Reaktionsschema der Glykolyse von PLA . . . . .	35
5.2	Schematischer Versuchsaufbau zum Vorversuch der PLA Glykolyse . . . .	36
5.3	Erhaltene Spektren der Ausgangsmaterialien PLA und Ethylenglykol . . .	38
5.4	Erhaltene Spektren während der Reaktivextrusion von PLA mit Ethylen- glykol bei 40 U/min, 0,7 kg/h und 200 °C . . . . .	38
5.5	Auftragung einer einzelnen Bandenintensität über die Zeit zur Prozessbe- obachtung . . . . .	41
5.6	Schematische Darstellung eines Extruderblocks und den möglichen Son- denpositionen . . . . .	44
5.7	Schneckenkonzept mit Messpositionen verschiedener Charakteristika . . .	45
5.8	Erhaltene Spektren von reinem PLA an den verschiedenen Messpositionen	47
5.9	Mittelwerte der erhaltenen Spektren der vier Messpositionen . . . . .	48
5.10	Gemittelte Spektren oberer und unterer Messpositionen . . . . .	50
5.11	Gemittelte Spektren vollgefüllter und teilgefüllter Messpositionen . . . .	50
5.12	Mittelwertspektren aller Messpositionen abzüglich Basislinien mit gemes- senen Signalhöhen $h_{MP,i}$ . . . . .	52
5.13	Erhaltene Spektren von reinem PLA an Messposition 3 mit verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten . . . . .	54
5.14	Mittelwerte und Standardabweichungen der erhaltenen Spektren an Mess- position 3 bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten . . . . .	55
5.15	Scoreplot der Hauptkomponentenanalyse . . . . .	58
5.16	Spektren vor und nach der Datenauswahl auf Basis der Hauptkomponen- tenanalyse . . . . .	59
5.17	Spektren nach der Transformation in Standard-Normal-Variablen . . . . .	60
5.18	Gemitteltes Spektrum . . . . .	60
5.19	Mittelwertspektrum, Basislinie und Mittelwertspektrum abzüglich Basis- linie . . . . .	61
5.20	NIR Messpositionen innerhalb der Verfahrenslänge . . . . .	63
5.21	Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA bei verschiede- nen Prozesstemperaturen an erster Messposition . . . . .	65

---

5.22	Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA bei verschiedenen Prozesstemperaturen an zweiter Messposition . . . . .	67
5.23	Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA (Durchsatz 2,5 kg/h, Prozesstemperatur 205 °C) bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten an erster Messposition . . . . .	70
5.24	Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA (Durchsatz 2,5 kg/h, Prozesstemperatur 205 °C) bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten an zweiter Messposition . . . . .	72
5.25	Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA (Drehzahl 75 U/min, Prozesstemperatur 200 °C) bei verschiedenen Durchsätzen an erster Messposition . . . . .	76
5.26	Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA (Drehzahl 75 U/min, Prozesstemperatur 200 °C) bei verschiedenen Durchsätzen an zweiter Messposition . . . . .	78
5.27	Schematische Zeichnung der Ultraschalleinkopplung und der Sonotrode im Extruderblock <sup>[101]</sup> . . . . .	82
5.28	Eingetragene Ultraschalleistung pro kg Produkt bei verschiedenen Schneckendrehzahlen und Amplituden . . . . .	83
5.29	Skizze des angenommenen Temperaturprofils in der Ultraschallsektion . . . . .	88
5.30	Einfluss der Ultraschallenergie auf das resultierende Molekulargewicht des Polymers unter Variation der Prozesstemperatur bei einer Drehzahl von 75 U/min und einem Durchsatz von 2,5 kg/h . . . . .	90
5.31	Einfluss der Ultraschallenergie auf das erhaltene Polymer unter Variation des Durchsatzes bei einer Drehzahl von 75 U/min und einer Prozesstemperatur von 200 °C . . . . .	93
5.32	Einfluss der Ultraschallenergie auf das erhaltene Polymer unter Variation der Schneckendrehzahl bei einem Durchsatz von 2,5 kg/h und einer Prozesstemperatur von 200 °C . . . . .	94
5.33	Einfluss der Ultraschallenergie auf das produzierte Polymer . . . . .	97
5.34	Einfluss der Ultraschallenergie auf den Gehalt des verbleibenden Restmonomers bei einem Durchsatz von 2,5 kg/h . . . . .	99
5.35	NIR Messpositionen und Ultraschallsektion innerhalb der Verfahrenslänge	100
5.36	Erhaltene Spektren während der Polymerisation von PLA bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten mit und ohne Ultraschalleintrag bei einem Durchsatz von 2,5 kg/h und einer Prozesstemperatur von 205 °C . . . . .	101

---

5.37	Ansichten des Mikrowellenblocks eingebaut in den Extruder . . . . .	106
5.38	Schematischer Aufbau der Mikrowellenleitung im Einleitungsblock <sup>[183]</sup> , Nachdruck mit freundlicher Genehmigung der MUEGGE GmbH . . . . .	106
5.39	Einfluss der Mikrowellenenergie auf das erhaltene Polymer. Nicht unter- strichene Zahlen beziffern Molekulargewichte von Materialien hergestellt ohne Mikrowelleneintrag, unterstrichene Zahlen beziffern Molekularge- wichte von Materialien hergestellt mit Mikrowelleneintrag . . . . .	110
5.40	NIR Messpositionen und Mikrowellensektion innerhalb der Verfahrenslänge	112
5.41	Polymerisationen mit Mikrowellenenergie und resultierende Nah-Infrarot- Spektren . . . . .	114
5.42	Makroskopaufnahme erhaltener Polymerprobe hergestellt auf 27 mm Ex- truder bei 600 U/min, 205 °C und 2,5 kg/h . . . . .	120
5.43	Reflexionsintensitäten im Prozess mit und ohne Ultraschalleinsatz . . . . .	123

---

# Tabellenverzeichnis

5.1	Versuchsmatrix der getesteten Messpositionen . . . . .	44
5.2	Erhaltene Molekulargewichte unter Variation der Prozesstemperatur . . .	64
5.3	Erhaltene Molekulargewichte unter Variation der Schneckendrehzahl . . .	69
5.4	Erhaltene Molekulargewichte unter Variation des Durchsatzes . . . . .	75
5.5	Erhaltene Molekulargewichte unter Ultraschalleinfluss unter Variation der Prozesstemperatur . . . . .	90
5.6	Erhaltene Molekulargewichte unter Ultraschalleinfluss unter Variation des Durchsatzes . . . . .	92
5.7	Erhaltene Molekulargewichte unter Ultraschalleinfluss unter Variation der Schneckendrehzahl . . . . .	95
5.8	Gemessene Molekulargewichte unter Ultraschalleinfluss unter Variation der Schneckendrehzahl . . . . .	102
5.9	Erhaltene Molekulargewichte bei verschiedenen Einstellungen des Ver- suchsplans mit und ohne Nutzung der Mikrowelle . . . . .	113
5.10	Reflexionsintensität der Basislinie der Reaktionsmischung mit und ohne Ultraschalleintrag . . . . .	122
5.11	Reflexionsintensität der Basislinie der Reaktionsmischung mit und ohne Mikrowelleneintrag . . . . .	125

# Lebenslauf

## Björn Bergmann

Geboren 10. Mai 1986 in Mainz  
Familienstand Verheiratet, 1 Sohn  
Adresse 76297 Stutensee  
Email BGBergmann@gmx.net



## Berufserfahrung

seit April 2011

Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Fraunhofer-Instituts für Chemische Technologie ICT in Pfinztal im Themenfeld „Compounding & Extrusion“ mit Schwerpunkt Polymerchemie, Aufbau und Entwicklung des Themengebietes Reaktivextrusion, sowie wissenschaftlicher Betreuung von Abschlussarbeiten und abteilungsübergreifender, wissenschaftlicher Projektunterstützung.

- Aug. 2015  
bis Jan. 2016

Elternzeit

- seit Jan. 2013

Leitung der Arbeitsgruppe „Compounding & Extrusion“

- Dez. 2012  
bis Mai 2016

Gesamtkoordination des europäischen Verbundprojektes „InnoREX“

## Studium

seit März 2012

Promotion an der Fakultät Maschinenbau des Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Titel der Dissertation: *„Möglichkeiten der Verfahrensintensivierung von reaktiven Extrusionen am Beispiel der Herstellung von Polylactid“*

April 2006 - März 2011

Diplomstudiengang Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und der University of New South Wales, Sydney, Australien  
Gewähltes 4. Fach: Makromolekulare Chemie

Abschluss des Studiums mit Erlangung des Titels *Dipl.-Chem.*,  
Titel der Diplomarbeit: *„Polymersynthese in Tropfen einer ionischen Flüssigkeit“*

- Juli - Dez. 2009    Auslandssemester an der University of New South Wales,  
Sydney, Australien  
Forschungsthema: Aggregate von amphiphilen Blockcopolymeren

## Zivildienst

April 2005 - Dez. 2005    Deutsche Multiple Sklerose Gesellschaft,  
Landesverband Rheinland-Pfalz

## Schulbildung

Aug. 1996 - März 2005    Integrierte-Gesamtschule Mainz-Bretzenheim  
beendet mit Abitur (Leistungskurse: Chemie, Mathematik,  
Englisch)

Aug. 1992 - Juli 1996    Grundschule Mainz-Finthen

## Öffentlichkeitsarbeit und Publikationen

Wissenschaftlich        Mitautorschaft zu Publikationen bezüglich nanoskaligen Flüssigkristallen (2010), Größeneffekten von Block-Copolymer Mizellen (2014, basierend auf Arbeiten während des Auslandssemesters), Aufreinigung von Kunststoffschmelzen in Extrudern (2013) und optimierten Biopolymerblends für die Profilextrusion (2013).

Populärwissenschaftlich    Autorschaft, Mitautorschaft und Mitarbeit unter anderem zu den Themen Biopolymerblends und Verfahren für die Profilextrusion (*Kunststoffe*, 2014), Aufreinigung von Kunststoffschmelzen in Extrudern (*Plastverarbeiter*, 2014) und Reaktivextrusion (*Plastverarbeiter*, 2013 und *Compounding World*, 2015).

Vorträge                Diverse Vorträge im europäischen Raum auf verschiedenen Konferenzen zu den Themen Echtzeitüberwachung von Extrusionen (2013 und 2014), Holz-Polymer-Spritzgusshybride (2014) und dem InnoREX Projekt.

Poster                    Posterbeiträge zu Konferenzen zu den Themen Fasermodifikation mittels überkritischem  $CO_2$  (2012) und Echtzeitüberwachung von Extrusionen (2013).

Projektbezogen         Autorschaft, Mitautorschaft, Konzeption und Lektorat diverser Materialien zur Öffentlichkeitsarbeit des InnoREX Projektes, unter anderem Newsletter, generische Projektpräsentationen, öffentliche Projektberichte etc.

## Besondere Kenntnisse

EDV	Sehr gute Kenntnisse im Umgang mit EDV (MS Office Paket, diverse Betriebssysteme, Textverarbeitung mit L <sup>A</sup> T <sub>E</sub> X, fachspezifische Software wie „Chemskech“, „Origin“, „NMR-Topspin“, etc.)
Fahrerlaubnis	Führerschein Klasse B (Fahrzeuge bis 3,5 t) seit 2004.
Sprachen	- Deutsch: Muttersprache - Englisch: Verhandlungssicher in Wort und Schrift - Latinum

Stutensee, 20. Juli 2016

Two handwritten signatures in blue ink, one on the left and one on the right, both appearing to be variations of the name 'Björn'.

Es zeigt sich, dass der Einsatz von Ultraschallenergie innerhalb der Verfahrenslänge einen positiven Einfluss auf die erhaltenen Molekulargewichte hat und zu einem verminderten Restmonomeranteil in den hergestellten Materialien führt. Der Einsatz von Mikrowellenenergie kann problemlos im metallischen Umfeld eines konventionellen Doppelschneckenextruders realisiert werden, sorgt jedoch für einen hohen Grad an Materialabbau. Mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie ist es möglich, die beispielhafte Glykolyse des PLA zu verfolgen sowie auf Parameter zu schließen, welche eine hohe Signalqualität für Messungen innerhalb der Verfahrenslänge eines Doppelschneckenextruders bedingen. Der Prozess der Polymerisation zu PLA kann mittels NIR-Spektroskopie innerhalb der Verfahrenslänge verfolgt werden, der Einfluss von eingebrachter Ultraschall- und Mikrowellenenergie kann spektroskopisch beobachtet werden und Teilreaktionen, wie die Initiierung oder der Polymerabbau, können spektroskopisch identifiziert und bewertet werden.

ISSN 0933-0062

Herausgeber:  
Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT  
Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7  
76327 Pfinztal (Berghausen)  
Telefon +49 721 4640-0  
Telefax +49 721 4640-111  
info@ict.fraunhofer.de  
www.ict.fraunhofer.de

ISBN 978-3-8396-1148-7

