

Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

zu FuE Vorhaben

Reg.-Nr.:	MF100043
FuE-Einrichtung:	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V., Rudolstadt
Titel:	Durchführung von Untersuchungen zur Verbesserung des Langzeitverhaltens von biobasierten Polymeren für technische Anwendungen
Projektlaufzeit:	01.01.2010 bis 30.06.2013

, den

Name und Telefonnummer des Projektleiters:

Firmenstempel

Unterschrift des Projektleiters

Rechtsverbindliche Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1.	Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens	3
2.	Vorhabensergebnisse	4
2.1.	Versuchsdurchführung	4
2.1.1.	Materialien	4
2.1.2.	Probekörperherstellung	5
2.1.3.	Prüfung	6
2.2.	Ergebnisse	7
2.2.1.	PLA-basierte Werkstoffe	7
2.2.2.	Polyhydroxyalkanoate	14
2.2.3.	Polyamide	18
2.2.4.	Cellulosederivate	21
2.2.5.	Industrierversuche	25
2.2.6.	Bewertung der Werkstoffmanipulationen	26
2.2.7.	Zusammenfassung	27
3.	Bewertung der Ergebnisse	29
3.1.	Gegenüberstellung mit den Zielsetzung	29
3.2.	Notwendigkeit der geleisteten Arbeit	30
3.3.	Bezug zu den wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	30
4.	Wirtschaftliche Verwertung	33
5.	Gegenüberstellung des aktualisierten Verwertungsplans mit dem ursprünglichen Verwertungskonzept	38
6.	Schutzrechte	38
7.	Vorhabensbezogene Veröffentlichungen	38
	Danksagung	38
	Anhang	43

1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Biopolymere erleben seit einigen Jahren eine boomartige Entwicklung [1-3]. Zu verdanken ist dies nicht zuletzt einem hohen Preisniveau bei Rohöl, der Weiterentwicklung von Materialien und einem gestiegenen Umweltbewusstsein von Kunden und Unternehmen – eine nachhaltige Produktion ist inzwischen ein idealer und effektiver Werbeträger.

Trotzdem ist es bislang nur in einigen wenigen Anwendungen gelungen, Biopolymere außerhalb des Einweg- und Verpackungsmaterialmarktes zu etablieren. Nach wie vor dominiert die Eigenschaft „Abbaubarkeit“ und auch bei den F&E-Arbeiten der Unternehmen spielt eine Anpassung der Eigenschaften in diese Richtung eine wichtige Rolle. Aus Gesprächen mit Biopolymerherstellern ist bspw. immer wieder heraus zuhören, dass man sich bei der Produkt- und auch Anlagenentwicklung zunächst auf Folienanwendungen und den Verpackungssektor konzentriert.

Zwar steigt durch die sogenannten Drop-in-Lösungen und die guten Eigenschaften (der allerdings auch sehr hochpreisigen) biobasierten Polyamide auch das Interesse an langlebigen Anwendungen, trotzdem spielen biobasierte Polymere in diesem Segment noch eine untergeordnete Rolle. Von Seiten der Kunststoffverarbeiter ist bekannt, dass man vermehrt nachwachsende Rohstoffe einsetzen möchte – sowohl um den Anforderungen und Wünschen der Kunden nach nachhaltigen und ökologisch vertretbaren Produkten zu entsprechen, als auch um sich damit einen Wettbewerbsvorteil gegenüber Konkurrenten zu verschaffen. Dabei stoßen die Verarbeiter aber immer wieder an die bekannten Grenzen. Ein Beispiel hierfür sind Vorarbeiten eines Konsortiums um die Firma Siemens. Bei Untersuchungen zum Einsatz von PHB für elektronische Bauteile konnte dieses Material zwar aufgrund besserer mechanischer und thermischer Eigenschaften gegenüber PLA punkten. Um den Herausforderungen für eine technische Umsetzung gerecht zu werden, sind weitere Optimierungen insbesondere bei den Verarbeitungseigenschaften und der Langzeitstabilität vor allem nach Klimabehandlungen erforderlich [4].

Auch eigene Untersuchungen zum Einsatz von biobasierten Polymeren und Verbundwerkstoffen haben gezeigt, dass es bei allen biobasierten Polymeren Vor- aber auch Nachteile gibt [3, 5, 6]. So wiesen bspw. Cellulosederivate gute mechanische Eigenschaften auf, verfügten aber nur über eine unzureichende Stabilität gegenüber Klimawechseln und eine geringe Flammwidrigkeit. Ein weiteres Beispiel ist Polyhydroxybutyrat-Co-Valerat (PHBV), welches eine hohe Wärmeformbeständigkeit, aber eine niedrige Flammwidrigkeit besitzt. Ebenso ist bekannt, dass die Einsatztemperaturen von PLA bei den momentan kommerziell erhältlichen Typen 55 °C nicht überschreiten sollten. Hitzebeständige PLA-Typen sind zwar bereits am Markt erhältlich, aber noch deutlich teurer und schwieriger in der Verarbeitung [7].

Genau an dieser Stelle setzte das Forschungsvorhaben an: Das Ziel des Projekts bestand darin, die Langzeiteigenschaften von Biopolymeren so zu optimieren, sodass Anwendungen und Lebensdauerzyklen wie bei konventionellen Massenkunststoffen erreicht werden können. Dieses Ziel umfasst die folgenden Aspekte:

- Untersuchungen zur Verbesserung des Alterungsverhaltens und der UV-

Beständigkeit von Biopolymeren, insbesondere durch Zugabe von geeigneten Stabilisatoren

- Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit ausgewählter Biopolymere, vor allem über die Einarbeitung von Füllstoffen und Kurzfasern
- Optimierung der Flammbeständigkeit relevanter Biopolymere über Kombinationen mit geeigneten Additiven
- Untersuchungen zu Wechselwirkungen der unterschiedlichen Zusätze und deren Einfluss auf das gesamte Eigenschaftsbild der Werkstoffe, vor allem auch auf das Emissionsverhalten
- Betrachtungen zur Nachhaltigkeit bei diesen Werkstoffmanipulationen

Im Rahmen des Projektes wurden umfangreiche Kenntnisse zum Alterungs- und Langzeitverhalten von Biopolymeren erarbeitet und die Eigenschaften im Hinblick auf technische Anwendungen optimiert. Die Erkenntnisse aus dem bearbeiteten Vorhaben erleichtern Interessenten die Auswahl geeigneter Materialien und Additive und fördern dadurch einen zusätzlichen Aufschwung der Biopolymere. Die Nutzung der Ergebnisse durch klein- und mittelständische Compounder und Kunststoffverarbeiter verschafft der deutschen Wirtschaft zudem einen Wettbewerbsvorteil.

2. Vorhabensergebnisse

2.1. Versuchsdurchführung

2.1.1. Materialien

Nach intensiver Recherche und unter Berücksichtigung der neuesten Produktentwicklungen der Polymerhersteller wurden folgende biobasierte Materialien in die Untersuchungen einbezogen:

- Polyhydroxyalkanoate und –blends (PHAs)
- Polymilchsäure (PLA)
- Cellulosederivate (CAB)
- Biobasierte Polyamide (PA 11)

Die nachfolgende Tabelle zeigt im Überblick die verschiedenen Materialien mit Handelsnamen und Hersteller. Eine Auswahl an Materialkennwerten (Schmelzpunkt, MVI) wurde im Anhang zusammengestellt.

Tabelle 1: Überblick über die verwendeten biobasierten Polymere

Polymer	Handelsname	Hersteller	Anmerkungen
PHA	PHI 002	NaturePlast (F)	PHB + Ecoflex
PLA	Ingeo® 3251	NatureWorks (USA)	
Celluloseacetatbutyrat	Cellidor B500-15	Albis Plastic GmbH (D)	15% Weichermacheranteil
PA 11	Rilsan BMN OP 40 TLD	Arkema (F)	

Des Weiteren wurden diese Materialien mit unterschiedlichen Additiven und Füllstoffen modifiziert, um die gewünschten Eigenschaftsmodifikationen zu erreichen. In Tabelle 2 sind diese nach Klasse/Wirkung aufgelistet.

Tabelle 2: Überblick über die verwendeten Additive

Einsatz	Handelsname	Bezeichnung	Hersteller	Nähere Spezifikation
Flammschutzmittel	Exolit OP 1240	FSM 1	Clariant AG	organ. Phosphinat
	Exolit AP 422	FSM 2	Clariant AG	Ammoniumpolyphosphinat
	Trefil	FSM 3	Quarzwerke GmbH	Aluminiumtrihydroxid (ATH)
	Melapur MC50	FSM 4	BASF SE	Melamincyanurat
Verstärkungsfasern/ Füllstoffe	Flachsfasern	Flachs	Holstein Flachs	Feinheit: 4 tex Länge: 40 mm
	diverse Naturkurzfasern	HA, CV, FL	STW Heinrich Kautzmann GmbH	Faserlänge: 3 und 6 mm
	Wollastonit	WO	Quarzwerke GmbH	OF-Modifikation
	Nanoclay	NC	Sigma-Aldrich	OF-Modifikation
UV-Schutzmittel	Rutil R 610 K	TiO ₂	Sachtleben Chemie GmbH	TiO ₂ < 20 µm
	Tinuvin 144	UV 1	BASF SE	HALS + Wärmestabilisator
	Tinuvin 5151	UV 2	BASF SE	Blend aus UV-Absorber und HALS
Sonstige	-	PLA-MHA	BYK-Kometra	Maleinsäureanhydrit-modifiziertes PLA zur Verbesserung der Haftung zwischen PLA und Naturfasern

2.1.2. Probekörperherstellung

Vorversuche zur Compoundierung erfolgten auf einem Laborextruder (Thermo Scientific) mit gegenläufigen Schnecken. Alle Materialien wurden vorher entsprechend den Herstellerangaben getrocknet. Die Verarbeitung erfolgte unter möglichst schonenden Bedingungen. Gegebenenfalls war ein negatives Temperaturprofil notwendig. Die genauen Versuchsbedingungen sind jeweils im Anhang zu finden.

Im Anschluss daran wurden die Compounds zu Probekörpern auf einer Spritzgießmaschine der Fa. Arburg (Arburg 270 C) verarbeitet. Probekörper für die Brandprüfung wurden im Pressverfahren hergestellt. Es erfolgte in jedem Falle eine sorgfältige Vortrocknung der Materialien. Auch hier sind die Versuchsbedingungen im Anhang zusammengefasst.

Nachdem vielversprechende Materialkombinationen gefunden wurden, wurden diese unter industriellen Bedingungen bei der Firma Opti Compounds compoundiert und bei der Firma GKT verspritzt.

2.1.3. Prüfung

Allgemeine Materialcharakterisierung

Schmelzpunktbestimmung (DSC)	nach DIN EN ISO 3146 Verfahren C Prüfgerät: DSC 822 von Mettler Toledo 10 K/min; N ₂ - Atmosphäre auch zur Bestimmung der Glasübergangsbereiche
Schmelzvolumenrate (MVR/MFR)	nach ISO 1133 Prüfgerät: Schmelz-Index-Prüfgerät MP/MPS (Fa. Göttfert)
Mechanische Prüfungen	
Zugprüfung	nach DIN EN ISO 527 Prüfgerät: Universalprüfmaschine 4505 (Fa. Instron) Probekörper: Campus® Probekörper
Biegeprüfung	nach DIN EN ISO 178 Prüfgerät: Universalprüfmaschine 4505 (Fa. Instron) Probekörper: 80 x 10 x 4 mm ³
Schlagbiegeprüfung ungekerbt	nach DIN EN ISO 179 Prüfgerät: Schlagpendelprüfmaschine (Fa. Zwick) Probekörper: 80 x 10 x 4 mm ³
Dynamisch-mechanisch-thermische Untersuchungen	
DMTA	nach ISO 6721-4 Zug-Modus f = 1 Hz ε = 0,1 % Heizrate: 3 K/min Probekörper: 45 x 10 x 2 mm ³
Wärmeformbeständigkeit	
HDT	nach DIN EN ISO 75 Verfahren A, 1,8 MPa Prüfgerät: CEAST HDT 3 Vicat-Prüfgerät (Fa. Karg Industrietechnik) Probekörper: 80 x 10 x 4 mm ³ Heizrate: 2 K/min
Brandprüfungen	
GWFI	nach DIN IEC 60695-2-12 Prüfgerät: PTL Dr. Grabenhorst T.-03.14

Umweltprüfungen

Klimawechseltest	nach PV 1200 Probekörper: Campus® Probekörper Entnahme nach 2 ,4, 6, 12 Zyklen
Künstl. Belichtung/ SUNTEST	Fensterglas und Quarzschale 550 W/cm ² ; ohne SST-Regelung 6 Tage
Natürliche Belichtung hinter Fensterglas	4 Wochen
Künstliche Bewitterung	nach DIN EN ISO 4892 SST: 65 °C, PRT: nicht geregelt; rel. Feuchte: 50%, 42 W/cm ² , Xenochrom 320 Filter 6 Tage
Sonstige	
Farbänderung/Graumaßstab	nach DIN EN 20105-A 03
Geruch	nach VDA 270 Verfahren B3
Fogging	nach DIN 75201

2.2. Ergebnisse

2.2.1. PLA-basierte Werkstoffe

Ein wesentlicher Nachteil bisheriger PLA-basierter Werkstoffe ist die niedrige thermische Einsatzgrenze der Materialien. Da PLA aufgrund seiner langsamen Kristallisationsgeschwindigkeit [8] unter industriell relevanten Verarbeitungsbedingungen (kurze Zykluszeiten/hohes Ausstoß) nahezu im amorphen Zustand vorliegt, ist die Einsatzgrenze an die Glasübergangstemperatur (ca. 55 °C) gebunden. Um die Kristallinität und damit die Wärmeformbeständigkeit zu erhöhen, gibt es verschiedene Ansätze [8-10]:

- a. Einsatz von Keimbildnern (Fasern, Partikeln)
- b. Tempern oberhalb der Kristallisationstemperatur T_c (nachträglich oder in-situ im Werkzeug)
- c. Bildung von Stereokomplexen durch Verwendungen von reinem PLA mit niedrigem

D-Anteil oder PLLA und PDLA als in-situ-Nukleierungsmittel

Von den genannten Methoden ist Variante a eine einfach umzusetzende und in der Industrie etablierte Methode. Methode b erfordert entweder eine zusätzliche, zeitintensive Nachbehandlung oder eine Werkzeugtemperierung mittels Wärmeträgeröl (T_c zwischen 90 und 110 °C). Dies ist für Standard-Thermoplaste auf petrochemischer Basis nicht erforderlich – hier erfolgt die Temperierung über Wasser als Wärmeträger (bis 90 °C) – und würde zusätzliche Kosten sowohl bei der Umrüstung als auch im Betrieb (höherer Energiebedarf) bedeuten. Variante c stellt eine Möglichkeit dar, die Eigenschaften des PLAs signifikant zu ändern. Allerdings werden auch hier die größten Effekte bei Werkzeugtemperaturen oberhalb T_c beobachtet. Zudem setzt dies hohe Anforderung bezüglich der Reinheit der Ausgangsmaterialien voraus. Dies schlägt sich dann im Preis der Materialien nieder.

Im Rahmen des Vorhabens wurde untersucht, inwieweit sich die Wärmeformbeständigkeit durch die Additivierung mit „Keimbildnern“ wie Naturfasern oder mineralischen Zusätzen beeinflussen lässt.

Hierzu wurden unter anderem PLA-Langfasergranulate nach dem Pull-Drill-Verfahren [11,12] aus PLA-Fasern und Flachfasern hergestellt und anschließend verspritzt. Ergänzend hierzu wurden Compounds mit mineralischen Zusätzen (Wollastonit, Nanoclay) und Naturkurzfasern (dargestellt wurden Ergebnisse mit Viskosekurzfasern (CV)) hergestellt. Zudem wurden Blends aus PLA und PHA in die Arbeiten einbezogen. Zunächst wurde untersucht, wie sich die Modifikationen auf die thermischen Eigenschaften und das Kristallisationsverhalten auswirken (Tabelle 3). Der Kristallisationsgrad χ_c wurde dabei nach folgender Gleichung berechnet:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m + \Delta H_c}{\Delta H_m^0 * w}$$

Dabei entspricht ΔH_m der Schmelzenthalpie, ΔH_c der Kristallisationsenthalpie, ΔH_m^0 der Schmelzenthalpie von 100% kristallinem PLLA (=93,7 J/g) [13] und w dem Masseanteil an reinem PLLA im Compound. Das Ausgangsmaterial (PLA 3251 als Granulat) hat eine Schmelztemperatur T_m von 171,99 °C, eine Glasübergangstemperatur T_g von 58,82 °C und einen Kristallisationsgrad χ_c von 52,5%.

Tabelle 3: Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur, Kristallisationsgrad von PLA und PLA-Compounds (nach Verarbeitung) mittels DSC

	PLA	PLA/FL 80/20		PLA/FL 70/30		PLA/Nanoclay		PLA/Wollastonit	
			mit HV		mit HV	5 Gew.-%	10 Gew.-%	20 Gew.-%	30 Gew.-%
T_g [°C]	58,99	59,7	58,82	57,51	57,26	62,02	62,22	61,25	61,38
T_m [°C]	172,1	170,85	169,7	16,91	168,06	172,19	171,69	171,66	171,24
χ_c	16,4	26,2	25,4	23,1	25,2	12,8	14,2	15,2	11,9

Für die PLA-PHA-Compounds wurde keine Berechnung des Kristallisationsgrades durchgeführt. Die Schmelzpunkte der beiden Komponenten liegen in einem zu engen Temperaturbereich, um sie mittels DSC einzeln zu erfassen [14]. Daher ergaben sich ein

weiter Schmelzbereich und eine hohe Schmelzenthalpie. Es kann jedoch nicht geklärt werden, welcher Anteil davon auf das PHA und welcher auf PLA entfällt.

Es zeigt sich, dass sich T_m und T_g durch die Modifikationen kaum merklich ändern. Durch die thermische Verarbeitung (Extrusion und Spritzgießen) des PLAs kommt es jedoch zu einer Verringerung der Kristallinität auf etwa 1/3 des Wertes des Granulats. Dieser Wert ändert sich durch die Zugabe von anorganischen/mineralischen Füllstoffen nicht merklich. Lediglich durch die Zugabe der Flachsfasern wird eine Erhöhung der Kristallinität um 10% erreicht. Eine anschließende Temperung für 2 h bei 120 °C zeigte bei den CV-Verbunden eine deutliche Erhöhung des Kristallisationsgrades, wobei dieser mit zunehmendem CV-Gehalt nochmals anstieg (Tabelle 4).

Tabelle 4: Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf T_g , T_m und χ_c von PLA/CV-Verbunden

CV-Anteil	Gew.-%	ungetempert		getempert	
		5	20	5	20
T_g	°C	64,36	63,37	-	-
T_m	°C	153,2	148,9	154,2	153,7
χ_c	%	0,23	0,08	34,4	42,6

Im nachfolgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung der untersuchten PLA-Materialien dargestellt (Abb. 1 bis Abb. 3) und erläutert.

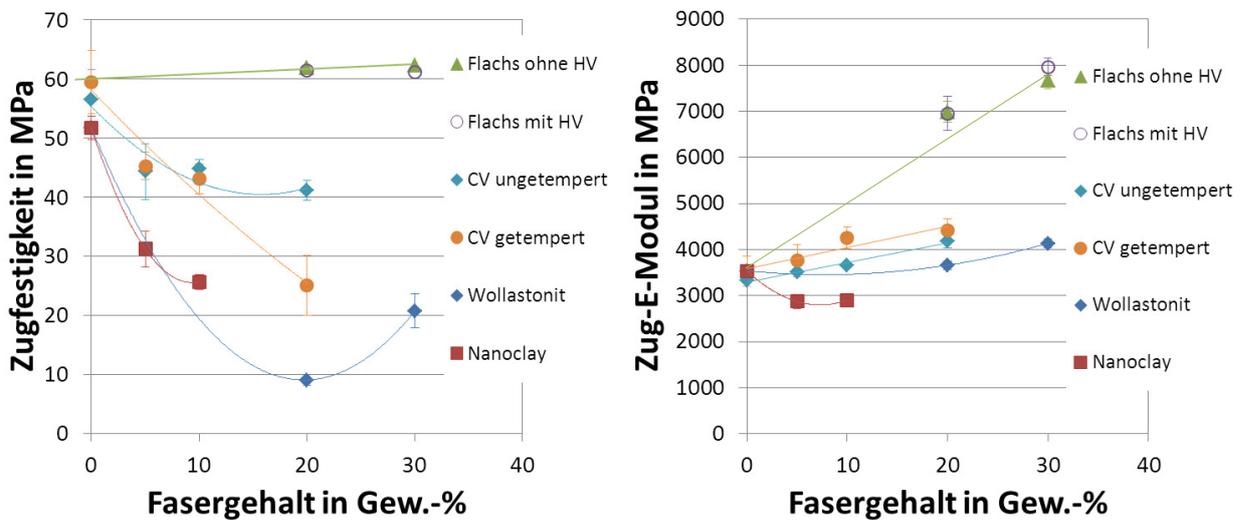


Abb. 1: Zugfestigkeit und Zug-E-Modul von modifizierten PLA-Materialien

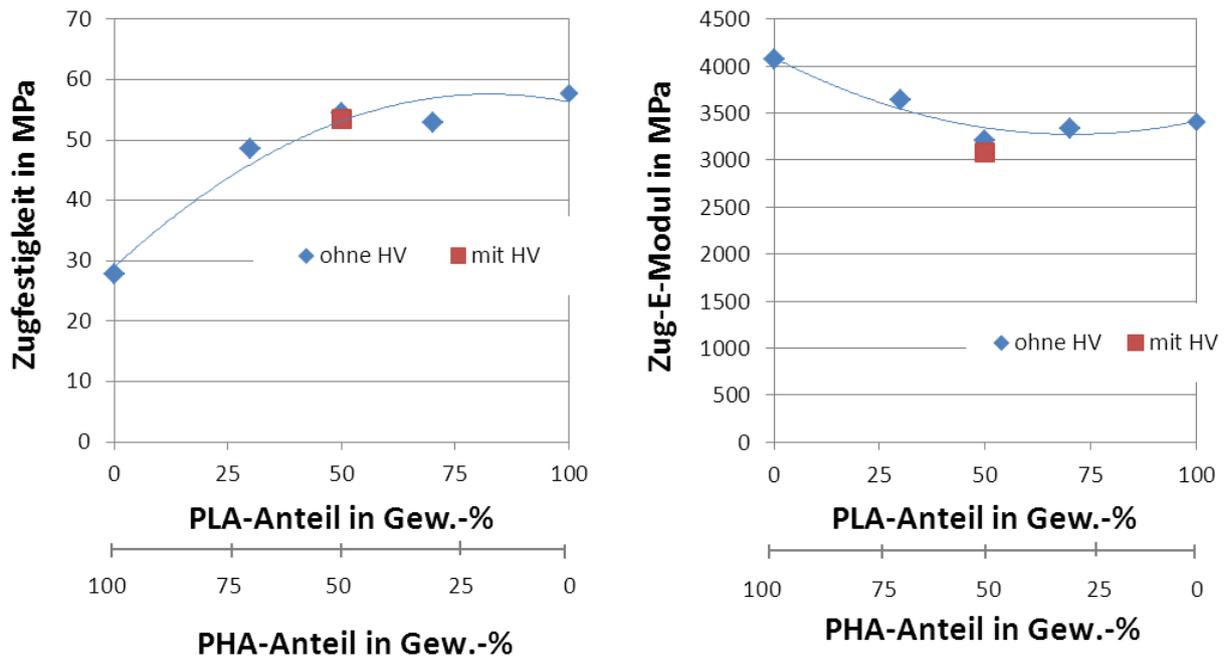


Abb. 2: Zugfestigkeit und Zug-E-Modul von PLA-PHA-Compounds

Aus den Ergebnissen des Zugversuches lassen sich für die modifizierten PLA-Materialien mit cellulosischer Faserverstärkung und anorganischen Füllstoffen folgende Zusammenhänge ableiten:

- Bis auf die Flachsverbunde zeigen die PLA-Compounds einen Abfall der Zugfestigkeit bei steigendem Fasergehalt, wobei der Abfall für die Verbunde mit anorganischen Materialien (Wollastonit und Nanoclay) am größten ist.
- Die anorganischen Materialien führen nur zu einer geringen Steigerung des E-Moduls.
- Flachsverbunde führen im Vergleich mit den anderen Verstärkungsmaterialien zur höchsten Steigerung des Zug-E-Moduls (Verdoppelung bei 30 Gew.-%).
- Es ist kein Einfluss des Haftvermittlers auf die mechanischen Eigenschaften von PLA/Flachs erkennbar.
- Das gute Abschneiden der PLA/Flachs-Verbunde ist auf die Verstärkung mit langen, steifen Fasern und den erhöhten Kristallisationsgrad der Verbunde zurückzuführen.
- Durch die anschließende Temperung der PLA/CV-Verbunde kommt es widererwarten zu einer leichten Abnahme der Zugfestigkeit.

Für PLA-PHA-Compounds lassen sich folgende Zusammenhänge ableiten:

- die Zugfestigkeit der Verbunde steigt mit zunehmenden Anteil an PLA an
- der Zug-E-Modul sinkt leicht mit zunehmenden PLA-Anteil, jedoch nicht unter 3000 MPa

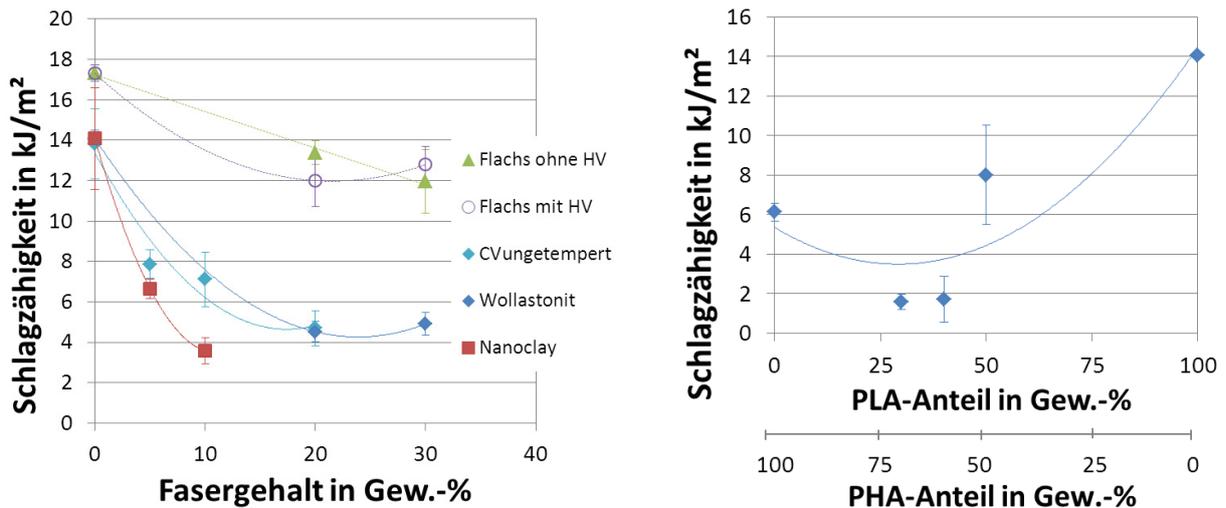
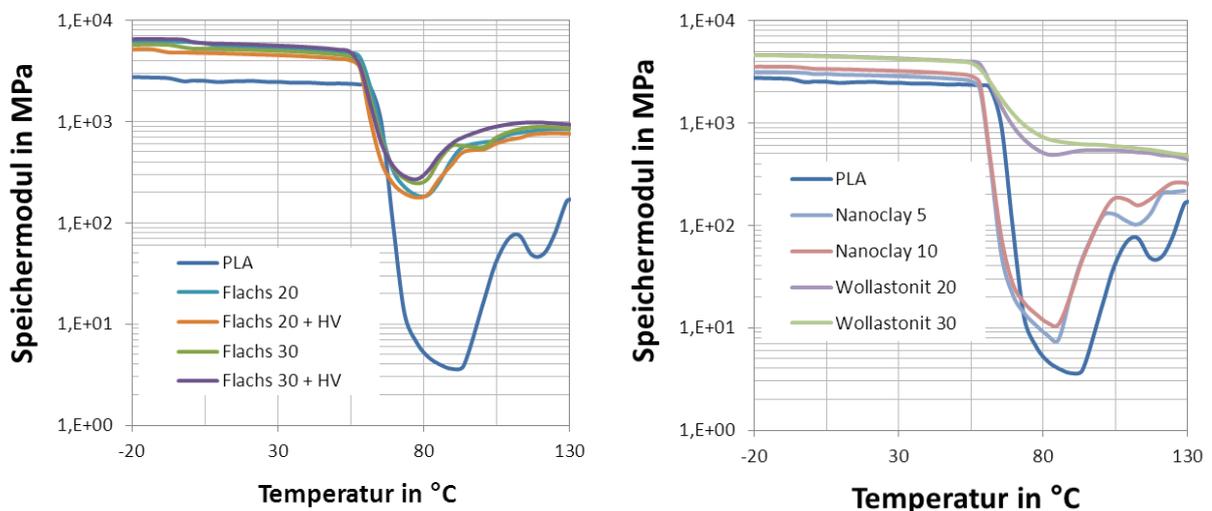


Abb. 3: Schlagzähigkeit modifizierter PLA-Materialien (links) und PLA-PHA-Compounds (rechts)

Für die Schlagzähigkeit gilt:

- Die Schlagzähigkeit (nach Charpy) sinkt mit zunehmendem Modifikatoranteil.
- Die Abnahme ist bei den Flachs-Verbunden am geringsten, wohingegen die Zähigkeitsverluste bei den Compounds mit cellulosischen Kurzfasern (CV) und den anorganischen Füllstoffen sehr dramatisch sind.
- Die Zugabe von PHA führt ebenfalls zu einer Abnahme der Schlagzähigkeit bis etwa 70 Gew.-% PHA um dann wieder auf das Niveau von reinem PHA zu steigen.
- Insgesamt handelt es sich bei beiden Materialien (PLA und PHA) um spröde Materialien.

Das Hauptinteresse dieser Modifikationen liegt jedoch bei der Wärmeformbeständigkeit. Aussagen hierzu lassen sich sehr gut anhand von DMTA-Untersuchungen (Abb. 4) treffen.



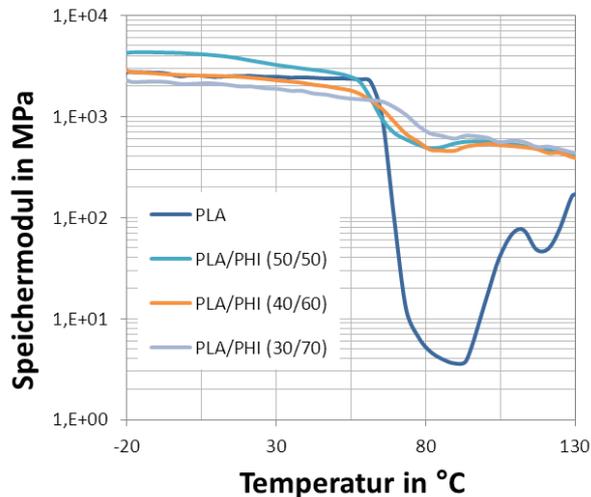


Abb. 4: DMTA-Untersuchungen an unterschiedlich modifizierten PLA-Materialien

Reines PLA zeigt bei den DMTA-Untersuchungen einen deutlichen Steilabfall des Speichermoduls im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g . Ab etwa 90 °C kommt es dann zu einer Rekristallisation, was sich in einem erneuten Anstieg des Speichermoduls widerspiegelt. Durch die Modifikationen kommt es zu einer leichten Erhöhung des Speichermoduls im Bereich bis 50 °C. Erstaunlich ist, dass die PLA/PHA-Compounds einen höheren Speichermodul aufweisen als reines PLA und reines PHA. Bei Flachs ist diese Erhöhung, wie auch schon bei den statischen Tests am höchsten. Im Bereich von T_g kommt es dann ebenfalls zu einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Abfall des Speichermoduls, wobei dieser für die Varianten mit Nanoclay am deutlichsten ist. PHA führt zu einem deutlich flacheren Verlauf/Abfall des Speichermoduls im Bereich der Glasübergangstemperatur. Bei allen andern Materialien sinkt der Speichermodul um etwa eine Größenordnung ab, um bei weiter steigender Temperatur durch Rekristallisation wieder anzusteigen. Durch die Modifikationen wird dies zu niedrigeren Temperaturen verschoben, was aber wiederum nicht für die Varianten mit Nanoclay gilt.

Trotz der Modifikationen kommt es zu einer Verringerung des Speichermoduls im Bereich von T_g . Dieser Abfall lässt sich nicht zu höheren Temperaturen verschieben. D.h., die Wärmeformbeständigkeit des PLAs kann durch die eingesetzten Maßnahmen nicht erhöht werden. Lediglich durch die Mischung mit PHA kann ein zu starker Abfall abgefangen werden. Man erreicht bei diesen Varianten nach T_g das Steifigkeitsniveau von PLA/Flachs. Eine Verbesserung gegenüber dieser Variante wird demnach nicht deutlich.

Da Kunststoffartikel während ihres Produktlebens mitunter auch schwankenden klimatischen Bedingungen ausgesetzt sind, wurde der Einfluss eines Klimawechselstests auf die mechanischen und thermisch-mechanischen Eigenschaften der PLA-Materialien anhand weiterer DMTA-Messungen untersucht (Abb. 5).

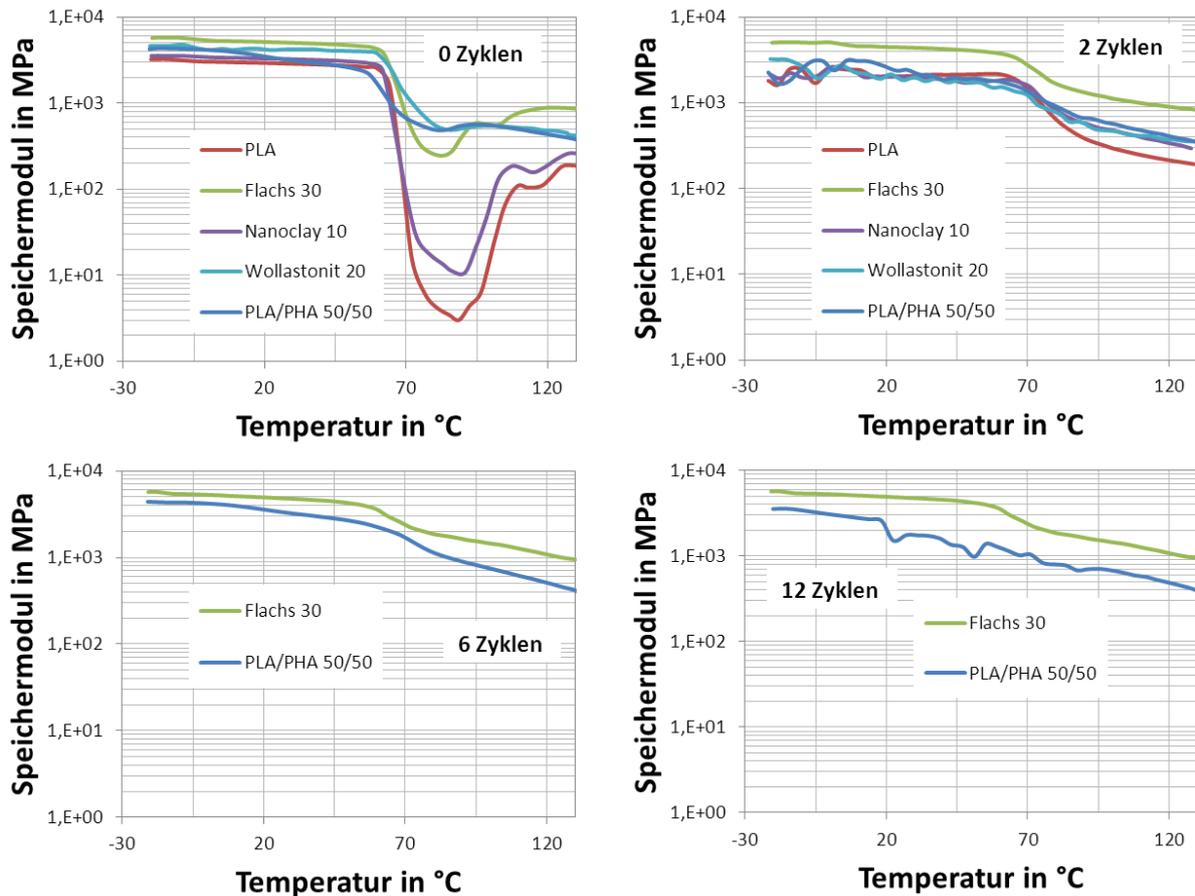


Abb. 5: DMTA-Untersuchungen an unterschiedlich modifizierten PLA-Materialien nach Klimawechseltest mit unterschiedlicher Zyklenzahl

Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass einige PLA-Varianten einen mehrfachen, harten Klimawechseltest (KWT) mit Temperaturunterschieden von 120 K nicht überstehen. Zwar kam es durch 6 oder 12 Zyklen zu keiner optischen Veränderung der Materialien oder Probekörper. Sie wurden aber derart spröde, dass es bereits ersten kleinen Belastungen oder beim Einspannen zum Versagen kam, was eine Messung unmöglich machte. Als widerstandsfähiger haben sich die Materialien mit Flachsfaserverstärkung und das PLA/PHA-Compound mit einem Verhältnis von 1:1 erwiesen. Bei den Flachsverbunden zeigt sich eine Änderung im Kurvenverlauf durch die Lagerungsversuche. Zwar liegt die maximale Temperatur (80 °C) des KWT unterhalb der Kristallisationstemperatur T_C (bei PLA/Flachs bei ca. 95 °C), dennoch scheint es zu einer Rekristallisation zu kommen, was sich positiv auf die Wärmeformbeständigkeit auswirkt. Dies beweisen auch HDT-Messungen an ausgewählten Materialien (Tabelle 5). Während reines PLA und PLA/Flachs ohne zusätzliche thermische Behandlung eine HDT im Bereich von 60 °C aufweisen, erhöht sich diese bei PLA nach dem KWT um 7 K, bei PLA/Flachs sogar auf Werte über 145 °C.

Tabelle 5: Heat Distortion Temperature ausgewählter PLA-Materialien

Probe	Bezeichnung	Wärmeformbeständigkeit HDT/A (°C)			
		Einzelwerte			Mittelwert
1	PLA	59,0	58,3	59,1	59 ± 1
2	PLA nach KWT	67,0	65,3	66,6	66 ± 1
3	PLA/Flachs 70/30	59,2	58,7	60,9	60 ± 1
4	PLA/Flachs 70/30 nach KWT	144,2	147,5	148,0	147 ± 2

Die Ergebnisse weisen damit einen Weg, die Wärmeformbeständigkeit von PLA deutlich zu verbessern. Dies gelingt beispielsweise durch die Verstärkung mit Naturfasern wie Flachs und einer anschließenden thermischen Behandlung im Temperaturbereich der Rekristallisationstemperatur. Gerade der letzte Schritt ist jedoch nicht wirtschaftlich und führt bei komplexen 3dimensionalen Bauteilen zu Deformationen und Verzug. Als einzig praktikabler Weg wird daher eine deutliche Erhöhung der Werkzeugtemperatur ($>T_c$) bei der Bauteilherstellung angesehen.

Ergänzend wurde das Emissionsverhalten von PLA und PLA/Flachs 70/30 untersucht (Tabelle 6). Erstaunlicherweise kommt es durch die Verstärkung mit Flachsfasern zu einer Verbesserung der Geruchsbeurteilung. Reines PLA roch in den Prüfungen leicht stechend. Dieser stechende und störende Eindruck wurde bei den PLA/Flachs-Proben nicht wahrgenommen.

Tabelle 6: Emissionsverhalten von PLA und PLA/Flachs-Verbunden

	Geruch (Note)	VOC ($\mu\text{gC/g}$)
PLA	3,5	1
PLA/Flachs 70/30	3,0	20

Das reine PLA weist jedoch einen sehr niedrigen VOC-Wert ($1 \mu\text{gC/g}$) auf, während der VOC-Wert der Verbunde bei $20 \mu\text{gC/g}$ liegt. Daraus lässt sich ableiten, dass die VOC-Emissionen alleine durch die Flachsfasern hervorgerufen werden. Allerdings liegt man mit $20 \mu\text{gC/g}$ noch unter deutlich unter dem Grenzwert dieser Norm ($50 \mu\text{gC/g}$).

2.2.2. Polyhydroxyalkanoate

Polyhydroxyalkanoate sind lineare, aliphatische Polyester, die mittels direkter Biosynthese von Bakterien als intrazellulärer Speicherstoff gebildet werden (15). Aufgrund der unterschiedlichen Bakterienstämme und der daraus resultierenden Polymere mit unterschiedlichen Molekulargewichten und weiteren Variationsmöglichkeiten ergibt sich ein breites Eigenschaftsspektrum dieser Polymergruppe. Bislang haben aber vor allem Polyhydroxybutyrat (PHB), Polyhydroxyvalerat (PHV), Polyhydroxahexonat (PHH) und Polyhydroxyoctanoat (PHO) sowie deren Copolymere (bspw. PHBV) Bedeutung erlangt.

Vorteilhaft bei diesen Polyestern ist ihre meist sehr hohe Wärmeformbeständigkeit. Allerdings treten je nach Material und –kombination verschiedene Probleme auf. So berichtet ein Forschungskonsortium [16] bestehend aus Siemens AG, BASF AG und dem Fraunhofer IZM von einer Versprödung der Materialien durch Klimalagerung und wie auch von Problemen mit dem Brandverhalten [4].

Die zunehmende Versprödung des Materials ist eine intrinsische Eigenschaft des PHB und auf die anhaltende Kristallisation (Sekundärkristallisation) zurückzuführen, die auch bei Raumtemperatur stattfindet und aufgrund dessen sich der Glasübergang zu höheren Temperaturen verbreitert [17]. Dies bedeutet, dass auch bei Raumtemperatur amorphe Bereiche sich noch nicht gummiartigen Zustand befinden und ihre Beweglichkeit dadurch deutlich eingeschränkt wird. Andere Gruppen gehen davon aus, dass die Versprödung durch Kettenspaltung [18-20] oder physikalische Alterung [21] hervorgerufen wird. In [22] wird die Versprödung von semikristallinen Polymeren beschrieben, deren amorphe Phase sich bei Raumtemperatur im gummiartigen Zustand befindet. Die Autoren führen dies auf Kettenspaltungen zurück (Molmasse sinkt), die wiederum eine Chemiekristallisation hervorrufen. Dadurch können einerseits die interlamillaren Abstände sinken oder die Verbindungsmolekülkonzentration abnehmen, den eigentlichen Ursachen für die Versprödung der Materialien. Die Versprödung wird bereits durch geringe Veränderung (Molmassenänderungen im Bereich von 1%) hervorgerufen, die mit den bisherigen analytischen Methoden nicht messbar sind. Diese Untersuchungen befassen sich bislang nur mit den Auswirkungen einer Lagerung bei gleichbleibender Temperatur (und oberhalb T_g) und gleicher Luftfeuchte. Unklar ist, wie sich die Materialien nach einem Klimawechseltest und unter dem Einfluss von Füllstoffen und Additiven (Flammschutzmitteln) verhalten.

Zur Verbesserung der Brändeigenschaften wurden verschiedene Flammschutzmittel (FSM) in teilweise sehr hohen Konzentrationen zugegeben. Welche Mechanismen bei den unterschiedlichen FSM greifen, wird unter Abschnitt 2.2.4, Seite 21 näher erläutert.

Für die Untersuchungen der Brändeigenschaften von PHAs wurden die in Tabelle 2 aufgeführten FSM mit Anteilen zwischen 12,5 und 50 Gew.-% zugegeben. Hier muss allerdings ergänzt werden, dass die Zugabe von 50 Gew.-% nicht bei allem FSM möglich war und auch bei den Zusammensetzungen mit Gehalten > 30 Gew.-% im Material dies nur mit hohen Anstrengungen und niedrigen Durchsätzen möglich wurde (Bedingungen siehe Anhang). Es ist zu erwähnen, dass sich bei der Compoundierung ein negatives Temperaturprofil als günstig auf das Verarbeitungsverhalten der PHAs ausgewirkt hat. Weiterhin ist anzumerken, dass die hohen Additivgehalte die Granulierung als auch den Spritzgießprozess positiv beeinflussten.

Im nachfolgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Dabei wurden folgende Materialvarianten getestet:

- PHI 0 reines PHI
- PHI 1 PHI mit 25 % Exolit OP 1240 + 1% PTFE
- PHI 2 PHI mit 12,5 % Exolit OP 1240 + 1% PTFE
- PHI 3 PHI mit 25 % TREFIL 744-300 MST (ATH)

- PHI 4 PHI mit 12,5 % TREFIL 744-300 MST (ATH)
- PHI 5 PHI mit 30 Gew.-% Melapur
- PHI 6 PHI mit 50 Gew.-% Melapur

PTFE wurde bei PHI 1 und PHI 2 als Anti-Tropf-Additiv zugegeben.

Alle FSM führen mit steigendem Additivgehalt zu einer Reduzierung der Zugfestigkeit (Abb. 6). Bei sehr hohen FSM-Anteilen erreicht man lediglich noch 50 % der Zugfestigkeit des reinen PHI. Dabei reduziert sich die ohnehin niedrige Bruchdehnung, von 2% für reines PHI auf 0,74 für PHI 6. Durch die teilweise auch als Füllstoffe wirkenden FSM erhöht sich der Zug-E-Modul mit zunehmendem Additivgehalt um bis zu 500 MPa.

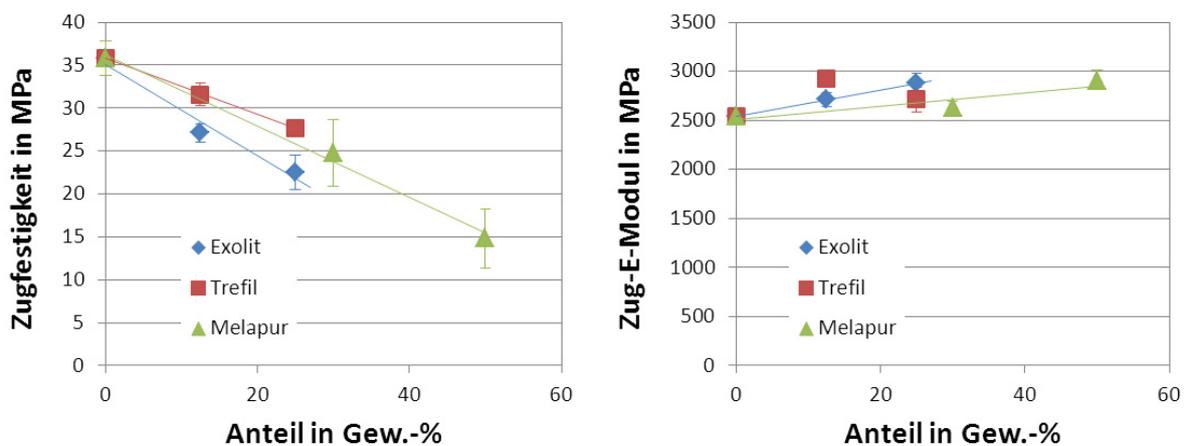


Abb. 6: Zugeigenschaften flammgeschützte PHA-Materialien

Durch die Versprödung des PHI weist dieses erwartungsgemäß niedrige Schlagzähigkeitswerte auf (Tabelle 7). Die Werte für die Varianten mit FSM liegen ebenfalls in diesem Bereich. Lediglich bei den Varianten mit den hohen Anteilen an FSM (PHI 5 und 6) reduziert sich die Schlagzähigkeit noch einmal deutlich.

Tabelle 7: Charpy-Schlagzähigkeitskennwerte flammgeschützte PHA-Materialien

		PHI 0	PHI 1	PHI 2	PHI 3	PHI 4	PHI 5	PHI 6
a_{cu}	kJ/m ²	6,13±1,19	4,73±1,98	6,65±2,8	5,33±0,74	8,19±2,37	3,59±1,73	2,05±0,56

Unabhängig von dem FSM und FSM-Gehalt werden mit PHA lediglich von 650 °C bei der Bestimmung des glow-wire-flammability-index (GWFI) erreicht (

Tabelle 8). Keines der verwendeten FSM führte zu einer Erhöhung des GWFI, nicht einmal bei hohen FSM-Konzentrationen. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus [4] und [16]. Bei diesen Arbeiten wurde der UL-Standard UL 94 V0 angestrebt, was mit unterschiedlichen FSM bei Anteilen von 30 Gew.-% nicht erreicht werden konnte. Ob eine niedrigere UL 94 Einstufung erreicht wurde, wird nicht erwähnt.

Tabelle 8: GWFI-Werte flammgeschützte PHA-Materialien

		PHI 0	PHI 1	PHI 2	PHI 3	PHI 4	PHI 5	PHI 6
GWFI	°C	650	650	650	650	650	650	650

In [16] wird erwähnt, dass PHAs mit zunehmender Lagerungsdauer verspröden. Bei Temperaturwechseltests wurden ebenfalls keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt. Diese Tests bezogen sich jedoch auf die Haftung von PHB als Substrat in mechatronischen Systemen, nicht erwähnt wurden Angaben zu den mechanischen Werkstoffparametern nach den Lagerungsversuchen.

Abb. 7 zeigt den Verlauf des Speichermoduls E' der unterschiedlichen PHA-Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei reinem PHA (PHI 0) ist im Bereich des Glasübergangsbereichs T_g (zwischen 0 und 5 °C) ein leichtes Absinken des Speichermoduls zu erkennen, weshalb der Kurvenverlauf mit steigender Temperatur zwischen 0 und 100 °C leicht unterhalb der anderen Varianten liegt. Da es sich bei PHAs um teilkristalline Materialien mit zum Teil hohen Kristallinitäten handelt (zwischen 40 und 60%), fällt der Abfall bei T_g weniger drastisch aus und der Speichermodul nimmt bis in den Schmelzbereich nur leicht ab. Das Absinken bei T_g wird bei den anderen Materialien nicht beobachtet. Diese Kurvenverläufe liegen eng beieinander. Es ist aber die Tendenz erkennbar, dass bei höherem FSM-Gehalt der Speichermodul bei einer beliebigen Temperatur größer ist als bei niedrigem FSM-Gehalt (Versteifungseffekt).

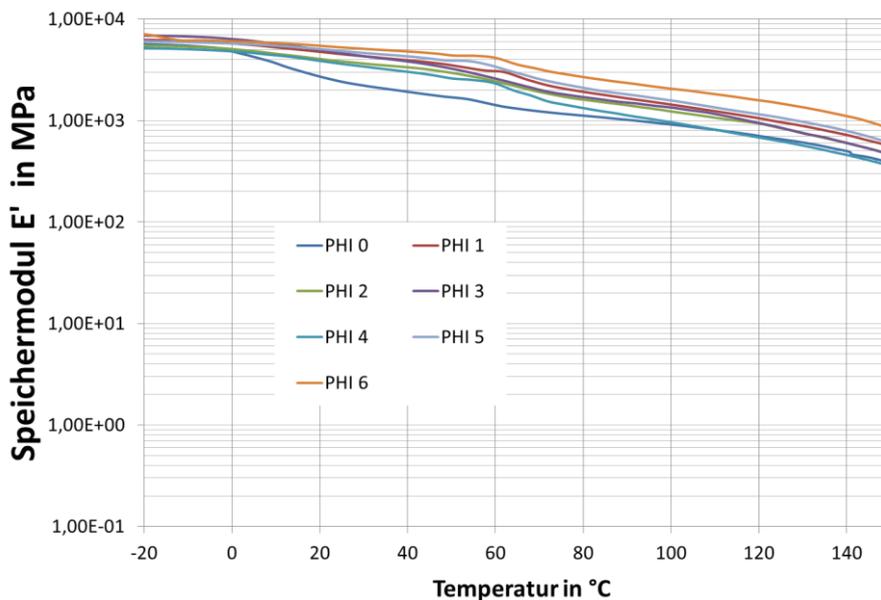


Abb. 7: Speichermodul E' von flammgeschüttausgerüsteten PHA-Materialien in Abhängigkeit der Temperatur

Durch den Klimawechseltest (KWT) kommt es bei reinem PHA (PHI 0) zu einer Veränderung im Kurvenverlauf der DMTA, wie bereits in [17] beschrieben (Abb. 8). Das heißt, der Abfall bei T_g tritt nicht mehr auf. Man kann also davon ausgehen, dass es auch beim KWT zu einer weiteren Versprödung des Materials kommt. Da bei den Materialvarianten mit Additiven der Abfall des Speichermoduls bei T_g bereits ohne Lagerung nicht mehr beobachtet wurde, gleichen sich die Kurvenverläufe nach unterschiedlicher Lagerung. Auf eine Darstellung wurde daher an dieser Stelle verzichtet.

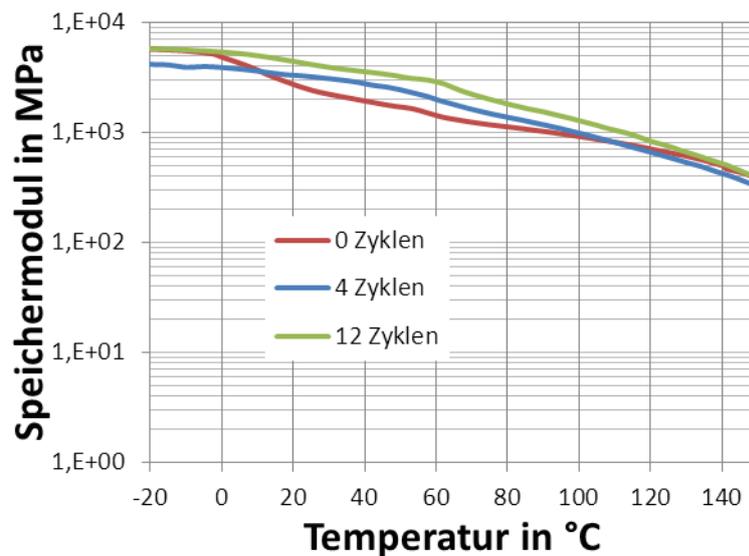


Abb. 8: Speichermodul E' von reinem PHA (PHI 0) in Abhängigkeit der Temperatur nach unterschiedlichen Klimawechselzyklen

Neben der Versprödung des Materials und seiner schlechten Brandeigenschaften, die sich auch durch hohe FSM-Gehalte nicht verbessern, beschränken auch die Emissionen des PHAs einige Einsatzgebiete. Aufgrund eines sehr unangenehmen und stechend-beißend Geruchs wurde dieser mit der Note 5,5 bewertet. Dieses Geruchsempfinden ließ sich auch durch die Zusätze nicht merklich verbessern. Der Geruch des PHAs ist vielmehr ein intrinsisches Materialproblem, mitunter bedingt durch die Herstellung (Extraktion und Aufreinigung) [23], welches sich durch die Zusätze nur leicht abmildern, aber nicht eliminieren lässt. Auch bei den VOC-Emissionen wurde im Vergleich zu den anderen untersuchten biobasierten Polymeren mit 35 µgC/g der höchste Wert gemessen. Zwar liegt man auch hier unterhalb des Grenzwertes von 50 µgC/g, im Vergleich zu 1 µgC/g bei PLA und PA 11 weist PHA aber ein deutlich höheres Emissionspotential auf.

2.2.3. Polyamide

Innerhalb der vergangenen 5 Jahre gab es immer wieder neue biobasierte Polyamide auf dem Markt, während Polyamid 11 auf Basis von Rizinusöl lange Zeit ein Einzelkämpferdasein führte. Diese „neuen“ Bio-Polyamide zeichnen sich dabei im Allgemeinen ebenso wie das PA 11 durch exzellente mechanische und thermische Eigenschaften sowie eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit aus [24]. Aus diesen Gründen werden diese doch vergleichsweise teureren Polyamide häufig eingesetzt, wenn die Kunststoffe mit aggressiven Medien in Kontakt kommen [25, 26]. Mercedes Benz setzt für die Motorabdeckung der neuen A-Klasse EcoPAXX ein Polyamid 4.10 von DSM mit einem Anteil an nachwachsenden Rohstoffen von bis 70 Gew.-% ein [27]. Trotz der guten chemischen und thermischen Beständigkeit ist hinlänglich bekannt, dass PA ohne entsprechende Additivierung eine nur unzureichende Photostabilität besitzt. Um diesem

Effekt entgegenzuwirken werden verschiedene Strategien angewendet (z.B. in [28-31]):

- a. Schutz vor UV-Strahlung: Substanzen mit hoher eigener UV-Absorption schützen das Polymer vor einfallendem UV-Licht, indem sie selbst diese Strahlung absorbieren und streuen. Die aufgenommene Energie wird letztlich in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben.
- b. Abfangen von Radikalen: Trotz der Präsenz von UV-Absorbern kommt es im Kunststoff zu Kettenspaltungen und damit zur Bildung von Radikalen. Um zu verhindern, dass diese Radikale weitere Spaltungsprozesse initiieren, werden Verbindungen eingesetzt, die Radikale abfangen. Wichtig sind hier vor allem Substanzen aus der Gruppe der sterisch gehinderten Amine (hindered amine (light) stabilisers = HA(L)S).
- c. Absättigung der radikalischen Bruchstücke: Sind im Kunststoff bereits Radikale entstanden, so reagieren diese leicht mit Sauerstoff zu radikalischen Peroxiden. Mittels Donatoren wird versucht diese energiereichen Intermediate zu stabileren Hydroperoxiden umzusetzen. Geeignete Verbindungen finden sich in den Gruppen der aromatischen sekundären Amine und der sterisch gehinderten Phenole.

Im Rahmen der Arbeiten wurde näher untersucht, welchen Einfluss UV-Stabilisatoren, UV-Absorber und Antioxidantien auf die Photostabilität von PA 11 haben (siehe Tabelle 2). Hierzu wurden die Materialien im Ausgangszustand sowie nach unterschiedlicher Exposition (natürliche Bewitterung hinter Fensterglas, SUNTEST-Belichtung, Xentotest-Bewitterung) bezüglich ihrer Farbänderung und mechanischen Eigenschaften untersucht, um eine Aussage zur Lichtbeständigkeit treffen zu können.

Die Ergebnisse der Messung der Farbänderung wurde nur an Suntest-Proben nach Exposition dargestellt. Bei den anderen Belastungen wurde keine Farbänderung beobachtet.

Tabelle 9: Farbänderung von PA11-Materialien nach SUNTEST-Belichtung (Bewertung mittels Graumaßstab)

	Note
PA 11	2-3
PA 11 + 0,5% TiO ₂	3-4
PA11 + 1% TiO ₂	3-4
PA 11 + 0,5% Tinuvin PA 144	4
PA 11 + 1% Tinuvin PA 144	4
PA 11 + 0,5% Tinuvin 5151	4
PA 11 + 1% Tinuvin 5151	4-5

Anm.: Je niedriger die Note, desto deutlicher die Farbänderung.

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Reduzierung der Farbänderung durch die Additiverungen. Dies geschieht bereits bei 0,5 Gew.-% TiO₂. Die besten Ergebnisse liefert die Variante mit 1 Gew.-% Tinuvin 5151 (Kombination aus einem HALS und einem UV-Absorber), bei der nahezu keine Farbänderung auftrat.

Die anschließenden mechanischen Tests belegen die Wirkung der eingesetzten Additive (Abb. 9). So verringert sich der Festigkeitsverlust von PA 11 (nach SUNTEST-Belichtung) durch geringe Zusätze an TiO₂ bereits deutlich:

- Ohne Additiv: -26,03%
- Mit 0,5% TiO₂: -1,53%
- Mit 1% TiO₂: -5,84%

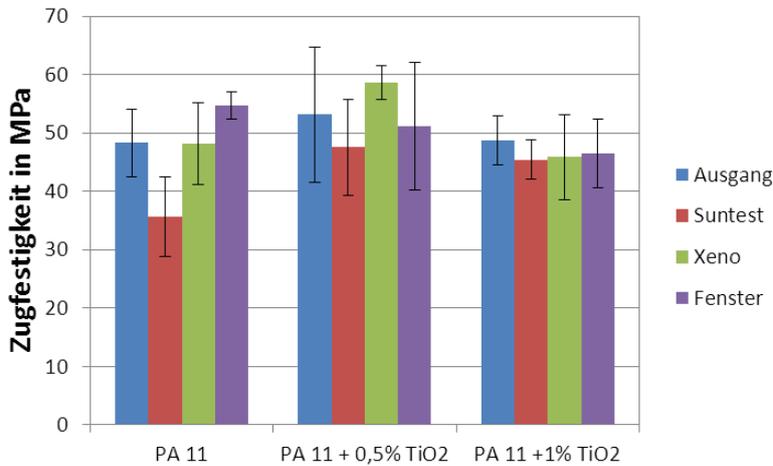


Abb. 9: Änderung der Zugfestigkeit von TiO₂-additivierten PA11-Materialien nach unterschiedlicher Exposition

Es zeigt sich aber auch, dass eine messbare Veränderung nur bei der SUNTEST-Belichtung auftritt, weshalb bei den nachfolgenden Untersuchungen hierauf der Fokus gelegt wurde (Abb. 10).

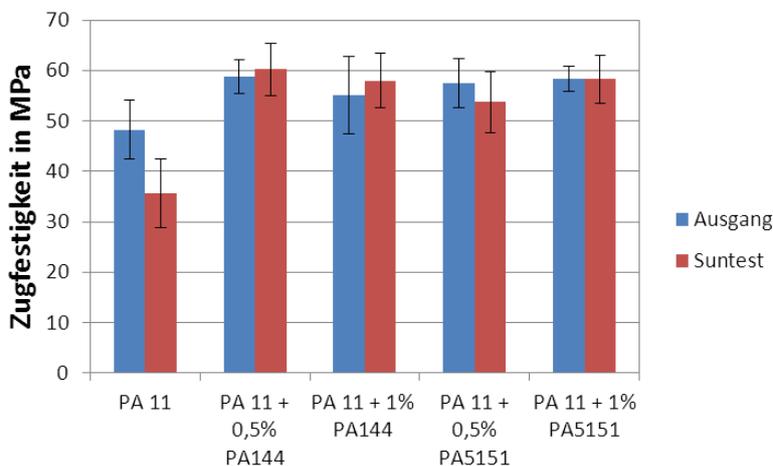


Abb. 10: Änderung der Zugfestigkeit von unterschiedlich additivierten PA11-Materialien nach SUNTEST-Belichtung

Auch mit den verwendeten Tinuvin-Additiven kann der Abbau der Festigkeit bei PA11 nach Belichtung deutlich verringert werden. Dabei sind meist bereits geringe Mengen (0,5% Additiv) ausreichend, um messbare Effekte zu erzielen. Im Vergleich zu TiO₂ bieten die Tinuvin-Additive den Vorteil, dass die Transparenz des PA 11 erhalten bleibt und die Farbänderung nach der Belichtung am geringsten ist.

Als besonders positiv kann noch die niedrige VOC-Emission (1 µgC/g) erwähnt werden. Allerdings weist PA 11 einen deutlich stechenden und als störend empfundenen Geruch (Note 4,5) auf.

2.2.4. Cellulosederivate

Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester wie Celluloseacetat (CA), Celluloseacetatbutyrat (CAB) und –propionat (CP) sind seit langem bekannte Kunststoffe und wurden bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts in unterschiedlichsten Anwendungsbereichen eingesetzt [32]. Bekanntestes heutiges Einsatzgebiet ist die Griffschale des Schweizer Offiziersmessers [33]. Aufgrund ihrer guten mechanischen und thermischen Performance eignen sich diese Materialien auch für technische Anwendungen, bspw. als Gehäusematerialien von Haushaltsgeräten. Dennoch gibt es insbesondere mit Blick auf die Brandeigenschaften der Materialien Einschränkungen, die den Einsatz bei einigen Anwendungen verhindern [6]. Von daher galt es zu untersuchen, welche Möglichkeiten zur Verbesserung der Brandeigenschaften von Cellulosederivaten, in diesem Fall am Beispiel von CAB untersucht, genutzt werden können.

Neben der Mischung mit Polymeren mit hohen Flammwidrigkeiten bietet sich der Einsatz verschiedener FSM an. Diese unterscheiden sich nach ihren Wirkmechanismen wie folgt:

- a. Verbrauch von thermischer Energie durch endotherme Reaktionen der FSM, z.B. Dehydratation oder andersartige Zersetzung
- b. „Verdünnung“ des für die Flamme vorhandenen Sauerstoffs durch die bei der Zersetzung des FSM entstehenden Gase
- c. Verkrustung der brennenden Flächen, dadurch Behinderung der Feuerausbreitung
- d. Abfangen von Radikalen, die in der Flamme für den Fortgang der Verbrennung verantwortlich sind

Entsprechend der Möglichkeiten, auf chemischem Wege in den Verbrennungsvorgang einzugreifen, gibt es verschieden wirkende FSM wie Ammoniumsalze (Ammoniak-Abspaltung) und Carbonate (Kohlendioxid-Abspaltung), Borate, Antimontrioxid und Erdalkalisulfaten [34-40].

Gute Erfolge lassen sich mit Phosphor- und Phosphorsäurederivaten erzielen. Bei bestimmten Verhältnissen zwischen Phosphor und gleichzeitig im System enthaltenem Stickstoff treten synergistische Effekte auf. Sie äußern sich in einem größeren Verkohlungsrückstand und einem höherem Wassergehalt der Pyrolyseprodukte. Auch den Phosphor-organischen Verbindungen wird eine katalytische Wirkung bei der Dehydratation zugeschrieben [37]. Eigene Arbeiten weisen überdies auf den guten Effekt von Schichtsilikaten, Ammoniumpolyphosphat und Melamincyanurat hin [41-44].

Für die Untersuchungen mit CAB wurden die in Tabelle 2 aufgeführten FSM bis zu Additivgehalten von max. 30 Gew.-%¹ verwendet. Die Einarbeitung der FSM erfolgte mittels

¹ Höhere Gehalte konnten nur schwierig realisiert werden.

Compoundierung, die Probekörperherstellung im Spritzgießverfahren (Bedingungen siehe Anhang).

Im nachfolgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Dabei wurden folgende Materialvarianten getestet:

- CB0 = CAB
- CB1 = CAB + 10 Gew.-% Exolit OP 1244
- CB2 = CAB + 20 Gew.-% Exolit OP 1244
- CB3 = CAB + 30 Gew.-% Exolit OP 1244
- CB4 = CAB + 10 Gew.-% Trefil
- CB5 = CAB + 20 Gew.-% Trefil
- CB6 = CAB + 30 Gew.-% Trefil
- CB7 = CAB + 10 Gew.-% Melapur MP 50
- CB8 = CAB + 20 Gew.-% Melapur MP 50

Abhängig vom verwendeten FSM und der Konzentration im CAB kommt es wie bei Trefil oder Melapur zu keiner signifikanten Veränderung der Zugfestigkeit oder zu einer leichten Erniedrigung (Exolit). Erstaunlich ist, dass es im Fall von CAB FSM gibt, die hier eine leichte Steigerung der Festigkeit hervorrufen, während die gleichen Additive bei PHA zu einer deutlichen Abnahme der Zugfestigkeit führen. In allen Fällen erhöht sich mit zunehmendem FSM-Anteil der Zug-E-Modul deutlich (Abb. 11). Die verwendeten FSM führen somit auch zu einem Versteifungseffekt.

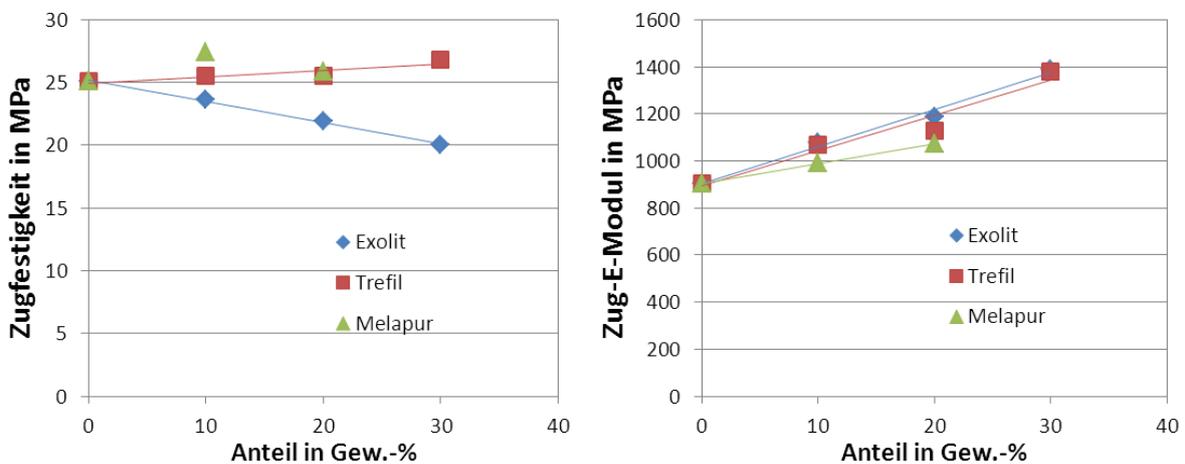


Abb. 11: Zugeigenschaften flammgeschüttester CAB-Materialien

CAB weist im Allgemeinen hohe Schlagzähigkeitswerte auf. So kommt es erst bei hohen Gehalten an FSM zu einem Versagen der Materialien bei schlagartiger Beanspruchung (Tabelle 10).

Tabelle 10: Charpy-Schlagzähigkeitskennwerte flammgeschüttester CAB-Materialien

		CB0	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5	CB6	CB7	CB8
a_{cu}	kJ/m^2	N	N	N	14,8	N	N	20,8	N	N

Die flammgeschützte CAB-Varianten wurden hinsichtlich ihres Glow-Wire-Flammability-Index (GWFI) untersucht (Tabelle 11). Diese Prüfung ergibt sich aus der erweiterten Hausgerätenorm IEC/EN 60335-1 für unbeaufsichtigte Geräte mit einer Stromstärke über 0,2 A (siehe auch Abb. 12), was bspw. auf Wasserkocher, Kaffeemaschinen, Toaster zutrifft. An diese Prüfung schließt sich eigentlich noch die Bestimmung der Glow-Wire-Ignition-Temperatur (GWIT) an. Diese wurde aber in der Vergangenheit kontrovers diskutiert [45], so dass man sich im Rahmen des Projektes auf die Bestimmung des GWFI beschränkt hat.

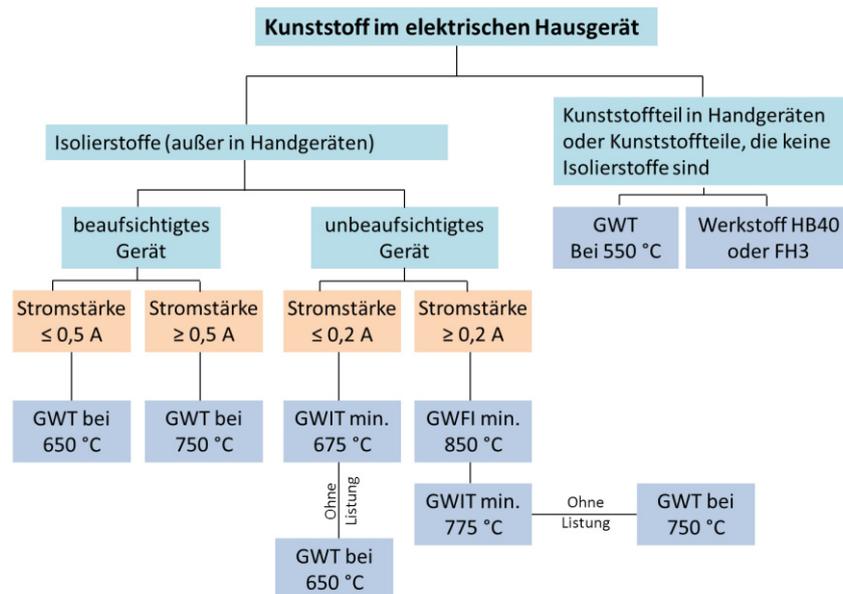


Abb. 12: Prüfung der Feuerbeständigkeit von Kunststoffen nach IEC/EN 60335

Tabelle 11: GWFI flammgeschützte CAB-Materialien

	CB0	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5	CB6	CB7	CB8
GWFI °C	650	650	700	960	650	850	960	650	650

Die Untersuchungen zeigen, dass GWFI ≥ 850 °C mit dem anorganischen FSM Trefil bereits bei 20 Gew.-% erzielt werden können. Auch mit Exolit wird dieser Wert überschritten, allerdings erst bei höheren Anteilen. Im Gegensatz dazu zeigen sich bei dem Melaminbasierten FSM keinerlei Effekte im empfohlenen und technisch umsetzbaren Additivgehaltsbereich. Bei allen eingesetzten FSM geht die Transparenz des CAB verloren.

DMTA-Untersuchungen (Abb. 13) mit den FSM-ausgerüsteten CAB-Materialien zeigen keine signifikanten Unterschiede im Kurvenverlauf des Speichermoduls (als Funktion der Temperatur). Die Varianten mit 30 Gew.-% Trefil und Exolit weisen wie auch bei den statischen Zugversuchen die höchsten Moduli auf. Wie bei anderen amorphen Polymeren tritt ein drastischer Abfall des Speichermoduls um drei Größenordnungen im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g ein. Dieser wird durch die FSM nicht wesentlich zu höheren Temperaturen verschoben.

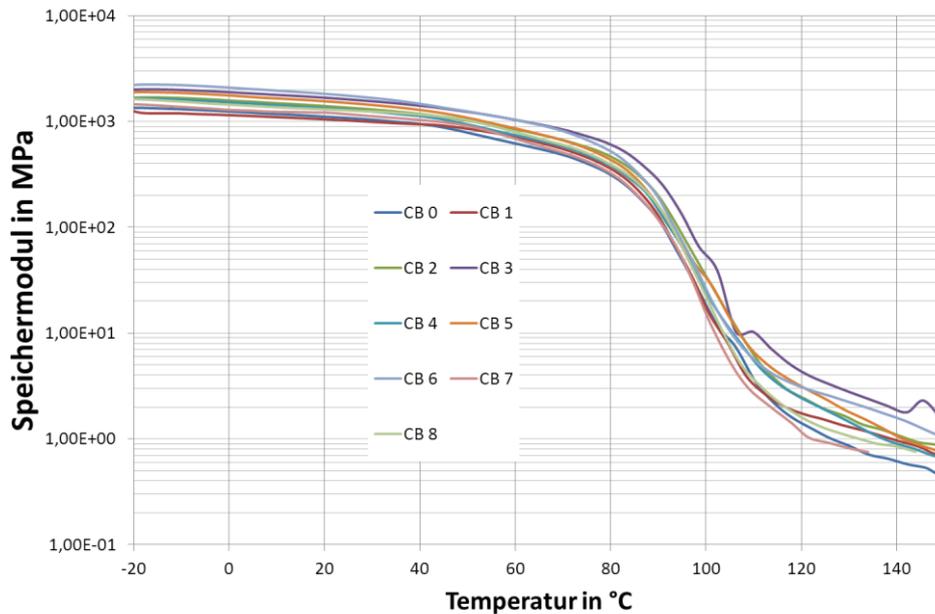


Abb. 13: Speichermodul E' von flamschutz ausgerüsteten CAB-Materialien in Abhängigkeit der Temperatur

Aus Voruntersuchungen [5] ist bekannt, dass es durch Klimawechseltests Celluloseacetat zu einem Abbau der mechanischen Eigenschaften als auch zur Materialverzug und Schrumpfung kommen kann. Dies hat sich bei CAB und seinen Compounds nicht bestätigt (Abb. 14). Die Probekörper behielten auch nach 12 Zyklen ihre Form, das Einspannen war ohne Probleme möglich. Der Kurvenverlauf zeigt zudem nur geringe Abweichungen vom Ausgangsmaterial, wie etwa der zu höheren Temperaturen verschobene Steilabfall. Ebenso verschiebt sich die Glasübergangstemperatur T_g leicht von 102,5 °C ohne Lagerung auf 110,2 °C nach 4 Zyklen und fällt dann wieder auf 104,8 °C bei 12 Zyklen.

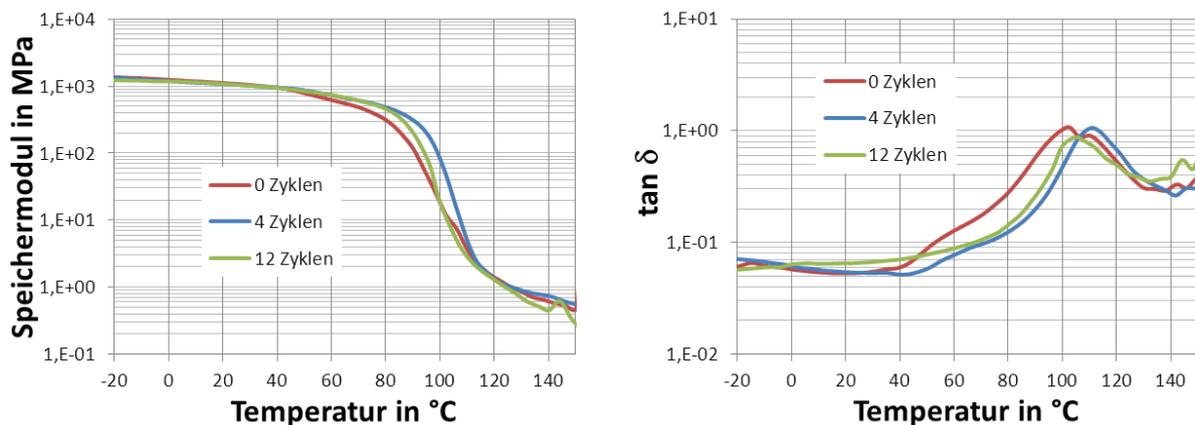


Abb. 14: Speichermodul E' (links) und Verlustfaktor $\tan \delta$ (rechts) von reinem CAB (CAB 0) in Abhängigkeit der Temperatur nach unterschiedlichen Klimawechselzyklen

Insofern sind Cellulosederivate wie CAB mit Modifikationen und der Zugabe von Flamschutzmitteln durchaus in technischen Bereichen einsetzbar. Der Modul des reinen CAB war etwas niedrig. Die verwendeten FSM hatten aber neben ihren positiven Auswirkungen auf das Brandverhalten auch Steifigkeits- und teilweise auch Festigkeitssteigerungen zur Folge. Dennoch gibt es einige Nachteile, wie etwa ein niedriger

Anteil an nachwachsenden Rohstoffen (ca. 45 Gew.-% [46]) und das Emissionsverhalten. Bei den VOC-Messungen liegt man mit 17 µgC/g unter dem Grenzwert und durch die Zugabe von 30 Gew.-% Trefil kann die VOC-Emission weiter gesenkt werden (8 µgC/g). Hinsichtlich des Geruchs schneiden die CAB-Materialien sehr schlecht ab (Geruchsnote 5). Hier wurde deutlich ein buttersäureähnlicher Geruch wahrgenommen.

2.2.5. Industrierversuche

Im Rahmen des Vorhabens wurden mit ausgewählten Varianten Versuche auf industriellen Anlagen zur Compoundierung und Spritzgießverarbeitung durchgeführt.

Die Compoundierung erfolgte auf einem Doppelschneckenextruder ZSK 32 (Coperion) bei der Firma Opti Compounds & Service GmbH, Rudolstadt. Für diese Versuche wurden folgende Materialvarianten ausgewählt:

- PLA/Flachs mit 20 und 30 Gew.-% Flachs
- PLA/PHA 50/50
- CAB + 20 bzw. 30 Gew.-% Trefil
- CAB + 20 bzw. 30 Gew.-% Exolit
- PA 11 + 1 Gew.-% TiO₂
- PHA + 30 Gew.-% MC, sowie Versuche, den MC-Gehalt zu steigern

Eine Überführung der Labor- und kleintechnischen Bedingungen auf eine Industrieanlage verursachte mit Ausnahme der Versuche von PHA mit MC nur minimale, anlagenspezifische Anpassungen der Compoundierparameter. Der maximale mögliche Maschinendurchsatz wurde bei diesen Versuchen noch nicht angestrebt. Dennoch kann ein Großteil der Compounds mit einem wirtschaftlich vertretbaren Aufwand hergestellt werden.

Bei den PLA/Flachs-Compounds ist darauf zu achten, dass die Schneckenelemente so gewählt werden, dass PLA und Flachs zwar homogen miteinander vermischt werden, es dabei aber nicht zu einer zu intensiven Faserlängenreduktion kommt.

Bei den PHAs erweist sich ebenfalls das negative Temperaturprofil als vorteilhaft. Dennoch lassen sich die PHA-Compounds (sowohl mit PLA als auch den FMS) nicht mit einem wirtschaftlichen Durchsatz herstellen. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde dabei die ausreichende Abkühlung der Materialstränge vor der Granulierung ermittelt.

Weiterhin ist immer wieder wichtig, bei industriellen Versuchen darauf hinzuweisen, dass eine Temperaturerhöhung bei der Verarbeitung von biobasierten Polymeren (niedrigere Viskosität, bessere Durchmischung der Komponenten), nur sehr vorsichtig und teilweise auch nicht über eine bestimmte Temperatur hinaus erfolgen darf.

Die Spritzgießversuche mit den industriell hergestellten Varianten erfolgten bei der Firma GKT Gummi- und Kunststofftechnik Fürstenwalde GmbH auf einer Engel victory 180. Dabei wurden sowohl Standard-Probekörper (CAMPUS-Schulterstab) als auch bei einigen Varianten Bauteile gefertigt (Abb. 15).



Abb. 15: Gehäuse (rechts) und Schulterstäbe (links) aus biobasierten Polymercompounds

Dabei zeigten sich Einschränkungen hinsichtlich der Nutzung eines Heißkanalwerkzeuges. Weiterhin sind Werkzeuganpassungen aufgrund des ungewöhnlich niedrigen Schrumpfverhaltens der biobasierten Polymere notwendig, um eine Entformung zu ermöglichen. Durch die Versuche wurde deutlich, welche Umstellungen bzw. Anpassungen bei der Substitution von petrochemischen auf biobasierte Polymere notwendig sind und wie sich diese je nach Material und Bauteil unterscheiden.

Von den Unternehmen wurden zudem die langen Zykluszeiten als negativ bewertet. Diese bringen wirtschaftliche Nachteile gegenüber den petrochemischen Standardpolymeren mit sich.

2.2.6. Bewertung der Werkstoffmanipulationen

Im Rahmen der Untersuchungen wurde eine Reihe an Werkstoffmanipulationen zur Eigenschaftsoptimierung der untersuchten biobasierten Polymere durchgeführt. Bereits bei der Auswahl der Additive wurde Wert darauf gelegt, dass diese dem Nachhaltigkeitsgedanken nicht entgegenstehen oder gar zu bedenklichen und stark gesundheitsgefährdenden Substanzen zu zählen sind. Hinsichtlich der Unbedenklichkeit und bezüglich möglicher Gefahren für Mensch und Umwelt wurden Literaturrecherchen durchgeführt und die Material- und Sicherheitsdatenblätter studiert.

Diesbezüglich als ungefährlich wurden die zur Faserverstärkung von PLA verwendeten Naturfasern (im Vergleich zu anderen Verstärkungsfasern wie Glas oder Carbonfasern) angesehen. Dadurch bleibt der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen, abgesehen von geringen Mengen Farbstoffadditiven, sehr hoch. Die mineralischen Füllstoffe haben bei diesen Untersuchungen nicht die gewünschten Effekte gezeigt, so dass eine nähere Betrachtung der Nachhaltigkeit dieser Materialien als Modifikator für PLA entfällt.

Bei der Auswahl der Flammenschutzmittel wurden halogenhaltige FSM generell nicht in Betracht gezogen. Positive Effekte konnten beim PHA zwar mit allen getesteten FSM auch bei hohen Additivgehalten nicht erreicht werden. Es zeigte sich aber, dass diese Systeme, eingesetzt in CAB bereits in Mengen bis 30 Gew.-% eine signifikante Anhebung der GWFI hervorrufen.

Im Brandfall ist ATH den anderen Systemen vorzuziehen, da dieses sich lediglich zu Al_2O_3

und H₂O zersetzt, wohingegen bei den phosphorhaltigen und melaminhaltigen FSM mit der Entstehung von Stickoxiden, Ammoniak und CO zu rechnen ist [47, 48]. APP selbst ist biologisch abbaubar und zersetzt sich im Boden zu NH₃ und Phosphat (Düngemittelwirkung). Es reichert sich nicht in den Umweltmedien an, weshalb von dieser Art der Freisetzung keine relevante Belastung ausgeht. Auch im Hinblick auf Recycling und Entsorgung gehen von APP keine Risiken aus. Ähnliches gilt für ATH [47, 48]. Melamincyanurat (MC) zeigte nicht die gewünschte Wirkung auf die Brandeigenschaften, ist aber biologisch abbaubar, wenn auch nur mit einer sehr niedrigen Abbaugeschwindigkeit. Weiterhin sind bislang keine akuten toxischen Reaktionen und negative Auswirkungen auf die Umwelt bekannt. Wie auch Melamin kann eine anhaltende und wiederholte Aufnahme von MC die Nieren schädigen. In den verwendeten Anteilen und unter Beachtung der Sicherheitshinweise bei der Verarbeitung sind keine Gefahren für Mensch und Umwelt zu erwarten. Im Brandfall zersetzt sich MC ab 350 °C in Ammoniak, Kohlendioxid und geringe Mengen Kohlenmonoxid, Stickoxide sowie (bei Temperaturen > 500°C) Blausäure. Ebenso können NO_x und CO entstehen [47, 48].

Bei den UV-Stabilisatoren ist die Angelegenheit etwas komplizierter. Hier gibt es deutliche Gefahren bei unsachgemäßer Anwendung und Freisetzung. Dies betrifft insbesondere die HALS-Stabilisatoren. Diese führten zu den besten Ergebnissen bei der Bewertung der Farbänderung (Vergilben) und erlauben die Erhaltung der Transparenz. Dennoch erschließt sich aus den Sicherheitsdatenblättern eine Gefährdung für die Gesundheit der verarbeitenden Mitarbeiter als auch der Umwelt bei nicht sachgemäßem Umgang mit den Materialien. Verarbeitet im PA 11 sollten aufgrund der geringen notwendigen Konzentrationen keine Gefahren ausgehen. Das verwendete Titandioxid stellt unter Beachtung der Verarbeitungshinweise und bei entsprechender PSA keine Gefahr dar, weder während der Verarbeitung, noch im Gebrauch. Trotzdem sollte im Falle einer Anwendung die Migrationsfähigkeit näher untersucht werden.

2.2.7. Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurden umfangreiche Untersuchungen zur Eigenschaftsoptimierung verschiedener biobasierter Kunststoffe durchgeführt. Hierbei konzentrierte man sich auf die jeweils größten Schwachpunkte eines Materials. Insofern lag das Hauptaugenmerk bei PLA auf dessen Wärmeformbeständigkeit, bei Polyamiden auf der UV-Stabilität und bei PHA und CAB auf den Brandeigenschaften.

Bei PLA konnte mit den ausgewählten Füllstoffen und Verstärkungsfasern keine Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit erzielt werden. Zu einer Verbesserung führte dagegen eine anschließende Temperung im Bereich der Kristallisationstemperatur von PLA. Besonders gute Ergebnisse erzielte dabei die Verstärkung mit Flachfasern. Aufgrund der zusätzlichen Kosten und der Gefahr von Verzug und Schrumpf ist die Temperung industriell schwer umsetzbar. Welche Effekte durch eine Erhöhung der Werkzeugtemperatur im Bereich der Kristallisationstemperatur entstehen, konnte wegen unzureichender Werkzeugtemperierung nicht ermittelt werden. Erfolgversprechend zeigten sich PLA/PHA-Blends. Mit diesen kann, in

Abhängigkeit der jeweiligen Anteile ein Erweichen des Materials bzw. Abfallen der mechanischen Eigenschaften im Bereich der Glasübergangstemperatur abgemildert oder verzögert werden. Diese Blends waren im Vergleich zu PLA/Flachs-Verbunden aber weniger beständig gegen die Belastungen des Klimawechseltests. Ferner lagen die Materialien (PLA/PHA und PLA/LI) oberhalb von T_g auf etwa einem Steifigkeitsniveau. Da die PLA/Flachsverbunde aber ein höheres Ausgangsniveau hatten (unterhalb T_g), fiel der Modul im Bereich von T_g stärker ab.

Die Untersuchungen zeigten, wie schwierig es ist, die Brandeigenschaften von PHAs zu verbessern. Mit allen verwendeten Flammenschutzmitteln, deren Wirkungsweisen auf unterschiedlichen Mechanismen beruhen, konnte der GWFI-Wert nicht verbessert werden. Auch sehr hohe Anteile an Flammenschutzmitteln, führten nicht zu einer Verbesserung. Der GWFI lag für alle Varianten, auch das reine PHA, bei 650 °C. Ein zusätzliches Problem der PHAs ist die Versprödung durch fortschreitende Kristallisation bei Raumtemperatur. Dies zeigte sich unter anderem in einer leichten Erhöhung des Moduls und einem Ausbleiben des Abfalls des Speichermoduls bei T_g . Allerdings versprödeten die Varianten auch nach mehreren Klimawechseln nicht in dem Maße, dass eine Messung grundsätzlich nicht mehr möglich war (Brechen der Probekörper beim Einspannen wurde nicht beobachtet).

Bei Polyamid wurde das zu 100% auf nachwachsenden Rohstoffen basierende PA 11 für die Untersuchungen ausgewählt. Belichtungsversuche zeigten neben einer deutlichen Vergilbung des Materials auch einen Abfall der mechanischen Eigenschaften. Dies ließ sich sowohl durch TiO_2 (Rutil) als auch UV-Stabilisatoren der Marke Tinuvin® (HALS in Kombination mit Wärme- oder UV-Absorber) bereits in sehr niedrigen Konzentrationen verhindern. Dabei lieferten die HALS bessere Ergebnisse hinsichtlich der Vergilbungsneigung. Zudem bleibt die Transparenz des PA 11 erhalten. Durch TiO_2 färbt man das Material weiß, die Transparenz geht verloren, es ist im Vergleich wohl aber die ökologisch unbedenklichere Alternative.

Die FSM die bei PHA keine Wirkung zeigen, verbesserten dagegen die Brandeigenschaften des CAB. Sowohl phosphorhaltige FSM als auch Aluminiumtrihydroxid (ATH) lieferten gute Ergebnisse. Mit ATH ließen sich zudem der Zug-E-Modul und die Zugfestigkeit steigern und es konnte mit 20 Gew.-% ein GWFI-Wert von 850 °C, mit 30 Gew.-% von 960 °C erreicht werden. Damit wäre dieses Material für den Einsatz in unbeaufsichtigten Haushaltsgeräten mit einer Stromstärke > 0,2 A geeignet. Auch das phosphorhaltige FSM von Clariant erreicht bei einem Anteil von 30 Gew.-% einen GWFI-Wert von 960 °C. Melamincyanurat führte in den empfohlenen Anteilen dagegen zu keiner Verbesserung des GWFI-Wertes des CABs. Bei allen FSM geht die Transparenz des CABs verloren.

Aus den Arbeiten wurden damit umfangreiche Erkenntnisse gewonnen, die bei dem TITK bei der Beratung von Unternehmen der kunststoffverarbeiten Industrie von Nutzen sein werden. Bei anwendungsspezifischen Fragestellungen und konkreten Bauteilanforderungen kann durch die Projektergebnisse bereits eine Vorauswahl für bestimmte Materialien und Additive getroffen werden. Bei weiterführenden Untersuchungen bedarf es lediglich einer Feinjustierung.

3. Bewertung der Ergebnisse

3.1. Gegenüberstellung mit den Zielsetzung

Das Ziel des Projekts bestand darin, die Langzeiteigenschaften von Biopolymeren so zu optimieren, dass Anwendungen und Lebensdauerzyklen wie bei konventionellen Massenkunststoffen erreicht werden können. Dies umfasste:

- Untersuchungen zur Verbesserung des **Alterungsverhaltens** von Biopolymeren
- Erhöhung der **Wärmeformbeständigkeit** ausgewählter Biopolymere
- Optimierung der **Flammbeständigkeit** relevanter Biopolymere
- Untersuchungen zu Wechselwirkungen der unterschiedlichen Zusätze und deren Einfluss **auf das gesamte Eigenschaftsbild** der Werkstoffe
- Betrachtungen zur Nachhaltigkeit bei diesen Werkstoffmanipulationen

Damit sollte das Projekt dazu beitragen, umfangreiche Kenntnisse zum Alterungs- und Langzeitverhalten von Biopolymeren zu erarbeiten und die Eigenschaften im Hinblick auf technische Anwendungen zu optimieren. Dadurch soll es dem interessierten Anwender ermöglicht werden, eine geeignete Vorauswahl zu treffen, so dass bei einer Umstellung auf ein biobasiertes Material der Fokus lediglich noch auf Feinabstimmungen nicht aber in der Suche nach der Nadel im Heuhaufen liegt.

Im Rahmen der Projektdurchführung wurde eine Vielzahl an Erkenntnissen zu den unterschiedlichen Biopolymeren gewonnen. Dies umfasst sowohl die Ermittlung von Schwachpunkten der reinen Polymere als auch die Möglichkeiten, diese durch geeignete Additive und Verfahrensanpassungen zu eliminieren. Es resultierten umfangreiche Ergebnisse zu den verschiedenen Schwerpunkten. Zwar ist es nicht in allen Fällen gelungen, die Schwachpunkte der Polymere zu beheben (Brandverhalten der PHAs), an einigen Stellen ist man auf dem richtigen Weg und kann zusammen mit den neuesten Erkenntnissen aus der Forschung, die Arbeiten weiter ausbauen sowie die Eigenschaften weiter optimieren (Wärmeformbeständigkeit von PLA). Bei einigen Polymeren führen verschiedene Wege zum Ziel und letztendlich kann der spätere Anwender aus verschiedenen Lösungen und Materialkombinationen schöpfen (CAB und PA 11).

Die Erkenntnisse aus dem Vorhaben erleichtern Interessenten die Auswahl geeigneter Materialien und Additive und fördern dadurch einen zusätzlichen Aufschwung der Biopolymere. Die Nutzung der Ergebnisse durch klein- und mittelständische Compounder und Kunststoffverarbeiter verschafft der deutschen Wirtschaft zudem einen Wettbewerbsvorteil. Das TITK profitiert durch den Erkenntnisgewinn und kann diesen bei der Beratung von Unternehmen der kunststoffverarbeiten Industrie einbringen. Die Projektergebnisse erlauben bei der Beratung von Unternehmen, eine Vorauswahl an Materialien und Materialkombinationen hinsichtlich der anwendungsspezifischen

Fragestellungen und konkreten Bauteilanforderungen zu treffen und gemeinsam mit den Unternehmen die weitere Umsetzung fachlich fundiert zu begleiten.

3.2. Notwendigkeit der geleisteten Arbeit

Die erzielten Projektergebnisse zeigen, dass das erstellte Projektkonzept und der konzipierte Lösungsweg geeignet waren, die Gesamtzielstellung des Projektes, die Langzeiteigenschaften von Biopolymeren so zu optimieren, dass Anwendungen und Lebensdauerzyklen entsprechend den Anforderungen und Normen erfüllt werden, zu erreichen.

Dabei gab es fünf wesentliche Arbeitsschwerpunkte:

- Untersuchungen zur Verbesserung des Alterungsverhaltens von Biopolymeren, insbesondere durch Zugabe von geeigneten Stabilisatoren
- Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit ausgewählter Biopolymere, vor allem über die Einarbeitung von Füllstoffen und Kurzfasern
- Optimierung der Flammbeständigkeit relevanter Biopolymere über Kombinationen mit geeigneten Additiven
- Untersuchungen zu Wechselwirkungen der unterschiedlichen Zusätze und deren Einfluss auf das gesamte Eigenschaftsbild der Werkstoffe, vor allem auch auf das Emissionsverhalten
- Betrachtungen zur Nachhaltigkeit bei diesen Werkstoffmanipulationen

Die Projektergebnisse wurden innerhalb des vorgegebenen Zeitraumes von 30 Monaten erarbeitet. Die Finanzmittel für Personalausgaben wurden in beantragter Höhe verbraucht. Das zur Bearbeitung des Forschungsvorhabens eingesetzte wissenschaftliche Personal war angemessen und notwendig. Bei der Bearbeitung des Projektes wurde wirtschaftlich und sparsam verfahren.

3.3. Bezug zu den wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Einzelgeräte:

Pos. 1: Anpassung der Schneckengeometrie und Einspritzdüse einer ARBURG Allrounder 270 C Spritzgießmaschine für die Verarbeitung von biobasierten Polymeren

Es ist hinlänglich bekannt, dass man bei der Verarbeitung von biobasierten Polymeren wie PLA, CA oder PHAs einige wichtige Punkte beachten sollte, um eine fehlerfreie Verarbeitung zu ermöglichen. Diese Materialien sind in der Regel sehr feuchte- und temperaturempfindlich und neigen daher schneller zu Abbaureaktionen bei falscher Verfahrensweise. Aber auch bei der Polymerisation nicht vollständig umgesetzte Monomere führen zu Korrosion und Verschleiß bei den Stahlelementen des Plastifizierzylinders. Aus diesem Grund war es vorgesehen, dass die Elemente des Plastifizierzylinders, die mit der Schmelze in Kontakt

kommen, aus einem besonders korrosionsfesten Stahl bestehen. Hierzu war ein entsprechender Umbau notwendig.

Sollten trotz der Erfahrung der technischen Mitarbeiter und aller Vorsichtsmaßnahmen Probleme bei der Verarbeitung auftreten, ist es mitunter erforderlich, die Materialien in der Maschine zur „vercracken“, um anschließend den Zylinder umfangreich reinigen zu können. Daher war eine Temperaturerhöhung auf 450 °C vorgesehen.

Aus den genannten Gründen war die Umrüstung der ARBURG Allrounder 270 C vorgesehen. Dieser Maschinentyp bietet die Möglichkeit, mit einer relativ geringen Menge an Probenmaterial umfangreiche Versuche durchzuführen. Für die Umrüstung der Maschine kam aus Gewährleistungsgründen nur der Maschinenhersteller selbst in Frage.

Die Umrüstung der Maschine erfolgte in der ersten Hälfte der Projektarbeiten, um zügig die notwendigen Versuche durchführen zu können.

Pos. 2: Anpassung eines Spritzgießwerkzeugs zur Herstellung von Probekörpern an die Verarbeitung von Biopolymeren

Wie bereits unter Position 1 erwähnt, sind Abbauerscheinungen und Depolymerisation bei biobasierten Polymeren mitunter nicht zu vermeiden. Um zu verhindern, dass die vorhandenen oder sich bildenden Monomere die Oberfläche des Versuchswerkzeugs angreifen, war vorgesehen, ein speziell angefertigtes Werkzeug mit oberflächenvergütetem Stahl einzusetzen. Ebenso wie die Umrüstung der Spritzgießmaschine erfolgte auch die Werkzeuganpassung in der ersten Hälfte der Vorhabensdurchführung. Durch die geschickte Werkzeugauslegung konnten verschiedene Probekörper, für Zug- und Biege- bzw. Schlagbiegeversuche als auch unterschiedliche Platten in einem Schritt hergestellt werden. Unnötiges Absägen von Schulterstäben für die Biege- oder Schlagbiegeversuche und damit unnötiger Materialverlust entfielen.

Leistungen Dritter:

Pos. 1: Opti-Compounds & Service GmbH, Rudolstadt

Um die technische Umsetzung der erarbeiteten Erkenntnisse zu untersuchen, wurden Compoundierversuche unter technischen Voraussetzungen bei einem Compoundierunternehmen durchgeführt. Hier wurden, unter Berücksichtigung der in Labor- und kleintechnischen Untersuchungen erworbenen Kenntnisse, nur die Materialien verarbeitet, die ein gutes Eigenschaftsprofil aufzeigten sowie bereits unter den Versuchsbedingungen fehlerfrei verarbeitet werden konnten. Trotzdem mussten auch hier Optimierungen durchgeführt werden. Aufbauend auf dem Know-How des Compoundierbetriebes gelang es jedoch, die Materialien schonend zu verarbeiten und positive Aussagen hinsichtlich einer technischen Umsetzung zu erhalten.

Pos. 2: GKT Gummi- und Kunststofftechnik Fürstenwalde GmbH

Neben der Compoundherstellung ist ein weiteres wichtiges Kriterium für die technische Umsetzung eine fehlerfreie Formgebung und Verarbeitung der biobasierten Materialien im Spritzgießverfahren. Wie bereits erwähnt sind hierfür bei der Maschinenauslegung einige Besonderheiten zu beachten. Abgesehen von der Herstellung von Probekörpern

(Schulterstäben und ebenen Platten) ist von Bedeutung, wie komplexe Geometrien mit unterschiedlichen Fließwegen und Wandstärken abgebildet werden können. Dies wurde im Rahmen von Industrierversuchen bei der Firma GKT durchgeführt. Dabei zeigten sich Einschränkungen hinsichtlich der Nutzung eines Heißkanalwerkzeuges. Weiterhin sind Werkzeuganpassungen aufgrund des ungewöhnlich niedrigen Schrumpfverhaltens der biobasierten Polymere notwendig, um eine Entformung zu ermöglichen. Die Versuche zeigten daher die bei der Umstellung einer Produktion von konventionellen, erdölbasierten Polymeren auf biobasierte Polymere notwendigen Anpassungen, welche sich im Aufwand je nach Material und Bauteil unterscheiden.

Heizkanone für RDA

Die Reparatur für die Heizkanone des Dynamic Analysers RDA II von Rheometric Scientific war notwendig, um wichtige Untersuchungen zu thermischer Stabilität und Alterungsbeständigkeit einiger untersuchter Materialien und Materialkombinationen durchführen zu können.

Materialausgaben

Die Materialausgaben wurden verwendet, um die verschiedenen Versuchsmaterialien und zu untersuchenden Polymere zu beschaffen und die Versuche entsprechend dem Arbeitsplan durchzuführen.

Personalausgaben:

Die beantragten Ausgaben für das wissenschaftlich-technische Personal waren in vollem Umfang notwendig, um die Vielzahl der verschiedenen Untersuchungen durchzuführen.

4. Wirtschaftliche Verwertung

Darstellung der Zielmärkte und Schilderung der Wettbewerbssituation

Nach dem wirtschaftlich schwierigen Jahr 2009 hat sich die Kunststoffbranche in Deutschland wieder erholt und erzielte 2011 einen Jahresumsatz von ca. 76,5 Mrd. €. Davon entfallen ca. 24,5 Mrd. € auf die Kunststoffherzeugung und schließt Masterbatchhersteller als auch Compoundierbetriebe mit ein. Weitere 46 Mrd. € erwirtschafteten die kunststoffverarbeitenden Betriebe. Mit insgesamt 316.000 Beschäftigten in 2.640 Betrieben ist die Kunststoffbranche in Deutschland ein weitgehend mittelständisch geprägter Industriezweig [49].

Im Bereich der Biokunststoffe liegen keine konkreten Daten für Deutschland vor. Hier kann auch nur auf die vorhanden globalen Produktionskapazitäten (siehe Abb. 16) verwiesen werden. Nach aktuellen Studien werden sich bis 2016 die Produktionskapazitäten für biobasierte thermoplastische Polymere verfünffachen. Dabei wird sich das Verhältnis zwischen abbaubaren und nicht abbaubaren Materialien deutlich zugunsten der nicht abbaubaren verschieben.

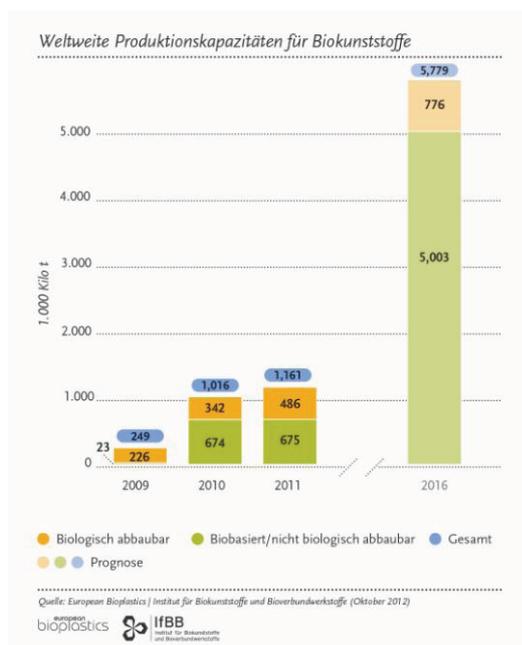


Abb. 16: Weltweite Produktionskapazitäten von Biokunststoffen [50]

Dies ist vor allem den (Forschungs-) Aktivitäten und dem Kapazitätsausbau bei den sogenannten drop-in-Lösungen (biobasiertes PP, PE, PET) geschuldet. Bereits 2011 entfiel auf „Bio-PET“ der größte Anteil (40%) der Produktionskapazitäten, gefolgt von Bio-PE und PLA. 2016 wird sich der Anteil verdoppeln, womit Produktionskapazitäten von ca. 450.000 t/a für Bio-PET zur Verfügung stehen (Abb. 17). Inwieweit die Produktionskapazitäten voll ausnutzt werden, ist unbekannt.

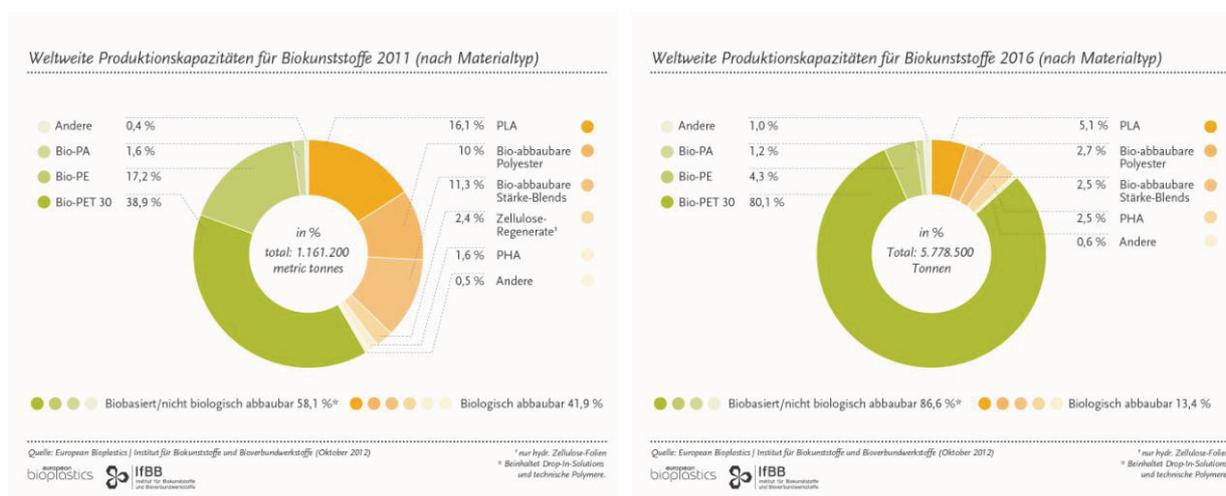


Abb. 17: Einteilung der Produktionskapazitäten nach Materialtyp für 2011 (links) und 2016 (rechts) [50]

All dies macht deutlich, dass sich der Markt immer noch in einer starken Wachstumsphase befindet. Nahezu alle großen Kunststoffhersteller haben in den vergangenen Jahren Neuentwicklungen auf den Markt gebracht bzw. mit dem Bau von Produktionsanlagen oder der Erweiterung vorhandener Produktionskapazitäten begonnen. Showa Denko KK will bis Jahresende ein Liefervolumen von 10.000-20.000 Tonnen Bernsteinsäure biologischen Ursprungs erreichen und somit die Nachfrage an der biobasierten Bionolle®-Variante bedienen [51]. DuPont Tate&Lyle BioProducts entwickelten zusammen mit der Panasonic Corporation Eco Solutions Company Küchen- und Badsysteme (Arbeitsplatten etc.) aus biobasiertem Susterra® Propandiol [52]. Neben dem inzwischen kommerziell verfügbarem Bio-PE von Braskem gibt es weitere Möglichkeiten für sogenannte drop-in-Lösungen: Toray und Gevo wollen die weltweit erste Produktion im industriellen Maßstab von biobasiertem PET etablieren [53]. Darüber hinaus gibt es bereits erste technische Anwendungen von biobasierten Polymeren: die Fa. A. Raymond produziert mit dem biobasierten Ultramid® S3WG6 Balance der BASF Schnellkupplungen für Kraftstoffschläuche [54].

Polymere aus nachwachsender Rohstoffbasis werden immer mehr auch in technischen Bereichen und außerhalb des kurzlebigen Verpackungssektors eingesetzt (siehe Abb. 18). Hier können unter anderem biobasierte Polyamide punkten. Diese weisen ganz klare Eigenschaftsvorteile auf und müssen sich preislich nicht mit den Standard-PA messen. Daher forscht man auch auf EU-Ebene daran, Kunststoffe mit einem Eigenschaftsniveau im Bereich von PP und PS entweder preislich attraktiver zu gestalten oder erst einmal überhaupt negative Eigenschaften (Geruch etc.) zu eliminieren [55]. Und auch Anwender sind mit der bislang verfügbaren Qualität nicht zufrieden, so dass eine Umstellung bislang nur in Nischen gelungen ist [56].

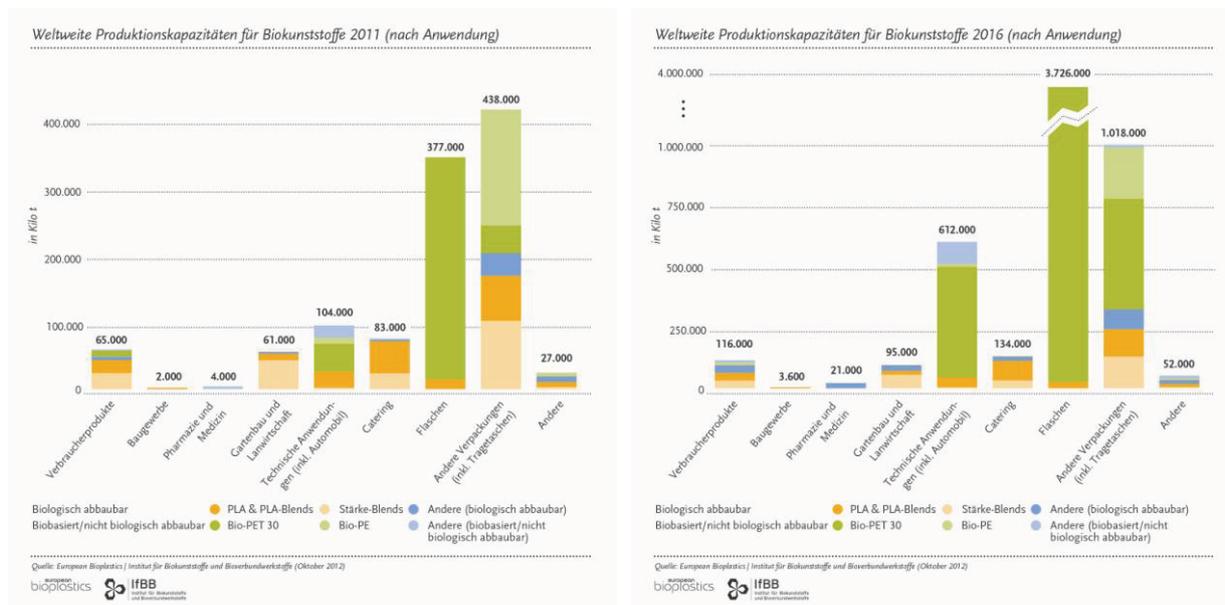


Abb. 18: Weltweite Produktionskapazitäten (nach Anwendung) für 2011 (links) und 2016 (rechts) [50]

Charakterisierung der Marktgröße und des angestrebten Anteils

Die Anwendungen von Kunststoffen in Europa entfallen zum größten Teil auf die Verpackungsindustrie. Weitere wichtige Marktsegmente sind der Automobilbereich, Bau, Elektronik und Elektrotechnik sowie Haushaltswaren [49]. Genau dies sind auch die angestrebten Marktsegmente für langzeitstabile Biopolymere.

Die Kunststoffproduktion in Deutschland entsprach 2011 einem Volumen von 20,7 Mt [49]. Laut GKV haben kunststoffverarbeitende Betriebe 2011 in Deutschland einen Umsatz von 55,9 Mrd. € erwirtschaftet und dabei 13,5 Mt Kunststoff verarbeitet [57]. Für die angesprochenen Marktsegmente, in denen langzeitstabile Biopolymere eingesetzt werden sollen, entspricht dies bei 20% Marktanteil (ohne Bau) etwa 2,7 Mt. Aufgrund des (noch) höheren Preisniveaus werden sich Biopolymere in diesen Märkten zunächst mit nur sehr geringen Anteilen etablieren können. Bei einer vorsichtigen Schätzung könnte man zunächst 0,5% der bisherigen Kunststoffe durch Biopolymere ersetzen. Das ergibt eine Menge von 11 kt. Da aber in den nächsten Jahren wieder mit einer Steigerung der Produktion und einer Erhöhung des Rohölpreises sowie des Pro-Kopf-Verbrauchs (ca. 100 kg/Jahr und Bürger) gerechnet wird [58], ist davon auszugehen, dass der Einsatz von Biopolymeren weiter zunehmen wird.

Erzeugniskalkulation (Abschätzung)

Aussagen zu den zu erwartenden Kosten für ein modifiziertes, langzeitstabilisiertes Additiv auf Biopolymerbasis zu geben, gestaltet sich aufgrund der großen Preisspannen sowohl für die verschiedenen Biopolymere als auch für die Additive schwierig. Einfluss auf die Preisstruktur eines stabilisierten Produktes haben folgende Faktoren:

- Preis und Qualität des verwendeten Additivs

- Preis des Basispolymers
- Anteil des Additivs im Batch bzw. Biopolymer
- Kosten für die Compoundierung/Batchherstellung
- Abnahmemenge der jeweiligen Substanzen

Erfahrungen des TITK und Gespräche mit Kunden und Industriepartnern haben gezeigt, dass sich der Additivpreis – je nach Qualität – zwischen 10 und 100 €/kg bewegen kann. Die Preise für Biopolymere schwanken zwischen knapp 2,- € für PLA und 10,- € für PHB oder biobasierte Polyamide [59].

Wenn man also von den oben genannten Zahlen und einer mittleren Additivkonzentration von 10% im Batch ausgeht, müsste sich ein Preis pro Batch zwischen 2 und 20 €/kg ergeben, zzgl. der Kosten für die Compoundierung/Batchherstellung. Diese belaufen sich bei großen Produktionsmengen auf ca. 0,5 €/kg.

Bei einer Batchkonzentration von 10% im späteren Bauteil würde die Preiserhöhung etwa 5 bis 10% bedeuten, bei gleichzeitiger Erhöhung der Produktqualität und -stabilität.

Vertriebs-/Transferstrategie für das neue Erzeugnis/Verfahren

Im Rahmen der Projektarbeiten wurden bereits Industriekontakte genutzt, um bspw. Produktionsversuche unter industrienahen Bedingungen durchführen zu lassen. Hierbei wurden insbesondere klein- und mittelständische Compoundierbetriebe und Spritzgießer einbezogen. Eine andere Möglichkeit die Projektergebnisse effektiv zu verwerten, ist die Kontaktaufnahme zu den Rohstofflieferanten, welche die Ergebnisse direkt nutzen und umsetzen können. Des Weiteren gibt es zahlreiche Kontakte zu potentiellen Anwendern langzeitstabiler Biopolymere. Durch jahrelange Forschung für und mit der Automobilindustrie verfügt das TITK über zahlreiche Kontakte zur Zulieferindustrie. Da bereits japanische Automobilhersteller mit der Nutzung nachwachsender Rohstoffe und biobasierter Polymere werben, ist zu erwarten, dass andere OEMs nachziehen werden. Die Zulieferer werden von den gesammelten Ergebnissen und Erfahrungen des Vorhabens profitieren und schnellstmöglich serientaugliche Materialien testen.

Einschätzung der Markteintrittschancen

Biobasierte und nachhaltige Produkte haben sich in den vergangenen Jahrzehnten von reinen „Öko- oder Nischen-Produkten“ zu einer eigenen Branche entwickelt. Die Konsumenten nachhaltiger Produkte sind inzwischen zu einer eigenen, ernst zunehmenden Verbrauchergruppe angewachsen. Diese Gruppe wird auch positiv von den langlebigen, biobasierten Kunststoffprodukten angesprochen. Dennoch haben sie weiterhin den Anspruch an eine gewohnt hohe Qualität. Allein dies stimmt optimistisch, um angepassten, langzeitstabilen Biopolymeren gute Markteintrittschancen vorauszusagen.

Des Weiteren zeugen Gespräche mit verschiedenen Unternehmen der Kunststoffbranche und Vertretern kunststoffverarbeitender Betriebe von einem großen Interesse an biobasierten Alternativen zu petrochemischen Polymeren (s.o.). Allerdings zeigen sich einige zunächst skeptisch, insbesondere dann, wenn bereits erste Erfahrungen vorliegen. Diese

waren meist nicht von Erfolg gekrönt, da die Ansprüche, die an das Material gestellt werden, bislang nicht erfüllt werden konnten. Von diesem Punkt aus gesehen, werden die Chancen für eine positive Resonanz auf das Forschungsvorhaben sowie einem großen Interesse an den erzielten Ergebnissen und deren industrielle Umsetzung als sehr gut eingeschätzt.

Quantitative Einschätzung der zu erwartenden wirtschaftlichen Effekte

Ausgehend von der derzeitigen Marktsituation und -größe im Bereich der Biopolymere, der angestrebten Marktsegmente der Kunststoffbranche und den Markteintrittschancen für langzeitstabile Biopolymere lassen sich folgende wirtschaftliche Effekte für das TITK ableiten:

Zeithorizont	Art der wirtschaftlichen Verwertung	Nutzen TITK
1 bis 4 Jahre nach Projektende	<ul style="list-style-type: none"> Erlöse aus Prüfaufträgen 	20.000 €/a
	<ul style="list-style-type: none"> Erlöse aus Bemusterung interessierter Kunden 	20.000 €/a
	<ul style="list-style-type: none"> Durchführung von Optimierungs- und Anpassungsversuchen 	30.000 €/a
	<ul style="list-style-type: none"> Erlöse aus Lizenzvergabe / Know-How-Verkauf 	Gegenwärtig noch nicht abschätzbar
5 bis 10 Jahre nach Projektende	<ul style="list-style-type: none"> Erlöse aus neuen Prüfaufträgen 	20.000 €/a
	<ul style="list-style-type: none"> Erlöse aus Forschungsaufträgen (bspw. zur Nutzung in Compositen) 	40.000 €/a
	<ul style="list-style-type: none"> Produktionsvorbereitende Maßnahmen 	50.000 €/a
	<ul style="list-style-type: none"> Erlöse aus Lizenzvergabe / Know-How-Verkauf 	Gegenwärtig noch nicht abschätzbar

Weiterhin werden folgende Effekte bei Drittunternehmen durch die Nutzung der Forschungsergebnisse erwartet:

Zeithorizont	Art der wirtschaftlichen Verwertung	Nutzen Dritter
1 bis 10 Jahre nach Projektende	<ul style="list-style-type: none"> Biopolymerhersteller: Erlöse durch Erschließung neuer Märkte 	600.000 €
	<ul style="list-style-type: none"> Additivhersteller: Erlöse durch Erschließung neuer Märkte 	300.000 €
	<ul style="list-style-type: none"> Compoundierbetriebe: Erlöse durch Erschließung neuer Märkte 	500.000 €
	<ul style="list-style-type: none"> Spritzgießunternehmen/Kunststoffverarbeiter Erschließung neuer Märkte 	500.000 €

- | | |
|--|------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none">• Ersparnisse durch Senkung der CO₂-Emissionen durch Nutzung nachwachsender Rohstoffe (→ geringere Kosten für Emissionszertifikate) | Gegenwärtig noch nicht abschätzbar |
|--|------------------------------------|

5. Gegenüberstellung des aktualisierten Verwertungsplans mit dem ursprünglichen Verwertungskonzept

Der aktualisierte Verwertungsplan stimmt mit dem ursprünglichen Verwertungskonzept überein. Durch die neuen Marktzahlen und –entwicklungen ist weiterhin von einer positiven Verwertung der Vorhabensergebnisse auszugehen.

6. Schutzrechte

Im Rahmen des Vorhabens wurden keine aus den Vorhabensergebnissen hervorgehende Schutzrechte angemeldet oder erworben.

7. Vorhabensbezogene Veröffentlichungen

Zur Veröffentlichung der Ergebnisse ist ein Vortrag im Rahmen des 10. Internationalen Symposiums „Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen“, 2014 in Erfurt vorgesehen. Weiterhin wird eine kurze Zusammenfassung der Projektergebnisse auf der Internetseite des TITK präsentiert.

Danksagung

Wir danken der EuroNorm Gesellschaft für die Qualitätssicherung und Innovationsmanagement mbH für die finanzielle Förderung des Vorhabens, die als Fördermaßnahme des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie innerhalb des Förderprogramms "FuE-Förderung gemeinnütziger externer Industrieforschungseinrichtungen in Ostdeutschland – Innovationskompetenz Ost (INNO-KOM-Ost)" erfolgte.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Literatur

- [1] <http://plasticker.de/news/shownews.php?nr=11058>
- [2] N.N. European Market for Bioplastics. s.l. : Frost & Sullivan, 2007
- [3] http://plasticker.de/Kunststoff_News_17188_nova_Institut_Biokunststoff_PLA_auf_Wachstumskurs___Bis_2020_werden_ueber_800000_t_Produktionskapazitaet_erwartet?begriff=nova-institut&div=n
- [4] Pettermann, C.: "PHB als Werkstoff in elektronischen Produkten: Grenzen und Möglichkeiten" FNR-Fachkongress "Biobasierte Kunststoffe", Berlin, 2010
- [5] Heyder, J. und Müller, K.: "Entwicklung spritzgießfähiger naturfaserverstärkter Biopolymere für Gehäuseteile im Hausgerätebereich" Schlussbericht, FKZ: 22011106
- [6] Müller, K.; Reußmann, T.; Lützkendorf, R.; Heinze, O.; Heyder, J. und Kämpf, B.: "Bio-Plastics and Bio-Composites for Household Appliances" bioplasitcs MAGAZINE, 5/2010, 38-40.
- [7] Lohr, C. und Zimmermann, P.: "Passgenau entwickeln" Kunststoffe, 9/2012, 115-117
- [8] Siebert-Raths, A.; Endres, H.-J. und Nelles, M.: "Modifizierung von Biopolymeren für technische Anwendungen, speziell im Automobilbereich", FNR-Fachkongress "Biobasierte Kunststoffe", Berlin, 2010
- [9] Siebert-Raths, A.; Endres, H.-J.; de Vos, S. und Schennink, G.G.J.: "Polylactid für technische Anwendungen modifizieren", Kunststoffe, 5/2011, 99-104
- [10] de Bie, F.: "How to Tailor Your Material for Customer Needs – A Case Study with New High-heat Coffee Cups", 7th European Bioplastics Conference, Berlin, 2012
- [11] Reußmann, T.: "Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Langfasergranulat" Dissertation, TU Chemnitz , 2002
- [12] Reußmann, T. und Mieck, K.-P.: "Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Langfasergranulat aus Stapelfasermischungen", Technische Textilien, 1999, 264-266
- [13] Lee, K Y; Blaker, J J und Bismarck, A.: "Surface functionalisation of bacterial cellulose as the route to produce green polylactide nanocomposites with improved properties", Composites Science and Technology, 69, 2009, 2327-2733
- [14] Rieger, J.: "The Glass Transition Temperature t_g of Polymers - Comparison of the Values from Differential Thermal Analyses (DTA, DSC) and Dynamic Measurements (Torsion Pendulum)", Polymer Testing. 20, 2/2001, 199-204
- [15] Steinbüchel, A.: "Nachwachsende Rohstoffe für die Weiße Biotechnologie - 6.1 Polyhydroxyalkanoate" in Stefanie, Zinke Holger Heiden: Weiße Biotechnologie, biocom, Berlin, 2006.
- [16] BASF AG, Fraunhofer IZM, Siemens AG: "Modifizierung von Biopolymeren für die breite Anwendung in aktiven und passiven Funktionsstrukturen – Applikationsentwicklung auf Basis verfügbarer Biopolymere", Abschlussbericht zum Forschungsprojekt BIOFUN, FKZ: 22008405, 22008505, 22010604,
- [17] de Koning, G.J.M. und Lemstra, P.J.: "Crystallisation phenomena in bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate]: 2. Embrittlement und rejuvenation" Polymer, 34, 1993, 4089-4094
- [18] Grassie, N.; Murray, E.J. und Holmes, P.A.: "The thermal degradation of poly(-(d)- β -hydroxybutyric acid): Part 1—Identification and quantitative analysis of products",

- Polymer Degradation and Stability, 6, 1984, 47-61
- [19] Grassie, N.; Murray, E.J. und Holmes, P.A.: "The thermal degradation of poly(-(d)- β -hydroxybutyric acid): Part 2—Changes in molecular weight", Polymer Degradation and Stability, 6, 1984, 95-103
- [20] Grassie, N.; Murray, E.J. und Holmes, P.A.: "The thermal degradation of poly(-(d)- β -hydroxybutyric acid): Part 3—The reaction mechanism", Polymer Degradation and Stability, 6, 1984, 127-134
- [21] Scandola, M., Ceccorulli, G und Pizzoli, M.: The physical aging of bacterial poly(D-/l-hydroxybutyrate), Makromolekulare Chemie. Rapid Communications, 10, 1989, 47-50
- [22] Fayolle, B.; Richaud, E.; Colin, X. und Verdu, J.: "Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery-state" Journal of Material Science. 43, 2008, 6999-7012
- [23] Horowitz, D.M.; Brennan, E.M.: Method of decolorizing or deodorizing polyhydroxyalkanoates from biomass with ozone, US 6.368.836 B", 1999
- [24] Lighardt, R.: "EcoPaXX the green performer" Netzwerktreffen BIOPRO Baden-Württemberg GmbH, Stuttgart, 2011
- [25] http://plasticker.de/Kunststoff_News_17898_Tecalemit_Flexible_Rohre_aus_Bio_Polyamid?begriff=bio-polyamid&div=n.
- [26] http://plasticker.de/Kunststoff_News_7662_DuPont_Japanischer_Automobilzulieferer_fertigt_Kuehlerwasserkaesten_aus_Biokunststoff?begriff=denso&div=n
- [27] DSM Press Release: http://www.dsm.com/en_US/automotive/public/home/pages/press-releases/2013-02-27-mercedes-benz-a-class-engine-cover-in-bio-based-polyamide-from-dsm.jsp
- [28] Al-Malaika, S.: "Photostabilizers" in Karger-Kocsis, J.: "Polypropylene," Kluwer Academic Publishers Dordrecht, 1999
- [29] Pospisil, J. und Nespurec, S.: "Photostabilization of Coatings. Mechanism and Performance", Progress in Polymer Science, 25, 2000, 1261-1335
- [30] Rabello, M.S. und White, J.R.: "The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene ", Polymer Degradation and Stability, 56, 1997, 55-73
- [31] Schnabel, W.: "Polymers and Light. Fundamentals and Technical Applications", WILEY-VCH, Weinheim, 2007
- [32] Kaiser, W.: "Kunststoffchemie für Ingenieure", Carl Hanser Verlag, München, 2007
- [33] Thielen, M.: "Biokunststoffe. Grundlagen. Anwendungen. Märkte", Polymedia Publisher GmbH, Mönchengladbach, 2012
- [34] Aenishänslin, R. und Mayer, R.: "Physikalische Einflussfaktoren auf das Brennverhalten von Geweben" Textilveredlung, 11, 1976, 329-335
- [35] Einsele, U.: "Zur Problematik der Brandgase von Textilien", Melliand Textilberichte, 96, 1988, 820-827
- [36] Einsele, U.: "Über das Brennverhalten und den Brennmechanismus von Synthesefasern", Melliand Textilberichte, 53, 1972, 1395-1402
- [37] Einsele, U.: "Über die Wirkungsweise und synergistische Effekte bei Flammenschutzmitteln für Chemiefasern", Lenzinger Berichte, 40, 1976, 102-115

- [38] Flügel, W.: "Permanente Ausrüstung von Baumwoll-, Polyester- und Baumwoll/Polyester-Geweben", Melliand Textilberichte, 71, 1990, 219-244
- [39] Muller, R. und Conchod, R.: "Analyse der Pyrolyse- und Verbrennungsgaser von Textilfasern", Melliand Textilberichte, 57, 1976, 807-810
- [40] Schmid, W.: "Risiken und Chancen der Maschenindustrie in den 90er-Jahren. Wirkerei- und Stickerei-Technik", 41, 1991, 10-14
- [41] Olschak, S.: "Flammfest modifizierte halogenfreie Thermoplast-Composites mit synthetischen Verstärkungsfasern für Applikationen im Fahrzeugbereich", Schlussbericht zum Vorhaben 305/03, 2005
- [42] Schwarz, U.: "Flammwidrige PC- und PC/ABS-Nanocomposite", Schlussbericht zum Vorhaben 1039/02, 2004
- [43] Schwarz, U.: "Flammwidrige PP/Flachsfaser-Compounds", Schlussbericht zum Vorhaben 1173/00, 2002
- [44] Schwarz, U. und Reinemann, S.: "Fire retardancy of polypropylene/flax blend", Polymer. 44, 2003, 6241-6250
- [45] Flammenschutz-Online
<http://flameretardants-online.com/web/de/news/?showid=239>
- [46] Firmenhomepage Albis Plastic GmbH
<http://www.albis.com/produkte-loesungen/produkte-marken/cellidor/>
- [47] Krause, H.; Paulsen, O.; Scheu, C.; Wiebe, M. und Böhde, U.: "Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammenschutzmittel. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Natur und Reaktorsicherheit. Band iii: Toxikologische-ökologische Stoffprofile ausgewählter FSM", Forschungsbericht: 29744542, 2000
- [48] Ahrens, A. und Weiß, M.: "Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe für die Hersteller und gewerblichen Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte. Teil 5: Hinweise zur Substitution gefährlicher Stoffe. 5.2 Funktion: Flammenschutzmittel", Hrsg.: Umweltbundesamt, 2003
- [49] PlasticsEurope e.V.
<http://www.plasticseurope.de/informationszentrum/presse/10052012-kunststoffherzeugung-mehr-produktion-mehr-umsatz.aspx>
- [50] European Bioplastics
www.european-bioplastics.org/press/press-pictures/labelling-logos-charts/
- [51] Showa Denko
[http://www.showa-denko.de/index.php?id=109&tx_ttnews\[tt_news\]=185&tx_ttnews\[backPid\]=108&cHash=f65b76e5d1](http://www.showa-denko.de/index.php?id=109&tx_ttnews[tt_news]=185&tx_ttnews[backPid]=108&cHash=f65b76e5d1).
- [52] PRWeb
<http://www.prweb.com/releases/2012/7/prweb9700192.htm>
- [53] Toray
<http://www.toray.com/news/rd/nr120627.html>
- [54] www.plasticker.de. BASF: Schnellkupplungen aus PA 6.10 im Automobilbau in Serie
- [55] www.plasticker.de. ECOplast: PHB für die Auto-Innenausstattung
- [56] Neue Züricher Zeitung: Nachhaltiges Spielzeug. Playmobil ohne Erdöl (17. 07 2012.)

www.nzz.ch

[57] www.gkv.de/statistik

[58] Herrmann, M.: "Kunststoff, Werkstoff des 21. Jahrhunderts", KuVBB, Schwarzheide, 09/2010

[59] Endres, H.-J. und Siebert-Raths, A.: Technische Biopolymere, Carl Hanser Verlag, München, 2009

Anhang

Tabelle 12: thermische Eigenschaften und Schmelzvolumenrate der untersuchten biobasierten Polymere

		PHI 002	PLA 3251	Cellidor B500-15	Rilsan BMN OP 40 TLD
T_g	°C	-	64,81	97,92	52,07
T_m	°C	174,98	171,99	-	181,33
χ_c	%	54,8	52,5	-	25,3
MVI	Beding.	190 °C/2,16 kg	190 °C/2,16 kg	210 °C/5 kg	210 °C/5 kg
	cm ³ /10 min	12,85	38,8	40,6	54,3

Anmerkung:

Schmelzenthalpien zur Berechnung des Kristallisationsgrades:

- PHB: 145 J/g¹
- PLA: 100% PLLA: 93 J/g²
- PA 11: 206 J/g³

Tabelle 13: Verarbeitungsbedingungen Compoundierung von PHI und PHI-Compounds

	Einstellung 1	Einstellung 2
Temperatur TS1 – TS4 [°C]	185	185
Temperatur TS5 – TS6 [°C]	180	180
Temperatur TS7- TS10 [°C]	175	165
Temperatur Düse [°C]	170	155
Feeder [%]	1,5...3,0	manuell
Drehzahl [min ⁻¹]	40	40

Anmerkung:

Einstellung 1 für PHI-Compounds mit niedrigen Füllstoffgehalten (≤ 20 Gew.-%)

Einstellung 2 für Compounds mit hohen Füllstoffgehalten (≥ 30 Gew.-%)

Tabelle 14: Spritzgießparameter für die Verarbeitung von PHI und PHI-Compounds

	Temperatur in °C						Schnecken- geschw m/min	Spritz- druck bar	Werk- zeug °C	Nach- druck bar	RKZ s
	1	2	3	4	5	Düse					
PHI	30	160	165	170	170	170	10	1250	30	900	40
PHI1	30	160	165	170	170	170	10	1200	30	900	40
PHI2	30	160	165	170	170	170	10	1350	30	900	40
PHI3	30	160	165	170	170	170	10	1250	30	900	40
PHI4	30	160	165	170	170	170	10	1275	30	900	40
PHI5	30	160	170	175	180	180	10	1200	30	900	40
PHI6	30	160	170	175	180	180	10	1400	30	900	40

¹ Barham PJ, Keller A, Otun EL, Holmes PA, "Crystallisation and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate" J Mater Sci, 19, 2781-2794 (1984)

² K. Y. Lee, J.J. Blaker and A. Bismarck, "Surface functionalisation of bacterial cellulose as the route to produce green polylactide nanocomposites with improved properties" Comp Sci Tech, 69, 2327-2333 (2009)

³ Fernandez J. O., Swallowe G. M., Lee S. F.: Crystallization of nylon 11 under compressive high strain rates. J Appl Polym Sci, 80, 2031–2038 (2000)

PHI	reines PHI
PHI1	PHI mit 25 % Exolit OP 1240 + 1% PTFE
PHI2	PHI mit 12,5 % Exolit OP 1240 + 1% PTFE
PHI3	PHI mit 25 % TREFIL 744-300 MST (ATH)
PHI4	PHI mit 12,5 % TREFIL 744-300 MST (ATH)
PHI5	PHI mit 30 Gew.-% Melapur
PHI6	PHI mit 50 Gew.-% Melapur

Tabelle 15: Verarbeitungsbedingungen Compoundierung von PLA und PLA-Compounds

	Einstellung 1	Einstellung 2
Temperatur TS1 – TS4 [°C]	170	185
Temperatur TS5 – TS8 [°C]	180	180
Temperatur TS9- TS10 [°C]	185	175
Temperatur Düse [°C]	190	170
Feeder [%]	manuell	3,5
Drehzahl [min ⁻¹]	60-80	50

Anmerkung:

Einstellung 1 wurde für PLA-Compounds mit mineralischen Füllstoffen verwendet, Einstellung 2 für PLA-PHI-Compounds

Tabelle 16: Spritzgießparameter für die Verarbeitung von PLA und PLA-Compounds

	Temperatur in °C						Schnecken- geschw m/min	Spritz- druck bar	Werk- zeug °C	Nach- druck bar	RKZ s
	1	2	3	4	5	Düse					
PLA0	30	170	175	180	185	190	10	1550	20	900	50
PLA1	30	170	175	180	185	190	10	850	20	900	40
PLA2	30	170	175	180	185	190	10	850	20	900	40
PLA3	30	170	175	180	185	190	10	1580	20	900	40
PLA4	30	170	175	180	185	190	10	1580	20	900	40
PLA5	30	170	175	180	185	190	10	1100	20	900	40
PLA6	30	170	175	180	185	190	10	1250	20	900	40
PLA7	30	170	175	180	185	190	10	850	20	900	50
PLA8	30	170	175	180	185	190	10	900	20	900	50
PLA9	30	160	170	175	180	185	10	1580	20	900	50
PLA10	30	160	170	175	180	180	10	1580	20	900	45
PLA11	30	160	170	175	180	180	10	1580	20	900	40
PLA12	30	160	170	175	180	180	10	1580	20	900	35

PLA0	reines PLA
PLA1	PLA + 20 Gew.-% FL
PLA2	PLA + 20 Gew.-% FL + HV
PLA3	PLA + 30 Gew.-% FL
PLA4	PLA + 30 Gew.-% FL + HV
PLA5	PLA + 10 Gew.-% Wollastonit
PLA6	PLA + 20 Gew.-% Wollastonit
PLA7	PLA + 5 Gew.-% Nanoclay
PLA8	PLA + 10 Gew.-% Nanoclay
PLA9	PLA/PHI 70/30
PLA10	PLA/PHI 50/50
PLA11	PLA/PHI 40/60
PLA12	PLA/PHI 30/70

Tabelle 17: Verarbeitungsbedingungen Compoundierung von CAB und CAB-Compounds

	Einstellung 1	Einstellung 2
Temperatur TS1 – TS4 [°C]	200	200
Temperatur TS4 – TS6 [°C]	200	200
Temperatur TS7- TS10 [°C]	200	200
Temperatur Düse [°C]	200	200
Feeder [%]	20	manuell
Drehzahl [min ⁻¹]	80	50-80

Anmerkung:

Einstellung 1 wurde für PHI-Compounds mit niedrigen Füllstoffgehalten (≤ 20 Gew.-%) verwendet, Einstellung 2 für Compounds mit hohen Füllstoffgehalten (≥ 30 Gew.-%).

Tabelle 18: Spritzgießparameter für die Verarbeitung von CAB und CAB-Compounds

	Temperatur in °C						Schnecken- geschw m/min	Spritz- druck bar	Werk- zeug °C	Nach- druck bar	RKZ s
	1	2	3	4	5	Düse					
CB0	30	200	205	210	220	220	20	540	50	600	25
CB1	30	200	205	210	220	220	20	550	50	600	25
CB2	30	200	205	210	220	220	20	570	50	600	25
CB3	30	200	205	210	220	220	20	610	50	600	25
CB4	30	200	205	210	220	220	20	570	50	600	25
CB5	30	200	205	210	220	220	20	640	50	600	25
CB6	30	200	205	210	220	220	20	700	50	600	25
CB7	30	210	215	220	230	230	10	550	50	800	25
CB8	30	210	215	220	230	230	20	560	50	800	25

CB0	reines CAB
CB1	CAB + 10% Exolit OP 1244
CB2	CAB + 20% Exolit OP 1244
CB3	CAB + 30% Exolit OP 1244
CB4	CAB + 10% Trefil
CB5	CAB + 20% Trefil
CB6	CAB + 30% Trefil
CB7	CAB + 10% Melapur MP 50
CB8	CAB + 20% Melapur MP 50

Tabelle 19: Verarbeitungsbedingungen Compoundierung von PA11 und PA11-Compounds

	Einstellung 1
Temperatur TS1 – TS2 [°C]	220
Temperatur TS3 – TS4 [°C]	210
Temperatur TS7- TS9 [°C]	200
Temperatur TS10 [°C]	210
Temperatur Düse [°C]	210
Feeder [%]	7
Drehzahl [min ⁻¹]	80

Tabelle 20: Spritzgießparameter für die Verarbeitung von PA11 und PA11-Compounds

	Temperatur in °C						Düse	Schnecken- geschw m/min	Spritz- druck bar	Werk- zeug °C	Nach- druck bar	RKZ s
	1	2	3	4	5							
V0	30	195	200	210	215	220	10	800	60	800	25	
V1	30	195	200	210	215	220	10	850	60	800	25	
V2	30	195	200	210	215	220	10	900	60	800	25	
V3	30	195	200	210	215	220	10	850	60	800	25	
V4	30	195	200	210	215	220	10	850	60	800	25	
V5	30	195	200	210	215	220	10	850	60	800	25	
V6	30	195	200	210	215	220	10	850	60	800	25	

- V0 reines PA 11
V1 PA 11 + 0,5% TiO₂
V2 PA11 + 1% TiO₂
V3 PA 11 + 0,5% Tinuvin PA 144
V4 PA 11 + 1% Tinuvin PA 144
V5 PA 11 + 0,5% Tinuvin 5151
V6 PA 11 + 1% Tinuvin 5151

Reg.-Nr.: MF 100043
Kurztitel: Langzeitstabile Biopolymere
Laufzeit: 01.01.2011 bis 30.06.2013

Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97
07407 Rudolstadt

Kurzfassung

Das Ziel des Projekts bestand darin, die Langzeiteigenschaften von Biopolymeren so zu optimieren, dass Anwendungen und Lebensdauerzyklen wie bei konventionellen Massenkunststoffen erreicht werden können. Dieses Ziel umfasst die folgenden Aspekte:

- Verbesserung des Alterungsverhaltens, durch Zugabe von geeigneten Stabilisatoren
- Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit ausgewählter Biopolymere
- Optimierung der Flammbeständigkeit relevanter Biopolymere
- Betrachtungen zur Nachhaltigkeit

Im Rahmen der Untersuchungen wurde eine Reihe an Werkstoffmanipulationen zur Eigenschaftsoptimierung der untersuchten biobasierten Polymere durchgeführt. Bereits bei der Auswahl der Additive wurde Wert darauf gelegt, dass diese dem Nachhaltigkeitsgedanken nicht entgegenstehen oder gar zu bedenklichen und stark gesundheitsgefährdenden Substanzen zu zählen sind. Hinsichtlich der Unbedenklichkeit und bezüglich möglicher Gefahren für Mensch und Umwelt wurden Literaturrecherchen durchgeführt und die Material- und Sicherheitsdatenblätter studiert.

Nicht bei allen untersuchten biobasierten Polymeren konnte mit Hilfe von Additiven, Füllstoffen und Verfahrensanpassungen eine Lösung erarbeitet werden, die auch wirtschaftlich tragbar ist. Es wurde jedoch ein umfangreiches Know-How zur Wirksamkeit unterschiedlicher Additivklassen in Kombination mit unterschiedlichen biobasierten Polymeren erarbeitet werden, welches bei der Beratung und Betreuung von Unternehmen, die Produkte statt aus konventionellen, petrochemischen Polymeren zukünftig aus biobasierten Polymeren herstellen wollen, von großem Nutzen sein wird. Dies ermöglicht eine umfassende Beratung von Unternehmen und eine effektive Unterstützung der Unternehmen. Dadurch baut das TITK seine Stellung als industrienaher Forschungseinrichtung für die kunststoffverarbeitende Industrie weiter aus, woraus sich neue F&E-Aufträge, Kooperationen und Prüfdienstleistungen ergeben (direkte wirtschaftliche Effekte für die Forschungsstelle). Die kunststoffverarbeitende Industrie in Deutschland, insbesondere KMUs aus diesem Bereich mit nur eingeschränkter personeller Kapazität im F&E-Bereich werden von den Projektergebnissen profitieren. Sie minimieren den Zeit- und Kostenaufwand bei der Bearbeitung neuer Produktideen und deren Umsetzung und führen folglich zu einem Wettbewerbsvorteil gegenüber in- und ausländischen Wettbewerbern.

Veröffentlichungen

geplante Vorstellung der Projektergebnisse im Rahmen des 10. Internationalen Symposiums „Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen“, Erfurt, September 2014

Patentanmeldungen

-

_____ Datum

_____ Projektleiter

_____ Rechtsverbindliche Unterschrift