



- 1 Modell eines Schwefelatoms für den CORNELSEN-Molekülbaukasten aus sb-PLA/PBS.
- 2 Syntheseprinzip für sb-PLA.
- 3 Sharpy-Schlagzähigkeiten (gekerbt) eines sb-PLA und eines kommerziellen PLLA.
- 4 Thermogramme eines sb-PLA und der Präpolymere (DSC: 10 K/min; 2. Lauf).

ENTWICKLUNG NEUARTIGER BIODERIVATE AUF BASIS VON POLYLACTID

Entwicklung

Polylactid (PLA) hat sich im letzten Jahrzehnt als erster rein biobasierter Massenkunststoff im Bereich der Verpackungsindustrie etabliert. Die Eigenschaftsspezifik der marktgängigen PLA-Typen, wie hohe Wasserdampfpenetration und Bioabbaubarkeit, sichert zwar ein weiteres Wachstumspotenzial in den Bereichen Obst-/Gemüseverpackung oder Textilfasern, die begrenzte thermische Stabilität sowie die eingeschränkten mechanischen Eigenschaften, vor allem die hohe Sprödigkeit, stehen höheren Wachstumsraten für die »klassischen« PLA-Typen jedoch entgegen.

Die weltweiten Aktivitäten zur Entwicklung von effizienten Verfahren zur biotechnologischen Gewinnung von D-Milchsäure (in Deutschland durch Thyssen Krupp Industrial Solutions (Biotechnologie)) eröffnen nunmehr breite Möglichkeiten einer Eigenschaftsdiversifizierung von PLA, die in der Konsequenz

die Voraussetzung für eine verbesserte Wachstumsdynamik bilden.

Ziel der Arbeiten war die Entwicklung von industriell umsetzbaren Strukturvariationen von Polylactid zur Verbesserung von Wärmeformbeständigkeit, thermischer Stabilität und mechanischen Eigenschaften unter Berücksichtigung der Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit unter praxisrelevanten Bedingungen. Über den bekannten Ansatz der Stereokomplexbildung (sc-PLA) in Blends aus PLLA und PDLA hinaus wurde hier vor allem auf die Entwicklung von Stereoblock-PLA (sb-PLA) – PLA-Typen mit kovalent verknüpften PLLA- und PDLA-Blöcken – orientiert, da diese gegenüber sc-PLA neben unkomplizierterer Prozessierbarkeit eine deutlich höhere Eigenschaftsvariabilität versprechen.

Im Rahmen dieses Projekts erfolgte die Verknüpfung der isomeren PLA-Blöcke über Urethanbindungen (siehe Abb. 2). Dazu wurden PLA-Diole mit einem Diisocyanat in einer Poly-

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP

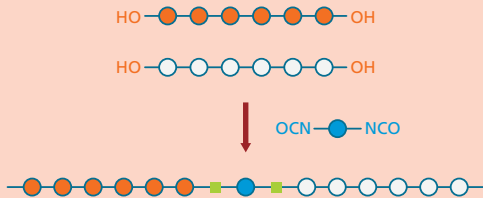
Wissenschaftspark Potsdam-Golm
Geiselbergstraße 69
14476 Potsdam

Kontakt

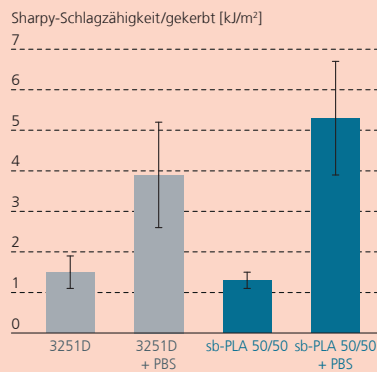
Dr. Antje Lieske

Telefon +49 331 568-1329
antje.lieske@iap.fraunhofer.de

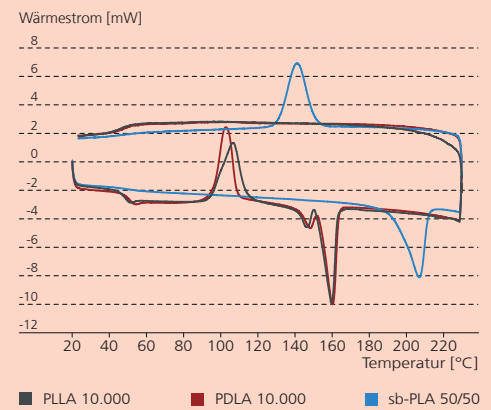
www.iap.fraunhofer.de



2



3



4

additionsreaktion umgesetzt. Unterschiedliche Verhältnisse PLLA/PDLA sind dabei problemlos zu realisieren.

Die PLA-Diole wurden durch Ringöffnungspolymerisation (ROP) von L- bzw. D-Dilactid in Gegenwart von Ethylenglykol in der Miniplant-Anlage des Fraunhofer IAP hergestellt. Dabei wurde die Molmasse dieser Präpolymere durch die Menge des zugesetzten Initiators Ethylenglykol eingestellt.

Für die Polyadditionsreaktion wurde ein Präpolymerisations-Verfahren angewendet. Hierbei wurde im ersten Schritt ein NCO-terminiertes Präpolymer hergestellt, indem ein PLA-Diol mit einem Überschuss des Diisocyanats umgesetzt wurde. Im zweiten Reaktionsschritt erfolgte die Reaktion zwischen Präpolymer und dem isomeren PLA-Diol unter Bildung des sb-PLA. Für beide Verfahrensstufen wurden reaktive Extrusionsprozesse, die in bestehende PLA-Anlagen relativ einfach implementierbar wären, entwickelt.

Das thermophysikalische Verhalten der Materialien wurde mit der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) untersucht. Ein exemplarischer Vergleich eines sb-PLA mit einem L:D-Verhältnis von 50:50 mit den PLA-Präpolymeren in Abb. 4 zeigt eindrucksvoll, dass der Schmelzpunkt des sb-PLA mit 210 °C um fast 50 K höher war als der der PLA-Diole. Im sb-PLA lagen ausschließlich die höher schmelzenden sc-Kristalle vor. Es wurde ein hoher Kristallinitätsgrad von 58 Prozent erreicht. Besonders hervorzuheben ist, dass die Kristallisation im Gegensatz zu kommerziellen PLA-Typen stets bereits im Kühllauf der DSC erfolgt. Dies deutet auf eine erheblich be-

schleunigte Kristallisation des sb-PLA hin, was in Hinblick auf eine Spritzguss-Verarbeitung ein großer anwendungstechnischer Vorteil des Materials ist, da kürzere Zykluszeiten erzielt werden können. Bei der gleichen Zusammensetzung verlangsamte eine höhere Molmasse die Kristallisation, so dass der Temperaturbereich der Kristallisation im Abkühllauf breiter wurde. Der Kristallisationsgrad wurde unter den Bedingungen der DSC nicht beeinflusst. Ein von 50:50 abweichendes L:D-Verhältnis führte zu einem geringeren Kristallinitätsgrad und einer Kristallisation bei geringeren Temperaturen im Abkühllauf der DSC.

Die schnelle Kristallisation der sb-PLA führt auch zu höheren Wärmeformbeständigkeiten (HDT) des Materials. Im Rahmen unserer Forschungsarbeit konnte eine HDT (B) von bis zu 92 °C direkt nach dem Spritzguss erreicht werden, was deutlich über dem Wert von ca. 60 °C für kommerzielle PLLA liegt.

Elastizitätsmoduli, Zugfestigkeiten und Reißdehnungen der sb-PLA lagen im Bereich der Werte von kommerziellem PLLA. Die geringe Schlagzähigkeit eines sb-PLA mit einem L:D-Verhältnis von 50:50 war mit der des kommerziellen PLLA Ingeo® 3251D, einer Spritzgusstypen von NatureWorks, vergleichbar. Abb. 3 zeigt, dass eine Additivierung mit Polybutylensuccinat (PBS, ein ebenfalls bio-basierter aliphatischer Polyester) bei beiden Materialien zu einer deutlichen Abnahme der Sprödigkeit führte, wobei das sb-PLA eine etwas höhere Schlagzähigkeit erreichte.

Die Verarbeitbarkeit sowohl eines nativen als auch eines mit PBS additvierten sb-PLA wurde im Vergleich mit Ingeo® 3251D bei der HESCO

Kunststoffverarbeitung GmbH, Luckenwalde untersucht. Dort wurden mit einem Standard-Werkzeug, das auch im Produktionsprozess eingesetzt wird, Schwefelatome für den CORNELSEN-Molekülbaukasten mittels Spritzguss hergestellt (Abb. 1). Dabei handelt es sich aufgrund des kompakten Kugelkörpers mit seinen sechs Bindungsarmen um ein Spritzgusswerkzeug mit recht anspruchsvoller Geometrie. Die besten Ergebnisse wurden mit dem mit PBS additvierten sb-PLA erreicht. Während sowohl die native als auch die PBS-additvierte Ingeo®-Type Teile mit Luftschlüssen und nicht voll ausgespritzten Bindungsarmen ergaben und zusätzlich lange Zykluszeiten erforderten, konnten mit diesem Material defektfreie Teile mit guter Oberfläche gespritzt werden, die sich gut entformen ließen und auch bezüglich der Kühl- und Gesamtzykluszeiten dem in der Produktion verwendeten ABS-Material nahekamen.

An der Erarbeitung der vorgestellten Ergebnisse waren neben der HESCO Kunststoffverarbeitung GmbH, Luckenwalde auch die Uhde Inventa-Fischer GmbH, Berlin und die LINOTECH GmbH & Co. KG, Forst beteiligt.

Förderung

Das dieser Publikation zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Ministeriums für Wirtschaft und Europaangelegenheiten des Landes Brandenburg und der EU gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

Antragsnummer: 80160520

Laufzeit: 30.04.2014–31.12.2014

