



Masterarbeit

Steigerung der thermischen Beständigkeit von Polymeren auf Basis nachwachsender Rohstoffe

verfasst von

Wolfgang Heinrich Ziegler



Leiter: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Clemens Holzer

Leoben, März 2014

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Datum

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Herren Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Clemens Holzer und Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Stephan Laske für die Unterstützung und Führung, die Sie mir bei dieser Arbeit gewährt haben, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Des Weiteren bin ich dem Unternehmen IM Polymer GmbH zu besonderem Dank verpflichtet, genauer gesagt Herrn Markus Kainer und Herrn Dipl.-Ing. Johannes Würfel, die sich stets Zeit für mich genommen haben und mir mit Rat und Tat bei jedweden Anliegen zur Seite gestanden sind.

Sodann möchte ich auch meinen Eltern, meinen Geschwistern, meiner Freundin und all meinen Freunden für ihren Beistand danken.

Kurzfassung

Die niedrige Wärmeformbeständigkeit von Polymilchsäure (50 bis 60 °C) sollte durch Modifizierung oder durch Verwendung eines anderen geeigneten Biopolymers erhöht werden. Zunächst sollten die Gründe für die niedrige thermische Stabilität von Polymilchsäure identifiziert und in weiterer Folge auf Basis diverser Publikationen und Informationen von Materialherstellern geeignete Möglichkeiten und Additive zur Modifizierung von Polymilchsäure gefunden werden. Daraus sollten Rezepturen definiert, Prüfkörper hergestellt und diese sowohl thermischen (DSC, TGA, HDT) als auch mechanischen Analysen (Charpy-Schlagzähigkeit, Zugversuch, DMA) unterzogen werden.

Als Referenzmaterial diente Polylactid Ingeo™ Biopolymer 2003D (PLA2003D, NatureWorks LLC). Ein kettenverlängerndes Additiv (BioAdimide™ 500 XT, Rhein Chemie Rheinau GmbH) wurde zu 0,5, 1 und 2 Gew.-% in das Referenzmaterial eingearbeitet, ein oberflächenwirksamer Zusatzstoff (IncroMax™ 100, Croda Europe Limited) zu 0,2, 0,3 und 0,5 Gew.-%. Zwei fertige Compounds, Mirel™ P4001 (Metabolix Inc.), ein Polyhydroxyalkanoat, und ein modifiziertes Polymilchsäure-Compound, DaniMer 42370 (DaniMer Scientific LLC), wurden ebenfalls ausgewählt. Des Weiteren wurden Blends aus den Homopolymeren PLLA und 1, 3 und 5 Gew.-% PDLA (Synterra® PLLA 1510 und Synterra® PDLA 1010, Synbra Technology bv) hergestellt. Außerdem sollte das PLA2003D mit Hilfe von Brückenmolekülen (TAIC 70, Kettlitz Chemie GmbH) und eines UV-Initiators (Irgacure® TPO, BASF SE) vernetzt werden. Versuchsweise wurde PLA2003D mit 1, 3, 5 und 10 Gew.-% PDLA geblendet.

Wie die DSC-Messungen zeigten, kristallisiert das Referenzmaterial PLA2003D sehr langsam, bildet im Herstellprozess keine kristallinen Anteile und ist somit bei Raumtemperatur vollständig amorph, wobei es im Aufheizmodus zu Kaltkristallisation kommt. Die niedrige Wärmeformbeständigkeit resultiert aus der niedrigen Kristallinität. Die Zusatzstoffe BioAdimide und IncroMax haben keinen Einfluss auf die Kristallinität und bewirken keine höhere thermische Stabilität von PLA2003D. Die UV-Vernetzung von PLA2003D war nicht erfolgreich. Die Compounds Mirel P4001 und DaniMer 42370 sind teilkristallin und anhand der DSC-Messungen und der Dynamisch-Mechanischen Analyse als vielversprechend einzustufen, dieser Einschätzung stehen jedoch niedrige mechanische Kennwerte gegenüber. Erfolgsversprechende Rezepturen waren die Blendformulierungen aus PLLA und PDLA. Deren hohe Kristallinität, die Ausbildung von zusätzlichen Halt gebenden Stereokomplexen, vergleichbare mechanische Kennwerte wie PLA2003D und die, wie die Dynamisch-Mechanische Analyse gezeigt hat, Ausbildung eines Plateaus des Speichermoduls von etwa 400 MPa nach dem Glasübergangsbereich, sind gute Grundvoraussetzungen für deren Einsatz bei höheren Temperaturen. Die Blends aus PLA2003D und PDLA bilden mit steigendem PDLA-Anteil größere Stereokomplexe, Kristallisation tritt jedoch keine ein.

Abstract

The low thermal stability of polylactic acid (50 to 60 °C) should be increased via polymer modification or use of another suitable biopolymer. First of all, the reasons for the low thermal stability of polylactic acid should be identified and, with the aid of publications and information from material suppliers, qualified possibilities and additives for the modification of polylactic acid should be specified. Suitable recipes should be defined and test specimens produced, followed by an investigation considering the thermal (DSC, TGA, HDT) and mechanical parameters (Charpy impact strength, tensile testing, DMA) of each composition.

The reference material was Polylactide Ingeo™ Biopolymer 2003D (PLA2003D, NatureWorks LLC). 0.5, 1 and 2 wt-% of a chain-extending additive (BioAdimide™ 500 XT, Rhein Chemie Rheinau GmbH) were added to the reference material, a surface-effective additive (IncroMax™ 100, Croda Europe Limited) was added in an amount of 0.2, 0.3, and 0.5 wt-%. Two compounds, Mirel™ P4001 (Metabolix Inc.), a polyhydroxyalkanoate, and a modified polylactic acid-compound, DaniMer 42370 (DaniMer Scientific LLC), were also selected. Furthermore, blends of the two homopolymers PLLA and 1, 3 and 5 wt-% of PDLA (PLLA Synterra® 1510 and Synterra® PDLA 1010, Synbra Technology bv) were prepared. In addition, PLA2003D should be crosslinked using bridge molecules (TAIC 70, Kettlitz Chemie GmbH) and an UV-initiator (Irgacure® TPO, BASF SE). Tentatively, PLA2003D was blended with 1, 3, 5 and 10 wt-% of PDLA.

As shown in DSC measurements, the reference material PLA2003D crystallizes very slowly. It does not form any crystalline fractions in the manufacturing process and as a result, it is completely amorphous at room temperature. Nevertheless, cold crystallization is noticeable in the heating mode. The result is the low heat resistance. The additives BioAdimide and IncroMax have no influence on the crystallinity and do not cause a higher thermal stability of PLA2003D. The UV-crosslinking of PLA2003D was not successful. The compounds Mirel P4001 and DaniMer 42370 are partially crystalline and classified as promising on the basis of DSC measurements and dynamic mechanical analysis. These expectations are lowered by their poor mechanical properties. The most promising recipes were the blend formulations composed of PLLA and PDLA. Their high crystallinity, the development of additional mechanical support giving stereo complexes, comparable mechanical properties as PLA2003D and the formation of a plateau of the storage modulus at about 400 MPa after the glass transition range, as the dynamic mechanical analysis showed, are good conditions for using these polymers at higher temperatures. The blends of PLA2003D and PDLA form, with increasing PDLA-amount, larger stereo complexes, but do not crystallize.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	3
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
3.1	POLYMILCHSÄURE	5
3.1.1	<i>Chemischer Aufbau</i>	5
3.1.2	<i>Herstellung.....</i>	6
3.1.3	<i>Eigenschaften und Einsatzgebiet.....</i>	7
3.2	POLYHYDROXYALKANOATE	8
3.2.1	<i>Chemischer Aufbau</i>	8
3.2.2	<i>Herstellung.....</i>	8
3.2.3	<i>Eigenschaften und Einsatzgebiet.....</i>	9
3.3	MATERIALCHARAKTERISIERUNG	10
3.3.1	<i>Polarimetrie.....</i>	10
3.3.2	<i>Differential Scanning Calorimetry.....</i>	11
3.3.3	<i>Thermogravimetrische Analyse</i>	14
3.3.4	<i>Thermische Beständigkeit.....</i>	16
3.3.5	<i>Schlagbiegeversuch nach Charpy.....</i>	17
3.3.6	<i>Zugprüfung</i>	19
3.3.7	<i>Dynamisch-Mechanische Analyse.....</i>	22
4	UNTERSUCHUNGEN ZUR ERHÖHUNG DER THERMISCHEN BESTÄNDIGKEIT.....	26
4.1	POLYMILCHSÄURE ALS REFERENZMATERIAL.....	26
4.2	EINSATZ EINES ADDITIVS ZUR POLYMERKETTENVERLÄNGERUNG.....	26
4.2.1	<i>Erwarteter Mechanismus</i>	26
4.2.2	<i>Materialien und Rezepturen.....</i>	27
4.3	EINSATZ EINES ADDITIVS ZUR AUSBILDUNG EINER SCHÜTZENDEN OBERFLÄCHE	28
4.3.1	<i>Erwarteter Mechanismus</i>	28
4.3.2	<i>Materialien und Rezepturen.....</i>	29
4.4	VERNETZUNG VON POLYMILCHSÄURE	29
4.4.1	<i>Erwarteter Mechanismus</i>	29
4.4.2	<i>Materialien und Rezepturen.....</i>	31
4.5	EINSATZ EINES POLYHYDROXYALKANOATS.....	32
4.5.1	<i>Erwarteter Mechanismus</i>	32
4.5.2	<i>Materialien und Rezepturen.....</i>	32
4.6	EINSATZ EINES MODIFIZIERTEN POLYMILCHSÄURE-COMPOUNDS	33
4.6.1	<i>Erwarteter Mechanismus</i>	33
4.6.2	<i>Materialien und Rezepturen.....</i>	33
4.7	POLYMERBLEND AUS PLLA UND PDLA	34
4.7.1	<i>Erwarteter Mechanismus</i>	34
4.7.2	<i>Materialien und Rezepturen.....</i>	35
5	EXPERIMENTELLE VORGEHENSWEISE	37
5.1	PRÜFPLAN	37
5.2	HERSTELLUNG VON PLATTEN UND VIELZWECKPRÜFKÖRPERN	38
5.3	COMPOUNDIERUNG UND FOLIENHERSTELLUNG	40
5.4	PARAMETER MATERIALCHARAKTERISIERUNG	44
5.4.1	<i>Polarimetrie.....</i>	44
5.4.2	<i>Differential Scanning Calorimetry.....</i>	44

Inhaltsverzeichnis

5.4.3	<i>Thermogravimetrische Analyse</i>	46
5.4.4	<i>Thermische Beständigkeit</i>	47
5.4.5	<i>Schlagbiegeversuch nach Charpy</i>	48
5.4.6	<i>Zugprüfung</i>	48
5.4.7	<i>Dynamisch-Mechanische Analyse</i>	48
6	ERGEBNISSE, VERGLEICHE UND INTERPRETATION	50
6.1	POLARIMETRIE.....	50
6.2	DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY.....	50
6.3	THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE	61
6.4	THERMISCHE BESTÄNDIGKEIT	64
6.5	SCHLAGBIEGEVERSUCH NACH CHARPY	65
6.6	ZUGPRÜFUNG	66
6.7	DYNAMISCH-MECHANISCHE ANALYSE.....	69
7	ZUSAMMENFASSUNG	74
8	LITERATURANGABE	77
9	ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	79
10	TABELLENVERZEICHNIS	82
11	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	83
12	ANHANG	86
12.1	DIAGRAMMDATEN	86
12.2	DATENBLÄTTER.....	89

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten wurde bei Produkten des täglichen Gebrauchs vermehrt auf Kunststoffe als Basisrohstoff zurückgegriffen. Die daraus resultierenden Vorteile liegen klar auf der Hand: neben den vielfältigen Möglichkeiten der genauen Materialkomposition, zum Beispiel Farbe, Verstärkung oder Schutzfunktion betreffend, spielt auch die niedrige Dichte des Kunststoffs, die eine leichtere Handhabung und geringere Transportkosten zur Folge hat, eine wichtige Rolle. Die Verletzungsgefahr für den Endanwender selbst wird durch die Zähigkeit und Beständigkeit des Kunststoffs ebenfalls deutlich herabgesetzt. Kunststoffe als Werkstoffe nach Maß haben sich schon in etlichen Branchen etablieren und durchsetzen können, die Anwendungsgebiete sind nahezu unbegrenzt. Diesen vielen Vorteilen stehen jedoch der Verbrauch fossiler Rohstoffe wie Erdöl, Kohle oder Erdgas sowie die sichtbare Verschmutzung der Umwelt durch nicht fachgerechte Entsorgung des Kunststoffabfalls gegenüber, was jedoch dem mangelnden Umweltbewusstsein der Verbraucher und nicht einer negativen Werkstoffeigenschaft zuzuschreiben ist.

Der Klassifizierungsbegriff "Biopolymere" umfasst Kunststoffe, die nicht petrochemisch hergestellt wurden oder biologisch abbaubar sind, jedoch können auch beide Definitionen erfüllt sein. Trotz einerseits immer intensiverer Nutzung von wiederaufbereitetem Material durch bessere und bewusster Mülltrennung und andererseits umweltschonende Verbrennung von Kunststoffen zur Gewinnung von Energie, weist die Nutzung von Polymeren, die auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, einen vielversprechenden Weg in die Zukunft, da durch sie ein wie in Abbildung 1 dargestellter natürlicher Stoffkreislauf generiert werden kann. Die Durchlaufzeit dieses Kreislaufs sollte im Idealfall lediglich mehrere Jahre bis Jahrzehnte betragen.

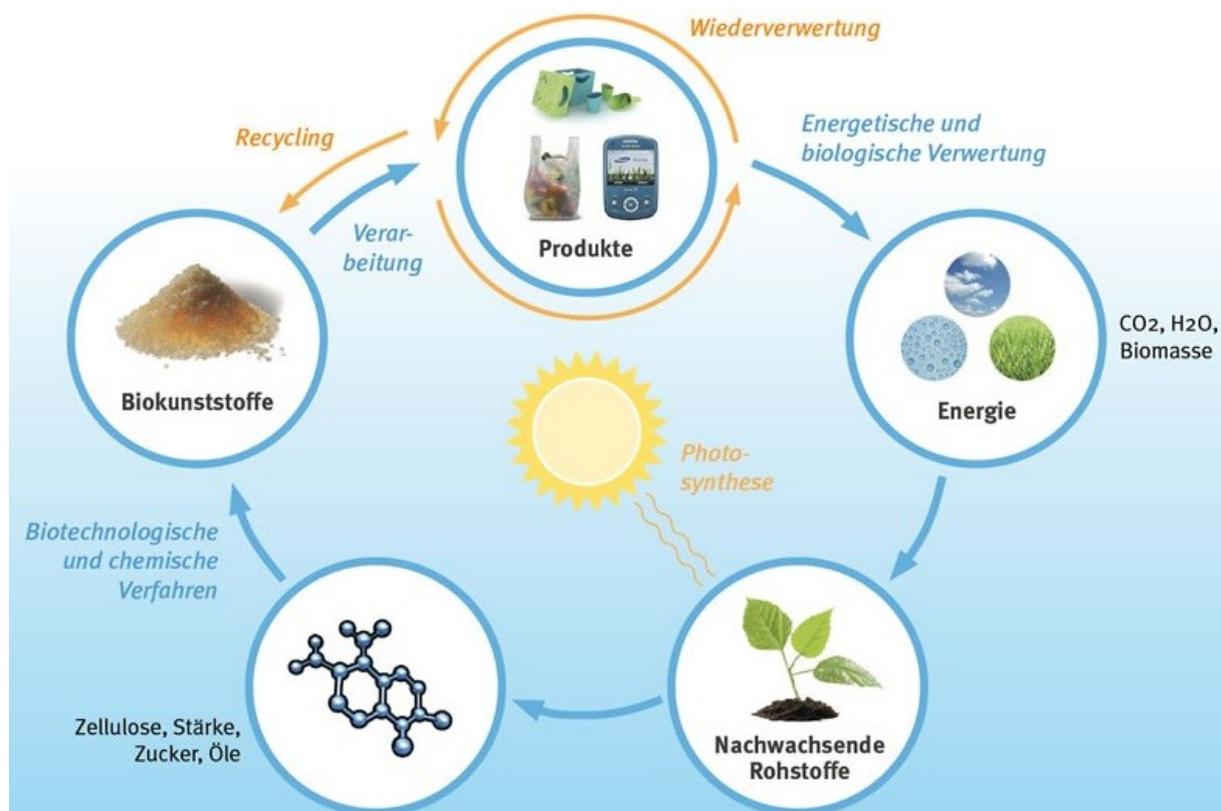


Abbildung 1: Biopolymerkreislauf [4]

Dieser Stoffkreislauf ermöglicht die Nutzung von natürlichen Entstehungs- und Zersetzungsprozessen zur Aufbereitung von Materialien. Ein weiterer Grund für den Einsatz von Biopolymeren ist die Eliminierung des Unsicherheitsfaktors bezüglich der Verfügbarkeit von fossilen Rohstoffen. Schätzungen, die Auskunft über die verbleibenden Mengen an fossilen Rohstoffen Auskunft geben sollen, sind breit gestreut und reichen von wenigen Jahrzehnten bis hin zu der Annahme, dass in absehbarer Zeit mit keinerlei Rohstoffproblemen zu rechnen ist. Diese Betrachtungen lassen jedoch Raum für Spekulationen und durchaus auch Befürchtungen. Aus diesem Grund sollte die langfristige Unabhängigkeit der Kunststoffbranche von fossilen Energieträgern forciert und die Forschung auf dem Gebiet der Biopolymere intensiviert werden, wobei hier der Fokus auf die Erforschung alternativer Energiequellen zu richten ist. Langfristig gesehen sollte das Ziel ein Werkstoff sein, der umweltschonend hergestellt und nach mehrmaligen Recyclingschritten umweltschonend entsorgt werden kann.

Der biologischen Abbaubarkeit von Polymeren ist, zumindest im Moment, nicht die höchste Priorität zuzuweisen. Der Werkstoffkreislauf vom Rohstoff über Herstellung und Verwendung des Produktes sollte durch bewusstes Recycling möglichst oft durchschritten werden und erst im letzten Schritt zur Verbrennung führen, um eine nachhaltige und effiziente Nutzung der eingesetzten Rohstoffe zu realisieren. Dagegen müssen biologisch abbaubare Polymere durch ihre geringe Beständigkeit vielfach bereits nach der ersten Verwendung einer industriellen Kompostieranlage zugeführt werden, wobei sie oftmals den Weg in diese Einrichtungen aufgrund fehlender Sortierungsschritte oder falscher Zuweisung zu einem Abfallstrom nicht finden. Außerdem kann der im Kunststoff auch nach der Verwendung noch gespeicherte Brennwert in einer industriellen Verbrennungsanlage umweltschonend gewonnen werden; viele Großstädte können auf diese Weise ihren Energiebedarf zu großen Teilen decken. Es stellt sich also die Frage, wie die aus der Verbrennung von Kunststoffen gewonnenen, unbedingt benötigten Energiemengen alternativ gedeckt werden könnten, wenn Kunststoffe kompostiert werden. Wenn dies wiederum durch den Einsatz fossiler Rohstoffe geschieht, wurde die Situation verschlechtert, da die zur Verbrennung herangezogenen Kunststoffe bereits einen Verwendungszweck erfüllten, im Falle von effizientem Recycling sogar mehrere. Außerdem wird im Kompostierungsprozess dieselbe Menge an Kohlendioxid freigesetzt, wie bei der Verbrennung. Zunächst müssen erneuerbare Rohstoffe für die Herstellung von Kunststoffen gefunden werden, im nächsten Schritt ist die biologische Abbaubarkeit zu untersuchen.

Die Biopolymerbranche ist noch relativ jung. Die dazugehörigen Kunststoffe werden in einer überschaubaren Anzahl von Anwendungsgebieten eingesetzt, da sie zum jetzigen Zeitpunkt einige negative Eigenschaften aufweisen, die einen Einsatz in manchen Branchen nicht zulassen. Die Erschließung neuer Märkte durch Eliminierung der nachteiligen Materialeigenschaften erfolgt nur langsam. Zusatzstoffe müssen dieselben Kriterien bezüglich Herstellung aus nachwachsenden Rohstoffen und biologischer Abbaubarkeit erfüllen wie das Basismaterial, da ansonsten die wesentlichen Gründe für den Einsatz von Biopolymeren nicht mehr gegeben sind und auch die Bezeichnung als Biopolymer nicht mehr zulässig ist. Für die Verwendung als Lebensmittelverpackung ist außerdem eine zertifizierte Lebensmitteltauglichkeit erforderlich. Diese Punkte sind mit erheblichem Forschungs- und Kostenaufwand verbunden und die Gründe, warum zum jetzigen Zeitpunkt am Markt nur wenige geeignete Additive zur Modifizierung von Biopolymeren existieren. An dieser Stelle muss betont werden, dass Biopolymere keinesfalls entwickelt werden, um das sogenannte Problem des Litterings zu lösen, unter dem die unerlaubte Vermüllung der Umwelt zu verstehen ist. Auch bei der Verwendung von Biopolymeren müssen diese den Weg in die Aufbereitungsanlagen finden. Die Befürchtung, dass verantwortungslose Konsumenten die Bioabbaubarkeit der Polymere als Entschuldigung für deren Entsorgung in der Natur nützen, ist durchaus begründet.

2 Aufgabenstellung

Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe, die auch biologisch abbaubar sind, spielen im Verpackungssektor eine immer größere Rolle. Das Unternehmen IM Polymer GmbH hat sich dieser Thematik angenommen. Es werden unter anderem Verpackungslösungen auf Polymerbasis entwickelt, produziert und vermarktet, die nachhaltig, CO₂-effizient und biologisch abbaubar sind. Ausgangspunkt dabei sind Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen, wie zum Beispiel Polymilchsäure. Biopolymere erfüllen oftmals die an sie gestellten Eigenschaftsanforderungen nur ungenügend, befinden sie sich doch teilweise noch in der Entwicklungsphase und haben den Platz im Sortiment der Massenkunststoffe bis heute nicht gefunden. Besonders die niedrige thermische Stabilität von Polymilchsäure, welche eine Grundvoraussetzung für viele Anwendungsfälle darstellt, ist als negative Werkstoffeigenschaft zu nennen. Die aus Polymilchsäure hergestellten Verpackungen können zum jetzigen Zeitpunkt nur im Niedrig-Temperaturbereich, wie für Joghurt oder Streichkäse, eingesetzt werden, da die Wärmeformbeständigkeitstemperatur von 50 bis 60 °C als obere Einsatzgrenze zu sehen ist. Daraus entwickelte sich die Idee, Polymilchsäure zu modifizieren, um höhere Gebrauchstemperaturen zu erreichen und dadurch beispielsweise die Herstellung eines Kaffeebechers zu ermöglichen.

Im Zuge der Masterarbeit sollten zunächst Gründe für die niedrige thermische Stabilität von Polymilchsäure identifiziert werden. Diese Erkenntnisse und Überlegungen dienten als Basis für die nachfolgende Literaturrecherche. Es wurde nach Publikationen gesucht, die die Erhöhung der thermischen Beständigkeit von Polymilchsäure zum Thema hatten. Zusätzlich galt es, Materialhersteller ausfindig zu machen, die diesbezüglich ebenfalls Nachforschungen anstellen und ein die nachteilige Materialeigenschaft beseitigendes Additiv oder Compound in ihrem Produktsortiment führen, das nicht unbedingt Polymilchsäure sein muss, aber ein Biopolymer sein sollte. Mit den Publizisten der wissenschaftlichen Arbeiten und den Materialproduzenten wurde Kontakt zum gegenseitigen Informations- und Gedankenaustausch aufgebaut und die gefundenen Möglichkeiten hinsichtlich ihrer Durchführbarkeit und Erfolgchance untersucht. Es wurden verschiedene Materialien und Rezepturen definiert, die höhere Einsatztemperaturen des Endprodukts zulassen sollten. Nach Abschluss dieser Recherche sollten geeignete Verarbeitungs- und Herstellungsverfahren von Prüfkörpern aus diesen Materialien festgelegt und deren thermische Stabilität durch mehrere Prüfmethode erfasst werden. Eine als Referenzmaterial dienende Polymilchsäure wurde zum Informationsgewinn mit einem optischen Verfahren untersucht:

- Polarimetrie, zur Charakterisierung des molekularen Aufbaus.

Um die durch die Recherche festgelegten Materialrezepturen hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

- Differential Scanning Calorimetry (DSC), um die Lage von Glasübergangs- und Schmelzbereich zu ermitteln und Informationen zum Kristallisationsmechanismus sowie zu den amorphen und kristallinen Anteilen zu erhalten.
- Thermogravimetrische Analyse (TGA), um zu gewährleisten, dass kein vorzeitiger Zersetzungsbeginn der Kunststoffprobe, auch nach der Modifikation, einsetzt.
- Wärmeformbeständigkeitstemperatur (HDT), ein Einpunktwert, der eine erste Abschätzung der thermischen Einsatzgrenze erlaubt.

Zusätzlich wurde ein besonderes Augenmerk darauf gelegt, dass neben der Erhöhung der Temperaturbeständigkeit das Eigenschaftsprofil der Werkstoffe noch andere Bedingungen erfüllen muss, die für deren Einsatz unumgänglich sind:

- Hohe Steifigkeit
- Gute mechanische Eigenschaften
- Gutes Preis/Leistungsverhältnis

Folgende Untersuchungsmethoden wurden zur Überprüfung der mechanischen Eigenschaften festgelegt:

- Schlagbiegeversuch nach Charpy, da Polymilchsäure ein bereits sehr spröder Kunststoff ist und sich die Schlagzähigkeit nach der Modifizierung keinesfalls verschlechtern sollte.
- Zugversuch, um die üblichen mechanischen Kennwerte (Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Bruchspannung) zu ermitteln.
- Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA), die den im Kunststoff gespeicherten Modul in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt und damit Aussagen bezüglich der thermischen Einsatzgrenzen zulässt.

Die ermittelten Kennwerte und Diagramme wurden für jede Materialrezeptur aufgenommen und die Ergebnisse übersichtlich einander gegenüber gestellt und analysiert sowie mit einem Referenzmaterial verglichen. Auf Basis dessen sollten die vielversprechendsten Werkstoffe und Modifizierungen identifiziert werden und ein Ausblick auf weitere sinnvolle Untersuchungen gegeben werden.

Zu beachten ist, dass die niedrige Temperaturbeständigkeit von Polymilchsäure hauptverantwortlich für die gute Abbaubarkeit dieses Biopolymers ist. Wird die thermische Stabilität von Polymilchsäure erhöht, ist in weiterer Folge mit einer schlechteren Abbaubarkeit zu rechnen, da hierfür höhere Umgebungstemperaturen erforderlich sein werden oder eine langsamere Abbaurrate daraus resultieren wird. Dies sind Bedingungen, die in Kompostieranlagen wegen des höheren Energieverbrauchs nur ungern umgesetzt werden würden. Es kann somit durchaus sein, dass einer der Hauptgründe für den Einsatz von Biopolymeren, deren gute Abbaubarkeit, durch die Modifizierung eliminiert oder signifikant reduziert wird. Wie sich die Erhöhung der thermischen Stabilität von Polymilchsäure auf deren Abbaubarkeit auswirkt, war jedoch nicht Teil dieser Untersuchung.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Polymilchsäure

Der auf Milchsäure basierende Kunststoff Polymilchsäure (PLA - polylactic acid) ist das zur Zeit zahlenmäßig bedeutendste Biopolymer und gehört zur Familie der Polyester. Als Rohstoffe zur Milchsäureherstellung dienen hauptsächlich Stärke und Glucose, jedoch kommen auch biogene Reststoffe wie Molke oder Melasse zur Anwendung [9, 16].

3.1.1 Chemischer Aufbau

Der Monomerbaustein Milchsäure ist eine organische Verbindung mit einem Stereozentrum. Das bedeutet, dass das zentrale Kohlenstoffatom vier verschiedene Nachbargruppen besitzt. Das Polymer wird als Polymilchsäure bezeichnet, der chemische Aufbau von Monomer und Polymer ist in Abbildung 2 dargestellt [16].

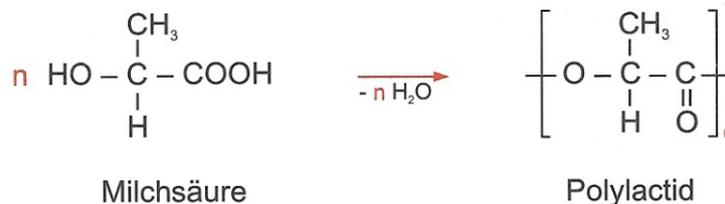


Abbildung 2: Chemischer Aufbau von Milchsäure und Polymilchsäure nach [16]

Bedingt durch die unterschiedlichen Nachbarn des Kohlenstoffatoms sind zwei verschiedene Konfigurationen des Milchsäuremoleküls möglich, die D- und L-Milchsäure. Diese beiden Formen verhalten sich, wie Abbildung 3 zeigt, wie Bild und Spiegelbild zueinander [9, 16].

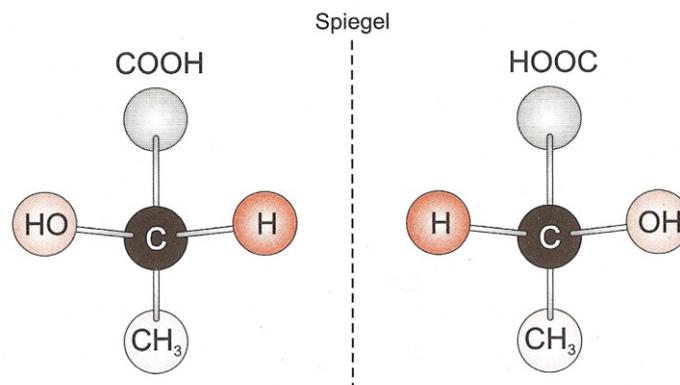


Abbildung 3: Spiegelbildformen von Milchsäure (D- und L-Milchsäure) [16]

Die beiden unterschiedlichen Monomerbausteine haben zur Folge, dass auch unterschiedliche Polymere existieren, nämlich die rechtsdrehende Poly-D-Milchsäure (PDLA) und die linksdrehende Poly-L-Milchsäure (PLLA). Meist entsteht bei der Produktion jedoch ein Copolymer mit D- und L-Bausteinen (PLA), da die Herstellung von PDLA- oder PLLA-

Homopolymeren nur mit hohem Prozessaufwand zu realisieren ist. Durch unterschiedliche Mischungen dieser beiden Monomerarten können variierende Polymereigenschaften hinsichtlich Glasübergangs- und Schmelztemperatur sowie Kristallinität erreicht werden [16].

3.1.2 Herstellung

Die Herstellung von Polymilchsäure erfordert mehrere Prozessschritte und ist mit verfahrenstechnischem Aufwand verbunden. Der Herstellungsablauf ist in Abbildung 4 dargestellt [9].

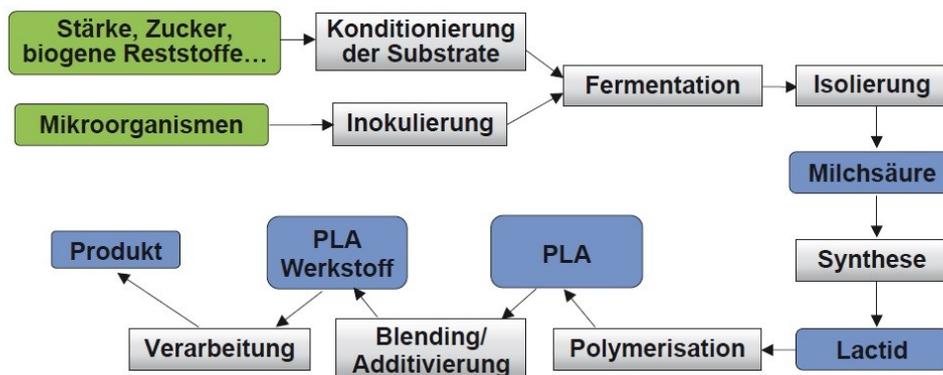


Abbildung 4: Prozessschritte zur Herstellung von Polymilchsäure [9]

Polymilchsäure wird zum überwiegenden Teil auf fermentativem Wege hergestellt. Unter dem Begriff Fermentation versteht man die enzymatische Umsetzung von biologischen Stoffen, es können aber auch Bakterien, Pilze oder Zellkulturen an der Umwandlung beteiligt sein. Zunächst werden die Mikroorganismen und biogenen Reststoffe in einem Reaktor, der die geeigneten Bedingungen für die Fermentation schafft, zusammengeführt. Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffgehalt sind optimal einzustellen. Eventuell müssen die biogenen Reststoffe vor der Fermentation noch konditioniert werden, parallel dazu vermehren sich die Mikroorganismen in einer Vorfermentation, der sogenannten Inokulierung. Die Milchsäurebakterien verstoffwechseln die Nährstoffquellen wie Stärke oder Glucose zu Milchsäure als Rohstoff, die zunächst noch isoliert werden muss [9].

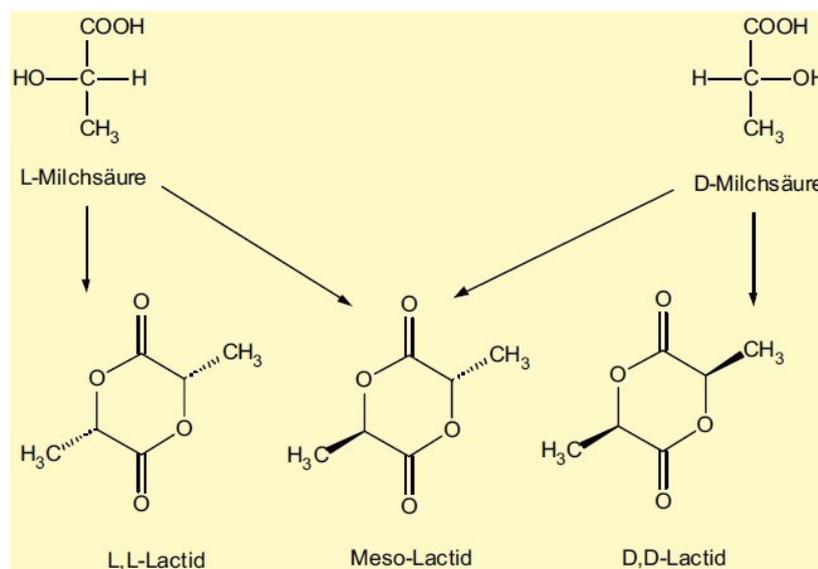


Abbildung 5: Ringförmige Lactide [9]

Durch einen Syntheseschritt werden niedermolekulare Prepolymere erzeugt, die zu ringförmigen Dilactiden depolymerisiert werden, wobei ohne besondere Vorkehrungen ein stereoisomeres Gemisch aus Meso-(Di-)Lactiden mit hohem L-Anteil entsteht. Abbildung 5 zeigt die drei möglichen ringförmigen Lactide. Bei der sogenannten Ringöffnungspolymerisation wird anschließend das Dilactid aufgebrochen und hochmolekulare Polymilchsäure unter Entfernung der nicht verbrauchten Monomere gewonnen. Die Polymerisation erfolgt temperatur- und druckunterstützt sowie durch Steuerung mittels Katalysatoren, der Verfahrensablauf zur Herstellung von PLLA ist in Abbildung 6 dargestellt [9].

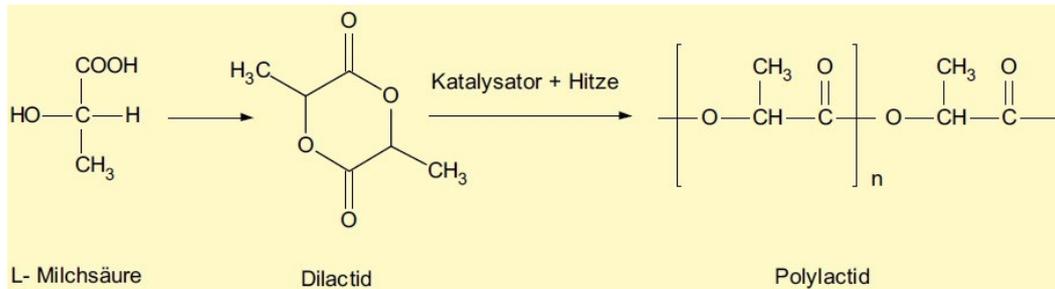


Abbildung 6: Ringöffnungspolymerisation von Polymilchsäure [9]

Die Konformation der Polymilchsäure kann, wie bereits erwähnt, einerseits durch den Einsatz reiner Monomere (D- oder L-Lactide), andererseits durch die Ringöffnungspolymerisation kontrolliert werden, wodurch auf die Kristallinität des Polymers Einfluss genommen wird. Eine alternative Herstellungsmöglichkeit von Polymilchsäure aus Milchsäure ist die Polykondensation in einem Lösungsmittel, welches hohe Molekulargewichte ermöglicht. Durch die Verwendung des Lösungsmittels ist jedoch eine entsprechende chemische Anlage unumgänglich, was einen erheblichen Prozess- und Kostenaufwand darstellt. Der letzte Aufbereitungsschritt vor dem fertigen Granulat stellt die Zugabe von Additiven oder die Herstellung von Blends dar. Hierdurch sollen die Materialeigenschaften für die individuellen Anforderungen des Endproduktes modifiziert werden [9].

3.1.3 Eigenschaften und Einsatzgebiet

Polymilchsäure weist eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften wie hoher E-Modul, hohe Kratzfestigkeit, hohe Transparenz, gute Geruchsbarriere, gute Sauerstoffbarriere, Beständigkeit gegen Fette, Wasser und Alkohole sowie zertifizierte Kompostierbarkeit auf, was sie für den Einsatz in der Medizintechnik und in der Lebensmittelbranche empfiehlt. Im menschlichen Körper sind biokompatible Materialien in vielen Fällen essentiell, da der Organismus nicht geschädigt werden darf und das biologische Milieu dem Werkstoff nichts anhaben soll. Zusätzlich erlaubt die Bioabbaubarkeit von Polymilchsäure beispielsweise den Einsatz als zeitlich steuerbares Arzneimittelabgabesystem oder auch als sich auflösende chirurgische Nähfäden, die in keinem weiteren Behandlungsschritt entfernt werden müssen. Im Lebensmittelsektor finden Polymilchsäuren als tiefgezogene Verpackungen für Kaltlebensmittel wie Joghurt oder auch als geschäumte Behältnisse für Früchte, Obst oder Fleisch Anwendung. Daneben kommt Polymilchsäure natürlich noch als klassische Frischhaltefolie für schnell verderbliche Lebensmittel zum Einsatz. Auch der Einsatz von Polymilchsäure als Mulchfolie in der Landwirtschaft gewinnt immer mehr an Bedeutung, können die Folien doch nach der Ernte aufgrund ihrer Bioabbaubarkeit einfach untergepflügt werden. Als negative Eigenschaften sind hohe Sprödigkeit, schwierige Verarbeitung an der Spritzgießmaschine, geringe thermische Stabilität sowie hohe Hydrophilie zu nennen; die beiden letzten Punkte sind jedoch vorteilhaft für eine schnelle Bioabbaubarkeit [9, 15, 16].

3.2 Polyhydroxyalkanoate

Polyhydroxyalkanoate (PHA) sind natürlich vorkommende bakterielle Erzeugnisse, die aus gesättigten und ungesättigten Hydroxyalkansäuren gebildet werden. Sie gehören zu den Polyestern und werden von Bakterien intrazellulär als Speicher und Reservestoffe angehäuft, wobei sie bereits im Fermentationsprozess polymerisiert werden. Somit ist im Gegensatz zur Polymilchsäure bei den Polyhydroxyalkanoaten aufgrund der natürlichen Biosynthese kein nachfolgender Syntheseschritt zur Polymerisation erforderlich. Polyhydroxyalkanoate sind, wie Polymilchsäuren, bioabbaubar [9, 18, 23].

3.2.1 Chemischer Aufbau

Zur Familie der Polyhydroxyalkanoate gehören mehrere Vertreter, die dieselbe Hauptkette, jedoch unterschiedliche Seitenketten besitzen. Abbildung 7 gibt einen Überblick über den chemischen Aufbau der verschiedenen Polyhydroxyalkanoate, abhängig von Länge der variablen Seitengruppe (R-Gruppe). Bei drei bis fünf Kohlenstoffatomen in der Seitengruppe spricht man von kurzkettigen, bei sechs bis 14 Kohlenstoffatomen von Polyhydroxyalkanoaten mittlerer Kettenlänge. Das häufigste Polyhydroxyalkanoat ist das Polyhydroxybutyrat, auch als Polyhydroxybuttersäure bezeichnet, das in der Monomereinheit eine Methylgruppe als Seitengruppe besitzt [18, 23].

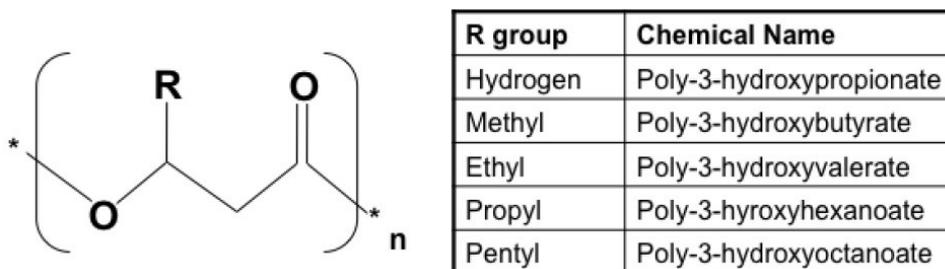


Abbildung 7: Chemischer Aufbau verschiedener Polyhydroxyalkanoate [23]

3.2.2 Herstellung

Zur biotechnologischen Herstellung von Polyhydroxyalkanoaten sind drei Möglichkeiten bekannt [9]:

- Bakterielle Fermentation
- Synthese in gentechnisch veränderten Pflanzen
- Enzymatische Katalyse in zellfreien Systemen

Für die bakterielle Fermentation, die bislang als einzige der drei Methoden industrielle Bedeutung erlangt hat, können verschiedene Mikroorganismen eingesetzt werden. Sie bauen Polyhydroxyalkanoat als Reservepolymer auf, das im Falle von Kohlenstoff- oder Energiemangel wieder abgebaut wird und als Nahrungsquelle dient. Für die Wahl geeigneter Mikroorganismen sind deren Stabilität und biologische Sicherheit, die Produktionsrate, die Extrahierbarkeit des Polymers und das gewünschte Molekulargewicht ausschlaggebend. Analog zur bakteriellen Fermentation von Polymilchsäure erfolgt bei jener von Polyhydroxyalkanoat zunächst eine Inokulierung, bei der sich die Bakterien, entsprechend dem vorhandenen Nahrungsangebot, vermehren. Optimale physikalische Bedingungen sind hierfür erforderlich. Werden diese Umgebungsbedingungen verändert und die Kohlenstoffkonzentration erhöht, beginnen die Bakterien mit der eigentlichen Synthese des

Polyhydroxyalkanoats. Das Polymer wird dabei intrazellulär eingelagert. Als Nahrungsquelle für diesen Prozess dienen Glucose und verschiedene zuckerhaltige Substrate, wie Melasse, Molke oder Methanol, aber auch pflanzliche Öle und organische Säuren sind geeignet. Da die Biosynthese ohne Katalysatoren oder andere Hilfsmittel erfolgt, zeichnen sich die gewonnenen Polyester durch hohe Reinheit aus. Werden die Fermentationsbedingungen und das Substrat geändert, können verschiedene Copolymere erzeugt werden [9].

Nach erfolgter Fermentation erfolgt die Isolierung der Mikroorganismen und die Aufreinigung der intrazellulär angehäuften Polyhydroxyalkanoate. Der erste Teil der Separation erfolgt mechanisch mittels Zentrifugation oder Filtration. Im nächsten Schritt müssen die Zellen für die Extraktion des Polymers zerstört werden; hierzu werden Extraktionsverfahren mit oder ohne Lösungsmittel angewandt. Als Lösungsmittel werden Chloroform, Methylenchlorid, Dichlorethan und Propylencarbonat eingesetzt, wodurch sich jedoch die Ökobilanz des Herstellprozesses von Polyhydroxyalkanoaten erheblich verschlechtert und deshalb die Suche nach Alternativen intensiviert werden muss. Dabei müssen stets Effizienz und Ökologie des Lösungsmittels sowie seine Verträglichkeit gegenüber dem Polyhydroxyalkanoat beachtet werden. Bei lösungsmittelfreien Verfahren findet zunächst ein Zerfall der Zellen durch hydrolytische Enzyme gefolgt von einer thermischen Behandlung statt. Verschiedene Detergenzien werden noch zugesetzt und abschließend eine Mikrofiltration oder Zentrifugation durchgeführt. Lösungsmittelfreie Verfahren sind umweltfreundlicher, liefern jedoch eine geringere Polymerreinheit. Nach der Isolierung erfolgt ein Reinigungsschritt und eine Vakuumtrocknung, bevor das Polyhydroxyalkanoatpulver auf einer Extrusionsmaschine granuliert wird. Für gezielte Optimierung der Werkstoffeigenschaften werden dem Polymer noch verschiedenste Additive wie Weichmacher und Nukleierungsmittel beigemischt [9].

Bedingt durch die hohen Rohstoff- und Prozesskosten kann der Verkaufspreis von Polyhydroxyalkanoaten (4 bis 7 €/kg) noch nicht mit jenem von Polymilchsäure (knapp 2 €/kg) konkurrieren. Außerdem werden bis dato (Stand 2010), im Vergleich zu Polymilchsäure (etwa 700 000 to/Jahr), geringe Mengen an Polyhydroxyalkanoaten (etwa 130 000 to/Jahr) hergestellt, was ebenfalls ein hohes Preisniveau zur Folge hat [9].

3.2.3 Eigenschaften und Einsatzgebiet

Grundsätzlich können Polyhydroxyalkanoate an der Spritzgießmaschine gut verarbeitet werden. Sie sind trotz ihrer Wasserunlöslichkeit biologisch abbaubar. Gute Sauerstoffbarriere und eine geringe Wasserdampfdurchlässigkeit im Vergleich zu anderen Biopolymeren zeichnen sie ebenfalls aus. Durch den variablen molekularen Aufbau können vielfältige Werkstoffeigenschaften realisiert werden, Polyhydroxyalkanoate sind somit für viele Anwendungsfälle geeignet [9].

Polyhydroxybutyrathomopolymere sind linear isotaktisch aufgebaut, wodurch sie hochkristallin sind. Dies wiederum bedingt einen geringen Abstand von Schmelz- und Zersetzungstemperatur, was bei ungenauer Prozessführung bereits zu Polymerabbau führen kann. Durch sekundäre Kristallisation und einen zeitabhängigen Verlust der Weichmacher verschlechtern sich auch zusehends die mechanischen Eigenschaften. Diese negativen Werkstoffeigenschaften können durch Copolymerisation mit Monomeren, die längere Seitenketten aufweisen, reduziert werden. Längere Seitenketten bewirken eine größere Verknäuelung der Polymerketten. Eine dadurch niedrigere Kristallinität geht mit einer niedrigeren Schmelztemperatur einher [9].

3.3 Materialcharakterisierung

Die thermische Beständigkeit der Biopolymere sollte erhöht werden, ohne durch die durchgeführte Modifikation die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes negativ zu beeinflussen. Verschiedene Versuche, sowohl optischer, thermischer als auch mechanischer Natur, wurden zur Charakterisierung der untersuchten Materialien und Rezepturen herangezogen, die Resultate analysiert und miteinander verglichen. Die Messmethoden der zu ermittelnden Werkstoffkennwerte und aufzunehmenden Diagramme werden in diesem Kapitel erläutert.

3.3.1 Polarimetrie

3.3.1.1 Einleitung und Theorie

Licht besteht aus elektromagnetischen Wellen, die sich im Raum in alle Richtungen ausbreiten. Diese Wellen bewegen sich in durch Schwingung und Ausbreitungsrichtung definierten Ebenen. Blickt man in Richtung des Lichtstrahls, sieht man die verschiedenen Schwingungsebenen als Linien, die einen bestimmten Winkel zueinander einnehmen. Polarisiertes Licht hingegen nimmt einen einzigen, bestimmten Schwingungszustand ein. Ein Polarisationsfilter erzeugt durch sein engmaschiges Gitter eine polarisierte Welle, in dem er alle Schwingungsebenen, die nicht dieselbe Neigung wie er selbst aufweisen, eliminiert. Der Schwingungsvektor steht bei polarisiertem Licht senkrecht auf die Ausbreitungsrichtung, welche auch als Polarisationsrichtung bezeichnet wird [1, 11].

Optisch aktive Substanzen besitzen ein chirales Zentrum und können dadurch verschiedene Molekülstrukturen aufweisen. Milchsäure mit seinen beiden Isomeren (Abbildung 3) ist ein Beispiel für ein optisch aktives Medium. Je nach Molekülstruktur wird die auf die Substanz gerichtete Welle nach Eintritt in die Substanz nach links oder rechts abgelenkt. Die unterschiedlichen Drehwinkel geben Aufschluss über die Molekülstruktur [1, 11].

3.3.1.2 Messmethode

Der Aufbau eines Polarimeters mit den einzelnen Baugruppen ist in Abbildung 8 dargestellt.

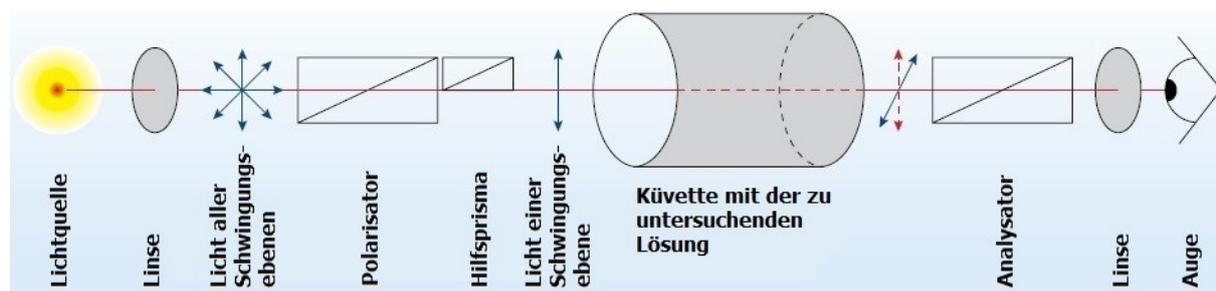


Abbildung 8: Funktionsskizze eines Polarimeters nach [1]

Die Strahlen einer Lichtquelle werden durch eine Linse parallel gebündelt, wodurch sich mehrere Schwingungsebenen ergeben, die sich in die gleiche Richtung ausbreiten. Ein nach der Linse platzierter Polarisator lässt nur das Licht einer einzigen Schwingungsebene passieren. Ein weiterer Filter, positioniert nach dem ersten Polarisationsfilter und um 90° versetzt (Analysator), lässt kein Licht mehr zum nachfolgenden Detektor. Durch eine sich zwischen den Filtern befindliche, optisch aktive Probe in Lösung (Küvette), gelangt das Licht

wieder durch den Analysator zum Detektor, da die Neigung der Welle durch die Molekülstruktur geändert wird. Der Analysator wird solange gedreht, bis das Licht den Detektor wiederum nicht erreicht. Aus der Drehrichtung des Filters kann festgestellt werden, ob es sich um eine links- (Drehung gegen den Uhrzeigersinn) oder rechtsdrehende (Drehung in Uhrzeigersinn) Substanz handelt. Der spezifische Rotationswinkel $[\alpha]$ wird bei einer bestimmten Temperatur nach Gleichung 1 ermittelt und hat die Einheit ($^{\circ}\cdot\text{l}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$). Ein weiterer anzugebender Messparameter ist die Wellenlänge des für die Untersuchung verwendeten Lichts, welche zusammen mit der Temperatur und der Lösungskonzentration das Ergebnis beeinflusst [1, 11].

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c} \quad (1)$$

T	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
λ	Wellenlänge des polarisierten Lichts (nm)
α	gemessener Drehwinkel ($^{\circ}$)
l	Länge des Glasrohrs (mm)
c	Konzentration der Probe (g/ml)

Ist der spezifische Rotationswinkel von einem Milchsäurehomopolymer (PLLA oder PDLA) bekannt, lässt sich mit dem ermittelten spezifischen Rotationswinkel des vorliegenden Polymers aus Gleichung 1 der Anteil von D-Milchsäure in Polymilchsäure (PLA), wie in Gleichung 2 formuliert, berechnen [10].

$$\text{D-Gehalt}(\%) = \frac{([\alpha]_{\lambda}^T)_{\text{PLLA}} - ([\alpha]_{\lambda}^T)_{\text{PLA}}}{2 \cdot ([\alpha]_{\lambda}^T)_{\text{PLLA}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

3.3.2 Differential Scanning Calorimetry

3.3.2.1 Einleitung und Theorie

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) oder Dynamische Differenzkalorimetrie ermittelt jene Wärmemengen, die für chemische oder physikalische Umwandlungen einer Kunststoffprobe aufgebracht werden müssen oder bei diesem Vorgang entstehen. Das bedeutet, dass sich die innere Energie des Polymers ändert, welche bei konstantem Umgebungsdruck als Enthalpie H bezeichnet wird. Um die Enthalpieänderung zwischen zwei Zuständen zu ermitteln, wird der einer Probe zugeführte Wärmestrom Q wie in Abbildung 9 als Funktion der Temperatur (oder Zeit) aufgezeichnet, welcher bei Umwandlungen der Probe Abweichungen von einer sogenannten Basislinie zeigt. Man unterscheidet zwischen Umwandlungen endo- und exothermer Natur. Zu den endothermen Vorgängen, die die Zuführung von Energie erfordern und zu einer Erhöhung der Enthalpie des Stoffes führen, gehören Glasübergang, Schmelzen und Vernetzungsreaktionen. Zu den exothermen Vorgängen zählen Rekristallisation, peroxidische Reaktionen und Zersetzung. In diesem Fall sinkt die Enthalpie des Stoffes durch Erreichen eines energetisch günstigeren Zustands, Energie wird frei. Zur Identifizierung von Kunststoffen wird die Lage von Glasübergangstemperatur (T_g) und Kristallitschmelzphase (T_m) ermittelt und mit Referenzkurven verglichen. Diese Kennwerte erlauben eine Abschätzung der thermischen Einsatzgrenzen des Polymers und es können Aussagen über die Größe der amorphen und kristallinen Anteile getroffen werden [8, 11].

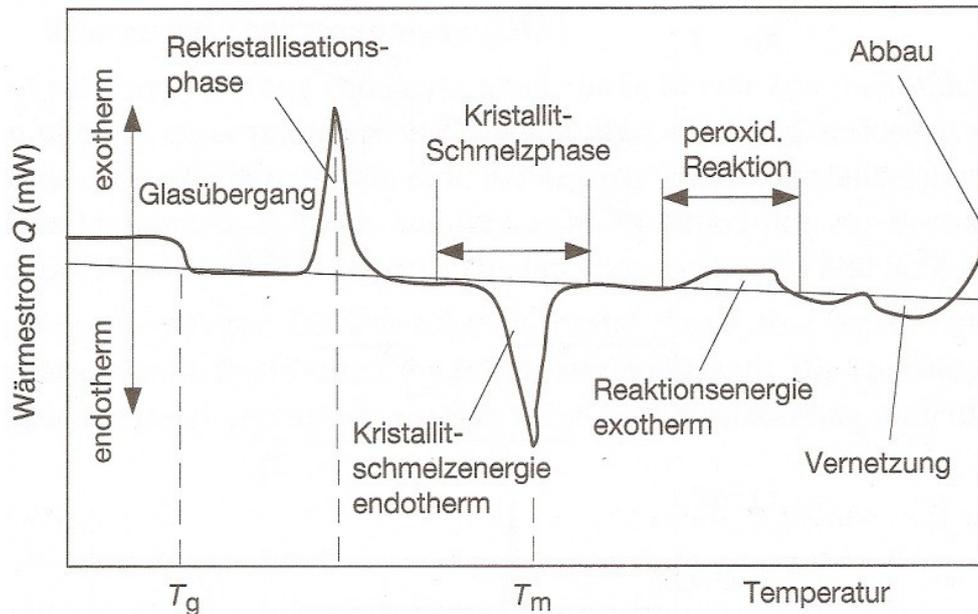


Abbildung 9: Enthalpieänderungen eines Polymers [20]

Der Glasübergangsbereich wird auch als Einfrierbereich bezeichnet. Er kennzeichnet bei amorphen und teilkristallinen Polymeren den Übergang vom energieelastischen in den entropieelastischen Zustand. Der den Übergang beschreibende Werkstoffkennwert ist die Glasübergangstemperatur. Bei Überschreiten dieser Temperatur wird die Kettensegmentbeweglichkeit erhöht und der Kunststoff erweicht, bei Unterschreiten wird die Beweglichkeit eingefroren und der Kunststoff erstarrt glasartig. Bei amorphen Polymeren tritt im Bereich des Glasübergangs durch die Erweichung der physikalischen Bindungskräfte ein sprunghafter endothermer Vorgang auf, was die Polymereigenschaften bedeutend ändert. Bei teilkristallinen Kunststoffen ist diese Änderung weniger stark ausgeprägt, da die noch nicht geschmolzene kristalline Phase entsprechend ihres Anteils die Charakteristik des Polymers wesentlich beeinflusst. Grundsätzlich hängt die Lage und Gestalt des Glasübergangs von der chemischen Struktur des Kunststoffs und dessen Morphologie ab (Kristallisation, Vernetzungen, Orientierungen). Die Morphologie wiederum hängt von den Verarbeitungsparametern ab. Für amorphe Kunststoffe ist als obere Einsatzgrenze die Glasübergangstemperatur zu sehen, bei teilkristallinen Kunststoffen ist die Verwendung zwischen Glasübergang und Schmelzbereich möglich [8].

Bei Abkühlung von Polymerschmelzen tritt beim Übergang vom flüssigen, amorphen Zustand in den festen, kristallinen Phasenzustand ein exothermer Kurvenverlauf auf (Abbildung 9, Rekristallisationsphase). Dieser Bereich liegt also zwischen dem Glasübergang und dem Kristallitschmelzbereich. Es kann auch in der Aufheizphase zur Bildung von Kristallen kommen, was als Kaltkristallisation bezeichnet wird. In diesem Fall war die Kristallitbildung bei der vorangegangenen Abkühlung unzureichend. Eine zu hohe Abkühlgeschwindigkeit kann dafür verantwortlich sein, sie verschiebt außerdem die Lage der Kristallisationskurve zu niedrigeren Temperaturen. Zur Bildung einer kristallinen Phase müssen Keime im Polymer vorhanden sein, die sich entweder selbst bilden oder in Form von Nukleierungsmitteln zugegeben werden [8].

Beim Schmelzen wird die kristalline Phase des Polymers aufgelöst. Dieser Vorgang ist endotherm und ist als Umwandlung vom festen, kristallinen in den flüssigen, amorphen Zustand zu verstehen. Die chemische Struktur ändert sich hierbei nicht, auch die Masse des Polymers bleibt erhalten. Lage und Gestalt des Schmelzbereiches hängen von der Größe der

während des Abkühlvorgangs gebildeten kristallinen Phase ab, welche wiederum mit der thermischen und mechanischen Vorgeschichte verknüpft ist. Die Heizrate beeinflusst ebenfalls das Schmelzprofil; ist sie gering, begünstigt dies Nach- und Umkristallisationen. Teilkristalline Kunststoffe weisen viele Kristallite unterschiedlicher Lamellendicke auf, was sich, wie in Abbildung 10 dargestellt, in der Gestalt der Schmelzkurve widerspiegelt, da die dünneren und fehlerhaften Kristallite zuerst aufschmelzen [8].

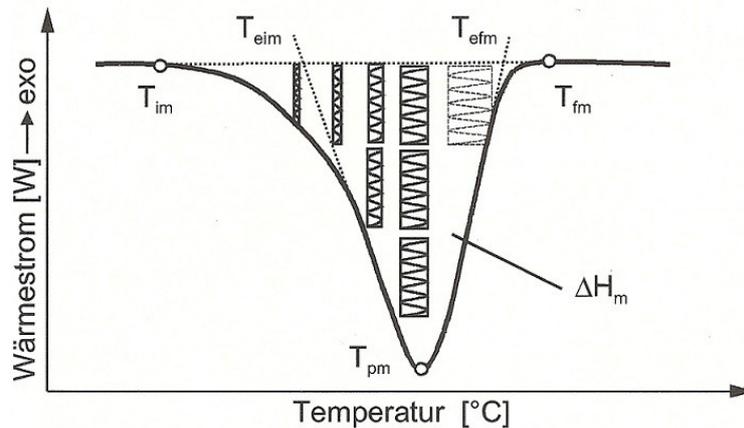


Abbildung 10: Schmelzkurve eines Polymers mit Lamellendickenverteilung [8]

Als Schmelztemperatur werden entweder das Peakmaximum T_{pm} oder die extrapolierte Anfangstemperatur T_{eim} angegeben. Weitere mögliche Kennwerte der Kristallitschmelzphase sind die extrapolierten Anfangs- und Endtemperaturen T_{ifm} beziehungsweise T_{efm} und die Endtemperatur des Aufschmelzbereiches, T_{fm} . Die zwischen Kurvenverlauf und Basislinie eingeschlossene Fläche ist die Schmelzenthalpie ΔH_m , was der für den Aufschmelzvorgang der kristallinen Anteile benötigten Energiemenge entspricht [8].

3.3.2.2 Messmethode

Für die Aufzeichnung der kalorischen Effekte von Kunststoffproben im Vergleich zu einer Referenzsubstanz in Abhängigkeit der Temperatur gibt es zwei Prüfverfahren, die dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie und die dynamische Leistungs-Differenzkalorimetrie. Als Referenz dient meist Luft. Der Geräteaufbau ersterer Methode nach DIN EN ISO 11357-4 ist in Abbildung 11 dargestellt [8].

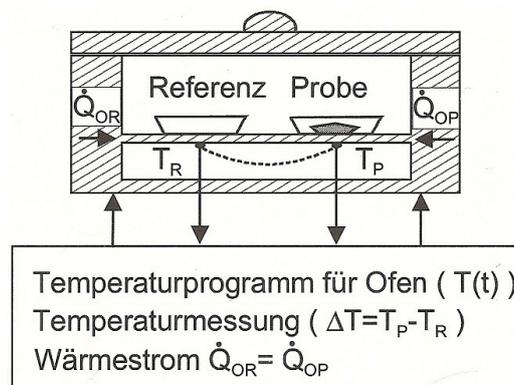


Abbildung 11: Aufbau eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters [8]

Zwei Tiegel, die Probe und Referenz beinhalten, befinden sich in einer Ofenzelle (schraffiert dargestellt) und werden einem bestimmten Temperaturprogramm $T(t)$ unterzogen. Der Ofen wird im Messbetrieb mit einem Inertgas (meist Argon oder Stickstoff) gefüllt, um Reaktionen mit der Umgebung, wie beispielsweise Oxidationsvorgänge, zu vermeiden. Die jeweiligen Isttemperaturen T_R (Referenz) und T_P (Probe) der beiden Tiegel werden permanent aufgezeichnet und es wird überprüft, ob sie dem vorgesehenen Temperaturprogramm folgen können. Ist dies der Fall, sind die Wärmeströme in Probe (\dot{Q}_{OP}) und Referenz (\dot{Q}_{OR}) konstant. Durchläuft die Probe jedoch eine chemische oder physikalische Umwandlung, benötigt sie hierfür mehr Energie als die Referenz oder gibt zusätzliche Energie ab. Die Probestemperatur bleibt bis zum Abschluss dieser Umwandlung im Gegensatz zur Referenztemperatur unverändert, da die zugeführte Wärme für die Umwandlung verbraucht wird. Aus dem Temperaturunterschied ΔT zwischen Referenz und Probe resultiert $\Delta \dot{Q}$, die Änderung des Wärmestroms, und in weiterer Folge ein Kurvenverlauf mit exo- und endothermen Effekten wie in Abbildung 9 [8].

3.3.3 Thermogravimetrische Analyse

3.3.3.1 Einleitung und Theorie

Mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) werden Massenänderungen einer (Kunststoff-) Probe in Abhängigkeit von Temperatur und/oder Zeit erfasst. Gründe für auftretende Masseänderungen sind Verdampfung oder Zersetzung einzelner Bestandteile der Probe, chemische Reaktionen sowie magnetische oder elektrische Umwandlungen. Mit dieser Werkstoffprüfung kann der Temperaturbereich oder Zeitpunkt, ab dem die thermische Zersetzung der Probe beginnt, ermittelt werden. Die Aufnahme von Gasen wie Sauerstoff oder Luftfeuchtigkeit hat ebenfalls messbare Masseänderungen zur Folge. Das Ergebnis der Thermogravimetrischen Analyse ist ein Diagramm, in dem die sich ändernde Masse über Temperatur oder Zeit, wie in Abbildung 12 dargestellt, aufgetragen wird [8, 11, 20].

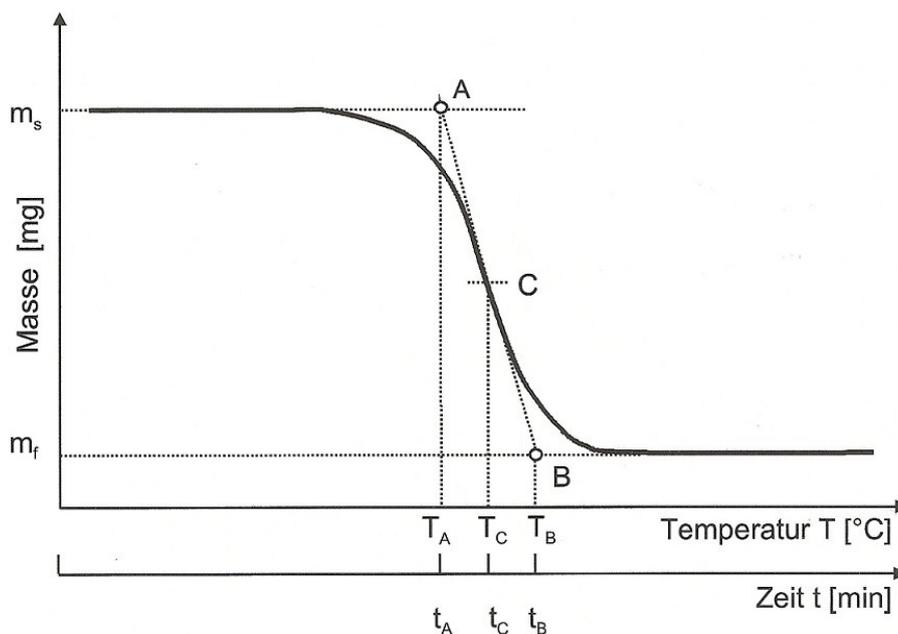


Abbildung 12: Typische Messkurve der Thermogravimetrischen Analyse [8]

Abbildung 12 zeigt eine einstufige Massenänderung; diese kann bei Kunststoffen auch in mehreren Stufen erfolgen. In diesem Fall werden die Masseverluste zwischen den einzelnen Stufen berechnet und versucht, diese einer Komponente der untersuchten Substanz zuzuordnen. Zur Auswertung einer Stufe werden zunächst über Tangentenkonstruktionen die Hilfspunkte A und B ermittelt. C ist der Mittenpunkt zwischen A und B. Je nach Auftragung ergeben sich aus diesen drei Punkten als Abszissenwerte die Anfangspunkttemperatur T_A , die Mittenpunkttemperatur T_C und die Endtemperatur T_B beziehungsweise die Anfangszeit t_A , die Mittenzeit t_C und die Endzeit t_B . Über die Masse vor dem Aufheizvorgang m_s und die Masse nach Erreichen der Endtemperatur m_f wird die Massenabnahme M_L nach Gleichung (3) berechnet [8].

$$M_L = \frac{m_s - m_f}{m_s} \cdot 100\% \quad (3)$$

Je nach Messaufgabe und geforderter Atmosphäre werden verschiedene Spülgase verwendet. Zum Einsatz kommen Inertgase, wie Stickstoff, Helium und Argon, die Oxidation vermeiden sollen, oder Sauerstoff und Luft. Über die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wird die Wärmeübertragung auf die Probe gesteuert. Um gefüllte Kunststoffe auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen, wird die Probe unter Inertgasatmosphäre untersucht. Die meisten Polymere zersetzen sich zwischen 400 °C und 600 °C. Sonstige Additive, wie Weichmacher und niedermolekulare Bestandteile, entweichen im Temperaturbereich bis 400 °C. Der oberhalb von 600 °C verbleibende Rückstand ist somit der Füllstoff, wie Kreide oder Ruß. Die Massenabnahme M_L liefert den Füllgrad und Polymeranteil der Probe [8, 11].

3.3.3.2 Messmethode

Die Masseänderungen einer Probe während des Aufheizvorgangs werden mit Hilfe einer elektromagnetisch oder elektromechanisch zu einer Nullposition kompensierenden Waage geregelt. Auf Basis der Größe dieses Kompensationssignals wird die Masseänderung der Probe in Abhängigkeit von Temperatur und/oder Zeit ermittelt. Der Geräteaufbau einer Thermowaage beruht auf einer sogenannten Balkenwaage und ist in DIN EN ISO 11358 definiert, wobei horizontale und vertikale Bauformen von Thermowaagen zum Einsatz kommen; erstere ist in Abbildung 13 dargestellt [8, 20].

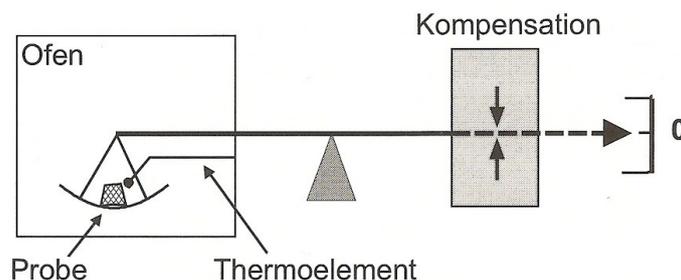


Abbildung 13: Aufbau einer Waage zur Thermogravimetrischen Analyse [8]

Der in Abbildung 13 gekennzeichnete Ofen oder Probenraum kann beheizt und mit inerten oder reaktiven Gasen gespült werden. Die Probenhalterung, ein Tiegel aus Platin, Keramik oder Aluminium, muss vor jeder Messung gründlich gesäubert und tariert werden. Die Start- und Endtemperaturen sowie die Heizrate werden festgelegt. Das Temperaturprogramm ist vom untersuchten Werkstoff und eingesetzten Proben Tiegel abhängig, Maximaltemperaturen von 1200 °C sind jedoch möglich [8, 20].

3.3.4 Thermische Beständigkeit

3.3.4.1 Einleitung und Theorie

Ein Kennwert für die thermische Beständigkeit eines Polymers ist die Heat-Distortion-Temperature (HDT) oder Wärmeformbeständigkeitstemperatur. Sie ist jene Temperatur, bei der ein Prüfkörper eine maximal erlaubte Standarddurchbiegung erreicht, die in der Regel einer Randfaserdehnung von 0,2 % entspricht. Bei vielen amorphen Thermoplasten ist die Wärmeformbeständigkeitstemperatur im Bereich des Glasübergangs, da hier die erste Erweichung des Polymers auftritt. Bei teilkristallinen Kunststoffen mit niedrigen kristallinen Anteilen verhält es sich ebenso, da die erhöhte Beweglichkeit der amorphen Bereiche die Steifigkeit des gesamten Polymerverbandes signifikant reduziert [11, 20].

Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur ist kein allgemein gültiger thermischer Kennwert wie beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit oder die Glasübergangstemperatur. Sie eignet sich hauptsächlich zur Charakterisierung von Thermoplasten und ist schnell und unkompliziert ermittelt. In der Praxis erlaubt die Wärmeformbeständigkeitstemperatur eine erste Abschätzung der maximalen Gebrauchstemperatur und liefert dem Konstrukteur lediglich einen Anhaltswert für die Formstabilität des Bauteils. Einpunkt-Schnellbestimmungswerte bringen durch unzureichende Untersuchung bedingt durch die eingeschränkten Messparameter eine gewisse Problematik mit sich. Außerdem wird im Versuch keine vergleichbare Belastungssituation zum Endprodukt geschaffen. Keinesfalls kann der HDT-Wert als maximale Einsatztemperatur gesehen werden, in Kombination mit einer Dynamisch-Mechanischen Analyse aber als sinnvolle Ergänzung [5, 11, 20].

3.3.4.2 Messmethode

Bei der HDT-Prüfung wird ein Normprüfkörper nach dem Prinzip der Dreipunktbiegung beansprucht. Am linken und rechten Ende wird er gelagert, mittig durch einen Prüfstempel die vorgegebene Belastung aufgebracht. Der Geräteaufbau nach DIN EN ISO 75 ist in Abbildung 14 dargestellt [11].

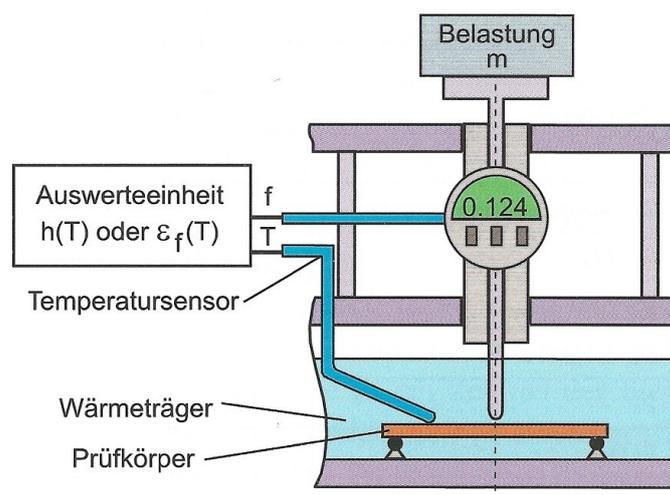


Abbildung 14: Geräteaufbau zur HDT-Prüfung [11]

Das Biegemoment im Prüfkörper ist in der Mitte am größten und nimmt zu den Enden hin ab. Das den Prüfkörper umgebende Wärmeträgermedium, ein Öl- oder Flüssigkeitsbad, wird mit einer Rate von 2 K/min erwärmt und die Prüfkörperdurchbiegung $h(T)$ in Abhängigkeit von

der Temperatur erfasst. Mit einem Temperatursensor wird die Temperatur der Flüssigkeit permanent aufgezeichnet. Bei Überschreiten einer kritischen Randfaserdehnung von 0,2 % ist die Wärmeformbeständigkeitstemperatur erreicht. Es gibt drei Verfahren der HDT-Prüfung, bei denen die aufzubringende Einzellast an die im Prüfkörper maximal erlaubte auftretende Biegespannung angepasst wird. Verfahren A sieht eine Biegespannung von 1,8 MPa vor, Verfahren B 0,45 MPa und Verfahren C 8 MPa. Über Gleichung 4 kann die dazugehörige Prüfbelastung F und in weiterer Folge die Masse m der aufzubringenden Gewichtsstücke berechnet werden. Es ist hierbei zu berücksichtigen, ob die Probe flachkant oder hochkant der Prüfung unterzogen wird, da sich Breite b und Höhe h jeweils ändern [11].

$$F = \frac{2 \cdot b \cdot h^2 \cdot \sigma_f}{3 \cdot L} \quad (4)$$

F	Belastung (N)
b	Breite des Probekörpers (mm)
h	Höhe des Probekörpers (mm)
σ_f	Biegespannung in der Probekörperoberfläche (MPa)
L	Abstand der Auflager (mm)

3.3.5 Schlagbiegeversuch nach Charpy

3.3.5.1 Einleitung und Theorie

Kunststoffprodukte müssen neben statischen Beanspruchungen oftmals auch schlag- und stoßartige Belastungen aufnehmen können. Besonders in der Automobilbranche sollen Hagel- und Steinschlag keine sichtbaren Spuren hinterlassen, bei Kollisionen und Unfällen kommt der (teilweisen) Absorption der Stoßenergie durch die Bauteile eine hohe Bedeutung zu. Auch in anderen Anwendungsfällen ist es vorteilhaft, wenn der Kunststoff eine gewisse Zähigkeit aufweist. Eine schlagartige Beanspruchung bedeutet eine sprunghafte Erhöhung der Dehngeschwindigkeit. Zusammen mit Faktoren wie niedrige Temperatur, mehrachsige Spannungszustände und Eigenspannungen, die alle die Sprödigkeit des Bauteils erhöhen, hat sie einen wesentlichen Einfluss auf das Festigkeits- und Bruchverhalten von Kunststoffen. Zur Bewertung der Zähigkeit von Polymeren werden bestimmte Kennwerte an genormten Prüfkörpern ermittelt. Diese Zähigkeit nimmt mit zunehmender Dehngeschwindigkeit aufgrund steigender Sprödigkeitserscheinungen ab, erhöht sich jedoch mit zunehmender Temperatur. Werden Zähigkeitskennwerte für verschiedene Temperaturen ermittelt, kann der Spröd-Zäh-Übergang des Kunststoffs festgestellt werden. Dies bedeutet einen Wechsel von einem Bereich, in dem die Probe spröd bricht, in einen Bereich, in dem sie zäh oder gar nicht bricht. Als Prüfmethode werden aufgrund ihrer Einfachheit der Schlag- und Kerbschlagbiegeversuch, der uniaxiale Schlag- und Kerbschlagzugversuch sowie der biaxiale Fallbolzenversuch verwendet. Versuche an Prüfkörpern mit Kerben werden durchgeführt, da an Kerben, analog zu fehlerhaften Bauteilen, Spannungskonzentrationen auftreten und einen Sprödbruch somit begünstigen. In der Qualitätskontrolle aufgrund der einfachen Methodik, der schnellen Durchführung und des niedrigen Materialverbrauchs gerne ermittelt, finden die Zähigkeitskennwerte in der Werkstoffentwicklung nur eingeschränkt Verwendung. Zum Vergleich mehrerer Materialrezepturen kann die Schlagzähigkeit beispielsweise im Bereich der Gebrauchstemperatur ermittelt werden [11].

3.3.5.2 Messmethode

Beim Schlagbiegeversuch nach Charpy, der nach DIN EN ISO 179 genormt ist, wird ein quaderförmiger Prüfkörper durch ein Pendelschlagwerk beansprucht. Es kommt das System der Dreipunktauflage zur Anwendung. Der Prüfkörper liegt mit seinen Enden an Widerlagern auf und wird mittig durch die Finne des Pendelschlagwerks getroffen. Zur Untersuchung der Auswirkung von Spannungskonzentrationen an Kerben wird spanabhebend eine Kerbe in den Prüfkörper eingebracht, was auch eine Erhöhung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit zur Folge hat. Solch eine Kerbe kann in der Praxis entweder ein Produktionsfehler oder ein scharfkantiger Querschnittsübergang sein. Eine Prüfung ohne Kerbe dient zur Untersuchung von Oberflächeneffekten. Abbildung 15 zeigt den Aufbau der Prüfanordnung [11].

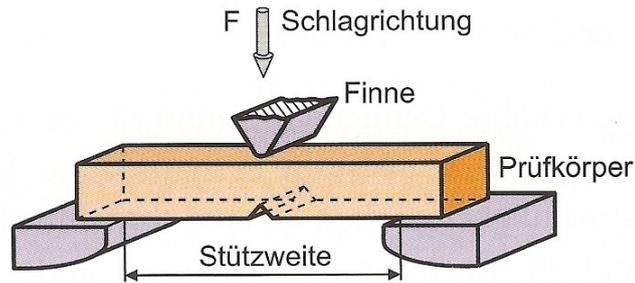


Abbildung 15: (Kerb-) Schlagbiegeversuch nach Charpy [11]

Die Schlagarbeit W , die zum Durchschlagen der Probe notwendig ist, wird berechnet aus dem Arbeitsinhalt des Hammers vor (W_1) und nach der Prüfung (W_2), welche sich wiederum durch die Fall- und Steighöhe des Schlagwerks vor (h_1) und nach der Probenzerstörung (h_2) zusammen mit der Masse m_p des Hammers und der Erdbeschleunigung g zu Gleichung 5 formulieren lassen [11].

$$W = W_1 - W_2 = m_p \cdot g \cdot (h_1 - h_2) \quad (5)$$

Die Schlagzähigkeit a_{cu} nach Charpy ist ein Kennwert, der sich aus der verbrauchten Schlagarbeit W ableitet und sich, wie in Gleichung 6 ersichtlich, auf den Ausgangsquerschnitt des Prüfkörpers mit der Breite b und der Höhe h bezieht [11].

$$a_{cu} = \frac{W}{b \cdot h} \quad (6)$$

Für die Ermittlung der Kerbschlagzähigkeit wird der Prüfkörper, wie in Abbildung 15 ersichtlich, mittig gekerbt. Er wird auf den Widerlagern so positioniert, dass die Hammerfinne auf der gegenüberliegenden Seite aufschlägt. Gleichung 7 zeigt, dass die Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_{cN} wie die Charpy-Schlagzähigkeit berechnet, jedoch anstelle der Breite b die Restbreite b_N des Prüfkörpers im Kerbgrund eingesetzt wird. Das Verhältnis von Kerbschlagzähigkeit und Schlagzähigkeit gibt Auskunft über die Kerbempfindlichkeit k_z eines Kunststoffes (Gleichung 8) [11].

$$a_{cN} = \frac{W}{b_N \cdot h} \quad (7)$$

$$k_z = \frac{a_{cN}}{a_{cu}} \cdot 100\% \quad (8)$$

3.3.6 Zugprüfung

3.3.6.1 Einleitung und Theorie

Der konventionelle Zugversuch, genormt in DIN EN ISO 527, ist ein quasistatisches Prüfverfahren und zählt zu den Grundversuchen der mechanischen Werkstoffprüfung an Kunststoffen. Zu dieser Kategorie zählen mechanisch-technologische Versuche mit Dehngeschwindigkeiten von 10^{-5} bis 10^{-1} s^{-1} , die den Probekörperbruch oder eine bestimmte Belastungsgrenze zum Ziel haben. Es werden mehrere Kennwerte wie Elastizitätsmodul (E-Modul), Streckspannung und -dehnung sowie Bruchspannung und -dehnung ermittelt, welche die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes charakterisieren. Die Belastung durch konstante Geschwindigkeit der Einspannvorrichtung erfolgt dabei langsam, stoßfrei und stetig ansteigend. Die daraus resultierende Gesamtverformung setzt sich bei Kunststoffen aus folgenden vier Anteilen zusammen, die von Belastungszeit und Prüftemperatur abhängen [11]:

- elastische Verformung
- linear-viskoelastische Verformung
- nichtlinear-viskoelastische Verformung
- plastische Verformung

Im Bereich der elastischen Verformung wird die elastische potentielle Energie gespeichert, es ändern sich nur die Atomabstände und Valenzwinkel des Makromoleküls. Bei konventionellen Kunststoffen ist dieser Bereich sehr klein und entspricht einer reversiblen Dehnung von weniger als 0,1 %, wodurch die Gültigkeit des Hooke'schen Gesetzes gegeben ist. Bei linear-viskoelastischen Verformungen liegen molekulare Umlagerungsprozesse vor, die jedoch keinen Einfluss auf den Molekülverband haben. Erfahrungsgemäß liegt dieser Bereich bei Thermoplasten zwischen 0,1 und 0,5 % der Gesamtdehnung. Linear-viskoelastische Verformungen sind reversibel, aber zeitabhängig, was bedeutet, dass die Dehnung bei Be- und Entlastung hinter der Spannung zurückbleibt. Bereits im Übergangsbereich zwischen linear- und nichtlinear-viskoelastischen Verformungen treten verschiedene Schädigungsmechanismen, wie Faserbruch und -debonding sowie Hohlraum- und Mikrorissbildung auf, welche die Lebensdauer des Werkstoffs nachhaltig beeinflussen. Im nichtlinear-viskoelastischen Verformungsbereich werden molekulare Haftungspunkte aufgelöst, die Verformungen hängen nicht nur von Zeit und Temperatur sondern auch von der Höhe der Beanspruchung ab. Es liegt bereits mikrostrukturelle Werkstoffschädigung vor und Verformungen sind nicht mehr vollständig reversibel. Bei plastischen Deformationen treten ebenfalls reversible und irreversible Prozesse auf, die jedoch durch eine Fließgrenze voneinander getrennt sind, unterhalb derer das Material elastisch auf Beanspruchung reagiert. Oberhalb dieser Fließgrenze finden irreversible Fließprozesse statt. Es entstehen Crazes und Scherbändern, die teilweise makroskopisch sichtbar sind oder durch mikrostrukturelle Untersuchungsverfahren nachgewiesen werden können [11].

Das Verhalten einer Kunststoffprobe hinsichtlich äußerer Belastungen ist gekennzeichnet durch Überlagerungen ihres Retardations- und Relaxationsverhaltens, wodurch die Festigkeit, Steifigkeit und Verformung wesentlich beeinflusst werden. Weitere Parameter wie Prüfkörperzustand, die auftretenden Schädigungsmechanismen und Prüfbedingungen wirken auf die mechanischen Kennwerte, die aus einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm ermittelt werden. Besonders hervorzuheben sind hier die Prüfgeschwindigkeit, die bei Zunahme ein spröderes Werkstoffverhalten zur Folge hat, und die Prüftemperatur. Steigt diese an, wird der Prüfkörper zäher und somit dehnbarer. Ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Kunststoffe mit verschiedenem Verformungsverhalten ist in Abbildung 16 dargestellt [11].

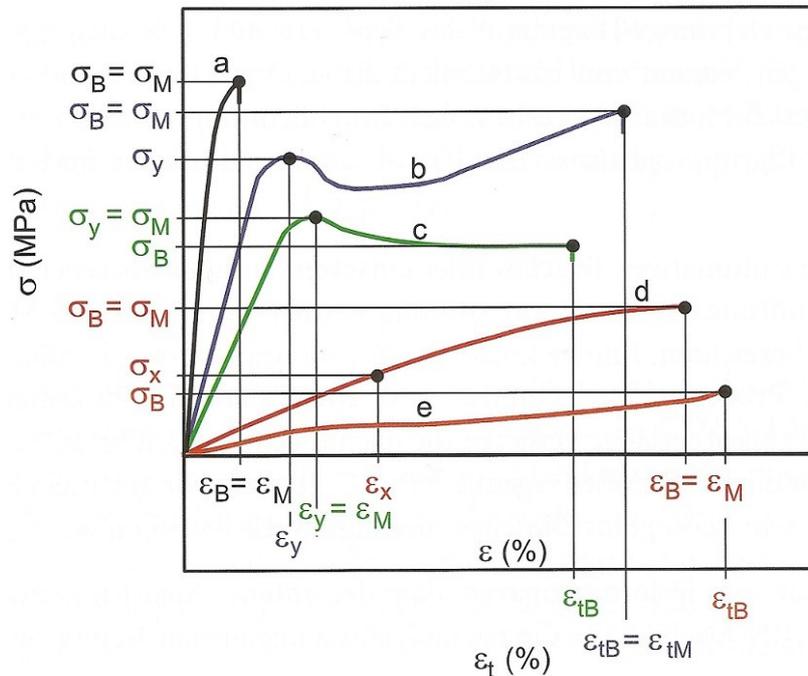


Abbildung 16: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für spröde Kunststoffe (a), zähe Kunststoffe mit Streckgrenze (b, c), zähe Kunststoffe ohne Streckgrenze (d) und Elastomere (e) [11]

Kurvenverlauf a ist charakteristisch für einen spröden Werkstoff mit relativ hoher Zugfestigkeit σ_M (zugehörige Dehnung ϵ_M), wie beispielsweise einen amorphen oder hochgefüllten Kunststoff. Die Zugfestigkeit ist die maximale in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm erfasste Zugspannung und in diesem Fall identisch mit der Bruchspannung σ_B (zugehörige Dehnung ϵ_B). Die Kurvenverläufe von b und c für zähe Kunststoffe wie Polyolefine und Polyamide lassen die Ausbildung einer Streckgrenze σ_Y (zugehörige Dehnung ϵ_Y) erkennen. An diesem Punkt steigt erstmals die Dehnung ohne eine Zunahme der Spannung, es erfolgt eine lokale Einschnürung des Prüfkörpers mit nachfolgendem Spannungsplateau, das durch Werkstoffver Streckung aus dem unverstreckten Teil der Probe heraus entsteht. Es kann sich aber auch, wie Kurve b verdeutlicht, eine durch Polymerkettenver Streckung bedingte Spannungszunahme auch nach der Streckgrenze einstellen. Mehrere 100 % Bruchdehnung sind in diesen beiden Fällen durchaus möglich. Kurve d zeigt ebenfalls zähes Materialverhalten, jedoch bildet sich keine zwischenzeitliche Streckgrenze aus. Ein Elastomer verhält sich bezüglich seines Verformungsverhaltens wie Kurve e, die aufgebrauchte Spannung wird zum überwiegenden Teil in Dehnung des Werkstoffs umgewandelt. Bei Überschreiten einer Streckgrenze oder hohen Verformungen wird nicht mehr die normative Dehnung ϵ , die sich auf die Ausgangslänge des Prüfkörpers bezieht, herangezogen, sondern die nominelle Dehnung ϵ_t , die die aktuelle Prüfkörperlänge berücksichtigt. Es lassen sich aber auch Spannung und Dehnung eines beliebigen Punktes einer Kurve ermitteln (σ_x, ϵ_x) [11].

3.3.6.2 Messmethode

Beim Zugversuch wird ein genormter Schulterstab in eine Zugprüfmaschine eingespannt und mit konstanter Traversengeschwindigkeit beaufschlagt. Man unterscheidet dabei Versuche mit unterschiedlichen Prüfgeschwindigkeiten. Für die Ermittlung elastischer Konstanten, wie beispielsweise des E-Moduls, ist eine Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min vorgeschrieben.

Wollen hingegen Festigkeits- und Deformationseigenschaften aus dem Versuch gewonnen werden, ist eine Geschwindigkeit von 50 mm/min vorgesehen. Für spröde brechende Kunststoffe kann sie aber auch niedriger sein. Will man E-Modul und Festigkeitseigenschaften in einem Versuchsdurchgang ermitteln, kann zwischenzeitlich die Prüfgeschwindigkeit erhöht werden. Die Prüfkörper weisen Schulterradien auf, um in einiger Entfernung von der Einspannung eine homogene Normalspannungs- und Dehnungsverteilung zu erzeugen, wodurch ein einachsiger Last- und Spannungszustand erreicht wird. Es werden die äußere Beanspruchung F und die aus dieser Belastung resultierende Längenänderung ΔL_0 des Prüfkörpers aufgezeichnet. Aus diesen beiden Kennwerten werden nach Gleichungen 9 und 10 die Spannung σ und die normative Dehnung ε unter Bezug auf den Ausgangsquerschnitt A_0 und die Anfangslänge L_0 des Probekörpers berechnet. Für exakte Ergebnisse darf der Traversenweg der Zugprüfmaschine nicht für ΔL_0 herangezogen werden, da hierbei die Eigenverformungen der Prüfvorrichtung und der Einspannung nicht ausgeschlossen werden. In der Regel kommt ein eigener Dehnmessfühler mit einer hohen Auflösung zur Anwendung [11].

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \cdot 100\% \quad (10)$$

Gleichungen 9 und 10 bedeuten, dass das aufgezeichnete Kraft-Verformungs-Diagramm mit dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm ident sein muss, da die Ausgangsgrößen A_0 und L_0 konstant sind. Daraus ergibt sich Abbildung 17 [11].

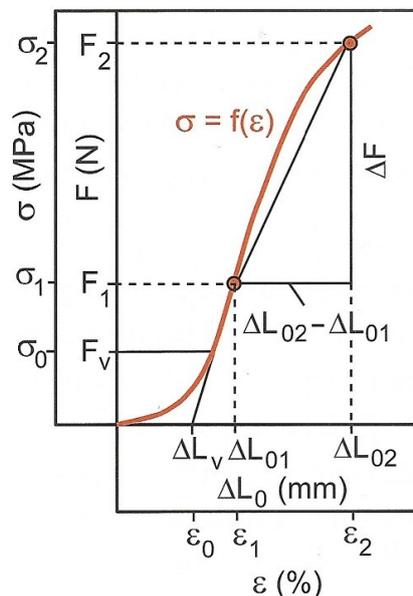


Abbildung 17: E-Modulberechnung aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm [11]

Im Bereich geringer Dehnungen von 0,05 bis 0,25 %, was sowohl den linearen als auch linear-viskoelastischen Deformationsbereich einschließt, wird der E-Modul als Sekantenmodul ermittelt. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 17 ersichtlich. Durch die Gültigkeit des Hooke'schen Gesetzes wird der E-Modul nach Gleichung 11 mit der Kraftänderung ΔF und der Dehnungsänderung $\Delta \varepsilon$ durch Verknüpfung mit Gleichung 9 berechnet [11].

$$E = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} = \frac{\frac{F_2}{A_0} - \frac{F_1}{A_0}}{0,002} = \frac{F_2 - F_1}{0,002 \cdot A_0} \quad (11)$$

3.3.7 Dynamisch-Mechanische Analyse

3.3.7.1 Einleitung und Theorie

Die Dynamisch-Mechanische Analyse ist nach DIN EN ISO 6721 genormt. Im Gegensatz zu den quasistatischen Prüfverfahren, wie dem Zugversuch, wirkt bei der Dynamisch-Mechanischen Analyse eine sich periodisch ändernde, meist sinusförmige Belastung auf den Prüfkörper. Werkstoffschädigungen sind durch Wahl einer angemessenen Beanspruchungshöhe zu vermeiden, wodurch näherungsweise linear-viskoelastisches Materialverhalten angenommen werden kann. Die mechanischen Eigenschaften des Prüfkörpers werden in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und/oder Frequenz aufgezeichnet, wobei durch Variation der Frequenz die Zeitabhängigkeit der Werkstoffeigenschaften untersucht werden kann. Aus der auf den Prüfkörper aufgetragenen Spannung oder Deformation resultiert ein Antwortsignal, das bezüglich seiner Amplitude und Phasenverschiebung gegenüber dem Ausgangssignal ausgewertet wird. Es wird zwischen den Verfahren mit erzwungener Schwingung, mit freier gedämpfter Schwingung (Torsionspendel) und mit erzwungenen Schwingungen im Resonanzbereich unterschieden. Bei einer wie in Abbildung 18 dargestellten erzwungenen Schwingung wirkt eine sinusförmige Beanspruchung mit konstanter Frequenz und Amplitude auf die Probe. Aufgrund des viskoelastischen Materialverhaltens ist die Verformung ε zur Spannung σ um die Phase δ verschoben [8, 11, 20].

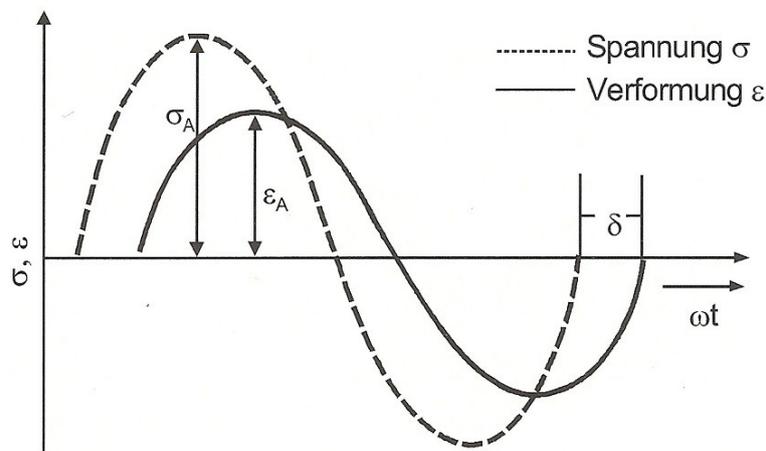


Abbildung 18: Sinusförmige Schwingung σ mit Antwortsignal ε und Phasenverschiebung δ eines linear-viskoelastischen Materials [8]

Je nach Belastungsart wird zwischen dem komplexen Zugmodul E^* , dem komplexen Schubmodul G^* , dem komplexen Kompressionsmodul K^* und dem komplexen einachsigen Dehnungsmodul L^* unterschieden, die alle Auskunft über die Steifigkeit des eingesetzten Werkstoffs liefern. Die Phasenverschiebung δ zwischen Spannung und Dehnung erfordert zur mathematischen Beschreibung des Zusammenhangs zwischen den beiden Größen die Übertragung in die komplexe Zahlenebene. Abbildung 19 zeigt die Darstellung des Zugmoduls als Vektor in der komplexen Zahlenebene [8, 11].

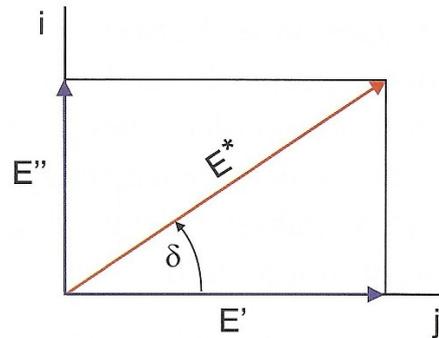


Abbildung 19: Darstellung des komplexen Moduls E^* in der komplexen Zahlenebene [11]

Der komplexe Zugmodul E^* berechnet sich nach Gleichung 12 aus dem Amplitudenverhältnis der Spannung σ_A und der Dehnung ε_A , die Richtung des Vektors wird durch den Phasenwinkel δ bestimmt. Durch trigonometrische Beziehungen kann der komplexe Zugmodul E^* wie in Gleichungen 13 und 14 in den Realteil E' und den Imaginärteil E'' aufgeteilt und durch diese beiden Kennwerte ausgedrückt werden (Gleichung 15) [8, 11].

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad (12)$$

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos \delta \quad (13)$$

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin \delta \quad (14)$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad (15)$$

Der Realteil E' wird als Speichermodul bezeichnet, da er für die während einer Belastung elastisch gespeicherte Arbeit steht. Damit beschreibt er die Steifigkeit eines viskoelastischen Werkstoffs. Der Verlustmodul E'' , der Imaginärteil, kennzeichnet die während der Belastungsperiode verlorene Energie, welche somit nicht mehr in Form einer Schwingung wiedergegeben werden kann. Der Speichermodul schildert die elastischen Eigenschaften des Werkstoffs, der Verlustmodul die viskosen. Die mechanische Dämpfung des Werkstoffs wird durch den Verlustfaktor $\tan \delta$ beschrieben, der sich nach Gleichung 16 aus dem Verhältnis von Verlust- und Speichermodul ergibt [8, 11].

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (16)$$

Ein hoher Verlustfaktor bedeutet viskoses Materialverhalten, bei einem niedriger Wert liegt ein hauptsächlich elastisches Material vor. Die Dynamisch-Mechanische Analyse ist somit eine Methode zur Messung viskoser und elastischer Eigenschaften des Prüfkörpers. Die aus einer DMA-Kurve gewonnenen Erkenntnisse werden für einen amorphen Thermoplasten anhand von Abbildung 20 erläutert [8, 11].

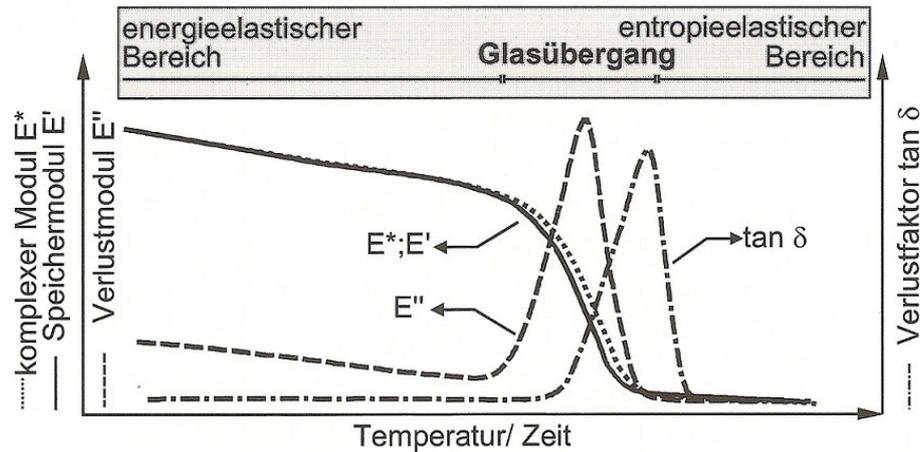


Abbildung 20: Typische DMA-Kurve eines amorphen Thermoplasten [8]

Im energieelastischen Bereich, dem Glaszustand, können die Molekülketten aufgrund ihrer Unbeweglichkeit nur eingeschränkt auf die äußere Beanspruchung reagieren. Einerseits ist keine Drehung um eine C-C-Bindung möglich, andererseits wirken die Verschlaufungen wie Vernetzungspunkte. Wenn die Temperatur steigt, erhöht sich die Kettensegmentbeweglichkeit und es erfolgt der Übergang in den gummi- oder entropieelastischen Bereich. Beginnend mit dem Glasübergang können die Molekülketten der schwingenden Belastung folgen. In diesem Bereich wird das Maximum an innerer Reibung umgesetzt. Der Verlustmodul, der die verlorene Energie beschreibt, nimmt ein Maximum ein. Der Speichermodul und somit auch die Steifigkeit des Werkstoffs verzeichnen einen Abfall. Aufgrund der Speichermodulabnahme erreicht der Verlustfaktor erst sein Maximum, wenn der Verlustmodul wieder abfällt, was Gleichung 16 verdeutlicht [8, 11].

Die Dynamisch-Mechanische Analyse sieht nur geringe Beanspruchungen vor, weshalb sich der Werkstoff hauptsächlich rein elastisch oder linear-viskoelastisch verhält. Komplexer Modul und Speichermodul, die sich durch die nichtelastische Komponente unterscheiden, zeigen nur im Glasübergangsbereich Abweichungen voneinander. Der Speichermodul fällt, da ein Maximum an nichtelastischer Verformung auftritt, früher ab [8, 11].

3.3.7.2 Messmethode

Eine Dynamisch-Mechanische Analyse kann mit freier oder erzwungener Schwingung unter Torsion-, Zug-, Biege-, Druck oder Scherbelastung erfolgen, wobei die Torsionbelastung nicht zusammen mit den anderen in einem Gerät realisiert werden kann. Es ist somit zwischen zwei Bauweisen von DMA-Geräten zu unterscheiden, jene für Zug-, Biege-, Druck- oder Scherbelastung ist in Abbildung 21 dargestellt [8].

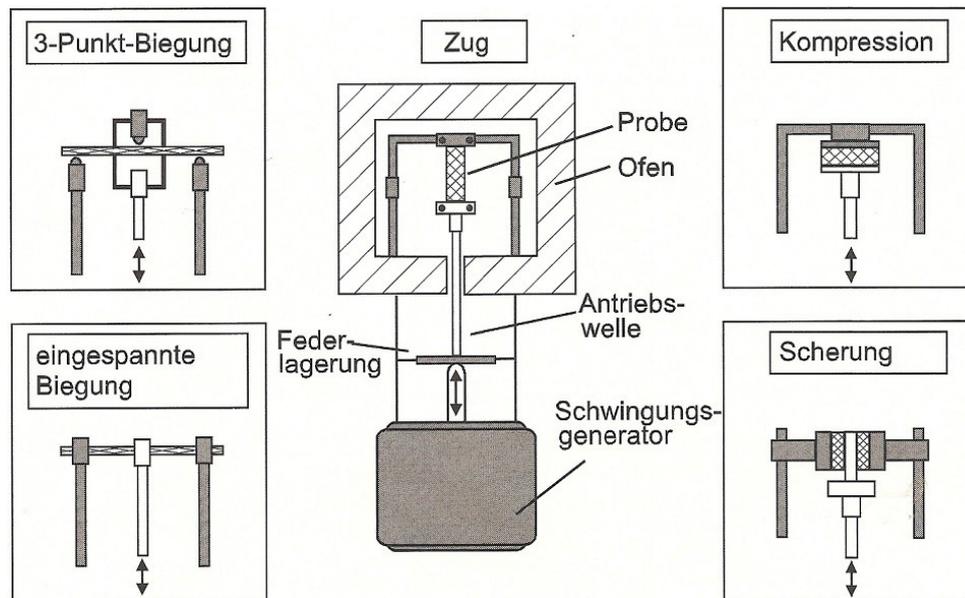


Abbildung 21: Verschiedene Belastungsmöglichkeiten für die Dynamisch-Mechanische Analyse mit dem dazugehörigen Geräteaufbau [8]

Die Antriebswelle wird über den Schwingungsgenerator mit einer sinusförmigen Last beaufschlagt, deren Amplitude vorab festgelegt wird, jedoch nicht zu hoch sein darf. Ihre Aufgabe ist es, die erzeugte Schwingung auf den Prüfkörper zu übertragen. Die von hochauflösenden Kraft- und Wegaufnehmern erfassten Messparameter werden über die Prüfkörpergeometrie auf Spannungs-Dehnungs-Verläufe umgerechnet, wodurch sich der Modul bestimmen lässt. Die Ofentemperatur und die Belastungsfrequenz können während der Beanspruchung verändert werden, die ermittelten Kennwerte können als Funktion dieser Parameter dargestellt werden. Der Messaufwand für Frequenzabhängigkeit ist jedoch wesentlich höher, müssen doch mehrere Prüfkörpergeometrien untersucht werden. Ein großer Vorteil ist, dass das mechanische Materialverhalten über einen ausgedehnten Temperaturbereich bei verhältnismäßig geringem Zeit- und Probenaufwand erfasst werden kann. Die Messgeräte zur Dynamisch-Mechanischen Analyse sind sehr empfindlich und dienen daher hervorragend zur Detektion schwach ausgeprägter Effekte [8, 11, 20].

4 Untersuchungen zur Erhöhung der thermischen Beständigkeit

In den Kapiteln 3.1 und 3.2 wurde näher auf den molekularen Aufbau von Polymilchsäure und Polyhydroxyalkanoaten sowie ihre Materialeigenschaften eingegangen. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass Polymilchsäure ein meist amorpher Kunststoff und nur in wenigen Fällen teilkristallin mit jedoch geringen kristallinen Anteilen ist. Darauf ist auch die niedrige Wärmeformbeständigkeit und somit gute Abbaubarkeit zurückzuführen. Dem Polymergefüge muss zusätzlicher Halt gegeben werden, um den Einfluss der amorphen Phase auf die mechanische Stabilität zu verringern. Die amorphen Anteile können nicht vollständig eliminiert, aber durch Erhöhung der kristallinen Phase reduziert werden, was auch einen Einsatz oberhalb der Glasübergangstemperatur erlauben sollte. Nukleierungsmittel als Keimbildner oder eine Polymerkettenverlängerung könnten eine Lösung darstellen. Eine weitere Möglichkeit wäre die Vernetzung des Kunststoffs. Die neu geschaffenen chemischen Vernetzungspunkte sollten ebenfalls der Erweichung des Polymergefüges im Glasübergangsbereich entgegenwirken. Dieses Kapitel fasst die untersuchten Möglichkeiten und Materialien zur Erhöhung der thermischen Stabilität von Biopolymeren zusammen.

4.1 Polymilchsäure als Referenzmaterial

Als Ausgangsmaterial für erste Untersuchungen und als Referenz für die Vergleiche mit den weiteren Materialrezepturen wurde ein Polylactid Ingeo™ Biopolymer 2003D (abgekürzt als PLA2003D) von NatureWorks LLC [13] gewählt. Dieser Kunststoff wird gerne in der Lebensmittelbranche als Verpackungsbehältnis oder auch als Getränkebecher eingesetzt. Weitere Informationen zu PLA2003D sind Tabelle 1 und dem Datenblatt im Anhang (Abbildung 60) zu entnehmen.

Untersuchte Rezeptur:

- 100 % PLA2003D

Tabelle 1: Materialeigenschaften PLA2003D

	Aufgabe	Auf Basis nachwachsender Rohstoffe	Bioabbaubar	Lebensmittel-tauglich
PLA2003D	Referenzmaterial	Ja	Ja	Ja

4.2 Einsatz eines Additivs zur Polymerkettenverlängerung

4.2.1 Erwarteter Mechanismus

Die Polymerkettenlänge eines Kunststoffs hat einen wesentlichen Einfluss auf dessen Eigenschaften. Mit zunehmender Kettenlänge steigt die Anzahl der Verschlaufungen in der Knäuelstruktur, die Makromoleküle werden größer und die Molmasse nimmt zu. Dadurch steigt die Viskosität der Schmelze, was Nachteile in der Verarbeitung mit sich bringt. Höhere Temperaturen sind unter Umständen notwendig, da die Kunststoffe bei gewöhnlichen Drücken und Temperaturen keine Fließfähigkeit mehr erreichen. Besonders bei der

Abformung kleiner Geometrien, wie beispielsweise im Spritzgießprozess, kann eine erhöhte Viskosität die Produktherstellung verhindern. Des weiteren erschwert die zunehmende Knäuelstruktur den Übergang in geordnete Zustände, was bedeutet, dass die Kristallisationsneigung des Polymers abnimmt. Vorteilhaft ist jedoch, dass eine höhere Anzahl an Verschlaufungen eine Zunahme der Festigkeitseigenschaften bewirkt, da auch die Nebervalenzkräfte zunehmen; besonders die Zähigkeit der Kunststoffe steigt. Kunststoffe mit einem Gewichtsmittel (der Molmasse) kleiner 10000 sind als spröde einzustufen. Ein Gewichtsmittel von 250000 bedeutet jedoch, dass ein hartes und festes Polymer vorliegt. In weiterer Folge steigt mit zunehmender Molmasse auch die Wärmeformbeständigkeit, was die maximale Einsatztemperatur erhöht. Als weitere positive Aspekte sind die Zunahme der elektrischen Isoliereigenschaften und die höhere chemische Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln zu nennen; letztere ist ebenfalls auf die höheren Nebervalenzkräfte durch die höhere Anzahl an Verschlaufungen zurückzuführen. Die eingesetzten Polymere müssen einen Kompromiss zwischen zwei Bedingungen eingehen: zum einen muss die Viskosität in Bereichen liegen, die eine gute Verarbeitbarkeit erlauben, zum anderen darf die mittlere Molmasse zur Gewährleistung der geforderten Produkteigenschaften nicht zu niedrig sein. Der Kunststoff muss folglich je nach Anforderungsprofil ausgewählt werden. Abbildung 22 stellt die Abhängigkeit wichtiger Werkstoffkennwerte von der mittleren Molmasse grafisch dar [11, 20].

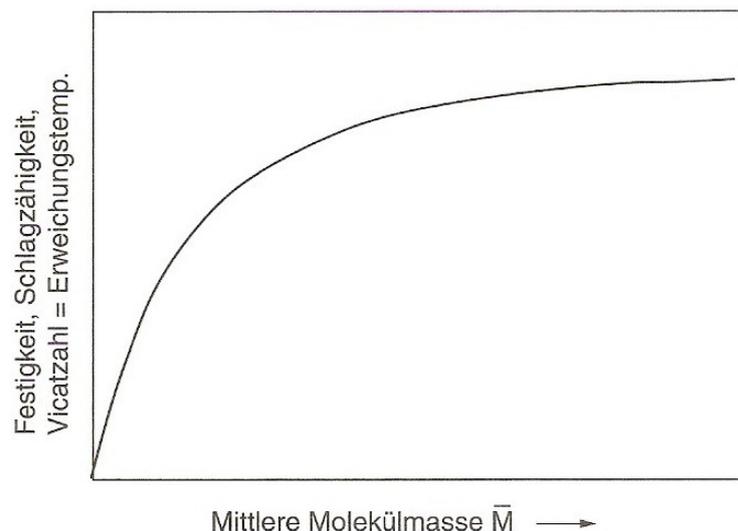


Abbildung 22: Einfluss der mittleren Molmasse auf verschiedene Werkstoffkennwerte [20]

Eine höhere mittlere Molmasse wird durch ein als Kettenverlängerer fungierendes Additiv erreicht, das kurze Polymerketten miteinander verknüpft. Durch die zunehmende knäuelige Struktur wird auch eine Zunahme der Wärmeformbeständigkeit erwartet.

4.2.2 Materialien und Rezepturen

Es wurde das Additiv BioAdimide™ 500 XT (abgekürzt als BioAdimide) von Rhein Chemie Rheinau GmbH [3] eingesetzt, das zur Gruppe der aromatischen Carbodiimide gehört. In seiner Funktion als Polymerkettenverlängerer verknüpft es kurze und lange Polymerketten, was eine Erhöhung der mittleren Molmasse bewirkt, ohne jedoch die Molmassenverteilung zu verbreitern. Bei Verwendung von BioAdimide erhöht sich die Viskosität der Schmelze biobasierter Polyester um 20 bis 30 % im Vergleich zu unmodifizierten Materialien und es ist auch nach mehrmaliger Verarbeitung kein Molmassenabbau zu verzeichnen. Die höhere Schmelzstabilität verbessert die Verarbeitbarkeit von Polyestern und erhöht außerdem deren

Hydrolysestabilität. Der Verknüpfungsvorgang zwischen den BioAdimide-Molekülen und den COOH-Endgruppen von Polyestern, wie beispielsweise Polymilchsäure, ist in Abbildung 23 dargestellt [3, 24, 25].

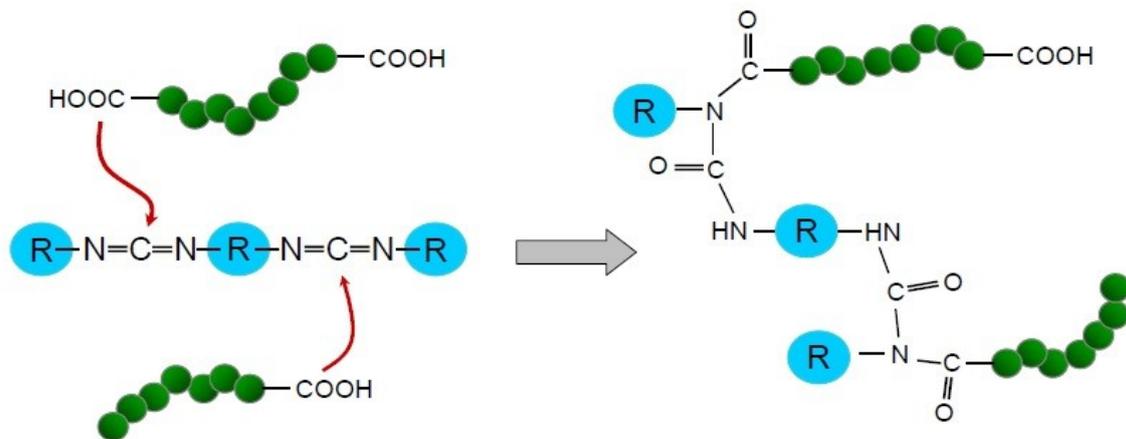


Abbildung 23: Funktionsweise der Kettenverknüpfung von Polyestern mit BioAdimide [24]

Es wurde laut Materialhersteller eine Dosierung von 0,5 bis 2 Gew.-% BioAdimide empfohlen, als Basismaterial wurde das schon als Referenzmaterial verwendete PLA2003D eingesetzt. Folgende zu untersuchende Rezepturen wurden definiert:

- PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide
- PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide
- PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide

Weitere Informationen zu BioAdimide sind Tabelle 2 und dem Datenblatt im Anhang (Abbildung 61) zu entnehmen.

Tabelle 2: Eigenschaften der eingesetzte Materialien zur Polymerkettenverlängerung

	Aufgabe	Auf Basis nachwachsender Rohstoffe	Bioabbaubar	Lebensmittel-tauglich
PLA2003D	Basismaterial	Ja	Ja	Ja
BioAdimide	Additiv	Nein	Nein	Nein

4.3 Einsatz eines Additivs zur Ausbildung einer schützenden Oberfläche

4.3.1 Erwarteter Mechanismus

Kunststoffen werden verschiedenste Füllstoffe zugesetzt, wobei man zwischen verarbeitungsfördernden und produkteigenschaftenverbessernden unterscheidet. Oberflächenwirksame Additive dienen in erster Linie als Trennmittel beim Spritzgieß- und Pressprozess und wirken verarbeitungsfördernd. Sie migrieren an die Oberfläche und bilden eine Schutzschicht, die neben der Reduktion von Entformungskräften weitere Eigenschaftsverbesserungen bewirken können. Ob sich dadurch die thermische Stabilität erhöht, soll untersucht werden [12, 20].

4.3.2 Materialien und Rezepturen

Es wurde das Additiv IncroMax™ 100 (abgekürzt als IncroMax) von Croda Europe Limited - Polymer Additives [12] gewählt. Es ist ein einzigartiger Zusatzstoff für PET, PBT, PC und PLA, der die Reibung auf der Polymeroberfläche schon bei sehr niedrigen Zugabemengen reduziert. In der Schmelzphase des Polymers wird das Additiv verteilt. IncroMax wurde nicht speziell zur Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit entwickelt, sondern um Oberflächeneigenschaften wie Abrieb zu verringern, was in niedrigeren Formtrennungskräften resultiert. Durch die Stabilisierung der Oberfläche mittels Ausbildung einer Schutzschicht ist jedoch auch eine Stabilisierung des Materials hinsichtlich Wärmeeinwirkung möglich, was vom Materialhersteller bis dato nicht untersucht, jedoch erwartet wurde [12].

Croda Europe Limited empfahl für die Verwendung von Incromax als Trennmittel eine Dosierung von 0,2 bis 0,3 Gew.-% IncroMax zu einem Basismaterial, hierfür wurde das schon als Referenzmaterial verwendete PLA2003D eingesetzt. Folgende zu untersuchenden Rezepturen wurden definiert:

- PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax
- PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax
- PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax

Weitere Informationen zu IncroMax sind Tabelle 3 und dem Datenblatt im Anhang (Abbildung 62) zu entnehmen.

Tabelle 3: Eigenschaften der Materialien zur Ausbildung einer schützenden Oberfläche

	Aufgabe	Auf Basis nachwachsender Rohstoffe	Bioabbaubar	Lebensmittel-tauglich
PLA2003D	Basismaterial	Ja	Ja	Ja
IncroMax	Additiv	Ja	Ja	Ja

4.4 Vernetzung von Polymilchsäure

4.4.1 Erwarteter Mechanismus

Polymilchsäure besteht aus linearen Makromolekülen und ist somit ein thermoplastischer Kunststoff. Wenn den Kettenmolekülen genügend Bewegung, beispielsweise durch Wärmezufuhr, gewährt wird, können sie aneinander abgleiten und der Kunststoff wird plastisch; eine Verformung stellt sich ein. Es existieren jedoch auch Kunststoffe, deren lineare Ketten über Querbrücken miteinander verknüpft sind und somit über eine Netzstruktur verfügen. Man unterscheidet zwischen weitmaschig vernetzten Kunststoffen, den Elastomeren, und engmaschig verknüpften, sogenannten Duroplasten. Für beide gilt, dass ihre Molekülketten bei Erwärmung aufgrund der Vernetzung nicht mehr voneinander abgleiten können, wodurch sich ihre Eigenschaften wesentlich von jenen von Thermoplasten unterscheiden. Durch das weitmaschige Netzwerk sind Elastomere quellbar, da sich zwischen den Ketten Flüssigkeit einlagern kann und das Gefüge somit erweicht. Bei Duroplasten ist dies wegen der starken Vernetzung nicht möglich. Eine Vernetzung von Polymilchsäure würde sich auf einige Werkstoffeigenschaften, wie zum Beispiel die Wärmeformbeständigkeit, auswirken. Die verschiedenen molekularen Strukturen von Kunststoffen mit den jeweiligen Eigenschaften sind in Abbildung 24 dargestellt [20].

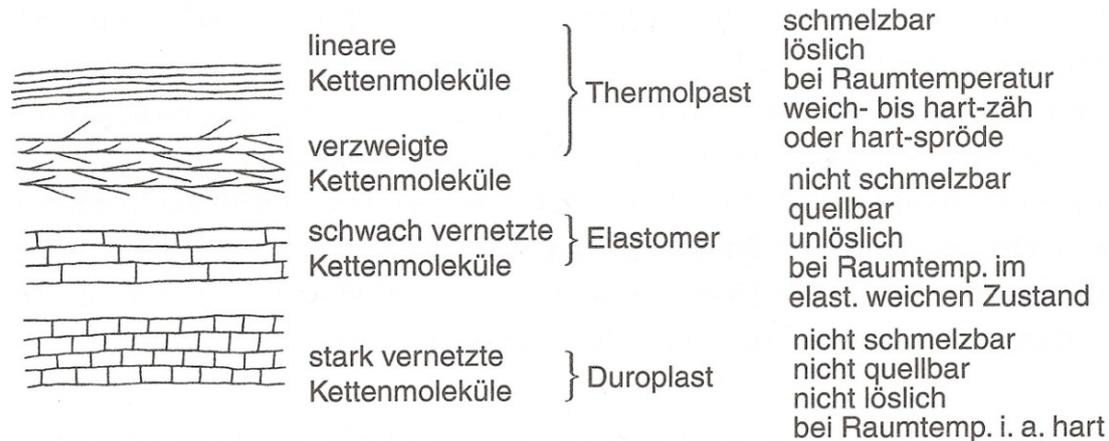


Abbildung 24: Molekulare Strukturen von Kunststoffen [20]

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, lineare oder verzweigte Makromoleküle miteinander zu vernetzen. Eine gängige Methode ist die Reaktion von bestimmten Verbindungen mit den, falls vorhanden, ungesättigten Bindungen in der Polymerkette, was beispielsweise bei der Vulkanisation von Kautschuken zu Elastomeren angewandt wird. Werden für die Polymerisation Monomere mit mehr als zwei reaktiven Gruppen verwendet, kann auch dadurch ein vernetztes Polymer erzeugt werden; dieser Schritt erfolgt jedoch bereits bei der Polymerisation und ist im Nachhinein nicht möglich. Liegen Molekülketten ohne Doppelbindungen vor, wie es bei Polymilchsäure der Fall ist, wird zur Erzeugung freier Valenzen energiereiche Strahlung eingesetzt, die Wasserstoffatome aus der Hauptkette schlägt. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung spezieller Verbindungen, die ebenfalls Wasserstoffatome von der gesättigten Polymerkette lösen und an sich binden [20].

In einer Publikation aus dem Jahr 2012 untersuchten Koo et al. [19] die Vernetzung von Polymilchsäure. Als Vernetzungsinitiator diente Benzophenon, dessen Doppelbindung zwischen Kohlen- und Sauerstoffatom mittels UV-Strahlung aufgebrochen wurde. Die dabei entstandene freie Valenz wurde durch ein Wasserstoffatom der Polymerkette besetzt. Durch oftmaliges Auftreten dieser Reaktion entstanden Polymerketten mit einigen freien Valenzen, die sich miteinander zur Sättigung verbanden. Die Vernetzung fand sowohl in den teilkristallinen als auch amorphen Bereichen statt, was durch die weniger stark ausgeprägten bis vollständig verschwindenden Phasenübergänge in den DSC-Kurven verdeutlicht wurde. Außerdem erhöhten sich mit steigender Vernetzung sowohl E-Modul als auch Zugfestigkeit.

Yang et al. [33] beschäftigten sich in einer 2008 erschienenen Veröffentlichung ebenfalls mit der chemischen Vernetzung von Polymilchsäure. Durch das Einarbeiten eines Brückenmoleküls, Triallyl Isocyanurat (abgekürzt als TAIC), und Dicumylperoxid konnte ohne Verwendung von energiereicher Strahlung eine Vernetzung der Polymilchsäure bei bereits geringen Zugabemengen der Additive erreicht werden, wodurch die thermische Stabilität leicht angehoben werden konnte. Es wurde gezielt versucht, ohne Strahlung zu vernetzen, da die sonst gängigen Methoden mit Elektronenstrahlung oder Gammastrahlung einerseits kostspielig sind, andererseits durch die notwendige Abschirmung des Vernetzungsprozesses einen komplizierten Maschinenaufbau erfordern. Die Vernetzung von Polymilchsäure mit den einzelnen Reaktionen (Schritte 1 bis 4) ist in Abbildung 25 dargestellt und wurde in diesem Fall durch bei Wärmeeinwirkung entstandene Radikale realisiert. Diese brechen zunächst die Doppelbindungen an den Seitenarmen des TAIC (1) auf (2) und entziehen der Polymerkette Wasserstoffatome (3). Dadurch kommt es zu einer Verknüpfung dieser mit freien Valenzen ausgestatteten Moleküle (4).

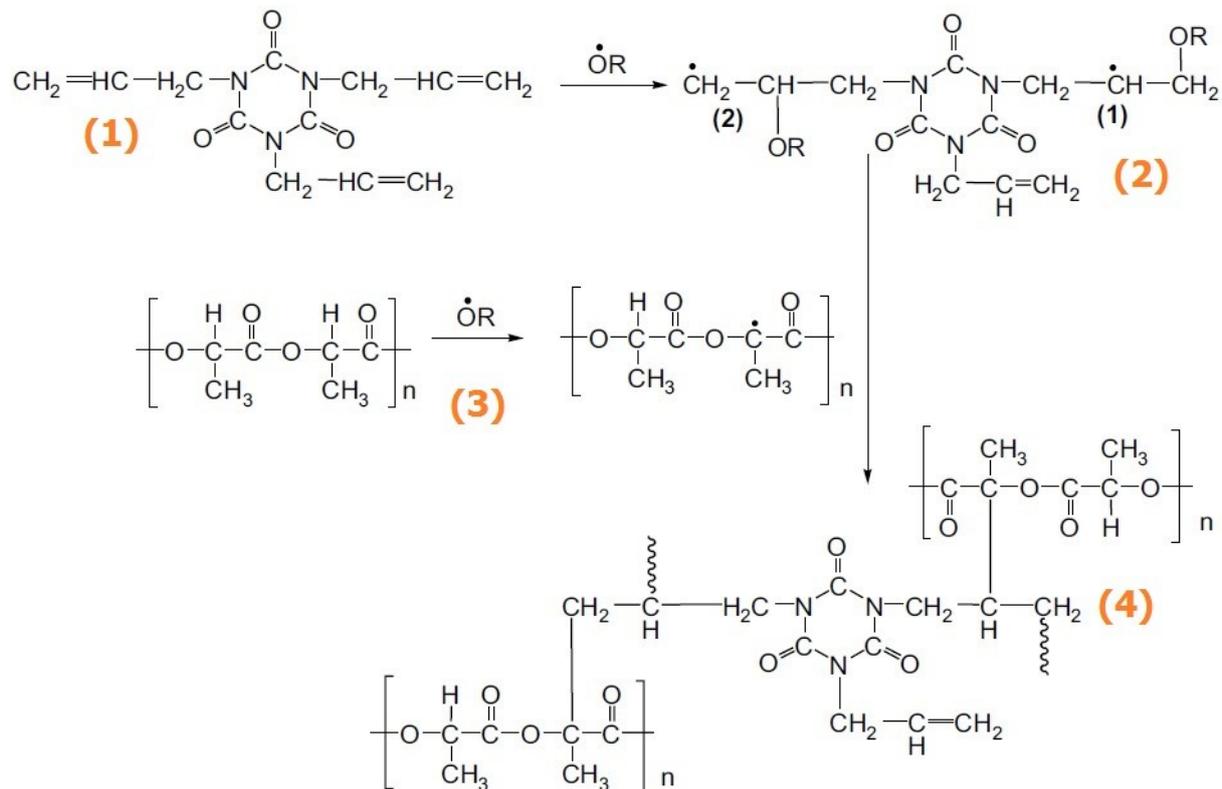


Abbildung 25: Möglicher Vernetzungsvorgang zwischen PLA-Ketten und TAIC [33]

4.4.2 Materialien und Rezepturen

Die Vernetzung unter Wärmeeinwirkung erfordert eine sehr genaue Prozessführung, damit die Materialmischung nicht während der Verarbeitung in der Maschine vernetzt und zu Schäden an der Schnecke führt. Aus diesem Grund wurde diese Vernetzungsmethode nicht angewandt. Bei der Verwendung von energiereicher Strahlung ist der Vernetzungsprozess durch die Lichtquelle leicht steuerbar, was einen großen Vorteil darstellt. Auch findet die Vernetzung außerhalb des Extruders statt. Aus diesem Grund wurde die Vernetzung mittels Strahlung gewählt und als Energiequelle UV-Strahlung als die am leichtesten umzusetzende festgelegt. Das Brückenmolekül sollte TAIC sein, da es sich für die Vernetzung von Polymilchsäure besonders gut eignet. Des Weiteren war ein UV-Initiator notwendig, der unter UV-Strahlung in Radikale zerfällt und für das Aufbrechen der TAIC-Doppelbindungen und Erzeugung der freien Valenzen in der Polymerkette verantwortlich ist.

Die Vernetzung von Polymilchsäure erfolgte auf Basis des bereits als Referenzmaterial verwendeten PLA2003D. TAIC wird von Materialherstellern meist in flüssiger Form zur Verfügung gestellt, was jedoch die Einarbeitung am Knetter erschwert. Aus diesem Grund wurde TAIC 70 von Kettlitz-Chemie GmbH & Co. KG [17] gewählt. Dieses Additiv ist eine Präparation von 70 Gew.-% TAIC und 30 Gew.-% pulverförmiger Kieselsäure, welche als Trägermaterial dient. Als UV-Initiator wurde Irgacure[®] TPO (abgekürzt als Irgacure TPO) von BASF SE [14] gewählt. Dieses zerfällt, analog zum Benzophenon, unter UV-Strahlung zu Radikalen, welche die Doppelbindungen des TAIC aufbrechen und den Polymerketten Wasserstoffatome entziehen sollen. In weiterer Folge sollen sich die TAIC-Moleküle, wie in Abbildung 25 dargestellt, mit den Polymerketten verbinden. Die chemische Struktur von Irgacure TPO mit den bei Bestrahlung gebildeten Radikalen ist in Abbildung 26 dargestellt.

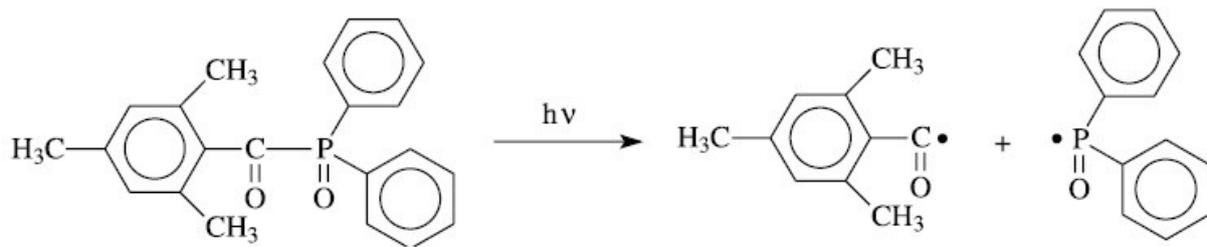


Abbildung 26: Chemische Struktur von Irgacure TPO (links) und Zerfall bei Bestrahlung in 2 Radikale (rechts) [22]

Ein Mischungsverhältnis von 2:1 wurde für den Brückenmolekül- zu UV-Initiatoranteil gewählt. Dies führte, aufgrund des Gehalts von 70 Gew.-% TAIC in TAIC 70, zu folgender Rezeptur:

- PLA2003D + 5,7 Gew.-% TAIC 70 + 2 Gew.-% Irgacure TPO

Weitere Informationen zu den Additiven sind Tabelle 4 und den Datenblättern im Anhang (Abbildung 63 und Abbildung 64) zu entnehmen, wobei für das pulverförmige Irgacure TPO nur das Datenblatt des flüssigen Irgacure[®] TPO-L verfügbar war.

Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten Materialien zur UV-Vernetzung

	Aufgabe	Auf Basis nachwachsender Rohstoffe	Bioabbaubar	Lebensmittel-tauglich
PLA2003D	Basismaterial	Ja	Ja	Ja
TAIC 70	Brückenmolekül	Nein	Nein	Nein
Irgacure TPO	UV-Initiator	Nein	Nein	Nein

4.5 Einsatz eines Polyhydroxyalkanoats

4.5.1 Erwarteter Mechanismus

Auf die Eigenschaften von Polyhydroxyalkanoaten wurde bereits in Kapitel 3.2 ausführlich eingegangen. Ihre in den meisten Fällen hohe Kristallinität ließ eine gute Wärmeformbeständigkeit erwarten, was überprüft werden sollte.

4.5.2 Materialien und Rezepturen

Es wurde das Polyhydroxyalkanoat Mirel[™] P4001 (abgekürzt als Mirel P4001) von Metabolix Inc. [21] ausgewählt. Zur Mirel-Produktfamilie gehören Biopolymere mit vergleichbaren physikalischen Eigenschaften wie petrochemisch hergestellte Kunststoffe, die jedoch in Erde und Hauskompost bioabbaubar sind. Die Abbaugeschwindigkeit hängt von Größe und Form der Kunststoffteile ab. Mirel P4001 ist ein Allzweckmaterial mit hoher Schmelzefestigkeit und geeignet für Folienextrusion. Es ist konzipiert für eine breite Palette von bioabbaubaren Anwendungen, wie Geschenkkarten, Werbematerialien, Beschilderung für Innen und Außen, Blumentöpfe und Pflanzenschilder. Folgende Rezeptur wurde untersucht [21]:

- 100 % Mirel P4001

Weitere Informationen zu Mirel P4001 sind Tabelle 5 und dem Datenblatt im Anhang (Abbildung 65) zu entnehmen.

Tabelle 5: Materialeigenschaften Mirel™ P4001

	Aufgabe	Auf Basis nachwachsender Rohstoffe	Bioabbaubar	Lebensmittel-tauglich
Mirel P4001	Versuchsmaterial	Ja	Ja	Ja

4.6 Einsatz eines modifizierten Polymilchsäure-Compounds

4.6.1 Erwarteter Mechanismus

Mehrere Materialhersteller produzieren Compounds auf Basis von Polymilchsäure, die eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit aufweisen sollen. Dies geschieht durch den Einsatz von Füllstoffen und Additiven, deren Art und Dosierung jedoch nicht bekanntgegeben werden. Die verschiedenen Compounds wurden anhand der Materialbeschreibungen miteinander verglichen und das vielversprechendste zum Vergleich mit dem Referenzmaterial herangezogen.

4.6.2 Materialien und Rezepturen

Es wurde das Material DaniMer Compostable Resin 42370 (abgekürzt als DaniMer 42370) des Unternehmens DaniMer Scientific LLC [6] zur weiteren Untersuchung ausgewählt. DaniMer Scientific LLC produziert einige Additive, die dem Kunststoffverarbeiter einen effektiveren Umgang mit Polymilchsäure ermöglichen, indem sie die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Kunststoffes verbessern. Dadurch lassen sich die Anwendungsgebiete von Polymilchsäure erweitern. Dem Einsatz nachwachsender Rohstoffe sowie der Einhaltung vorgeschriebener Standards für die Kompostierbarkeit der Werkstoffe wird dabei eine hohe Priorität zugeordnet. DaniMer 42370 ist ein Compound, das eine Wärmeformbeständigkeit von etwa 88 °C aufweist, wodurch es Polymilchsäure die Charakteristik von Kunststoffen, die mittels Thermoformen und Spritzgießen verarbeitet werden können, verschafft. DaniMer 42370 ist nicht transparent und bewirkt eine Erhöhung der Opazität. Es ist ideal für Folien- und Blasfolienextrusion. Weitere Informationen zu diesem Compound sind Tabelle 6 und dem Datenblatt im Anhang (Abbildung 66) zu entnehmen [6, 7].

Untersuchte Rezeptur:

- 100 % DaniMer 42370

Tabelle 6: Materialeigenschaften DaniMer 42370

	Aufgabe	Auf Basis nachwachsender Rohstoffe	Bioabbaubar	Lebensmittel-tauglich
DaniMer 42370	Versuchsmaterial	Zu ca. 20 bis 30 %	Ja	Nicht untersucht

4.7 Polymerblend aus PLLA und PDLA

4.7.1 Erwarteter Mechanismus

Es existieren, wie in Kapitel 3.1.1 erläutert, zwei verschiedene Milchsäuremonomere, D- und L-Milchsäure. Daraus resultieren drei unterschiedliche Polymere, die rechtsdrehende PDLA, die linksdrehende PLLA und das ohne spezielle Prozesssteuerung entstehende Copolymer aus D- und L-Bausteinen, PLA. Die Zusammensetzung der Polymerkette, also die gezielte Kombination der beiden Monomere, hat Auswirkungen auf die Kristallinität von Polymilchsäure und beeinflusst somit wesentlich deren Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften. Die Homopolymere PDLA und PLLA weisen höhere Schmelzpunkte als herkömmliche Polymilchsäure auf und kristallisieren auch schneller. Ein weiterer beobachteter Effekt ist die unter bestimmten Bedingungen erfolgende Ausbildung von racemischen Kristallen, sogenannten Stereokomplexen. Ein Stereokomplex ist ein Gefüge aus zwei Polymeren mit gleichem molekularen Aufbau, jedoch unterschiedlicher Konstitution, das erst zwischen 190 und 230 °C schmilzt. Ein solcher Komplex ist im orange eingekreisten Bereich in Abbildung 27 dargestellt. Van-Der-Waals Kräfte sind im Stereokomplex für den Zusammenhalt zwischen den Polymerketten verantwortlich. Die möglichen Kombinationen von L- und D-Lactiden in Polymilchsäure und die daraus gegebenenfalls resultierenden Stereokomplexformationen zeigt Abbildung 28 [16, 26, 27].

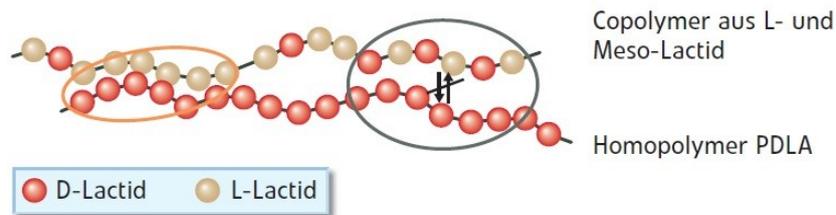


Abbildung 27: Mechanismus der Stereokomplexbildung [32]

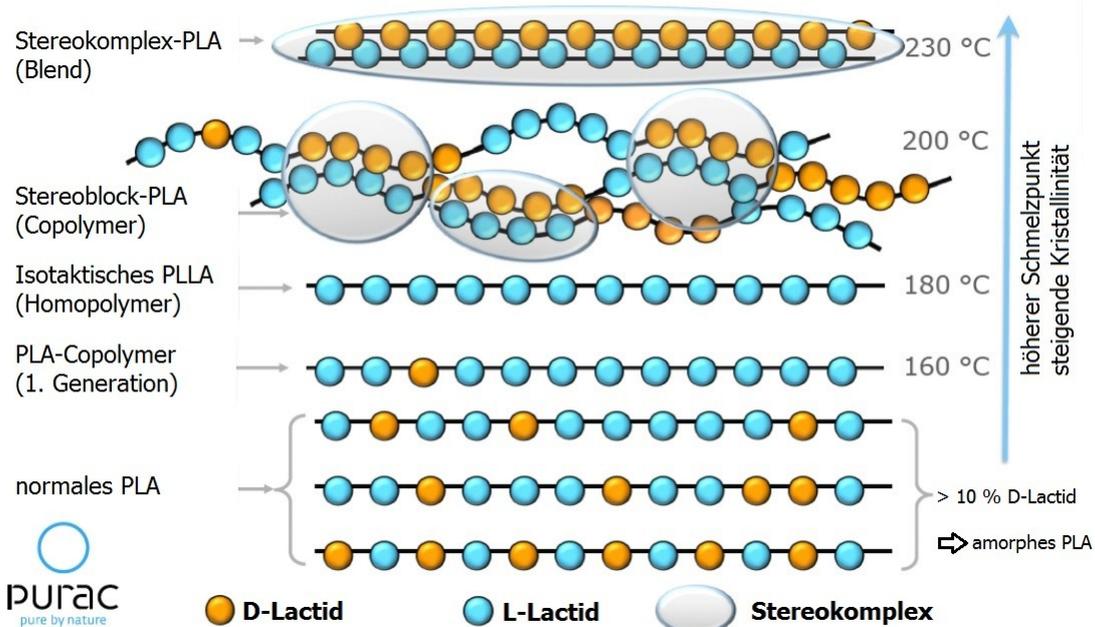


Abbildung 28: Polymilchsäurestrukturen und mögliche Stereokomplexe nach [31]

Normale Polymilchsäure (siehe Abbildung 28) weist höhere Anteile an D-Lactiden als das Homopolymer PLLA auf. Die D-Lactide sind statistisch unregelmäßig in den Ketten verteilt und verschaffen dem Kunststoff eine ataktische Stereoregularität. Wird dieses normale PLA mit einem PDLA kombiniert, tritt der in Abbildung 27 grau markierte Mechanismus auf: bei Aufeinandertreffen von Isomeren mit derselben Konstitution kommt es zu keiner zwischenmolekularen Wechselwirkung, es werden keine Stereokomplexe gebildet. Die Polymere mit bereits höherem Schmelzpunkt sind die PLA-Copolymere der ersten Generation und isotaktische Homopolymere, die ebenfalls in Abbildung 28 dargestellt sind. Für hohe Temperaturanwendungen ist die Kombination von L- und D-Lactiden in Form eines Blockcopolymeres, des sogenannten Stereoblock-PLA, sehr vielversprechend. Es bilden sich viele Stereokomplexe kleinerer Größe aus. Weiters lässt sich auch durch die Verwendung von PLLA und PDLA ein Blend mit großen Stereokomplexen (Stereokomplex-PLA) erzeugen. Die im Abkühlvorgang vor den Kristalliten gebildeten Stereokomplexe fungieren in weiterer Folge als Nukleierungsmittel und begünstigen den Übergang in geordnete Strukturen, also die Bildung kristalliner Anteile. Dieser Effekt geschieht bereits bei niedrigen Zugabemengen von PDLA, das im Vergleich zu PLLA dreimal so teuer ist. Für hohe Kristallisationsraten bei der Verwendung von PDLA als Nukleierungsmittel ist ein niedriger D-Anteil im Basismaterial erforderlich, um dem in Abbildung 27 grau markierten Mechanismus vorzubeugen [27].

Siebert-Raths et al. [26] beschäftigten sich in einer 2011 erschienenen Publikation mit der Modifizierung von Polylactiden. Es wurden Kombinationen verschiedener Polymilchsäuren untersucht und an einer Spritzgießmaschine Vielzweckprüfkörper hergestellt, die mehreren Werkstoffprüfungen unterzogen wurden. Neben der Realisierung höherer Wärmeformbeständigkeiten war auch die Erkenntnis, dass die Bildung von Stereokomplexen und kristalliner Anteile wesentlich von Werkzeugtemperatur und Abkühlzeit des Spritzgießprozesses abhängt, fundamental. Der Ausbildung der geordneten Strukturen musste genügend Zeit eingeräumt werden. Bei einer Werkzeugtemperatur von 100 °C und einer Abkühlzeit von 35 s konnte die höchste Wärmeformbeständigkeitstemperatur für die Kombination von PDLA mit PLLA festgestellt werden. Für die bessere Verarbeitung an der Spritzgießmaschine wurden den Polymeren weitere Modifikatoren zur Erhöhung der Schlagzähigkeit und zur Verbesserung der Fließeigenschaften beigemischt.

Anderson et al. [2] kombinierten PDLA und PLLA, verarbeiteten es an einem Haake Melt Extruder und untersuchten die hergestellte Mischung. Es konnte die Formierung eines Stereokomplexes und in weiterer Folge durch dessen Funktion als Nukleierungsmittel eine wesentlich effektivere Keimbildung beobachtet werden. Dies bewirkte eine Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit und die Ausbildung größerer kristalliner Anteile [2].

4.7.2 Materialien und Rezepturen

Es wurden die Kunststoffe Synterra® PDLA 1010 (abgekürzt als PDLA) [29] und Synterra® PLLA 1510 (abgekürzt als PLLA) [30] eingesetzt. Beide Materialien basieren auf Lactiden des Unternehmens Corbion Purac Biochem, die von Synbra Technology bv zu Homopolymeren mit niedrigen Anteilen des jeweiligen anderen Monomers (< 1 %) polymerisiert werden. Auf die Einmischung diverser Additive wurde in dieser Untersuchung verzichtet, da in erster Linie die Kristallinität und Stereokomplexbildung untersucht werden sollte. Es wurden folgende Mischungsverhältnisse der Polymilchsäure-Homopolymere auf Basis der im vorigen Abschnitt diskutierten Publikationen gewählt:

- PLLA + 1 Gew.-% PDLA
- PLLA + 3 Gew.-% PDLA
- PLLA + 5 Gew.-% PDLA

Weitere Informationen zu den für die Blendherstellung verwendeten Materialien sind Tabelle 7 und den Datenblättern im Anhang (Abbildung 67 und Abbildung 68) zu entnehmen.

Tabelle 7: Eigenschaften der Blendmaterialien

	Aufgabe	Auf Basis nachwachsender Rohstoffe	Bioabbaubar	Lebensmittel-tauglich
PDLA	Nukleierungsmittel	Ja	Bedingt	Ja
PLLA	Basismaterial	Ja	Bedingt	Ja

5 Experimentelle Vorgehensweise

In diesem Kapitel werden zunächst in einem Prüfplan die einzelnen durchgeführten Schritte für die verschiedenen Materialrezepturen zusammengefasst. In weiterer Folge wird auf die Herstellung der Vielzweckprüfkörper und die Extrusion der Folien mit zuvor erfolgter Compoundierung eingegangen. Aus den Ausgangsrezepturen wurden verschiedene Erkenntnisse gewonnen und auf deren Basis vier weitere zu untersuchende Materialrezepturen definiert, welche ebenfalls im Prüfplan beschrieben werden. Außerdem werden die Einstellparameter für die Produktionsmaschinen und die Versuchsbedingungen der verschiedenen Charakterisierungsmethoden erläutert.

5.1 Prüfplan

Der Prüfplan in Tabelle 8 stellt die Vorgehensweise hinsichtlich Probekörperherstellung und Charakterisierungsmethoden der verschiedenen Materialrezepturen zusammen mit dem als Referenz dienenden PLA2003D dar.

Tabelle 8: Prüfplan für die verschiedenen Materialrezepturen und Untersuchungen

	Verarbeitung am Knetter	Plattenherstellung	Fräsen von Vielzweckprüfkörpern	Compoundierung	Folienextrusion	Differential Scanning Calorimetry	Thermogravimetrische Analyse	Thermische Beständigkeit	Schlagbiegeversuch nach Charpy	Zugprüfung	Dynamisch-Mechanische Analyse	Polarimetrie
Ausgangsrezepturen												
PLA2003D	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide	X	X	X			X	X	X	X	X	X	
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide	X	X	X			X	X	X	X	X	X	
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide	X	X	X			X	X	X	X	X	X	
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax	X	X	X			X	X	X	X	X	X	
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax	X	X	X			X	X	X	X	X	X	
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax	X	X	X			X	X	X	X	X	X	
Vernetztes PLA2003D				X	X	X						
Mirel P4001	X	X	X			X	X	X	X	X	X	
DaniMer 42370	X	X	X			X	X	X	X	X	X	
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	X	X	X			X	X	X	X	X	X	
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	X	X	X			X	X	X	X	X	X	
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	X	X	X			X	X	X	X	X	X	

Fortsetzung Tabelle 8

	Verarbeitung am Kneiter	Plattenherstellung	Fräsen von Vielzweckprüfkörpern	Compoundierung	Folienextrusion	Differential Scanning Calorimetry	Thermogravimetrische Analyse	Thermische Beständigkeit	Schlagbiegeversuch nach Charpy	Zugprüfung	Dynamisch-Mechanische Analyse	Polarimetrie
Weitere Rezepturen												
PLA2003D + 1 Gew.-% PDLA	X	X				X						
PLA2003D + 3 Gew.-% PDLA	X	X				X						
PLA2003D + 5 Gew.-% PDLA	X	X				X						
PLA2003D + 10 Gew.-% PDLA	X	X				X						

5.2 Herstellung von Platten und Vielzweckprüfkörpern

Um die Prüfkörper für die einzelnen Charakterisierungsmethoden zu gewinnen, wurden Platten gepresst, aus denen mit einem Fräser Vielzweckprüfkörper geschnitten wurden. Die verschiedenen Materialrezepturen wurden an einem Kneiter aufbereitet, wobei für die Kunststoffe vorab eine Trocknung notwendig war, für die Zusatzstoffe in Pulverform nicht. Die Trocknungsbedingungen für die fünf eingesetzten Polymere sind Tabelle 9 zu entnehmen.

Tabelle 9: Trocknungstemperaturen und -dauer der einzelnen Materialien

	Temperatur (°C)	Trocknungsdauer (h)
PLA2003D	60	3
Mirel P4001	80	4
DaniMer 42370	60	3
PDLA	90	4
PLLA		

Die Verarbeitung der Materialien erfolgte mit einem Haake 3000 Rheomix des Unternehmens Thermo Electron GmbH. Für jede Rezeptur wurden mittels Vorversuchen die optimalen Knettemperaturen und Drehzahlen ermittelt, welche in Tabelle 10 zusammen mit der Knetzeit angeführt sind. Als Rotoren wurden die Banbury-Rotoren eingesetzt, da sie bei Mischungen die beste Homogenisierung durch ihre gute Verteilwirkung gewährleisten. Der Kneiter wurde ohne Material auf die erforderliche Temperatur geheizt. Der Verarbeitungsvorgang wurde gestartet und das Granulat oder die Granulatmischung in die Knetkammer gefüllt. Die pulverförmigen Additive wurden erst nach dem Aufschmelzvorgang hinzugegeben und die Mischung homogenisiert. Vor jeder weiteren Materialverarbeitung wurden Rotoren und Knetkammer von jeglichen Materialrückständen befreit.

Tabelle 10: Verarbeitungsparameter der einzelnen Materialrezepturen am Knetzer

	Temperatur (°C)	Zeit (min)	Drehzahl (U/min)
PLA2003D	145	15	60
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide			
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide			
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide			
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax			
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax			
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax			
Mirel P4001	175	10	30
DaniMer 42370	170	15	50
PLLA + 1 Gew.-% PDLA			
PLLA + 3 Gew.-% PDLA			
PLLA + 5 Gew.-% PDLA			
PLA2003D + 1 Gew.-% PDLA	185	15	60
PLA2003D + 3 Gew.-% PDLA			
PLA2003D + 5 Gew.-% PDLA			
PLA2003D + 10 Gew.-% PDLA			

Das am Knetzer aufbereitete Material wurde im noch schmelzartigen Zustand in die bereits auf Presstemperatur geheizte Presse (Plattenpresse 200P mit Vakuum, Dr. Collin GmbH) gegeben. Ein Metallrahmen, der zwischen zwei Platten eingebracht wurde, war für die Formgebung der Kunststoffplatten verantwortlich. Als Trennebenen dienten Teflonbögen. Dadurch ließen sich die produzierten Platten nach dem Pressvorgang leichter lösen. An der Presse mussten Temperatur, Zeit und Druck für fünf Stufen eingegeben werden, die für die einzelnen Materialrezepturen Tabelle 11 zu entnehmen sind. Die Temperaturen für die Pressprofile wurden durch Vorversuche unter Begutachtung der Plattenoberfläche festgelegt.

Tabelle 11: Pressprofile (Temperatur, Zeit, Druck) für das Pressen der Platten

	Temperatur (°C)				
	Zeit (min)				
	Druck (bar)				
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5
PLA2003D	190	190	190	190	40
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide					
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide					
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide					
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax					
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax					
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax					
Mirel P4001	205	205	205	205	40
	7	3	5	5	10
	1	65	100	100	100

Fortsetzung Tabelle 11

	Temperatur (°C) Zeit (min) Druck (bar)				
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5
DaniMer 42370	200 7 1	200 3 65	200 5 100	200 5 100	40 10 100
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	230	230	230	230	40
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	7	3	5	5	15
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	1	65	100	100	100
PLA2003D + 1 Gew.-% PDLA	210	210	210	210	40
PLA2003D + 3 Gew.-% PDLA	7	3	5	5	15
PLA2003D + 5 Gew.-% PDLA	1	65	100	100	100

Es wurden Platten von 1 und 4 mm Dicke gepresst. Mittels einer CNC-Fräsmaschine (EMCO PC Mill 55, EMCO Group) wurden Vielzweckprüfkörper vom Typ 1B nach DIN EN ISO 3167 aus den 4 mm dicken Platten gefräst, welche in weiterer Folge für die Zugversuche verwendet wurden. Die Geräteeinstellungen für den Fräsvorgang waren für jede Materialrezeptur dieselben und sind Tabelle 12 zu entnehmen.

Tabelle 12: Fräsparameter

Vorschubgeschwindigkeit (mm/min)	800
Override (%)	120
Drehzahl (U/min)	2500
Override (%)	100
Werkzeugnummer	1

Für die Ermittlung der Schlagzähigkeit nach Charpy und die Wärmeformbeständigkeits-temperatur wurden mit Hilfe einer Säge mit Anschlag quaderförmige Prüfkörper mit den Maßen $l \cdot b \cdot h = 80 \cdot 10 \cdot 4 \text{ mm}^3$ aus den 4 mm dicken Platten geschnitten. Die ebenfalls quaderförmigen Proben für die Dynamisch-Mechanische Analyse haben eine Geometrie von $l \cdot b \cdot h = 50 \cdot 10 \cdot 1 \text{ mm}^3$; hierfür kamen die 1 mm dicken Platten zur Anwendung, aus denen die Proben mit einer scharfen Klinge herausgearbeitet wurden. Für die Differential Scanning Calorimetry und die Thermogravimetrische Analyse waren jeweils nur kleine Probenmengen notwendig, die mittels eines Seitenschneiders aus der Platte geschnitten wurden.

5.3 Compoundierung und Folienherstellung

Die Herstellung einer Folie erfolgte nur für jene Rezeptur, auf Basis derer das Referenzmaterial PLA2003D vernetzt werden sollte. Der Grund dafür war, dass als Medium zur Vernetzungsinittierung UV-Strahlung verwendet wurde, mit der nur geringe Eindringtiefen von mehreren 100 μm erreicht werden können. Die Herstellung von Platten mit einer Dicke von 1 und 4 mm war somit nicht möglich, da die Anteile vernetzter Schichten an der

Gesamtdicke unterschiedlich gewesen wären. Da die Rezeptur zur Vernetzung von Polymilchsäure die Einarbeitung zweier pulverförmiger Zusatzstoffe vorsah, wurde zunächst an einem Compounder ein Mischungsgranulat hergestellt, um die nachfolgende Verarbeitung am Folienextruder zu vereinfachen. Analog zur Herstellung der Platten aus den verschiedenen Materialien wurde auch in diesem Fall das PLA2003D vor der Verwendung für drei Stunden bei 60 °C getrocknet. Für die Zugabe der einzelnen Materialien standen am Compounder zwei Waagen mit gravimetrischer Dosierung zur Verfügung. Die beiden Pulver, TAIC 70 und Irgacure TPO, wurden vorab, entsprechend des Mischungsverhältnisses in Tabelle 13, miteinander vermischt.

Tabelle 13: Mischungsverhältnis des hergestellten Compounds

	PLA2003D	TAIC70	Irgacure TPO
Mischungsverhältnis (Gew.-%)	92,29	5,71	2
Massenanteile (kg)	11,152	0,69	0,242
		0,932	

Als Compounder wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder des Herstellers Werner & Pfleiderer verwendet, dessen Daten in Tabelle 14 zusammengefasst sind.

Tabelle 14: Maschinendaten des Compounders

Schneckendurchmesser (mm)	25
Schneckenlänge (mm)	946
Maximal erlaubtes Drehmoment (Nm)	164
Anzahl Heizregelzonen	6
Schmelzepumpe	Nein
Seitendosierung	Ja
Entgasung	Atmosphärische Entgasung ohne Vakuum
Wasserbad	Ja
Granulator	Ja

Da das Material PLA2003D schon mehrmals am Compounder verarbeitet wurde, konnte hinsichtlich Temperaturen und Drehzahl auf bekannte Prozessparameter zurückgegriffen werden, die zusammen mit Massestrom und Drehmoment Tabelle 15 zu entnehmen sind. Die Massedurchsätze für Granulat und Pulver in Tabelle 13 ergaben sich durch den für eine gute Prozessstabilität erforderlichen Gesamtmassedurchsatz von 12 kg/h. Im Anschluss an die Düse wurde der Polymerstrang durch ein Wasserbad geleitet, das die Aufgabe der Abkühlung übernahm. Ein Granulator, der zugleich als Abzug diente, zerschlug den Strang zu Granulatkörnern.

Tabelle 15: Verarbeitungsparameter des Compounders

Temperaturen der 6 Regelzonen (°C)	160 - 180 - 180 - 180 - 180 - 180
Schneckendrehzahl (U/min)	200
Aufgetretenes Drehmoment (Nm)	102

Die Herstellung der Folie aus dem vorab produzierten Compound wurde ein einem Extruder mit Feedblock und Breitschlitzdüse durchgeführt. Ein Extruder der Baureihe Collin Teach-Line E 20 TH des Unternehmens Dr. Collin GmbH wurde eingesetzt, dessen Maschinendaten in Tabelle 16 angeführt sind.

Tabelle 16: Maschinendaten des Folienextruders

Schneckendurchmesser D (mm)	30
Schneckenlänge (mm)	568
Anzahl Heizregelzonen	5
Entgasung	Nein

Das produzierte Compound wurde vor der Verarbeitung für drei Stunden bei 60 °C getrocknet. Der Extruder wurde zuerst mit einem Spülmaterial gereinigt, um jegliche Kunststoffreste zu entfernen. Für die Verarbeitung des Compounds am Extruder wurden die in Tabelle 17 angeführten Parameter eingestellt.

Tabelle 17: Verarbeitungsparameter des Folienextruders

Temperaturen der 5 Regelzonen (°C)	30 - 175 - 196 - 210 - 210
Drehzahl (U/min)	200
Temperatur Schmelze (°C)	102
Temperatur Feedblock (°C)	210
Schnecken­drehzahl (U/min)	130
Massedruck (bar)	111

Bei der Flachfolienextrusion kommt nach dem Breitschlitzwerkzeug eine Einheit zum Einsatz, die mit der Kühlwalze und durch Wegverlängerung über andere Walzen die Abkühlung der Folie vornimmt. Am Schluss wird die Folie aufgewickelt. Die Baugruppe Collin CR 136/350 wurde hierfür verwendet. Die extrudierte Folie sollte durch UV-Strahlung, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, vernetzt werden. Zum Einsatz kam die Lampe OmniCure Series 1000 der Firma Lumen Dynamics Group Inc. Die Lampe verfügt über eine punktförmige Lichtquelle und wurde stets mit einer Intensität von 100 % betrieben. Zur Variation der Versuchsbedingungen wurden Folien mit verschiedenen Lampe-Folie-Abständen (3 und 13 cm) an zwei unterschiedlichen Positionen zwischen Kühlwalze und Wickler produziert. Die beiden Positionen der UV-Lichtquelle, einmal vor dem Wickler und einmal nach der Kühlwalze, werden durch Abbildung 29 und Abbildung 30 gezeigt. Die Parameter für die unterschiedliche Bestrahlung der vier Folien sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Pro Lichtquellenposition wurden 10 m Folie mit einer Stärke von etwa 160 µm hergestellt.



Abbildung 29: Standort der UV-Lichtquelle vor der Wickereinheit



Abbildung 30: Standort der UV-Lichtquelle nach der Kühlwalze

Tabelle 18: Übersicht der verschiedenen UV-vernetzten Materialien

Materialbezeichnung	Position UV-Lichtquelle	Abstand zur Folie (cm)
Vernetztes PLA2003D (1)	Vor Wickler	13
Vernetztes PLA2003D (2)	Vor Wickler	3
Vernetztes PLA2003D (3)	Nach Kühlwalze	13
Vernetztes PLA2003D (4)	Nach Kühlwalze	3

5.4 Parameter Materialcharakterisierung

5.4.1 Polarimetrie

Wie in Abschnitt 4.7 beschrieben, muss PDLA mit einer Polymilchsäure mit großem Anteil an L-Lactiden und wenigen D-Lactiden kombiniert werden, um ein Polymer mit hoher Kristallinität zu erhalten. Aus diesem Grund sollte untersucht werden, wie groß der Gehalt an D-Lactiden im Referenzmaterial PLA2003D ist. Anhand des Ergebnisses wurde entschieden, ob auch das Referenzmaterial versuchsweise mit PDLA kombiniert wird. Für die Ermittlung des Gehalts an D-Lactiden in PLA2003D wurde das Gerät Polarimeter P1000 von A. KRÜSS Optronic GmbH verwendet, welches zur Erzeugung der polarisierten Wellen eine Natriumdampflampe einsetzt. Die Polymilchsäureprobe wurde in Chloroform mit einer Konzentration von 5 g auf 100 ml Flüssigkeit gelöst und in ein Glasrohr gefüllt, das in das Polarimeter gegeben und mit der Strahlung beaufschlagt wurde. Die Ablenkung des polarisierten Lichts wird über ein Okular und zwei Nonien abgelesen, wodurch sich eine Genauigkeit von 0,05° ergibt. Die weiteren Messparameter sind in Tabelle 19 aufgelistet. Die Messung wurde einmal durchgeführt.

Tabelle 19: Messparameter Polarimetrie

Messtemperatur (°C)	23
Wellenlänge der Natriumdampflampe (nm)	589
Länge des Glasrohrs (mm)	10
Konzentration der Probe (g/ml)	0,05

5.4.2 Differential Scanning Calorimetry

Die Messungen der Enthalpieänderungen mittels Differential Scanning Calorimetry erfolgten nach DIN EN ISO 11357. Zum Einsatz kam das Gerät DSC 1 des Herstellers Mettler Toledo GmbH. Die Materialproben wurden mittels eines Seitenschneiders aus den produzierten Platten beziehungsweise im Falle der vernetzten Polymilchsäure aus den Folien geschnitten, gewogen und in Aluminiumtiegel gegeben. Deren Deckel wurden perforiert, um etwaigen Druckanstiegen während der Messung vorzubeugen. Tiegelboden und Deckel wurden anschließend kaltverpresst und in das DSC-Gerät gegeben. Für die Spülung des Probenraums werden in der Regel inerte Gase eingesetzt, um Oxidationsvorgänge zu unterbinden; in diesem Fall wurde Stickstoff mit einem Volumenstrom von 20 ml/min gewählt.

Nach erfolgter Probenpräparation wurde das Messprogramm definiert. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden pro Messung zwei Aufheizvorgänge mit kontrollierter Abkühlung dazwischen durchgeführt. Das erste Aufheizen lässt Aussagen über die thermische und mechanische Vorgeschichte sowie materialspezifische Eigenschaften zu, durch den zweiten Aufheizvorgang nach kontrollierter Abkühlung wird die Vorgeschichte eliminiert. Die gewählten Segmentfolgen für die DSC-Messungen sind in Tabelle 20 aufgelistet. Zwischen den dynamischen Phasen wurden die jeweiligen Temperaturen für zwei oder fünf Minuten gehalten, um der Probe Zeit für eine Anpassung an diese zu geben. In Segmentfolge 8 galt es, die Probe rasch von der End- auf Raumtemperatur abzukühlen [8].

Tabelle 20: Segmentfolgen der DSC-Messung

	Temperaturprogramm	Zeit (min)	Heizrate (K/min)
Segment 1 (isotherm)	Starttemperatur	5	-
Segment 2 (dynamisch)	Start- auf Endtemperatur	-	10
Segment 3 (isotherm)	Endtemperatur	2	-
Segment 4 (dynamisch)	End- auf Starttemperatur	-	-10
Segment 5 (isotherm)	Starttemperatur	2	-
Segment 6 (dynamisch)	Start- auf Endtemperatur	-	10
Segment 7 (isotherm)	Endtemperatur	2	-
Segment 8 (dynamisch)	Endtemperatur auf 25 °C	-	100

Wichtige Parameter für die DSC-Messung sind die Wahl geeigneter Start- und Endtemperaturen sowie einer zweckmäßigen Heizrate. Die Temperaturlage des ersten erwarteten Effekts, dem Glasübergang, wurde abgeschätzt und die Starttemperatur etwa 50 °C darunter gewählt. Die Endtemperatur soll bei teilkristallinen Thermoplasten etwa 30 °C über dem Schmelzbereich liegen, für die Rezepturen mit erwarteter Stereokomplexbildung etwa 50 °C darüber. Zu hoch darf sie jedoch nicht gewählt werden, um etwaige Zersetzungen der Probe zu vermeiden. Für die Ermittlung von Glasübergängen wird in der Regel eine Geschwindigkeit von 20 K pro Minute gewählt, für Schmelz- und Kristallisationsvorgänge 10 K pro Minute. Da beide Bereiche in einer Messung erfasst wurden, wurde die niedrigere Geschwindigkeit gewählt. Start- und Endtemperaturen für die verschiedenen Rezepturen sowie die Probenmassen jedes Versuch sind Tabelle 21 zu entnehmen. Die Endtemperaturen für jene Materialien, die einen höheren Schmelzbereich erwarten ließen, wurden höher gewählt. Für jede Materialrezeptur wurden drei Messungen durchgeführt und aus ihnen eine Mittelwertskurve errechnet [8].

Tabelle 21: Parameter für die DSC-Messung

	Start-temperatur (°C)	End-temperatur (°C)	Einwaage (mg)		
			Probe 1	Probe 2	Probe 3
PLA2003D	0	200	10,9	6,5	9,9
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide			6,7	10,4	11,1
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide			10,7	9,6	10,9
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide			9,2	9,2	9,7
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax			10,2	9,9	7,6
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax			8,5	9,0	9,4
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax			10,8	10,5	9,0
Mirel P4001			10,9	11,4	11,6
DaniMer 42370		220	8,8	10,1	10,0
PLLA + 1 Gew.-% PDLA		250	8,966	10,865	8,312
PLLA + 3 Gew.-% PDLA			9,954	8,803	10,51
PLLA + 5 Gew.-% PDLA			10,888	8,45	7,641
Vernetztes PLA2003D (1)		240	6,520	6,837	6,674
Vernetztes PLA2003D (2)			6,272	6,383	6,216
Vernetztes PLA2003D (3)	6,329		6,373	6,199	
Vernetztes PLA2003D (4)	6,490		6,320	6,570	
PLA2003D + 1 Gew.-% PDLA	0	220	12,446	11,059	9,450
PLA2003D + 3 Gew.-% PDLA			8,825	10,113	7,420
PLA2003D + 5 Gew.-% PDLA			11,980	8,388	7,313
PLA2003D + 10 Gew.-% PDLA			7,404	9,106	8,175

Auf Basis der Mittelwertskurven wurden für jede Rezeptur Glasübergangstemperatur und Schmelztemperatur ermittelt. Die Charakterisierung des Glasübergangs erfolgte durch Errechnen der Mittenpunkttemperatur, bei der die Hälfte der Änderung der spezifischen Wärmekapazität erreicht war. Für die Beschreibung des Schmelzbereichs wurde das Peakmaximum T_{pm} (siehe Abbildung 10) ermittelt. Weiters wurde überprüft, ob Kristallisation oder Kaltkristallisation vorliegt und ob im Aufheizmodus ein die Stereokomplexbildung charakterisierender endothermer Peak oberhalb des Schmelzbereichs vorhanden ist.

5.4.3 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse wurde auf Basis von DIN EN ISO 11358 durchgeführt. Es wurde ein TA Q500 (ohne Autosampler) des Unternehmens TA Instruments verwendet. Die Materialproben wurden, analog zur Präparation für die DSC-Versuche, mittels eines Seitenschneiders aus den produzierten Platten geschnitten und in die Platintiegel gegeben, welche vor jedem Versuch säuberlich von jeglichen Rückständen befreit und im leeren Zustand tariert wurden. Tiegel mit Probekörper wurde von einem Roboterarm in den Ofen gehoben. Vor Messbeginn ermittelte die Gerätewaage die Masse des Probekörpers. Der Ofen wurde während der Messung mit Stickstoff gespült, um Oxidation vorzubeugen. Ein Volumenstrom von 100 ml/min wurde hierfür gewählt. Im zu definierenden Messprogramm wurden für jede Materialrezeptur eine Anfangstemperatur von 25 °C, eine Heizrate von 10 K/min und eine

Endtemperatur von 500 °C festgelegt. Die jeweiligen Probenmassen für die verschiedenen Materialrezepturen sind in Tabelle 22 dargestellt. Nach erfolgter Messung wurde der Ofen automatisch von der Endtemperatur auf Raumtemperatur gekühlt. Für jede Materialrezeptur wurde ein Versuch durchgeführt.

Tabelle 22: Probenmassen der Thermogravimetrische Analyse

	Einwaage (mg)
PLA2003D	9,953
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide	13,631
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide	12,834
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide	12,375
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax	11,871
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax	11,985
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax	13,355
Mirel P4001	12,612
DaniMer 42370	12,249
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	13,089
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	11,597
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	12,136

Das Ergebnis der Thermogravimetrischen Analyse ist ein Diagramm, das die Massenabnahme in Abhängigkeit der Temperatur darstellt. Es wurde die Anfangspunkttemperatur T_A (siehe Abbildung 12) ermittelt, welche den Beginn der Massenabnahme charakterisiert. Außerdem wurde die im untersuchten Temperaturbereich insgesamt festgestellte Massenabnahme und in weiterer Folge die Masse der Rückstände errechnet.

5.4.4 Thermische Beständigkeit

Die thermische Beständigkeit der Materialien wurde durch Ermittlung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur (HDT) nach DIN EN ISO 75 bewertet. Zum Einsatz kam das Gerät HDT/VICAT 6510 des Unternehmens Ceast Spa. Das HDT-Prüfverfahren nach Variante A wurde verwendet und jene Temperatur festgehalten, bei welcher der Prüfkörper die definierte Randfaserdehnung von 0,2 % überschritten hatte. Die Probekörper wurden aus den gepressten Platten mit einer Säge ausgeschnitten und, wie in Abbildung 14 dargestellt, im Messgerät flachkant auf den Lagern positioniert. Die Prüfparameter waren für jede Rezeptur dieselben und sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Jeder Versuch wurde dreimal durchgeführt und die Wärmeformbeständigkeitstemperatur mit zugehöriger Standardabweichung ermittelt.

Tabelle 23: Messparameter Wärmeformbeständigkeitstemperatur

Probekörpergeometrie (mm ³)	$l \cdot b \cdot h = 80 \cdot 10 \cdot 4$
Auflagerabstand (mm)	64
Aufheizrate des Ölbad (K/min)	2
Belastung nach HDT-A (MPa)	1,8

5.4.5 Schlagbiegeversuch nach Charpy

Die Ermittlung der Schlagzähigkeit nach Charpy basierte auf DIN EN ISO 179, verwendet wurde ein Schlagpendel CEAST Resil 25 des Herstellers Ceast Spa. Die Probekörper wurden analog zur Ermittlung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur mit den Maßen $l \cdot b \cdot h = 80 \cdot 10 \cdot 4 \text{ mm}^3$ aus den gepressten Platten mit einer Säge ausgeschnitten und wie in Abbildung 15 auf den Auflagern positioniert. Das Schlagpendel hatte einen Arbeitsinhalt von 2 J. Die Prüfung erfolgte am ungekerbten Prüfkörper jeweils bei Raumtemperatur (23 °C) und wurde pro Rezeptur zehnmal durchgeführt. Als Ergebnis wurde die gemittelte Schlagzähigkeit mit der zugehörigen Standardabweichung notiert.

5.4.6 Zugprüfung

Die Zugprüfung wurde wie in DIN EN ISO 179 definiert durchgeführt. Es kam eine Universalzugprüfmaschine Z010 des Unternehmens Zwick GmbH & Co. KG zum Einsatz. Es wurden Normprüfkörper nach DIN EN ISO 3167 verwendet, die, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, aus gepressten Platten gefräst wurden. Die Normprüfkörper wurden in die Maschine eingespannt und vor Messbeginn zunächst mit einer Vorkraft belastet. Während dieses Vorgangs werden keine Messdaten erfasst. Die Messparameter für die Zugprüfung, die in Tabelle 24 zusammengefasst sind, waren für alle Versuche dieselben.

Tabelle 24: Messparameter Zugprüfung

Vorkraft (MPa)	0,1
Prüftemperatur (°C)	23
Geschwindigkeit Ermittlung E-Modul (mm/min)	1
Normale Prüfgeschwindigkeit (mm/min)	50

Für jede Materialrezeptur wurden zehn Versuche durchgeführt und die Spannungs-Dehnungs-Diagramme aufgezeichnet, aus denen die Werkstoffkennwerte gewonnen wurden. Der Elastizitätsmodul musste bei niedrigen Prüfgeschwindigkeiten erfasst werden, die anschließend für die Ermittlung der weiteren mechanischen Kennwerte erhöht wurde. Diese waren die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und die Bruchspannung, für die jeweils der Mittelwert mit zugehöriger Standardabweichung berechnet wurde.

5.4.7 Dynamisch-Mechanische Analyse

Für die Durchführung der Dynamisch-Mechanischen Analyse wurde das Gerät DMA SDTA861e des Unternehmens Mettler-Toledo eingesetzt. Der Versuch wurde im Zugmodus durchgeführt. Die Prüfkörper hatten eine Geometrie von $l \times b \times h = 50 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$. Die Prüfbedingungen sind in Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 25: Messparameter Dynamisch-Mechanische Analyse

Temperaturbereich (°C)	-40 bis 170
Aufheizrate (K/min)	2
Belastungsfrequenz (Hz)	1

Die Belastungsfrequenz wurde konstant gehalten und stellte somit eine konstante dynamische Beanspruchung dar. Es wurden der dynamische Zugmodul als Speichermodul $E'_{(T)}$ und der Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Für jede Materialrezeptur wurden eine Hauptmessung und eine Wiederholungsmessung zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit durchgeführt und diese hinsichtlich ihrer Speichermodulabnahme und des Verlustfaktorverlaufs analysiert.

6 Ergebnisse, Vergleiche und Interpretation

6.1 Polarimetrie

Das PLLA von Purac Biochem weist laut Datenblatt einen D-Lactid-Gehalt kleiner 1 % auf. Für den D-Lactid-Gehalt im Referenzmaterial PLA2003D wurde auf Basis der Polarimetrie-ergebnisse ein Wert von 3,65 % errechnet. Obwohl für hohe Kristallisationsraten bei der Verwendung von PDLA ein niedriger D-Anteil im Basismaterial erforderlich ist, sollte untersucht werden, inwieweit das PDLA als Nukleierungsmittel in einem Material mit höherem Anteil an D-Lactiden wirkt. Es wurden vier Kombination aus PLA2003D und PDLA definiert, Platten gepresst und DSC-Messungen durchgeführt (siehe Prüfplan, Tabelle 8):

- PLA2003D + 1 Gew.-% PDLA
- PLA2003D + 3 Gew.-% PDLA
- PLA2003D + 5 Gew.-% PDLA
- PLA2003D + 10 Gew.-% PDLA

6.2 Differential Scanning Calorimetry

Bei den nachfolgenden DSC-Diagrammen ist folgendes zu beachten: die gestrichelten Linien kennzeichnen den Abkühlmodus, die durchgezogenen Linien, falls nicht anders beschrieben, den zweiten Aufheizvorgang. Aus dem Kurvenverlauf gewonnenen Kennwerte und Informationen aller Rezepturen sind Tabelle 26 und Tabelle 27 zu entnehmen. Zunächst wurde das Referenzmaterial PLA2003D einer DSC-Messung unterzogen, dessen Kurve in Abbildung 31 zu sehen ist. Aussagekräftige Bereiche sind rot markiert und nachfolgend erklärt.

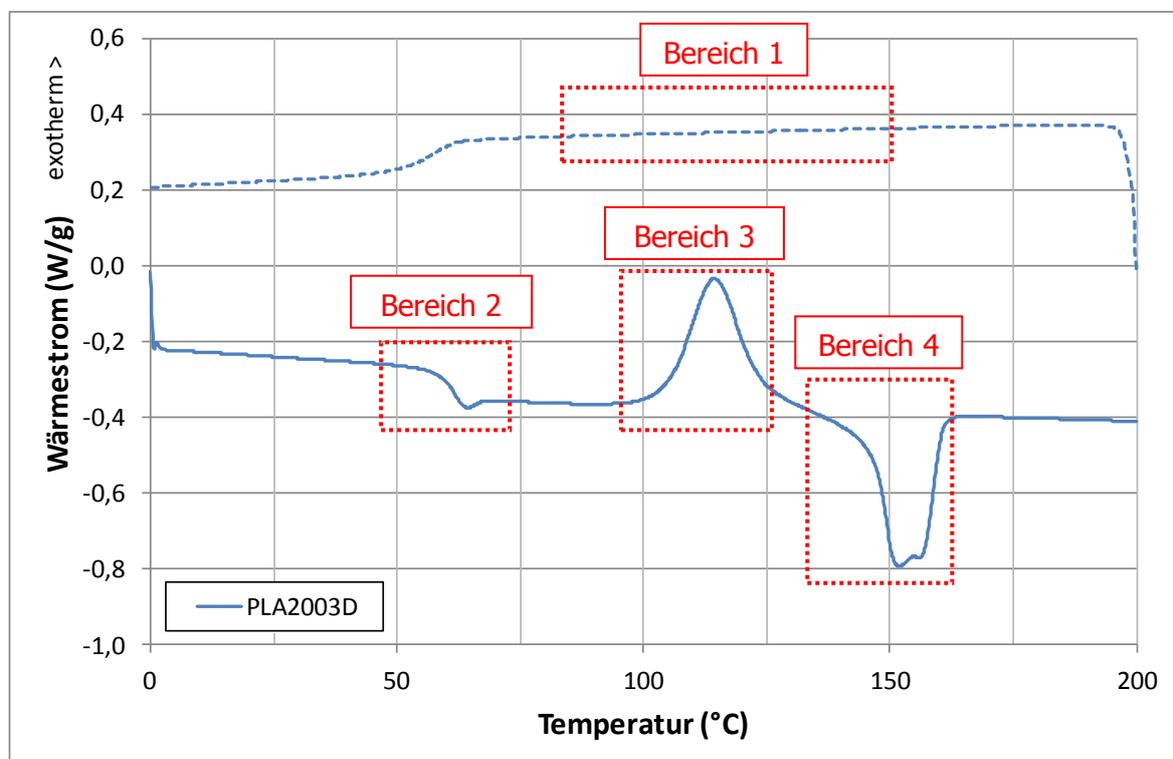


Abbildung 31: DSC-Kurve von PLA2003D

Abbildung 31 liefert die Erkenntnis, dass sich im Abkühlmodus keine kristallinen Anteile bilden, obwohl die Kühlrate von 10 K/min deutlich geringer als jene bei Produktherstellung ist. Die Bildung von kristallinen Anteilen sollte in Bereich 1 geschehen und durch einen exothermen Peak ersichtlich sein. Sein Fehlen bedeutet, dass bei Raumtemperatur ein vollständig amorpher Kunststoff vorliegt. Ein weiterer Indikator für große amorphe Anteile ist der sich einstellende hohe Enthalpieunterschied im Kurvenverlauf im Bereich 2, dem Glasübergang. In Bereich 3 kommt es zur Kaltkristallisation, was bedeutet, dass PLA2003D nicht ataktisch ist, sondern nur langsam kristallisiert. Bereich 4, die Kristallitschmelzphase, ist flächenmäßig mit Bereich 3 nahezu identisch (siehe Tabelle 27). Die aufgeschmolzenen Kristallite werden demzufolge fast alle erst in Bereich 3 gebildet und sind bei Raumbeziehungsweise Einsatztemperatur des Kunststoffes nicht vorhanden. Die maximale Einsatztemperatur des PLA2003D ist somit die ermittelte Glasübergangstemperatur von 60,3 °C, da die amorphe Phase oberhalb dieser Temperatur erweicht und die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes aufgrund fehlender kristalliner Anteile drastisch abnehmen.

In Abbildung 32 sind die DSC-Kurven von PLA2003D mit BioAdimide als kettenverlängerndes Additiv im Vergleich zum Referenzmaterial PLA2003D dargestellt. Anhand der Kurvenverläufe ist ersichtlich, dass sich für keine der Rezepturen Änderungen zu PLA2003D hinsichtlich Glasübergangs- und Schmelztemperatur ergeben, beide Kennwerte liegen in denselben Bereichen. Wie bei PLA2003D tritt im Abkühlmodus keine Kristallisation auf, es kommt während der Aufheizphase zu einer etwas später einsetzenden Kaltkristallisation. Auch bei der Kombination von PLA2003D und BioAdimide liegt somit bei Raumtemperatur ein vollständig amorpher Kunststoff vor.

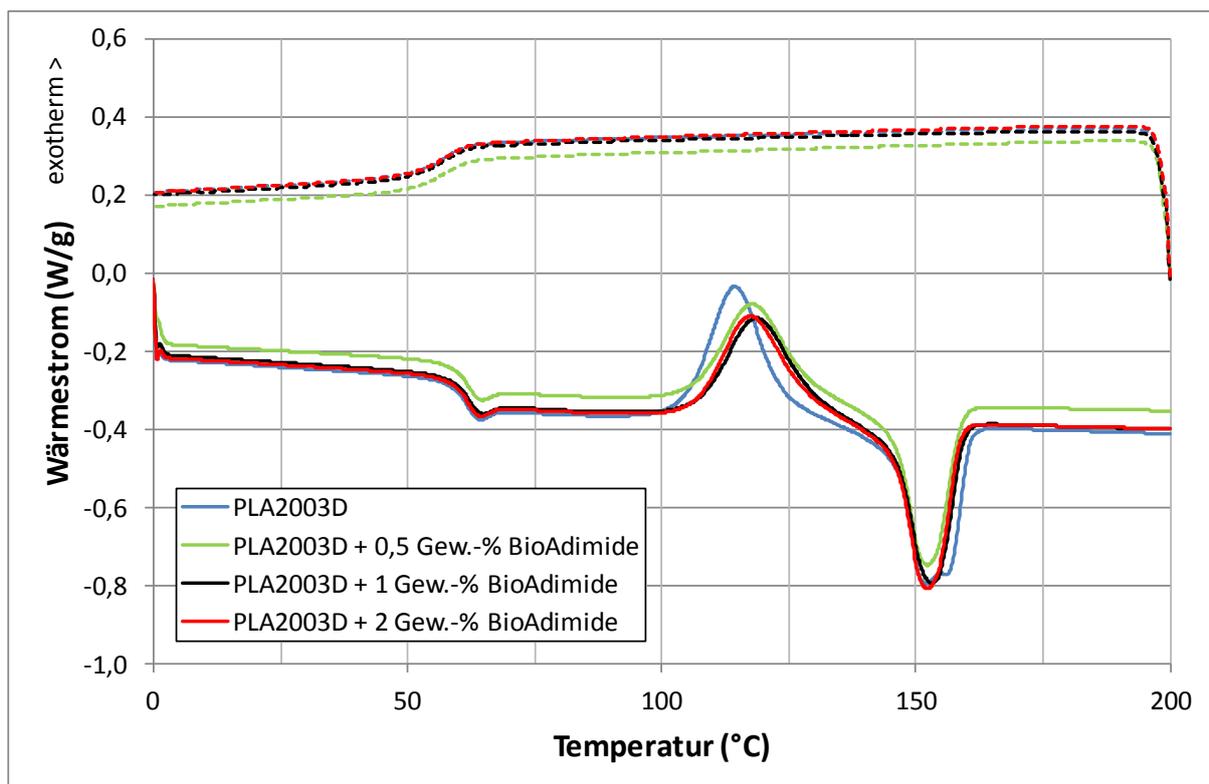


Abbildung 32: DSC-Kurven von PLA2003D + BioAdimide im Vergleich zu PLA2003D

Abbildung 33 vergleicht die DSC-Kurven von PLA2003D mit verschiedenen Zusätzen des oberflächenwirksamen IncroMax als Additiv mit dem Referenzmaterial PLA2003D. Auch für diese Materialrezepturen treten keine wesentlichen Änderungen zum Kurvenverlauf von

PLA2003D auf. Während der Abkühlung bilden sich keine kristallinen Anteile aus, am Glasübergang tritt dieselbe Niveauänderung des Wärmestroms auf und der Schmelzvorgang geschieht bei derselben Temperatur wie bei PLA2003D. Im Aufheizmodus kommt es wiederum zur Kaltkristallisation, die etwas früher einsetzt. Die Kristallinität des Polymers bei Raumtemperatur wurde nicht erhöht. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Additive BioAdimide und IncroMax keine Auswirkungen auf die Morphologie des Basismaterials PLA2003D zeigen und somit keine Änderung der mechanischen Kennwerte beziehungsweise der thermischen Stabilität erwarten lassen.

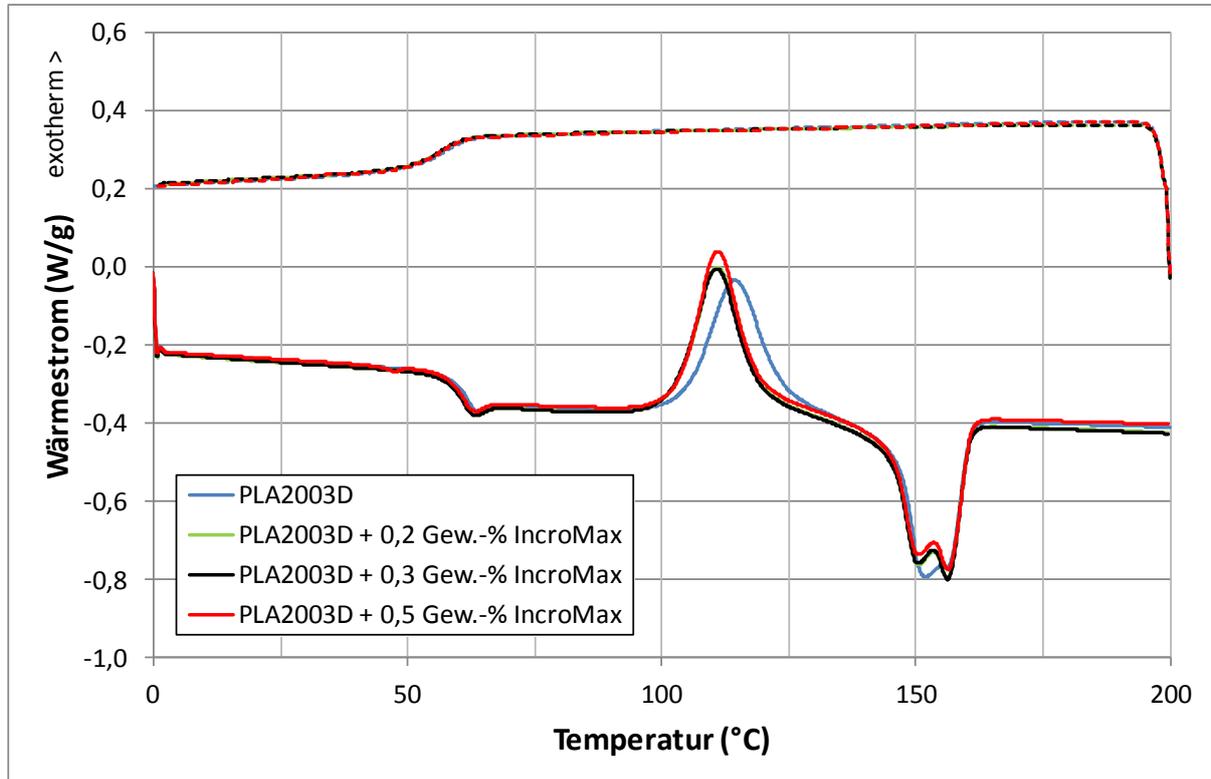


Abbildung 33: DSC-Kurven von PLA2003D + IncroMax im Vergleich zu PLA2003D

Abbildung 34 zeigt die DSC-Kurven der versuchten Vernetzung von Polymilchsäure, bei der die UV-Lichtquelle vor dem Wickler positioniert wurde. Abbildung 35 stellt dieselben Ergebnisse für die Lichtquellenposition nach der Kühlwalze dar. Es ist ersichtlich, dass im Abkühlmodus keine Kristallisation stattfindet. Da die Taktizität von Polymilchsäure nicht geändert werden kann und eine Vernetzung keine Auswirkungen auf die Kristallisationsgeschwindigkeit hat, entspricht dies den Erwartungen. Bei erfolgreicher Vernetzung entstehen Molekülbrücken zwischen den Polymerketten, die die Bildung von geordneten Zuständen aufgrund mangelnder Bewegungsfreiheit des Molekülverbandes minimieren beziehungsweise verhindern sollten. Dies würde im Aufheizmodus mit steigender Vernetzungsdichte eine Abnahme der kristallinen Anteile und somit kleinere (Kalt-) Kristallisations- und Schmelzpeaks bedeuten. Dieses Phänomen trat in [33] auf, ist im vorliegenden Fall jedoch in beiden Abbildungen nicht ersichtlich. Die Phasenübergänge im Aufheizmodus geschehen bei denselben Temperaturen und sind gleich ausgeprägt wie bei PLA2003D. Der Schmelzbereich bildet einen markanten Doppelpeak aus, der jedoch Wechselwirkungen des PLA2003D mit den eigentlich für die Vernetzung beigemengten Füllstoffen TAIC 70 und Irgacure TPO zuzuschreiben ist. Die Vernetzung von PLA2003D war somit nicht erfolgreich.

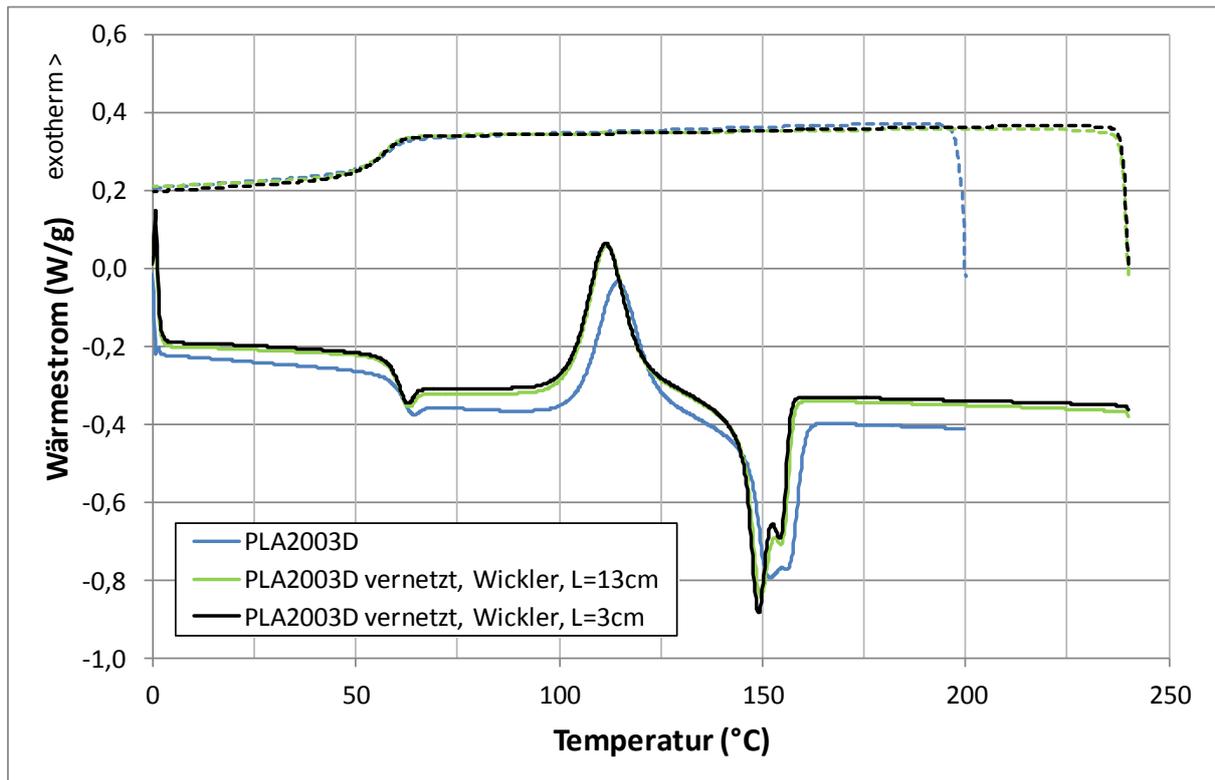


Abbildung 34: DSC-Kurven von vernetztem PLA2003D mit UV-Lichtquelle vor Wickler in 2 Abständen zur Folie im Vergleich zu PLA2003D

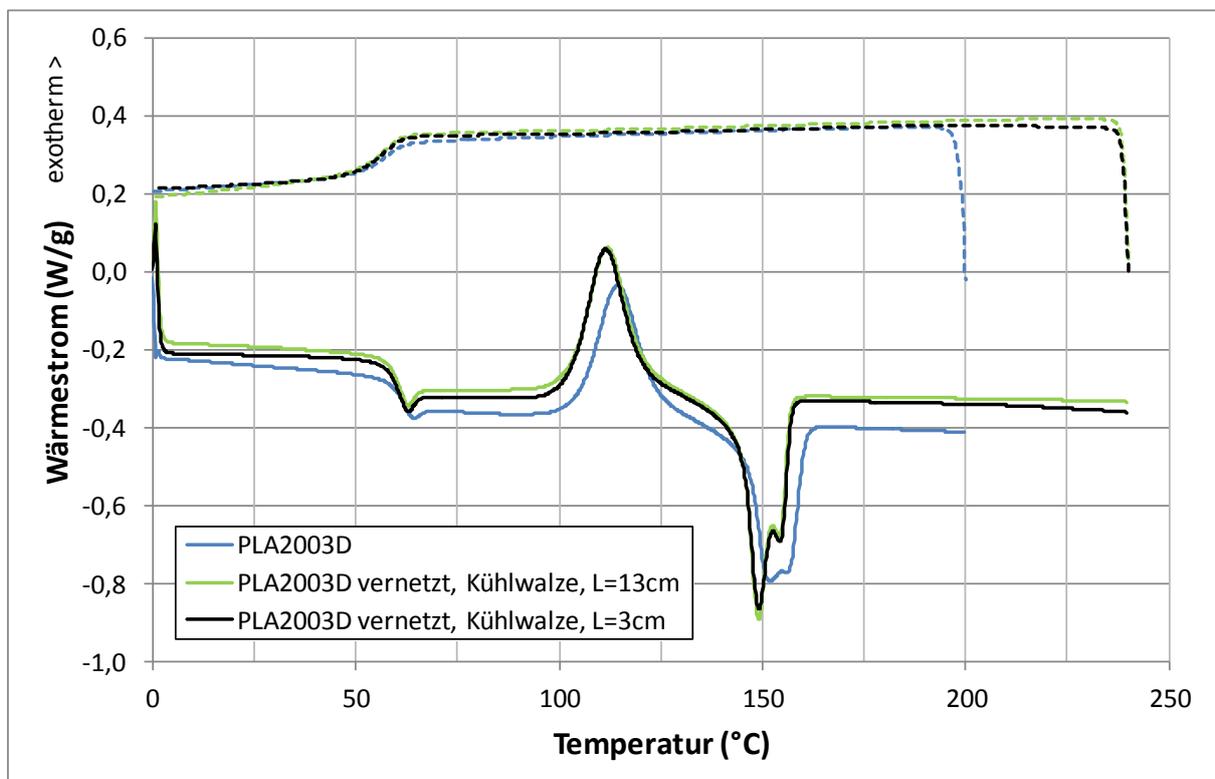


Abbildung 35: DSC-Kurven von vernetztem PLA2003D mit UV-Lichtquelle nach Kühlwalze in 2 Abständen zur Folie im Vergleich zu PLA2003D

Abbildung 36 zeigt die Unterschiede im Kurvenverlauf der beiden dargestellten Materialien PLA2003D und des Polyhydroxyalkanoats Mirel P4001 auf.

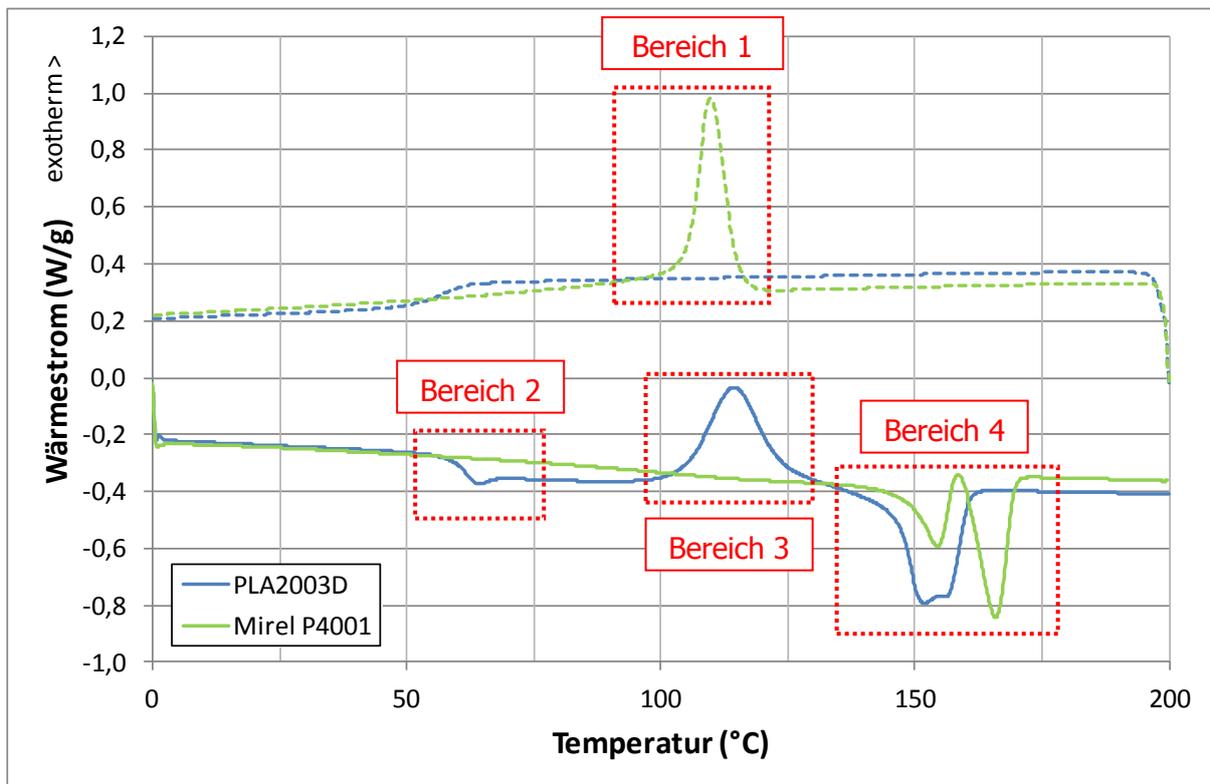


Abbildung 36: DSC-Kurve von Mirel P4001 im Vergleich zu PLA2003D

In Bereich 1 ist zu sehen, dass Mirel P4001, das Polyhydroxyalkanoat, im Abkühlmodus geordnete Bereiche ausbildet, die durch Entstehung eines exothermen Peaks gekennzeichnet sind. Die erwartete hohe Kristallinität von Polyhydroxyalkanoaten wurde somit bestätigt. Bereich 2 weist keine bemerkbare Niveauänderung im Glasübergangsbereich von PLA2003D auf und in Bereich 3 ist kein Kaltkristallisationspeak vorhanden. Diese beiden Charakteristika bedeuten ebenfalls eine hohe Kristallinität des untersuchten Materials. Im Schmelzbereich liegen zwei endotherme Peaks knapp nebeneinander. Diese entstehen entweder durch das Vorliegen eines Copolymers, oder, wie für diesen Fall wahrscheinlicher, durch das Aufschmelzen von Bereichen unterschiedlicher Kristallinität. Der größere Peak bei höheren Temperaturen kennzeichnet das Aufschmelzen der kristallinen Phase, der kleine Peak bei niedrigeren Temperaturen das Aufschmelzen imperfekter Kristalle, die wahrscheinlich im Herstellprozess des Prüfkörpers entstanden sind [28].

Abbildung 37 stellt die Messkurven des modifizierten Polymilchsäure-Compounds DaniMer 42370 und PLA2003D dar. Auch hier ist in Bereich 1 die Ausbildung kristalliner Anteile ersichtlich sowie eine geringe Enthalpieänderung im Bereich des Glasübergangs. In Bereich 3 sind mehrere Peaks zu sehen, hier scheinen sich Schmelze- und Kaltkristallisationspeaks zu überlagern. Bestimmte Anteile des Compounds schmelzen in diesem Bereich, was erklärt, warum Bereich 4 wesentlich kleiner ausgeprägt ist; außerdem kristallisiert die Polymilchsäure nach. Der Schmelzvorgang beginnt knapp vor 100 °C. Somit ist eine Temperatur von etwa 90 °C als maximale Einsatztemperatur zu sehen, was der Materialbeschreibung entspricht.

Da sich bei der Kombination von PLLA und PDLA die Bedingungen der Blendherstellung wesentlich auf die Ausbildung der Stereokomplexe und kristallinen Anteile auswirken, stellt Abbildung 38 den ersten DSC-Aufheizvorgang der drei Blends einander gegenüber.

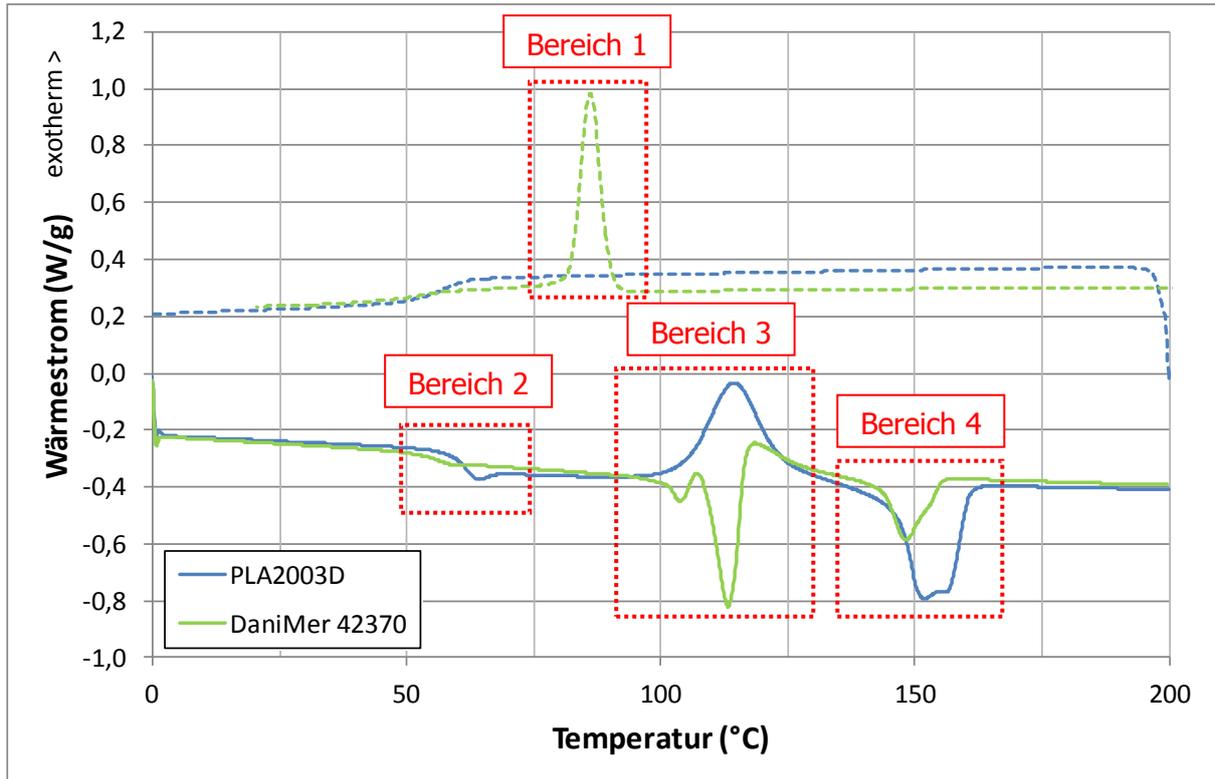


Abbildung 37: DSC-Kurve von DaniMer 42370 im Vergleich zu PLA2003D

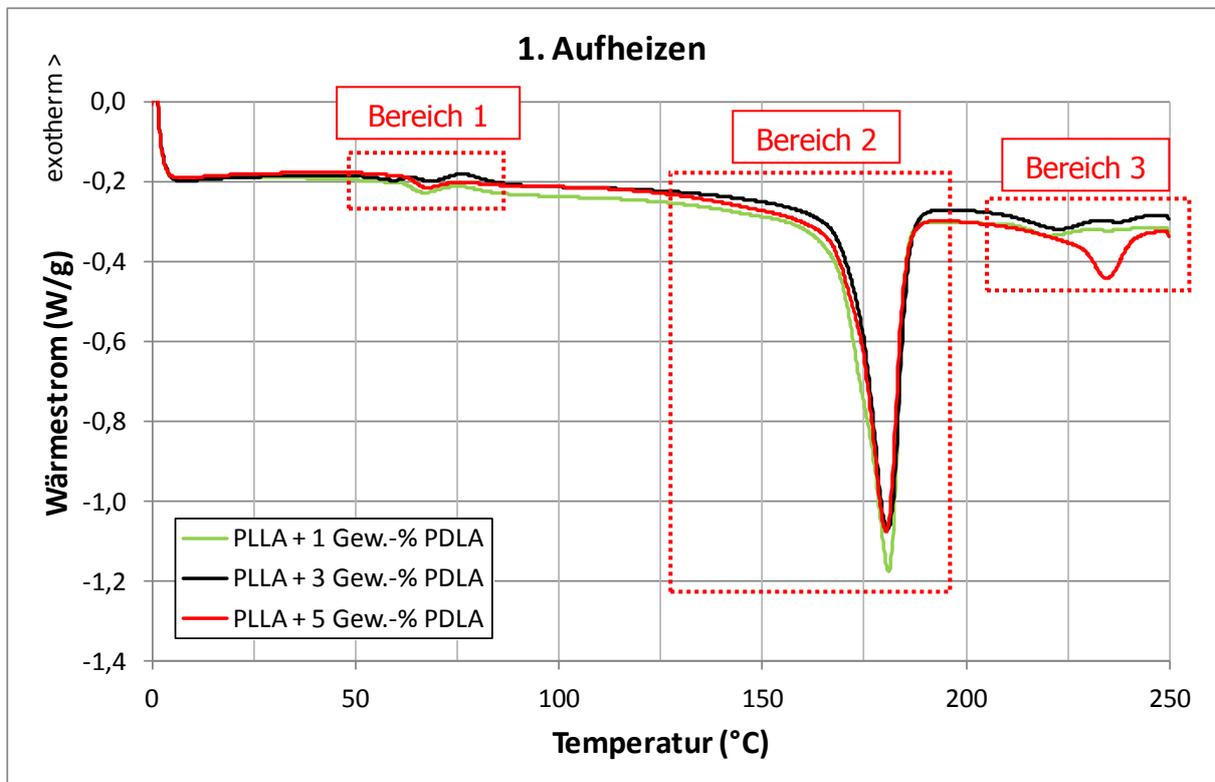


Abbildung 38: DSC-Kurve vom ersten Aufheizen von PLLA + PDLA

In Abbildung 38 ist zu sehen, dass die Blends aus PLLA und PDLA im Bereich des Glasübergangs (Bereich 1) eine geringe Enthalpieänderung aufweisen. Weiters ist kein Kaltkristallisationspeak zu erkennen. Bereich 2 stellt den Schmelzbereich dar. Mit zunehmendem PDLA-Anteil wird die Schmelzfläche kleiner. In Bereich 3 sind weitere endotherme Peaks ersichtlich, die dem Aufschmelzvorgang gebildeter Stereokomplexe zuzuschreiben sind. Die Schmelztemperaturen dieser Komplexe liegen zwischen 210 und 230 °C. Deren Größe nimmt mit zunehmendem PDLA-Gehalt zu und bewirkt eine Verkleinerung der Schmelzflächen in Bereich 2, was kleinere kristalline Anteile bedeutet (siehe Enthalpie, Tabelle 27). Der in Kapitel 4.7 beschriebene Effekt konnte realisiert werden. Der im Anwendungsbereich vorliegende hochkristalline Stereokomplex sollte dem Polymergefüge zusätzlichen Halt geben, was mit der Dynamisch-Mechanischen Analyse überprüft wurde. In Abbildung 39 sind der Abkühlmodus und der zweite Aufheizvorgang der drei Blends aus PLLA und PDLA dem Referenzmaterial PLA2003D gegenübergestellt.

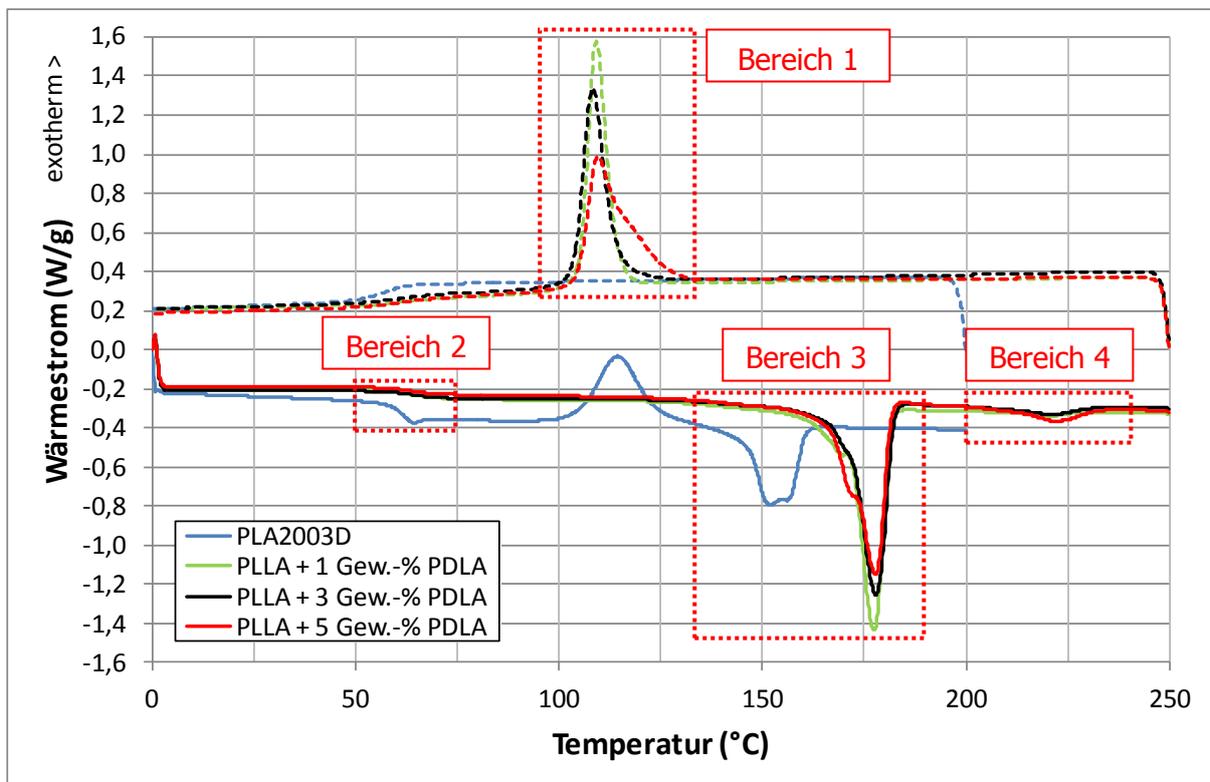


Abbildung 39: DSC-Kurve von PLLA + PDLA im Vergleich zu PLA2003D

Der Abkühlbereich in Abbildung 39 (Bereich 1) bestätigt die anhand von Abbildung 38 gewonnenen Erkenntnisse: alle drei Blendformulierung kristallisieren (bei etwa 110 bis 115 °C), jedoch wird der Kristallisationspeak mit zunehmendem PDLA-Anteil kleiner und breiter. Dies lässt auf kürzere Kristalllamellen schließen, von denen jedoch eine größere Anzahl vorhanden ist. In Bereich 2 ist die geringere Enthalpieänderung der Blends im Gegensatz zu PLA2003D im Glasübergangsbereich ersichtlich. Der Übergang ist sanfter als in Abbildung 38, da die thermische Vorgeschichte und die Probengeometrie durch den ersten Aufheizvorgang eliminiert wurde. Die Stufe ist jedoch immer noch ersichtlich, was bedeutet, dass die amorphen Anteile nicht vollständig eliminiert, jedoch reduziert werden konnten. Der Schmelzbereich der Blends wird gegenüber dem von PLA2003D (Bereich 3) um etwa 20 bis 25 K zu höheren Temperaturen verschoben. Die endothermen Peaks der Stereokomplexe sind in Bereich 4 ersichtlich, mit zunehmendem PDLA-Gehalt werden diese größer. Dies erklärt auch die abnehmende Kristallinität in Bereich 1, da durch größere Stereokomplexe die

Polymerketten in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt werden und somit die Bildung kristalliner Strukturen erschweren. Zur besseren Begutachtung des Schmelzbereichs (Bereich 3) und der Stereokomplexe (Bereich 4) wird dieser Diagrammbereich in Abbildung 40 vergrößert dargestellt. Die Stereokomplexe sind kleiner wie im ersten Aufheizvorgang, was auf den zu kurzen Wärmeeintrag während der Abkühlung in der DSC-Messzelle zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu wurde an der Presse die Temperatur von 230 °C zur Abarbeitung des Druckprofils für 20 Minuten gehalten, wodurch den Stereokomplexen genügend Zeit für ihre Bildung eingeräumt wurde (siehe 1. Aufheizen, Abbildung 38).

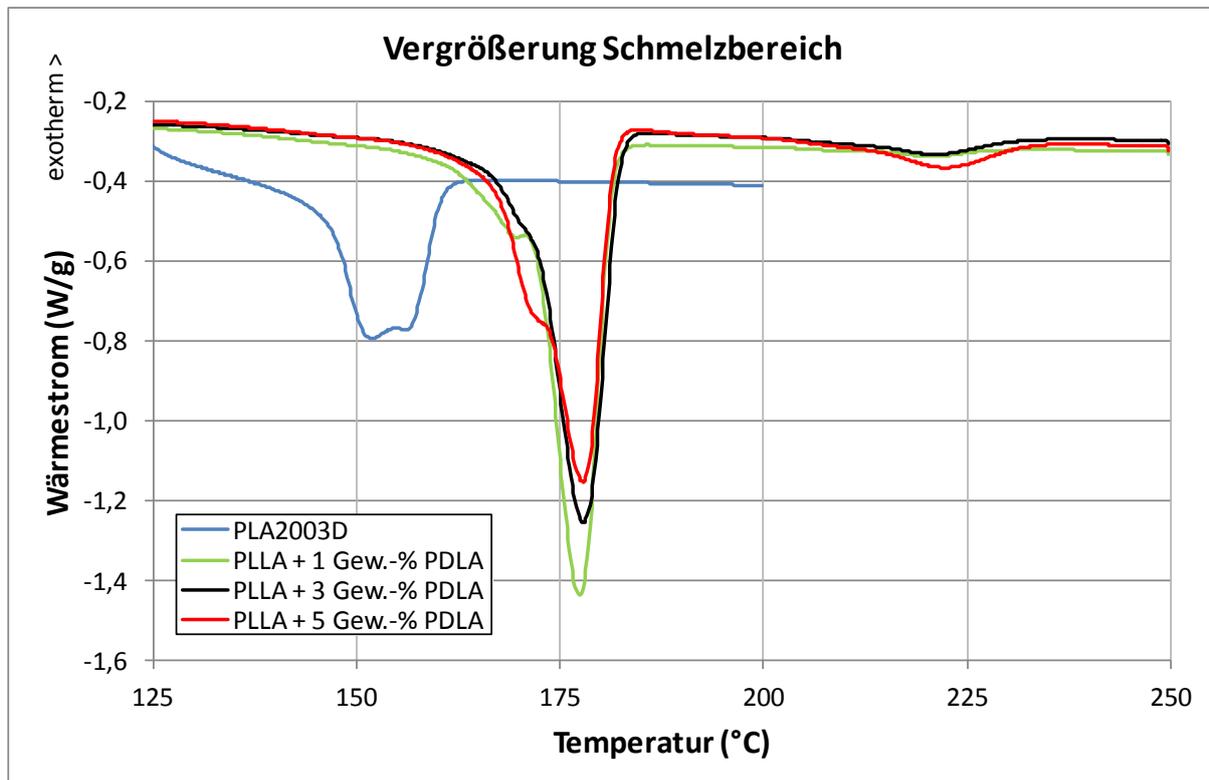


Abbildung 40: Vergrößerung des Schmelzbereichs mit Stereokomplexen von PLLA + PDLA im Vergleich zu PLA2003D

Mit den Blendformulierungen aus PLLA und PDLA wurde, wie in Abbildung 28 dargestellt, eine sogenannte Stereokomplex-PLA durch die Verwendung zweier Homopolymere erzeugt. Dadurch, dass die beiden Polymere sehr geringe Anteile des jeweils anderen Monomers beinhalten (< 1 %), konnten sich Stereokomplexe ausbilden. Mit Hilfe der Polarimetrie wurde laut Kapitel 6.1 ein Anteil von 3,65 % an D-Isomeren in PLA2003D festgestellt. Anhand der Rezepturen aus PLA2003D und PDLA sollte untersucht werden, inwieweit es zur Stereokomplexbildung bei einem höheren Anteil an D-Isomeren im Basismaterial kommt:

- PLA2003D + Gew.-1 % PDLA
- PLA2003D + Gew.-3 % PDLA
- PLA2003D + Gew.-5 % PDLA
- PLA2003D + Gew.-10 % PDLA

Da die Herstellbedingungen auch in diesem Fall einen hohen Einfluss auf die Stereokomplexbildung haben, wird in Abbildung 41 der erste Aufheizvorgang dargestellt, der die Plattenherstellung an der Presse beschreibt. Abbildung 42 beschreibt den Abkühl- und zweiten Aufheizvorgang für die vier Rezepturen im Vergleich zu PLA2003D.

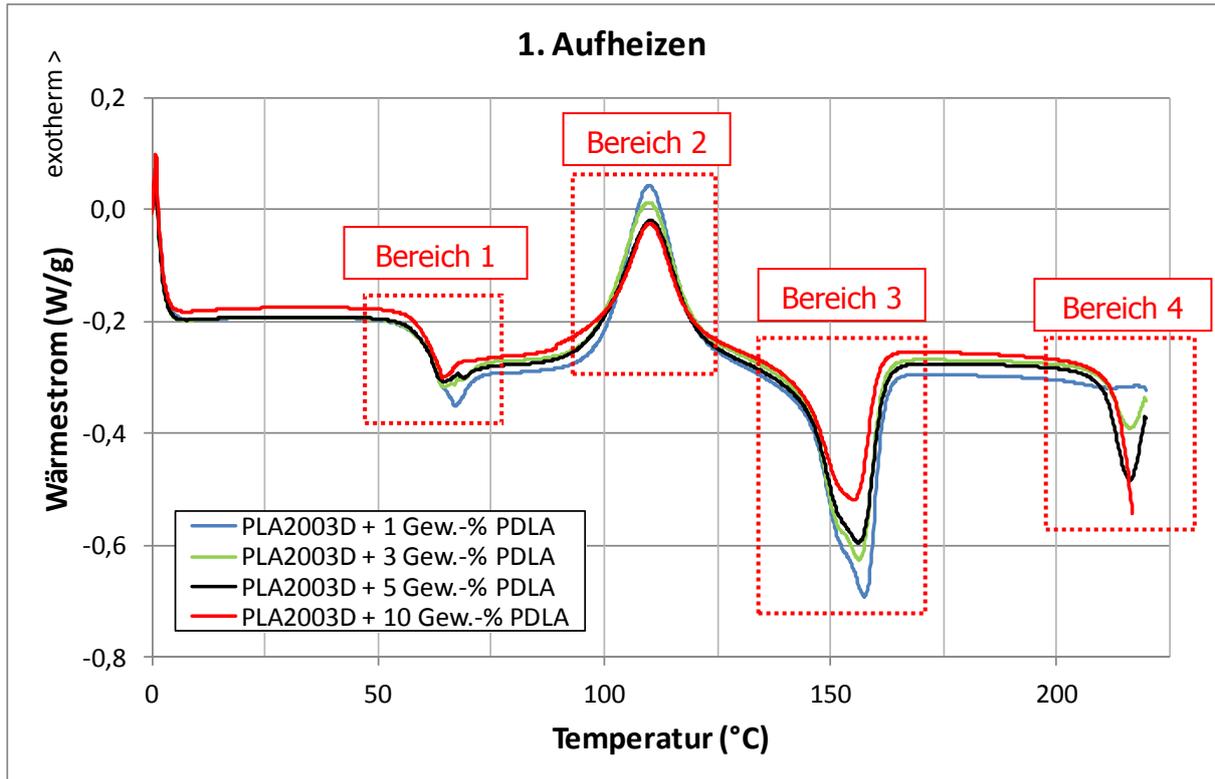


Abbildung 41: DSC-Kurve vom ersten Aufheizen von PLA2003D + PDLA

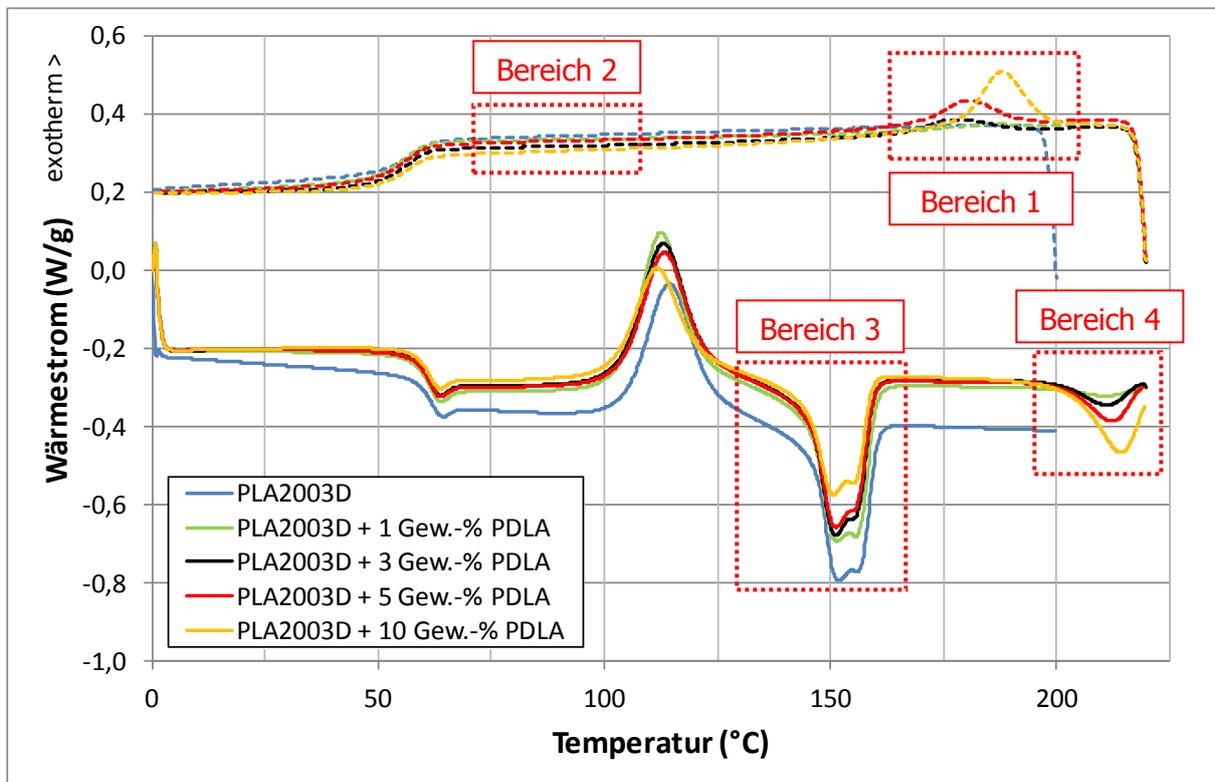


Abbildung 42: DSC-Kurve von PLA2003D + PDLA im Vergleich zu PLA2003D

Um keine Wärmealterung hervorzurufen, wurden die Messungen nur bis 220 °C durchgeführt. Die Bereiche 1 und 2 in Abbildung 41 zeigen durch die große Enthalpieänderung beziehungsweise auftretende Kaltkristallisation, dass große amorphe Anteile vorliegen, diese jedoch mit steigendem PDLA-Gehalt abnehmen. Bereich 3 zeigt ebenfalls durch die mit zunehmenden PDLA-Anteil kleiner werdenden Schmelzpeaks, dass die Kristallinität abnimmt. In Bereich 4 wird deutlich, dass sich Stereokomplexe bilden und deren Größe mit steigendem PDLA-Gehalt zunimmt, wodurch sich die abnehmende Kristallinität erklärt.

Abbildung 42 bestätigt durch die Abkühl- und Aufheizkurve die Erkenntnisse aus Abbildung 41. In Bereich 1 ist die während der Abkühlung bei hohen Temperaturen erfolgende Bildung der Stereokomplexe ersichtlich, denen es jedoch nicht gelingt, in Bereich 2 ihrer Rolle als Nukleierungsmittel gerecht zu werden. Demzufolge liegt bei Raumtemperatur ein amorphes Polymer mit Stereokomplexen vor. Wie aus den Bereichen 1 und 4 hervorgeht, werden die Stereokomplexe mit zunehmendem PDLA-Anteil größer, wodurch die Kristallinität (Bereich 3 und 4) abnimmt. Die Enthalpiedifferenz im Glasübergangsbereich wird mit steigendem PDLA-Gehalt geringfügig kleiner. Der Stereokomplexanteil könnte sehr wahrscheinlich mit einer noch höheren Dosierung an PDLA weiter gesteigert und der Einfluss der amorphen Phase weiter gesenkt werden, dieser Überlegung stehen jedoch hohe Materialkosten gegenüber.

In Tabelle 26 sind die Ergebnisse hinsichtlich Glasübergangs- und Schmelztemperatur für die einzelnen Materialrezepturen zusammengefasst. Weiters wird auch noch die Art der Kristallisation beschrieben.

Tabelle 26: Ergebnisse DSC-Messungen

	Glasübergangstemperatur (°C)	Schmelztemperatur (°C)	Art der Kristallisation
PLA2003D	60,3	151,5	Kaltkristallisation
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide	60,7	152	
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide	60,7	152,8	
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide	60,4	151,9	
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax	59,5	155,8	
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax	59,3	156	
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax	59,4	156	
Vernetztes PLA2003D (1)	59,4	149,3	
Vernetztes PLA2003D (2)	59,2	148,8	
Vernetztes PLA2003D (3)	59,4	148,8	
Vernetztes PLA2003D (4)	59,1	148,9	
Mirel P4001	-	154,2	Kristallisation
DaniMer 42370	55,3	103,7	Kristallisation, Stereokomplexbildung
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	64	176,8	
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	64,4	178,3	
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	64	178,1	Kaltkristallisation, Stereokomplexbildung
PLA2003D + 1 Gew.-% PDLA	59,9	151,2	
PLA2003D + 3 Gew.-% PDLA	59,8	150,9	
PLA2003D + 5 Gew.-% PDLA	59,8	151,1	
PLA2003D + 10 Gew.-% PDLA	59,8	150,4	

Die Enthalpieänderungen, die im Falle von (Kalt-) Kristallisation eine Wärmeabgabe und im Falle eines Schmelzvorgangs eine Wärmeaufnahme bedeuten, sind für die verschiedenen Materialrezepturen in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Kristallisations- und Schmelzenthalpie der verschiedenen Rezepturen

	Kristallisationsenthalpie (J/g)		Schmelzenthalpie (J/g)	
	Kristallisation	Kaltkristallisation	Kristalline Anteile	Stereo-komplex
PLA2003D		27,38	28,55	
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide		23,43	23,35	
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide		23,73	24,19	
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide		24,07	24,06	
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax		28,12	28,24	
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax		28,09	28	
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax		28,4	28,47	
Vernetztes PLA2003D (1)		29,53	28,77	
Vernetztes PLA2003D (2)		28,84	29,16	
Vernetztes PLA2003D (3)		28,82	29,54	
Vernetztes PLA2003D (4)		29,28	28,88	
Mirel P4001	36,57		39,72	
DaniMer 42370 (2 Schmelzpeaks)	20,57	6,53	17,25 9,58	
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	46,71		55,69	1,38
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	44,96		51,65	3,56
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	48,52		53,5	6,5
PLA2003D + 1 Gew.-% PDLA		30,54	29,06	0,92
PLA2003D + 3 Gew.-% PDLA		28,81	26,95	3,69
PLA2003D + 5 Gew.-% PDLA		27,09	25,38	5,82
PLA2003D + 10 Gew.-% PDLA		22,27	21,72	10,61

6.3 Thermogravimetrische Analyse

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analysen (TGA) als Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Anfangspunkttemperatur T_A des Zersetzungsprozesses und die am Messende noch vorliegenden Masse-rückstände sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Abbildung 43 zeigt die TGA von PLA2003D.

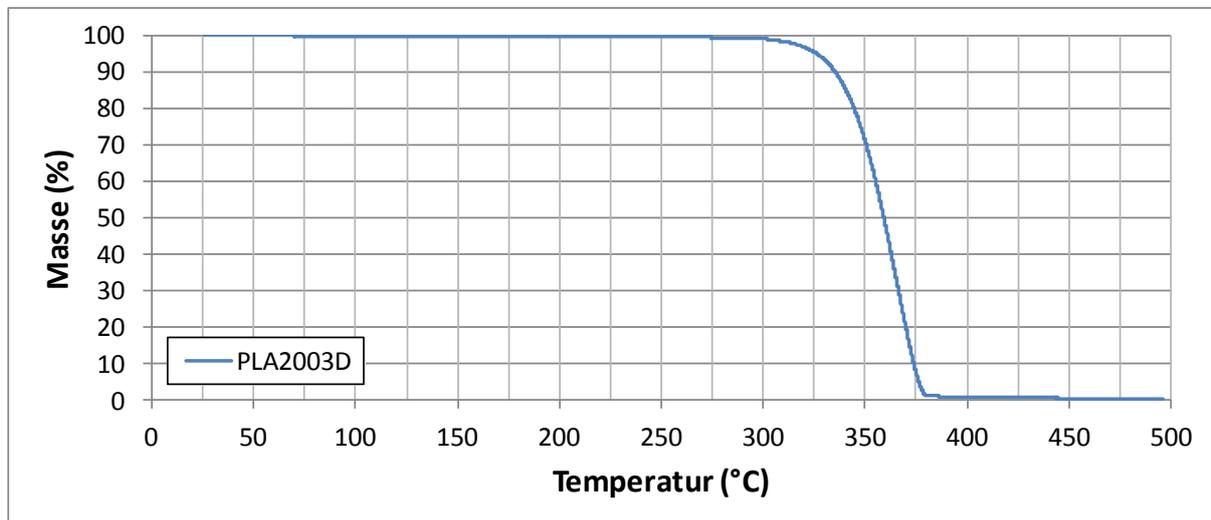


Abbildung 43: TGA von PLA2003D

Die Masse von PLA2003D nimmt ab etwa 275 °C ab und fällt stetig; bei 500 °C ist das Material nahezu vollständig zersetzt. Abbildung 44 stellt die Thermogravimetrische Analyse von PLA2003D mit verschiedenen Anteilen des Kettenverlängerers BioAdimide jener vom Referenzmaterial PLA2003D gegenüber.

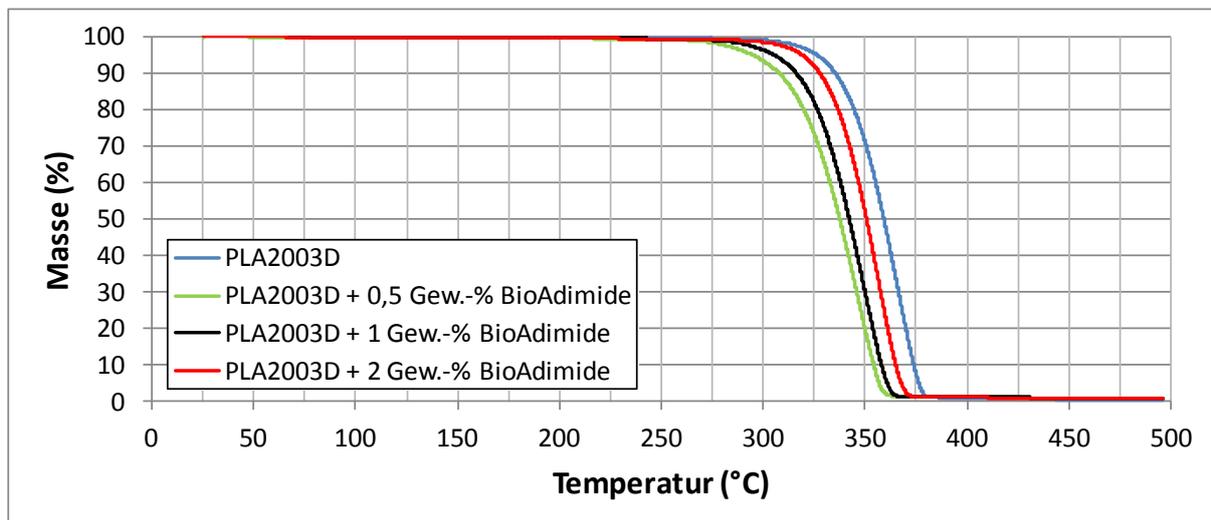


Abbildung 44: TGA von PLA2003D + BioAdimide im Vergleich zu PLA2003D

Es ist zu erkennen, dass bei niedriger Zugabe von BioAdimide die Zersetzung bereits bei etwa 250 °C beginnt, sich im Vergleich zu PLA2003D also zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Mit zunehmendem BioAdimide-Gehalt steigt der Beginn jedoch wieder. Der bei allen drei Rezepturen auftretende Masserückstand bei 500 °C von 0,6 bis 0,8 % lässt darauf

schließen, dass das BioAdimide bestimmte anorganische Anteile beinhaltet. Die in Abbildung 45 dargestellte Thermogravimetrische Analyse von PLA2003D mit dem oberflächenwirksamen IncroMax im Vergleich zum Referenzmaterial PLA2003D lässt keine wesentlichen Schlussfolgerungen zu. Der Einsatz von IncroMax führt zu einem geringfügig früheren Zersetzungsbeginn und einem höheren Masserückstand bei Maximaltemperatur.

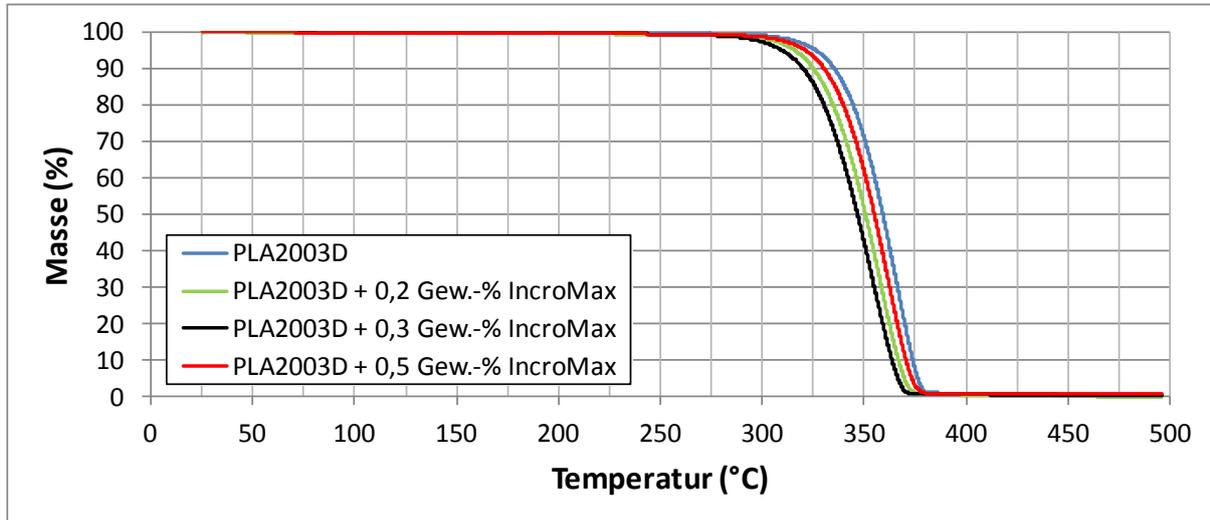


Abbildung 45: TGA von PLA2003D + IncroMax im Vergleich zu PLA2003D

Die Thermogravimetrische Analyse des Polyhydroxyalkanoats Mirel P4001 und von DaniMer 42370 sind dem Referenzmaterial PLA2003D in Abbildung 46 gegenüber gestellt.

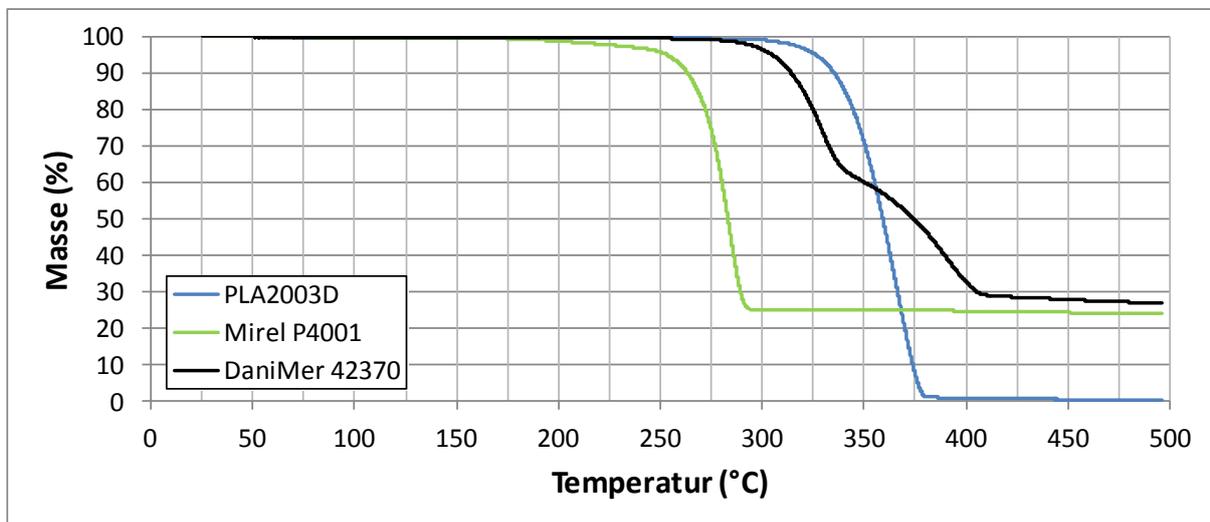


Abbildung 46: TGA von Mirel P4001 und DaniMer 42370 im Vergleich zu PLA2003D

Durch die Masserückstände der Compounds bei 500 °C ist ersichtlich, dass beide anorganische Bestandteile beinhaltet. Mirel P4001 weist einen Rückstand von 22,8 % auf, bei DaniMer 42370 sind es 27 %. Die Massenabnahme von DaniMer 42370 geschieht mehrstufig, was auf verschiedene Materialkomponenten schließen lässt. Mirel P4001 beginnt sich bereits bei 175 °C zu zersetzen, bei DaniMer 42370 setzt der Abbau etwas später bei etwa 250 °C ein. Beide Compounds liegen somit hinsichtlich des Zersetzungsbeginns vor dem Referenzmaterial PLA2003D.

In Abbildung 47 werden die Thermogravimetrischen Analysen der Polymerblends aus PLLA und PDLA mit dem Referenzmaterial PLA2003D verglichen.

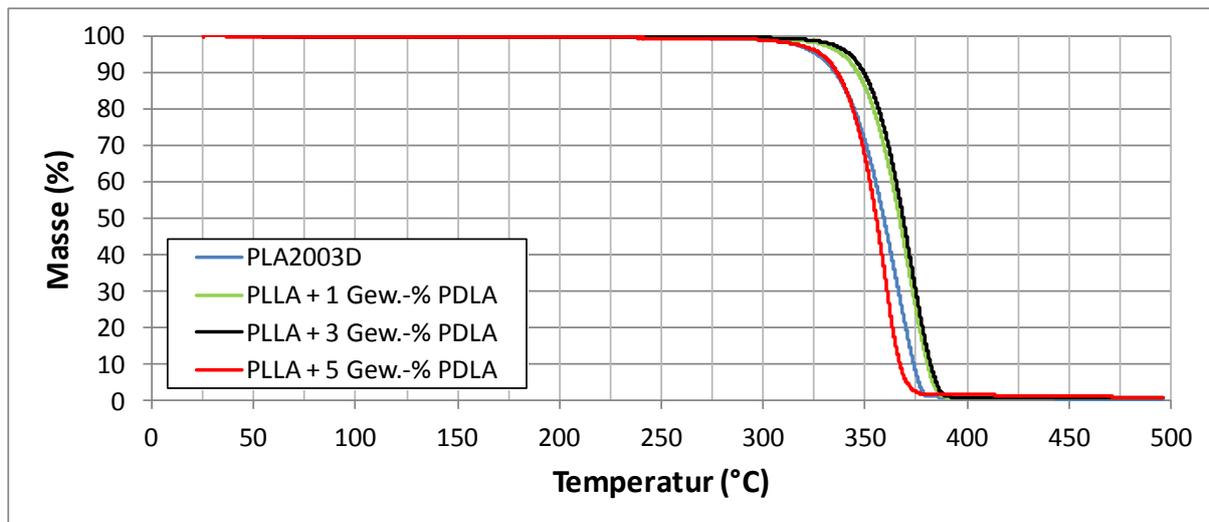


Abbildung 47: TGA von PLLA + PDLA im Vergleich zu PLA2003D

Die Polymerblends beginnen im selben Temperaturbereich wie PLA2003D mit der Zersetzung. Dies wurde erwartet, da der Zersetzungsbeginn ausschließlich von der molekularen Struktur des Polymers abhängt, die für normale Polymilchsäure und die Homopolymere PDLA und PLLA identisch ist.

Anhand der TGA lässt sich die Aussage treffen, dass alle auf PLA2003D basierenden Materialien und die beiden Homopolymere eine ähnliche Anfangspunkttemperatur aufweisen und sich bis 500 °C nahezu vollständig zersetzen. Mirel P4001 und das modifizierte DaniMer 42370 bauen früher ab und sind somit wesentlich empfindlicher gegenüber Wärmealterung, können jedoch unbedenklich bis etwa 175 °C verarbeitet und eingesetzt werden. In Tabelle 28 sind die Anfangspunkttemperatur T_A der Zersetzung und der noch vorhandene Masserückstand bei 500 °C für die verschiedenen Materialrezepturen aufgelistet.

Tabelle 28: Anfangspunkttemperatur der Zersetzung und Masserückstände der TGA

	Zersetzungsanfang T_A (°C)	Masserückstand (%)
PLA2003D	341,8	0,4
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide	315,4	0,8
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide	323,1	0,6
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide	331,1	0,8
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax	328,9	0,1
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax	323,8	0,5
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax	333,6	0,7
Mirel P4001	266,2	22,8
DaniMer 42370	310,1	27
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	350,8	0,7
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	353,2	0,7
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	342	1

6.4 Thermische Beständigkeit

Die thermische Beständigkeit wurde durch Ermittlung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur (HDT) analysiert. Die Ergebnisse für die verschiedenen Materialrezepturen sind in Abbildung 48 grafisch dargestellt, die Kennwerte mit Standardabweichung sind Tabelle 29 im Anhang zu entnehmen.

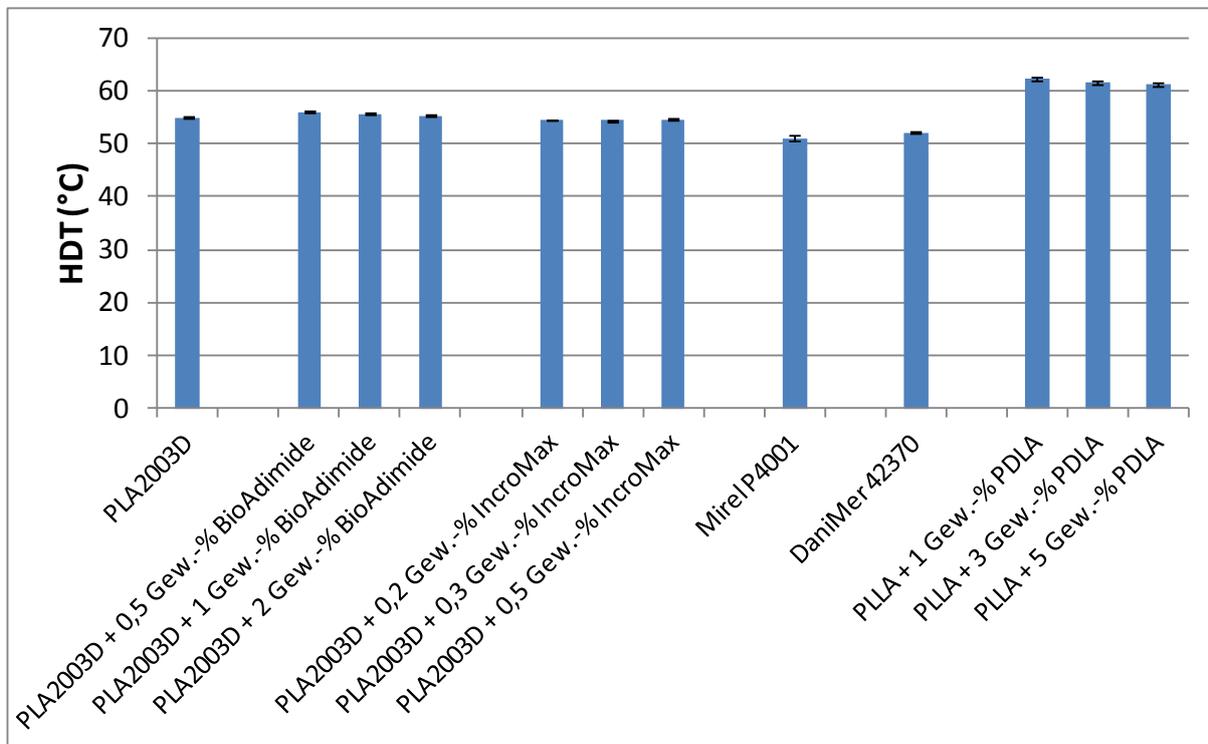


Abbildung 48: HDT der verschiedenen Rezepturen

Die Wärmeformbeständigkeitstemperaturen liegen knapp unterhalb der Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Rezepturen. Die Mischungen mit den Additiven BioAdimide und IncroMax auf Basis von PLA2003D lassen, bedingt durch den ähnlichen molekularen Aufbau der Materialmischung, keine Änderungen der Wärmeformbeständigkeit erkennen. Für die Compounds Mirel P4001 und DaniMer 42370 ist eine Abnahme ersichtlich, obwohl DaniMer 42370 ein eigens für die Realisierung einer höheren thermischen Stabilität modifiziertes Material ist. Die Blends aus PLLA und PDLA weisen einen Anstieg der Wärmeformbeständigkeitstemperatur um etwa 8 K im Vergleich zu PLA2003D auf.

Auf Basis dieser Ergebnisse liegt die Annahme nahe, dass sich keine der untersuchten Rezepturen für den Einsatz oberhalb der Glasübergangstemperatur eignet. Doch wie bereits in Kapitel 3.3.4.1 erläutert, dient die Wärmeformbeständigkeitstemperatur als erste Abschätzung der maximalen Einsatztemperatur. Die während des HDT-Versuchs aufgebrauchte Prüfkörperbelastung spiegelt in den meisten Fällen weder die Beanspruchungshöhe noch die Belastungssituation des realen Bauteils in korrekter Weise wider, da diese von hoher Komplexität sein kann. Es lässt sich jedoch die Aussage tätigen, dass die mechanischen Kennwerte der untersuchten Rezepturen im Bereich des Glasübergangs, wie es bei allen teilkristallinen Kunststoffen der Fall ist, definitiv abnehmen. Verfügt der Kunststoff jedoch über hohe kristalline Anteile, geben ihm diese oberhalb der Glasübergangstemperatur, trotz geringfügiger Erweichung, eine gewisse Stabilität. Diese verbleibenden mechanischen Materialeigenschaften lassen sich jedoch mit den Einpunkt-

ergebnissen des HDT-Versuchs nicht ermitteln. Zur Tätigung einer definitiven Aussage müssen zusätzlich Dynamisch-Mechanische Analysen durchgeführt werden, deren Ergebnisse in Kapitel 6.7 diskutiert werden [5, 11].

6.5 Schlagbiegeversuch nach Charpy

Zur Ermittlung der Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur wurde der Schlagbiegeversuch nach Charpy bei 23 °C durchgeführt, dessen Ergebnisse für die untersuchten Materialrezepturen Abbildung 49 zu entnehmen sind.

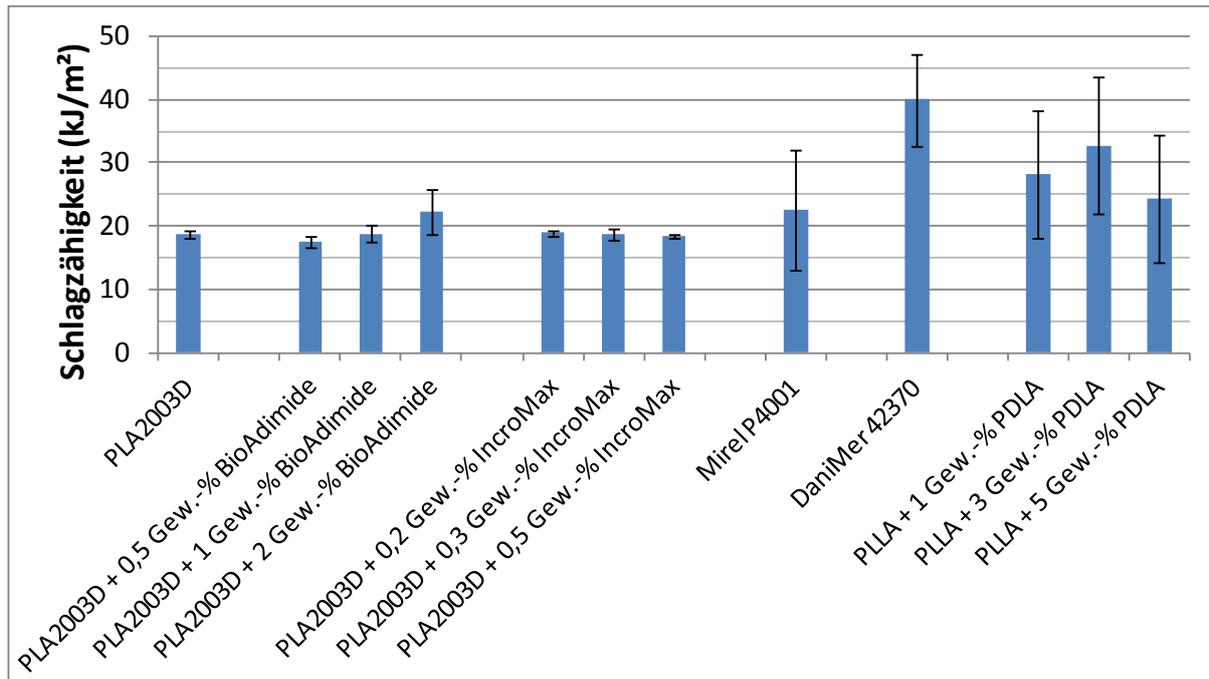


Abbildung 49: Schlagzähigkeiten der verschiedenen Rezepturen

Die Schlagzähigkeit von PLA2003D ist, wie aufgrund der hohen Sprodheit von Polymilchsäure erwartet wurde, mit 18,6 kJ/m² sehr niedrig, jedoch liegen die Schlagzähigkeiten der meisten amorphen Kunststoffe in diesem Bereich. Im Gegensatz dazu weisen teilkristalline Polymere höhere Schlagzähigkeiten auf, Polypropylen hat beispielsweise eine Schlagzähigkeit von etwa 100 kJ/m². Mit zunehmendem Gehalt an kettenverlangerndem BioAdimide steigt die Schlagzähigkeit um bis zu 19,9 %, was laut Abbildung 22 im Falle zunehmender Molmasse zu erwarten ist. Die Einarbeitung des oberflächenwirksamen IncroMax beeinflusst die Schlagzähigkeit nicht, für das Polyhydroxyalkanoat Mirel P4001 ist eine geringfügige Erhöhung zu verzeichnen. Die höchste Schlagzähigkeit wird durch das Compound DaniMer 42370 erzielt. Die Schlagzähigkeiten der Blends aus PLLA und PDLA erhöhen sich ebenfalls, den höchsten Wert dieser drei Rezepturen erzielt die Kombination aus PLLA und 3 Gew.-% PDLA mit einer Zunahme von 76,2 % [11].

Alle auf PLA2003D basierenden Rezepturen, mit Ausnahme von PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide, zeigen keine signifikante Verbesserung der Schlagzähigkeit, was auf dem spröden Charakter des Basismaterials, bedingt durch dessen amorphe Gefügestruktur, beruht. Mit zunehmender Kristallinität steigt auch die Zähigkeit des Materials, was für die Kombinationen aus PLLA und PDLA ersichtlich ist. Die um 115,1 % im Vergleich zu PLA2003D gestiegene Schlagzähigkeit von DaniMer 42370 lässt auf den Einsatz von Schlag-

zähigkeitmodifikatoren schließen. Alle auf Basis des PLA2003D erstellten Rezepturen weisen, bedingt durch die großen amorphe Anteile, geringe Standardabweichungen auf. Bei den weiteren Rezepturen ist diese Streuung, bedingt durch die inhomogene Verteilung der Kristallite im Prüfkörper, größer. Die ermittelten Schlagzähigkeiten sind mit der Standardabweichung und der Änderung im Vergleich zu PLA2003D in Tabelle 30 im Anhang aufgelistet.

6.6 Zugprüfung

Zur Ermittlung der mechanischen Werkstoffkennwerte der Materialrezepturen wurden Zugversuche durchgeführt und die Elastizitätsmoduli, Zugfestigkeiten, Bruchdehnungen und Bruchspannungen aufgezeichnet. Abbildung 50 stellt die ermittelten E-Moduli einander gegenüber, die konkreten Kennwerte sind mit der Standardabweichung und der Änderung im Vergleich zu PLA2003D in Tabelle 31 im Anhang angeführt.

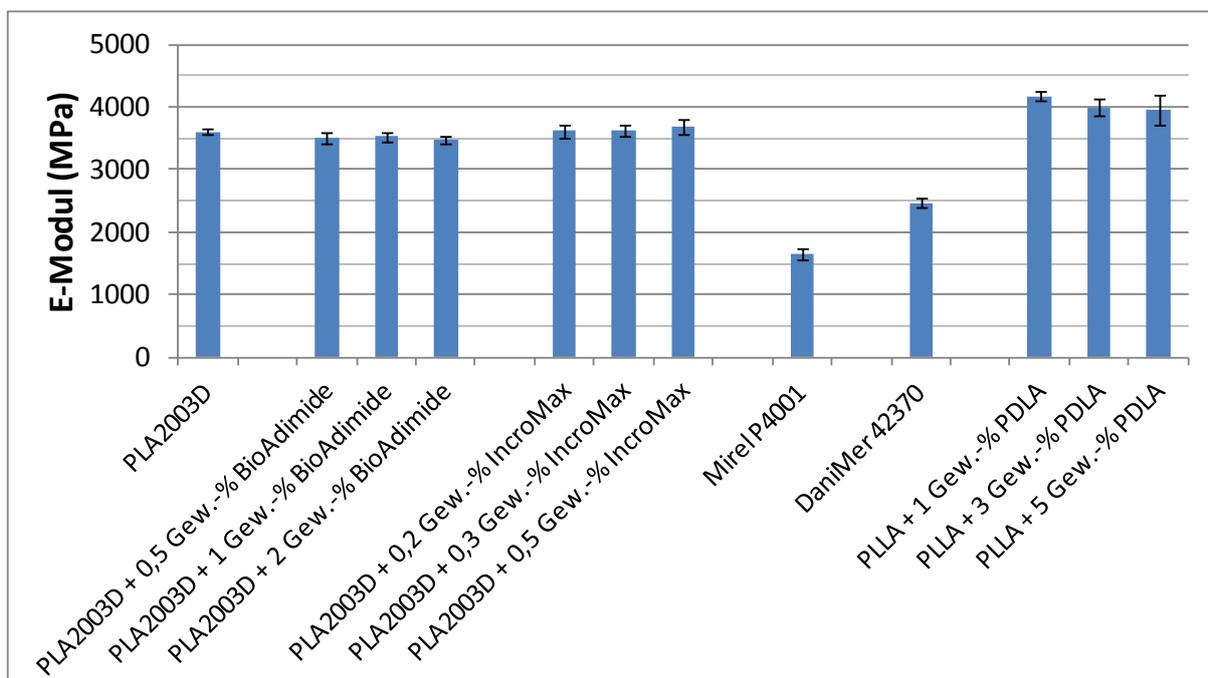


Abbildung 50: E-Moduli der verschiedenen Rezepturen

Die auf PLA2003D basierenden Rezepturen mit den beigemengten Additiven BioAdimide und IncroMax weisen Elastizitätsmoduländerungen von maximal 3,9 % auf. Die Zugabe von BioAdimide verringert den E-Modul geringfügig, IncroMax führt zu einer leichten Erhöhung. Bei den Compounds Mirel P4001 und DaniMer 42370 fällt der Modul um 54,3 % beziehungsweise 31,6 % im Vergleich zum Referenzmaterial PLA2003D; beide Materialien setzen einer äußeren Beanspruchung einen wesentlich geringeren Widerstand entgegen. Für die Kombinationen aus PLLA und 1 Gew.-% PDLA ist eine Modulzunahme von 15,5 % zu verzeichnen, mit steigendem Anteil an PDLA fällt der Modul jedoch auf eine Zunahme von 9,7 %.

In Abbildung 51 sind die Zugfestigkeiten dargestellt, die Werte sind zusammen mit der Standardabweichung und der Änderung im Vergleich zu PLA2003D Tabelle 32 im Anhang zu entnehmen. Es lässt sich erkennen, dass bei Zugabe von BioAdimide und IncroMax die Zugfestigkeit jeweils mit steigendem Additivgehalt abnimmt. Die bereits bei der Ermittlung des E-Moduls festgestellten niedrigen mechanischen Eigenschaften von Mirel P4001 und

DaniMer 42370 werden durch Abbildung 51 bestätigt; die Abnahme beträgt im Vergleich zu PLA2003D 76 % beziehungsweise 52,9 %. Die Zugfestigkeiten der Blends aus PLLA und PDLA liegen geringfügig unter jenen von PLA2003D.

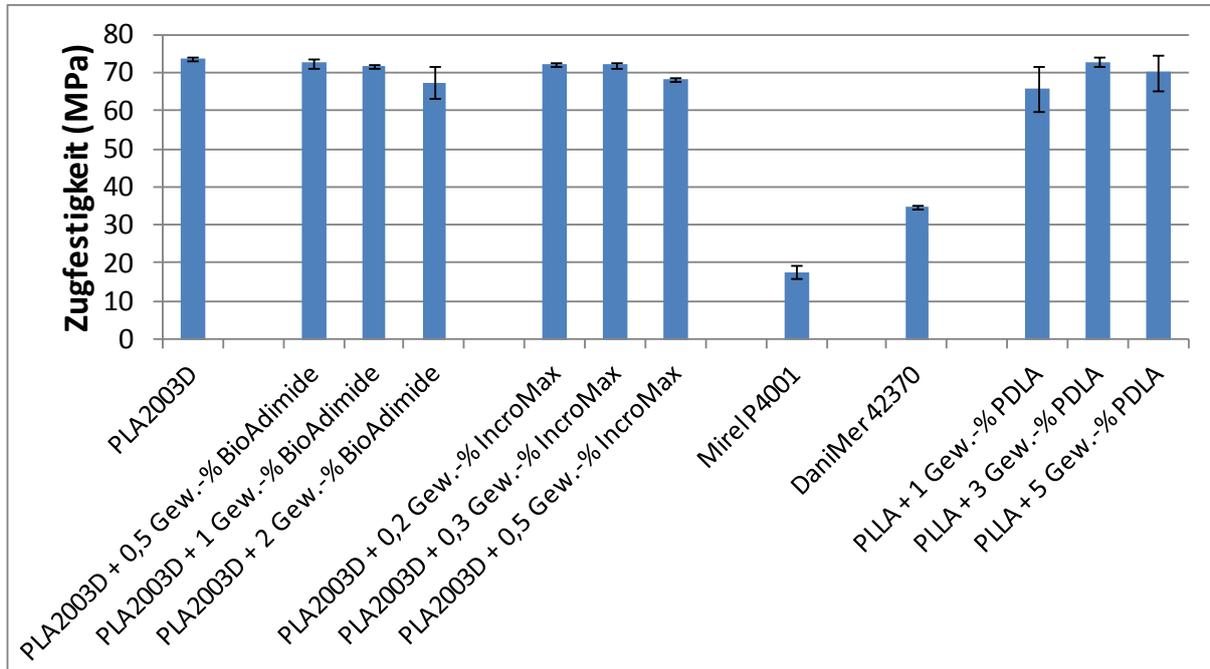


Abbildung 51: Zugfestigkeiten der verschiedenen Rezepturen

Abbildung 52 zeigt die Bruchdehnungen der verschiedenen Materialien. Die Werte sind zusammen mit der Standardabweichung und der Änderung im Vergleich zu PLA2003D Tabelle 33 im Anhang zu entnehmen.

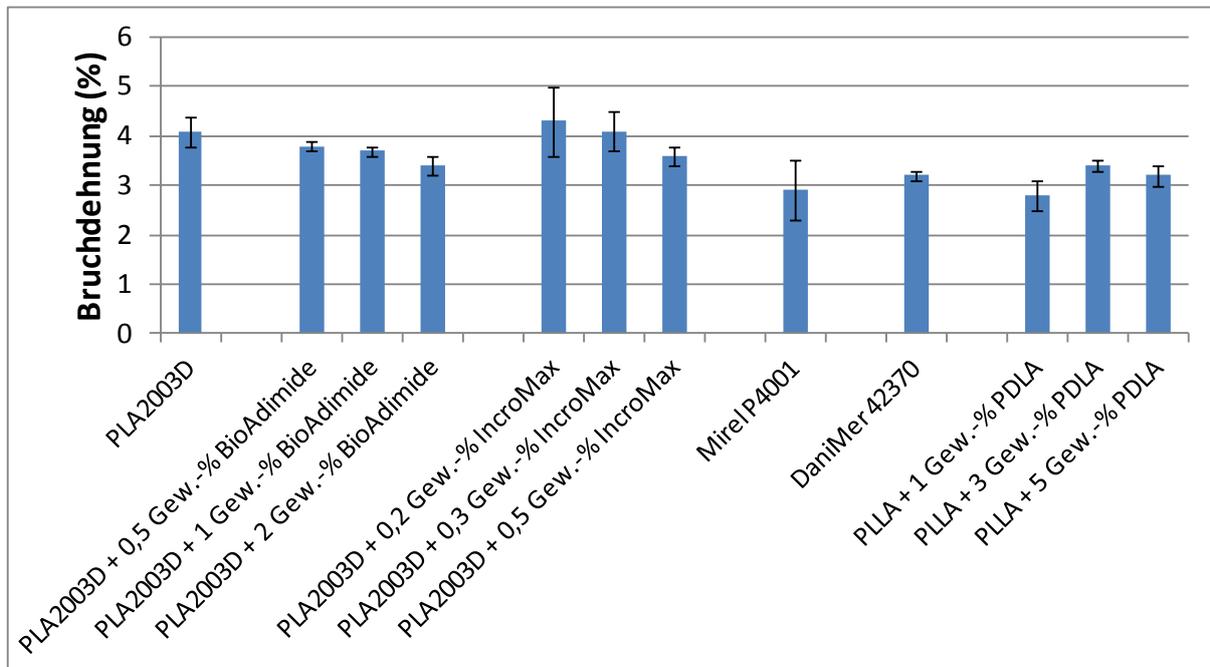


Abbildung 52: Bruchdehnungen der verschiedenen Rezepturen

Die Bruchdehnung beschreibt, inwieweit ein Polymer die aufgebrachte Belastung in Verformung umwandeln kann. Mit zunehmendem BioAdimide-Gehalt in PLA2003D sinkt die Bruchdehnung, ebenso bei der Verwendung von IncroMax. Die Compounds Mirel P4001 und DaniMer 42370 sowie die Blends aus PLLA und PDLA weisen ebenfalls niedrigere Bruchdehnungen auf, was dem höheren Materialzusammenhalt infolge größerer Kristallinität zuzuschreiben ist; eine Verformung wird behindert.

Die Bruchspannungen sind in Abbildung 53 dargestellt, die Kennwerte mit Standardabweichung und Unterschied zu PLA2003D sind in Tabelle 34 im Anhang zu angeführt.

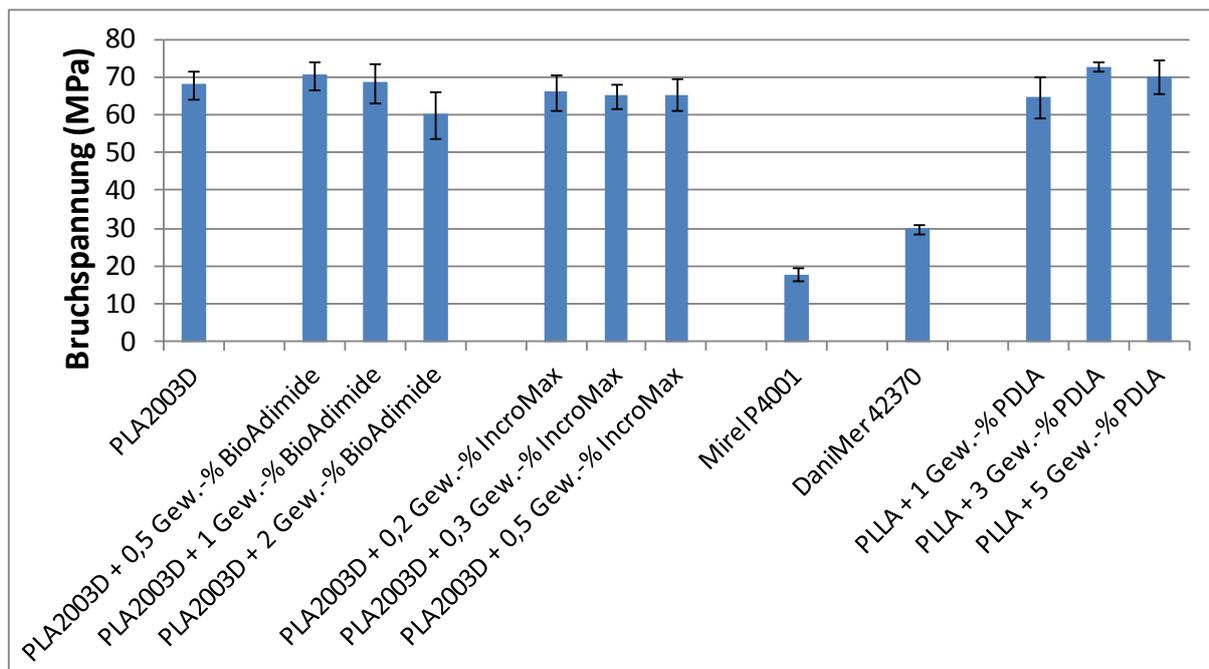


Abbildung 53: Bruchspannungen der verschiedenen Rezepturen

Die auf PLA2003D basierenden Rezepturen und die Blends aus PLLA und PDLA liegen im Bereich der Bruchspannung von PLA2003D. Die Bruchspannungen von Mirel P4001 und DaniMer 42370 liegen 74 % beziehungsweise 56,1 % unter jener von PLA2003D. Vergleicht man die Ergebnisse aus Abbildung 53 und Abbildung 51, ist zu erkennen, dass bei den meisten Rezepturen Zugfestigkeit und Bruchspannung identisch sind beziehungsweise nur geringfügige Unterschiede auftreten. Dies weist auf ein sprödes Materialverhalten hin.

Anhand der DSC-Versuche wurden Mirel P4001, DaniMer 42370 und die Blendformulierungen aus PLLA und PDLA als sehr vielversprechend eingestuft. Die Zugprüfung wurde durchgeführt, um zu gewährleisten, dass die mechanischen Eigenschaften der Rezepturen im Vergleich zu PLA2003D nicht abnehmen; wünschenswert wäre eine Zunahme. Für Mirel P4001 und DaniMer 42370 muss die Einschätzung der DSC-Analyse relativiert werden, da diese Materialien für alle ermittelten mechanischen Kennwerte (E-Modul, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und -spannung) niedrige Ergebnisse vorweisen. Die Blends aus PLLA und PDLA liegen im Vergleich zu PLA2003D für alle mechanischen Parameter in ähnlichen Bereichen, der E-Modul und die Wärmeformbeständigkeitstemperatur erhöhten sich sogar. Für die Rezeptur PLLA + 3 Gew.-% PDLA wurden die besten Ergebnisse erzielt.

6.7 Dynamisch-Mechanische Analyse

Zur Ermittlung der Abnahme der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur wurden Dynamisch-Mechanische Analysen durchgeführt. In den nachfolgenden Diagrammen werden jeweils der Speichermodul (durchgehende Linie) und der Verlustfaktor $\tan \delta$ (gepunktete Linie) dargestellt. Abbildung 54 zeigt die Ergebnisse von PLA2003D.

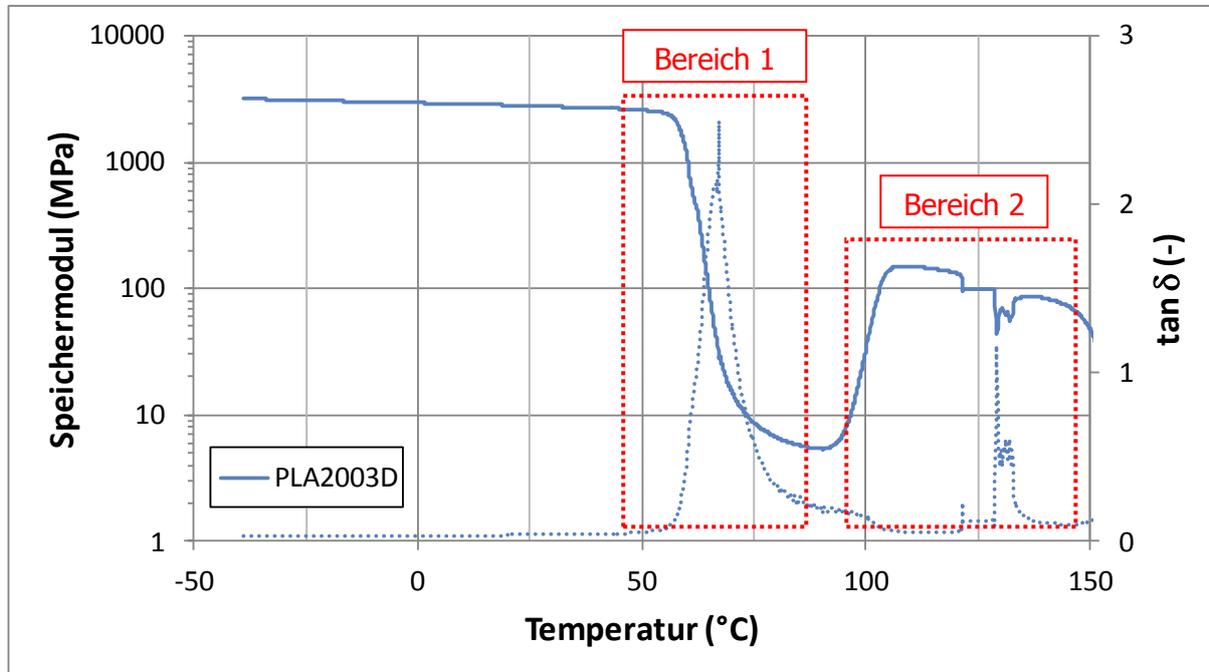


Abbildung 54: DMA von PLA2003D

Die Dynamisch-Mechanische Analyse ist mit einigen weiteren Werkstoffparametern eng verknüpft. Der Abfall des Speichermoduls in Bereich 1 kennzeichnet den Glasübergang, der bereits durch die DSC-Messungen (60,3 °C) erfasst wurde. Auch bestätigt Abbildung 54 die auf Basis der Wärmeformbeständigkeitstemperatur von 55 °C abgeleitete Abnahme der mechanischen Eigenschaften in diesem Bereich. Es lässt sich erkennen, dass der Glasübergang den Beginn einer massiven Modulabnahme kennzeichnet, der Speichermodul fällt von 2577 MPa bei 50 °C auf 8,6 MPa bei 75 °C, was einer Abnahme von 99,7 % entspricht. Der Verlustfaktor, der die verlorene Energie beschreibt, erreicht in diesem Bereich ein Maximum. Das Polymer hat jegliche Steifigkeit verloren und verfügt über keine kristallinen Anteile, um dieser Abnahme entgegenzuwirken. Dies wird durch Bereich 2 bestätigt, in dem sich eine Zunahme des Speichermoduls aufgrund von Kaltkristallisation durch die steigende Temperatur zeigt. In weiterer Folge kommt es zu Unstetigkeiten. Aus Bereich 2 können keine konkreten Aussagen getätigt werden, in den folgenden Abbildungen wurden DMA-Kurven mit auftretender Kaltkristallisation nur bis etwa 110 °C dargestellt.

In Abbildung 55 werden die Ergebnisse der Dynamisch-Mechanischen Analyse von PLA2003D und den verschiedenen Anteilen an BioAdimide mit der Messkurve des Referenzmaterials PLA2003D verglichen. Die Additivzugabe hat keinen Einfluss auf den Speichermodul, es stellt sich dieselbe Abnahme wie beim Basismaterial ein. Wie die DSC-Versuche bereits zeigten, bewirkt der Einsatz von BioAdimide keine Kristallisation im Abkühlprozess, weshalb es, wie Abbildung 55 weiters zeigt, zur Kaltkristallisation ab etwa 90 °C kommt. Oberhalb des Glasübergangs kann diese Rezeptur nicht eingesetzt werden.

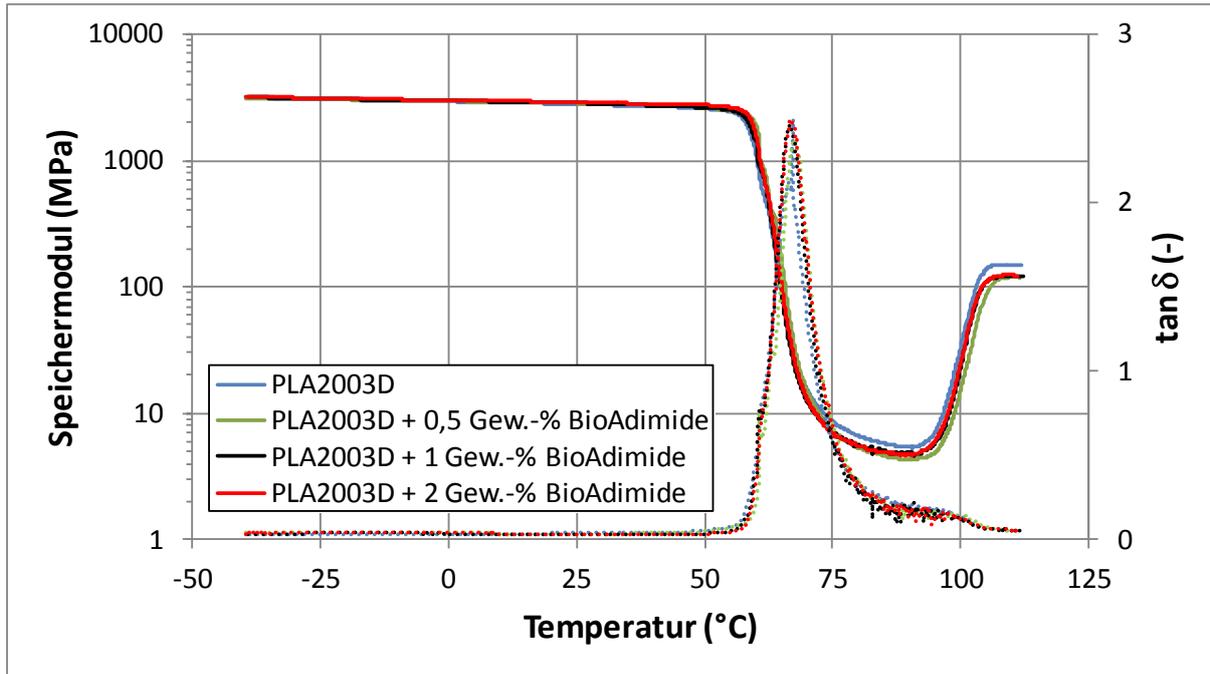


Abbildung 55: DMA von PLA2003D + BioAdimide im Vergleich zu PLA2003D

Die DMA-Kurven von PLA2003D mit IncroMax werden in Abbildung 56 dem Referenzmaterial PLA2003D gegenübergestellt. Wie bei PLA2003D und PLA2003D mit BioAdimide nimmt auch in diesem Fall der Speichermodul zwischen 50 und 75 °C um etwa 99 % ab, bevor es ab 90 °C wiederum zur Bildung von kristallinen Anteilen kommt. Für PLA2003D mit IncroMax ist die Glasübergangstemperatur ebenfalls als obere Einsatzgrenze zu sehen.

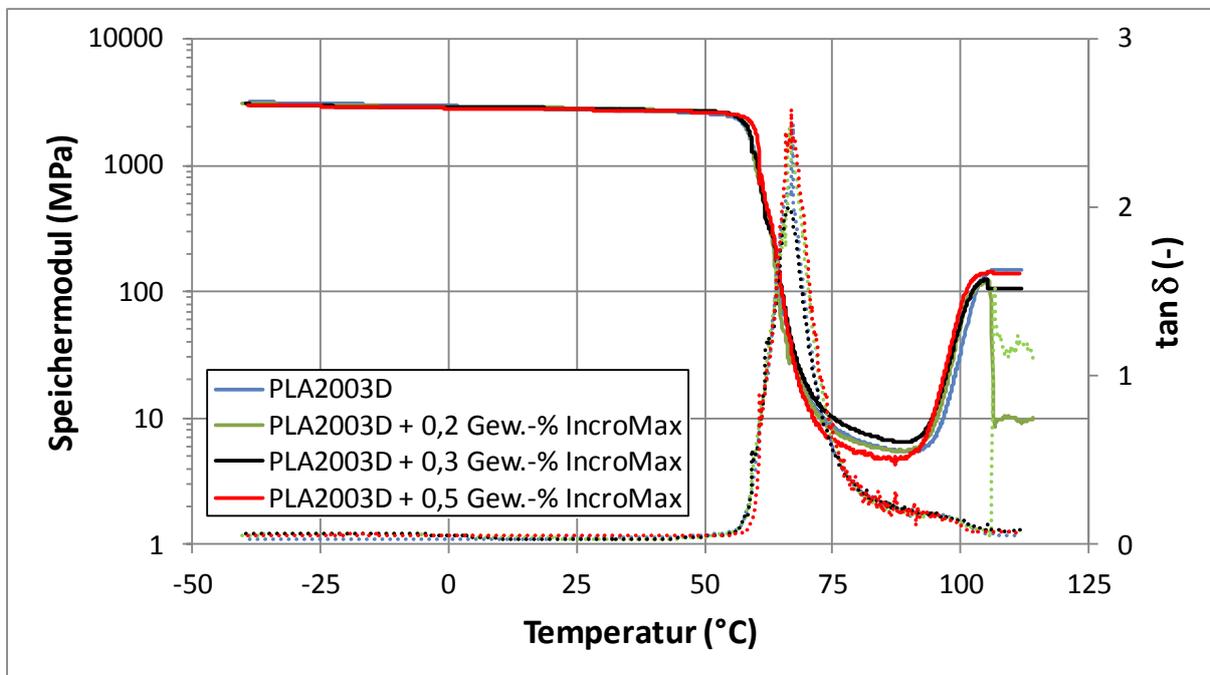


Abbildung 56: DMA von PLA2003D + IncroMax im Vergleich zu PLA2003D

Abbildung 57 stellt die DMA-Kurven von Mirel P4001 jenen von PLA2003D gegenüber. Bereich 1 stellt den Glasübergangsbereich dar. Dieser konnte mit den DSC-Kurven nicht erfasst werden, da die Starttemperatur bei 0 °C lag. Mirel P4001 hat eine Glasübergangstemperatur von etwa 5 °C. Nach diesem Bereich verlangsamt sich der Modulabfall zwar, er erreicht jedoch kein Zwischenniveau und fällt kontinuierlich. Bei etwa 75 °C beträgt der Speichermodul noch 911,8 MPa, was deutlich über jenem von PLA2003D liegt. Durch den stetig fallenden Modul gestaltet sich jedoch die genaue Definition eines optimalen Einsatzbereichs als schwierig, eine Einsatztemperatur von 100 °C könnte jedoch möglich sein. Der einer äußeren Beanspruchung geringe entgegengesetzte Widerstand von Mirel P4001, der sich bereits bei der Ermittlung des E-Moduls zeigte, wird durch die Ergebnisse der Dynamisch-Mechanischen Analyse bestätigt.

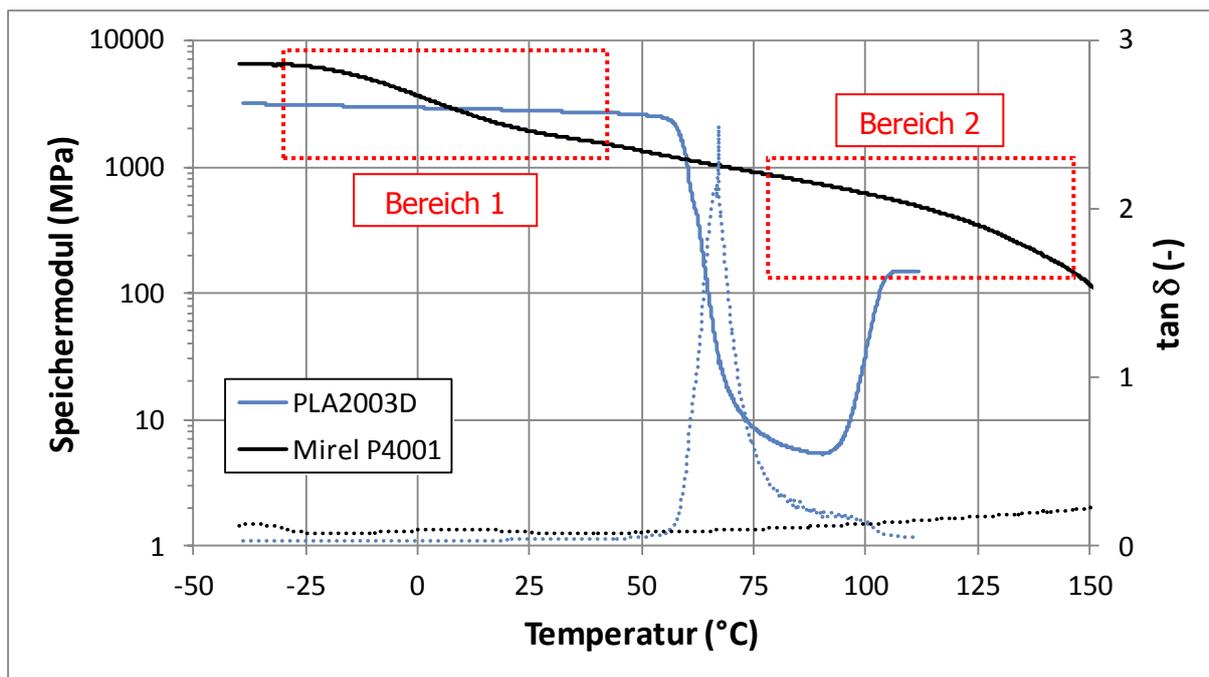


Abbildung 57: DMA von Mirel P4001 im Vergleich zu PLA2003D

Abbildung 58 fasst die DMA-Kurven des Compounds DaniMer 42370 und PLA2003D zusammen. Bereits in Bereich 1 ist eine Abnahme des Speichermoduls zu erkennen. Dies ist jedoch nicht dem Glasübergang, sondern einem sekundären Übergangsbereich zuzuschreiben. Der Glasübergang von Mirel P4001 liegt in Bereich 2, beim Maximum des Verlustfaktors. Am Beginn des Glasübergangs liegt der Speichermodul bei einer Temperatur von 50 °C bei 1761,3 MPa. Dieser Wert liegt geringfügig unter jenem von PLA2003D von 2577 MPa. Der Glasübergang hat jedoch eine geringere Modulabnahme zur Folge und erreicht bei 75 °C ein kleines Zwischenplateau mit einem anfänglichen Speichermodul von 166,3 MPa. In Bereich 3 kommt es zur Kaltkristallisation, wobei diese von geringerem Ausmaß ist wie bei PLA2003D. DaniMer 42370 weist somit jenseits des Glasübergangs einen höheren Speichermodul auf als PLA2003D. Für niedrige Belastungshöhen könnte somit eine maximale Einsatztemperatur von knapp 100 °C erreicht werden.

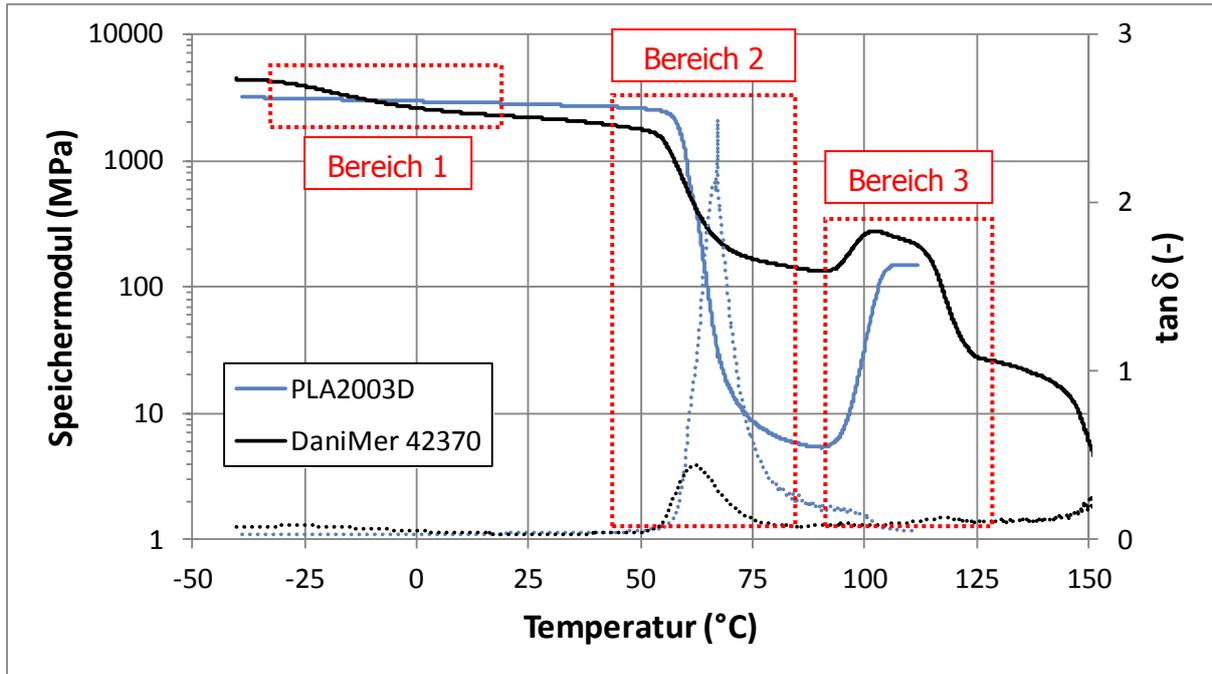


Abbildung 58: DMA von DaniMer 42370 im Vergleich zu PLA2003D

Abbildung 59 zeigt die DMA-Kurven für die Blends aus PLLA und PDLA im Vergleich zum Referenzmaterial PLA2003D. Der Glasübergang bei einer Temperatur von etwa 60 °C ist in Bereich 1 klar erkennbar. Der Speichermodul vor dem Glasübergang beträgt bei 50 °C für 1, 3 und 5 Gew.-% PDLA-Gehalt 2284, 2451,3 und 2579,3 MPa. Der Glasübergang ist bei etwa 95 °C abgeschlossen. Der Modul steigt mit zunehmendem PDLA-Gehalt geringfügig. Die kristallinen Anteile geben dem Polymer nach dem Glasübergang ein stabiles Gefüge und führen in Bereich 2 zur Bildung eines Plateaus.

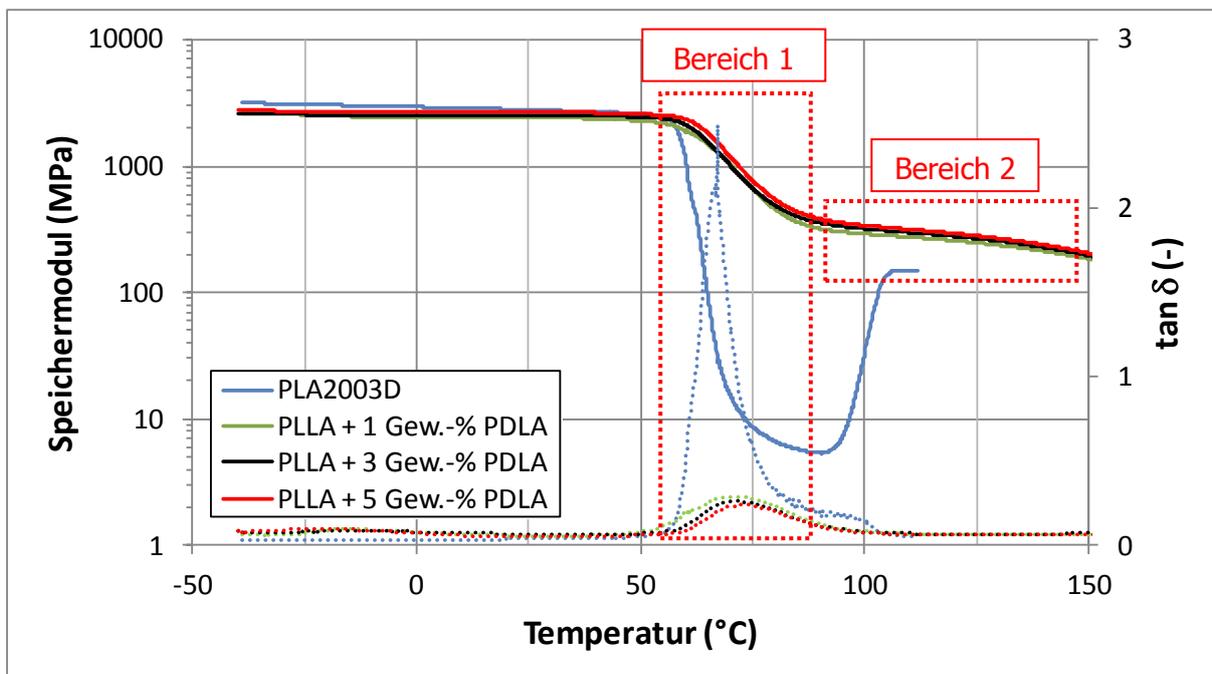


Abbildung 59: DMA von PLLA + PDLA im Vergleich zu PLA2003D

Anhand der Dynamisch-Mechanischen Analyse kann die Aussage getroffen werden, dass PLA2003D keinesfalls oberhalb der Glasübergangstemperatur eingesetzt werden kann. Auch die Beimengung der Additive BioAdimide oder IncroMax beeinflusst diese Einsatzgrenze nicht. Mirel P4001 verfügt jenseits von 60 °C noch über eine gewisse Festigkeit, die jedoch stetig abnimmt. Dasselbe gilt für DaniMer 42370. Dieses Compound fängt bei 90 °C zu kristallisieren an und kann aufgrund des thermischen Abbaus bestimmter Anteile (siehe DSC-Messungen) maximal bis zu dieser Temperatur eingesetzt werden. Die Polymerblends aus PLLA und PDLA sind vielversprechend, da sie nach dem Glasübergang bei einem Speichermodul von etwa 400 MPa ein Plateau ausbilden und nicht nachkristallisieren. Die kristallinen Anteile und die Stereokomplexe sind für die verbleibende Steifigkeit verantwortlich.

7 Zusammenfassung

Biopolymere weisen eine niedrige thermische Stabilität auf, die deren Einsatz in mehreren Anwendungsfällen nicht zulässt. Aus Polymilchsäure hergestellte Verpackungen können zum jetzigen Zeitpunkt nur im Niedrig-Temperaturbereich eingesetzt werden, da die Wärmeformbeständigkeitstemperatur von 50 bis 60 °C als obere Einsatzgrenze zu sehen ist. Daraus entwickelte sich die Idee, Polymilchsäure zu modifizieren, um höhere Gebrauchstemperaturen zu erreichen. Im Zuge der Masterarbeit sollten Gründe für die niedrige thermische Stabilität von Polymilchsäure identifiziert und in weiterer Folge nach Publikationen gesucht werden, welche die Erhöhung der thermischen Beständigkeit von Polymilchsäure zum Thema hatten. Weiters sollten bereits am Markt befindliche Additive zur Modifizierung von Polymilchsäure und andere, für den Einsatz bei höheren Temperaturen geeignete Biopolymere, gefunden und in weiterer Folge vielversprechende Rezepturen definiert werden.

Polylactid Ingeo™ Biopolymer 2003D von NatureWorks LLC, eine herkömmliche Polymilchsäure, wurde als Referenzmaterial verwendet. Das kettenverlängernde Additiv BioAdimide™ 500 XT von Rhein Chemie Rheinau GmbH und der zur Ausbildung einer schützenden Oberfläche dienende Zusatzstoff IncroMax™ 100 von Croda Europe Limited wurden zu 0,5, 1 und 2 Gew.-% beziehungsweise 0,2, 0,3 und 0,5 Gew.-% dem Referenzmaterial beigemischt. Zwei fertige Compounds, Mirel™ P4001 von Metabolix Inc., ein Polyhydroxyalkanoat, und ein modifiziertes Polymilchsäure-Compound, DaniMer 42370 von DaniMer Scientific LLC, wurden ebenfalls ausgewählt. Weiters wurden Blends aus den Homopolymeren PLLA und 1, 3 und 5 Gew.-% PDLA als zu untersuchende Rezepturen definiert, die eine hohe Kristallinität und somit hohe thermische Stabilität erwarten ließen. Herangezogen wurden Synterra® PDLA 1010 und Synterra® PLLA 1510, beide hergestellt von Synbra Technology bv. Die Vernetzung von Polymilchsäure sollte ebenfalls realisiert werden. PLA2003D diente wiederum als Basismaterial. TAIC 70 von Kettlitz-Chemie GmbH & Co. KG diente als Brückenmolekül und der bei UV-Licht zerfallende Initiator Irgacure® TPO von BASF SE sollte durch Bindung von Wasserstoffatomen der Polymerhauptkette die notwendigen freien Valenzen schaffen.

Alle Materialrezepturen, mit Ausnahme jener zur Vernetzung von Polymilchsäure, wurden an einem Haake 3000 Rheomix aufbereitet und an der Plattenpresse 200P unter Vakuum Platten mit den Stärken 1 und 4 mm hergestellt. Aus ihnen wurden mittels eines Fräasers Vielzweckprüfkörper gefräst und mit diesen verschiedene Materialprüfungen durchgeführt. Mit der Polarimetrie wurde der Anteil an D-Isomeren im Referenzmaterial errechnet. Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) wurde zur Ermittlung der Lage von Glasübergangs- und Schmelzbereich durchgeführt und um Informationen zum Kristallisationsmechanismus sowie zu den amorphen und kristallinen Anteilen zu erhalten. Mit Hilfe der Thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde geprüft, ob kein vorzeitiger Zersetzungsbeginn der Rezepturen einsetzt. Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur (HDT), ein Einpunktwert, wurde zu einer ersten Abschätzung der thermischen Einsatzgrenze ermittelt. Um Aussagen zur Schlagzähigkeit der Materialrezepturen tätigen zu können, wurde der Schlagbiegeversuch nach Charpy durchgeführt. Mit Hilfe des Zugversuchs wurden die üblichen mechanischen Kennwerte (Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Bruchspannung) ermittelt. Dynamisch-Mechanische Analysen (DMA), welche die Abhängigkeit des im Kunststoff gespeicherten Moduls von der Temperatur darstellen, wurden ebenfalls zur Abschätzung der thermischen Einsatzgrenzen durchgeführt.

Die für die Vernetzung untersuchte Materialrezeptur aus PLA2003D, TAIC 70 und Irgacure TPO wurde zunächst am Compounder zu einem Mischungsgranulat verarbeitet und daraus

mit dem Extruder Collin Teach-Line E 20 TH und der Baureihe Baugruppe Collin CR 136/350 eine Folie hergestellt. Diese Folie wurde an zwei Positionen der Abzugseinheit in jeweils zwei verschiedenen Abständen mit der UV-Lampe OmniCure Series 1000 bestrahlt. Der Grund für die Folienherstellung war die geringe Eindringtiefe der UV-Strahlung von mehreren 100 µm. Proben dieser Folien wurden DSC-Messungen unterworfen und der Erfolg der Vernetzung analysiert. Die ermittelten Kennwerte und Diagramme wurden für jede Materialrezeptur aufgenommen und die Ergebnisse übersichtlich einander gegenüber gestellt und analysiert sowie mit dem Referenzmaterial verglichen.

Die Polarimetrie lieferte das Ergebnis von 3,65 % Anteil an D-Isomeren in PLA2003D. Auf Basis dessen wurden vier weitere Kombinationen aus diesem und 1, 3, 5, und 10 Gew.-% PDLA definiert die hergestellten Platten und hinsichtlich ihrer Kristallinität untersucht.

Die DSC-Messungen von PLA2003D zeigten, dass das Polymer während der Abkühlung, aufgrund langsamer Kristallisation, keine kristallinen Anteile bildet und somit bei Raumtemperatur vollständig amorph ist. Deshalb kann es oberhalb der Glasübergangstemperatur nicht eingesetzt werden. Im Aufheizmodus kam es zur Kaltkristallisation, was einen ataktischen Molekulaufbau ausschließt. Dieselben Phasenübergänge ließen sich bei Beimengung der Additive BioAdimide und IncroMax beobachten. Die Untersuchungen der vernetzten Folien zeigten ebenfalls keine Änderungen hinsichtlich Kristallisation, Kaltkristallisation und Schmelzbereich, was bedeutet, dass die Vernetzung nicht erfolgreich war. Mirel P4001 bildete wie DaniMer 42370 kristalline Anteile aus, die eine höhere thermische Stabilität erwarten ließen. Bei DaniMer 42370 schmolz jedoch im Bereich von 90 °C ein Bestandteil, darüber kann es somit nicht eingesetzt werden. Die Blends aus PLLA und PDLA bildeten kristalline Phasen und zusätzlich Stereokomplexe, die mit zunehmendem PDLA-Gehalt größer werden, jedoch eine Abnahme der Kristallinität nach sich ziehen. Die Kombinationen aus PLA2003D und PDLA bildeten ebenfalls Stereokomplexe aus, jedoch keine kristallinen Anteile.

Die Thermogravimetrische Analyse zeigte, dass sich alle auf Basis von PLA2003D sowie PLLA und PDLA hergestellten Rezepturen ab etwa 260 °C zersetzen. Mirel P4001 und DaniMer 42370 bauen bereits früher ab, diese Materialien sind gegenüber Wärmealterung empfindlicher. Beide wiesen außerdem anorganische Füllstoffanteile von 22,8 beziehungsweise 27 Gew.-% auf.

Die Wärmeformbeständigkeitstemperaturen lagen alle im Bereich von 55 °C, jene von Mirel P4001 und DaniMer 42370 geringfügig darunter. Für die Blends aus PLLA und PDLA erhöhte sie sich um etwa 7 K. Die Aussagekraft dieser Einpunktwerte ist jedoch eingeschränkt, sie liefern nur eine erste Abschätzung.

Die Schlagzähigkeit nach Charpy bestätigte die hohe Sprödeheit von PLA2003D. Alle darauf basierenden Rezepturen, mit Ausnahme von PLA2003D + Gew.-2 % BioAdimide, zeigten keine Verbesserung der Schlagzähigkeit. Mit zunehmender Kristallinität stieg die Zähigkeit des Materials, was für die Kombinationen aus PLLA und PDLA sowie Mirel P4001 ersichtlich war. Die um 115,1 % im Vergleich zu PLA2003D gestiegene Schlagzähigkeit von DaniMer 42370 ließ auf den Einsatz von Schlagzähigkeitmodifikatoren schließen. Für Mirel P4001 und DaniMer 42370 wurden für alle ermittelten mechanischen Kennwerte (E-Modul, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Bruchspannung) niedrige Ergebnisse erzielt. Die Blends aus PLLA und PDLA lagen, im Vergleich zu PLA2003D, für alle mechanischen Parameter in ähnlichen Bereichen, der E-Modul erhöhte sich sogar. Für die Rezeptur PLLA + 3 Gew.-% PDLA wurden die besten Ergebnisse erzielt.

Anhand der Dynamisch-Mechanischen Analyse zeigte sich, dass PLA2003D keinesfalls oberhalb der Glasübergangstemperatur eingesetzt werden kann, da der Speichermodul um 99,7 % abnahm. Außerdem stellte sich ab etwa 90 °C die bereits mit der DSC-Messung

festgestellte Nachkristallisation ein, die keine Auswertung der Ergebnisse oberhalb dieser Temperatur ermöglichte. Auch die Beimengung der Additive BioAdimide oder IncroMax beeinflusste das Materialverhalten nicht. Mirel P4001 verfügt jenseits von 60 °C noch über höhere Speichermodulwerte. Dasselbe gilt für DaniMer 42370. Dieses Compound fing bei 90 °C zu kristallisieren an und kann aufgrund des erfolgenden Aufschmelzens bestimmter Anteile maximal bis zu dieser Temperatur eingesetzt werden, wie die DSC-Messungen bereits zeigten. Die Polymerblends aus PLLA und PDLA waren vielversprechend, da sie nach dem Glasübergang bei einem Speichermodul von etwa 330 MPa ein Plateau ausbildeten und nicht nachkristallisierten. Die kristallinen Anteile und die Stereokomplexe waren für die verbleibende Steifigkeit verantwortlich.

Die Zusatzstoffe BioAdimide und IncroMax bewirkten keine höhere thermische Stabilität von PLA2003D. Die Vernetzung von PLA2003D war nicht erfolgreich. Die Compounds Mirel P4001 und DaniMer 42370 sind kristallin und anhand der DSC-Messungen und der Dynamisch-Mechanischen Analyse als vielversprechend einzustufen, dem stehen jedoch niedrige mechanische Kennwerte gegenüber. Durch die Einarbeitung mineralischer Füllstoffe oder Fasern könnten diese erhöht werden, auch die Herstellung eines mehrschichtigen Verbundes mit einem Werkstoff, der die mechanischen Belastungen aufnimmt, wäre möglich. Die vielversprechendsten Rezepturen waren die Blendformulierungen aus PLLA und PDLA. Deren hohe Kristallinität, die zusätzliche Ausbildung von Halt gebenden Stereokomplexen, vergleichbare mechanische Kennwerte wie PLA2003D und die, wie die Dynamisch-Mechanische Analyse gezeigt hat, Ausbildung eines Plateaus von etwa 400 MPa nach dem Glasübergangsbereich, sind gute Grundvoraussetzungen für den Einsatz bei höheren Temperaturen. Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur könnte durch die Einarbeitung von Füllstoffen oder Fasern weiter erhöht werden.

8 Literaturangabe

- [1] A. KRÜSS Optronic GmbH: Polarimeter, Version 1.6, Hamburg, Oktober 2006, URL: http://www.kruess.com/documents/BR_Polarimeter_DE_1.6.pdf (abgerufen am 27. Jänner 2014).
- [2] Anderson, K. S.; Hillmyer, M. A.: Melt preparation and nucleation efficiency of polylactide stereocomplex crystallites, *Polymer* 47 (2006), 2030-2035.
- [3] BioAdimide™ 500 XT: Materialdatenblatt, Rhein Chemie Rheinau GmbH, Duesseldorfer Strasse 23-27, Mannheim, 2011.
- [4] Biokunststoffe: "Bio" ist nicht gleich grün, 10/2012, URL: <http://engineering-igmetall.de/biokunststoffe-bio-ist-nicht-gleich-gr%C3%BCn> (abgerufen am 10. Februar 2014), Originalquelle: European Bioplastics 2012.
- [5] Dallner, C; Ehrenstein, G.W.: Thermische Einsatzgrenzen von Kunststoffen - Teil II: Dynamisch-Mechanische Analyse unter Last, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg, Zeitschrift Kunststofftechnik 2 (2006).
- [6] DaniMer 42370: Materialdatenblatt, DaniMer Scientific LLC, 1301 Colquitt Hwy, PO Box 7965, Bainbridge, GA 39818.
- [7] DaniMer Scientific LLC: Additives, URL: <http://www.danimer.com/products/additives/> (abgerufen am 1. Februar 2014).
- [8] Ehrenstein, G.W.; Riedel, G.; Trawiel, P.: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, 2. völlig überarbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2003.
- [9] Endres, H.-J.; Siebert-Raths, A.: Technische Biopolymere, Carl Hanser Verlag, München, 2009.
- [10] Feng L.-D.; Sun, B.; Bian, X.-C.; Chen, Z.-M.; Chen, X.-S.: Determination of D-lactate content in poly(lactic acid) using polarimetry, *Polymer Testing* 29 (2010), 771-776.
- [11] Grellmann, W.; Seidler, S.: Kunststoffprüfung, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2011.
- [12] IncroMax™ 100: Materialdatenblatt, Croda Europe Limited - Polymer Additives, Cowick Hall, Snaith, Goole, East Yorkshire, DN14 9AA.
- [13] Ingeo™ Biopolymer 2003D: Materialdatenblatt, NatureWorks LLC, 15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345, 2012.
- [14] Irgacure® TPO-L: Materialdatenblatt, BASF SE - The Chemical Company, 67056 Ludwigshafen, 2013.
- [15] Jacobsen, S.: Polylactide - Biologisch abbaubare Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen für neue Anwendungen, in Wechselwirkungen, Jahrbuch aus Lehre und Forschung der Universität Stuttgart, Stuttgart, 2000.
- [16] Kaiser, W.: Kunststoffchemie für Ingenieure, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2011.
- [17] Kettlitz-TAIC 70: Materialdatenblatt, Kettlitz-Chemie GmbH & Co. KG, Industriestr. 6, 86643 Rennertshofen.
- [18] Khanna, S; Srivastava, A.K.: Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates, in Process Biochemistry, Department of Biochemical Engineering and Biotechnology, Indian Institute of Technology, Hauz Khas, New Delhi, 2004.

- [19] Koo, G.-H.; Jang, J.: Preparation of Melting-Free Poly(lactic acid) by Amorphous and Crystal Crosslinking Under UV-Irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013.
- [20] Menges, G.; Haberstroh, E.; Michaeli, W.; Schmachtenberg, E.: *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, 6. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2011.
- [21] Mirel™ P4001: Materialdatenblatt, Metabolix Inc., 650 Suffolk Street, Suite 100, Lowell, MA, 2012.
- [22] Neumann, M. G.; Schmitt, C. C.; Ferreira, G. C.; Corrêa, I. C.: The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units, *Dental Materials* (2006) 22, 576-584.
- [23] Reemmer, J.: Advances in the synthesis and extraction of biodegradable polyhydroxyalkanoates in plant systems - A review, in *MMG45 Basic Biotechnology*, Departments of Biochemistry and Molecular biology and Plant Biology, Michigan State University, East Lansing, 2009.
- [24] Rhein Chemie Rheinau GmbH: Additives for Bioplastics in Durable Applications, 5th Bioplastics Markets, Hong Kong, 23. - 24. Mai 2011.
- [25] Rhein Chemie Rheinau GmbH: BioAdimide™ Product Line, URL: <http://www.bioadimide.com/results.html#bioAdimide500> (abgerufen am 1. Februar 2014).
- [26] Siebert-Raths, A.; Endres, H.-J.; de Vos, S.; Schennink, G. G. J.: Polylactid für technische Anwendungen modifizieren, *Kunststoffe* 5 (2011), 99-104.
- [27] Siebert-Raths, A.: Modifizierung von Polylactid (PLA) für technische Anwendungen - Verfahrenstechnische Optimierung der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften, Dissertation an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rohstock, 2012.
- [28] Sindhu, R.; Ammu, B.; Binod, P.; Deepthi, S. K.; Ramachandran, K. B.; Soccol, C. R.; Pandey, A.: Production and characterization of poly-3-hydroxybutyrate from crude glycerol by *Bacillus sphaericus* NII 0838 and improving its thermal properties by blending with other polymers, *Brazilian archives of Biology and Technology*, vol.54, n.4 (2011), 783-794.
- [29] Synterra® PDLA 1010: Materialdatenblatt, Synbra Technology bv, Zeedijk 25 (Industrieterrein Zwartenberg), 4871 NM Etten-Leur, 2012.
- [30] Synterra® PLLA 1510: Materialdatenblatt, Synbra Technology bv, Zeedijk 25 (Industrieterrein Zwartenberg), 4871 NM Etten-Leur, 2012.
- [31] Tony Deligio: Cellulose derived nanocrystals plus PLA equal bioplastic nanocomposites, URL: <http://www.plasticstoday.com/articles/cellulose-derived-nanocrystals-plus-pla-bioplastic-nanocomposites> (abgerufen am 9. Februar 2014).
- [32] Vos, S. de; Jansen, P.: Industrial-Scale PLA Production from PURAC Lactides, 8th World Congress on Chemical Engineering, 23.-27. August 2009, Montreal, Canada; K. Joziase, Progress in Polylactide (PLA) Technology and Applications, Presentation at InnoBioPlast 2010, 9.-11. September 2010, Bangkok, Thailand.
- [33] Yang, S.-I.; Wu, Z.-H.; Yang, W.; Yang, M.-B.: Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA), *Polymer Testing* 27 (2008), 957–963.

9 Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
A	Hilfspunkt
B	Hilfspunkt
C	Mittelpunkt
C	Kohlenstoffatom
CO ₂	Kohlendioxid
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Differenzkalorimetrie
E-Modul	Elastizitätsmodul
Gew.-%	Gewichtsprozent
°C	Grad Celsius
h _(T)	Prüfkörperdurchbiegung
HDT	Heat Distortion Temperature, Wärmeformbeständigkeits-temperatur
H ₂ O	Wasser
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PET	Polyethylenterephthalat
PHA	Polyhydroxyalkanoate
PLA	Polylactic acid (Polymilchsäure)
PDLA	Rechtsdrehendes Polylactid
PLLA	Linksdrehendes Polylactid
%	Prozent
T _(t)	Temperaturprogramm
TAIC	Triallyl Isocyanurat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultraviolett

Symbol	Bedeutung	Einheit
A ₀	Ausgangsquerschnitt	m ²
a _{CU}	Charpy-Schlagzähigkeit	W/mm ²
a _{CN}	Charpy-Kerbschlagzähigkeit	W/mm ²
b	Breite des Probekörpers	mm

9. Abkürzungen und Symbole

b_N	Restbreite des Prüfkörpers	mm
c	Konzentration der Probe	g/ml
E	Elastizitätsmodul	Pa
E^*	Komplexer Zugmodul	Pa
E'	Speichermodul	Pa
E''	Verlustmodul	Pa
F	Belastung	N
G^*	Komplexer Schubmodul	Pa
g	Erdbeschleunigung	m/s ²
H	Enthalpie	J
ΔH_m	Schmelzenthalpie	J
h	Höhe des Probekörpers	mm
h_1	Fallhöhe des Hammers vor der Prüfung	m
h_2	Steighöhe des Hammers nach der Prüfung	m
k_Z	Kerbempfindlichkeit	-
K^*	Komplexer Kompressionsmodul	Pa
l	Länge des Probekörpers	mm
l	Länge des Glasrohrs	mm
L	Abstand der Auflager	mm
L^*	Komplexer einachsiger Dehnungsmodul	Pa
L_0	Ausgangslänge	m
ΔL_0	Längenänderung	m
m_f	Masse nach Erreichen der Endtemperatur	mg
M_L	Massenabnahme	%
m_p	Masse des Hammers	kg
m_s	Masse vor Aufheizvorgang	mg
$\Delta \dot{Q}$	Änderung des Wärmestroms	W
Q	Wärmestrom	W
\dot{Q}_{OP}	Wärmestrom in Probe	W
\dot{Q}_{OR}	Wärmestrom in Referenz	W
ΔT	Temperaturunterschied	°C
T	Temperatur	°C
T_A	Anfangspunkttemperatur	°C
$\tan \delta$	Verlustfaktor	-
t_A	Anfangszeitpunkt	s

9. Abkürzungen und Symbole

T_B	Endpunkttemperatur	°C
t_B	Endpunktzeit	s
T_C	Mittelpunkttemperatur	°C
t_C	Mittelpunktzeit	s
T_{ifm}	Anfangstemperatur des Aufschmelzbereiches	°C
T_{efm}	extrapolierte Endtemperatur	°C
T_{eim}	extrapolierte Anfangstemperatur	°C
T_{fm}	Endtemperatur des Aufschmelzbereiches	°C
T_g	Glasübergangstemperatur	°C
T_m	Schmelztemperatur	°C
T_p	Temperatur der Probe	°C
T_{pm}	Peakmaximum	°C
T_R	Temperatur der Referenz	°C
W	Schlagarbeit	W
W_1	Arbeitsinhalt des Hammers vor der Prüfung	W
W_2	Arbeitsinhalt des Hammers nach der Prüfung	W
α	Gemessener Drehwinkel	°
δ	Phasenverschiebung	-
ε	Dehnung	-
ε_A	Dehnungsamplitude	-
ε_B	Bruchdehnung	-
ε_M	Dehnung bei Zugfestigkeit	-
ε_t	Nominelle Dehnung	-
ε_X	Dehnung an beliebigem Punkt	-
ε_Y	Streckdehnung	-
λ	Wellenlänge des polarisierten Lichts	nm
σ	Spannung	Pa
σ_A	Spannungsamplitude	Pa
σ_B	Bruchspannung	Pa
σ_f	Biegespannung in der Probekörperoberfläche	MPa
σ_M	Zugfestigkeit	Pa
σ_X	Spannung an beliebigem Punkt	Pa
σ_Y	Streckspannung	Pa

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Materialeigenschaften PLA2003D	26
Tabelle 2: Eigenschaften der eingesetzte Materialien zur Polymerkettenverlängerung	28
Tabelle 3: Eigenschaften der Materialien zur Ausbildung einer schützenden Oberfläche	29
Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten Materialien zur UV-Vernetzung	32
Tabelle 5: Materialeigenschaften Mirel™ P4001	33
Tabelle 6: Materialeigenschaften DaniMer 42370	33
Tabelle 7: Eigenschaften der Blendmaterialien	36
Tabelle 8: Prüfplan für die verschiedenen Materialrezepturen und Untersuchungen	37
Tabelle 9: Trocknungstemperaturen und -dauer der einzelnen Materialien	38
Tabelle 10: Verarbeitungsparameter der einzelnen Materialrezepturen am Knetter	39
Tabelle 11: Pressprofile (Temperatur, Zeit, Druck) für das Pressen der Platten	39
Tabelle 12: Fräsparameter	40
Tabelle 13: Mischungsverhältnis des hergestellten Compounds	41
Tabelle 14: Maschinendaten des Compounders	41
Tabelle 15: Verarbeitungsparameter des Compounders	41
Tabelle 16: Maschinendaten des Folienextruders	42
Tabelle 17: Verarbeitungsparameter des Folienextruders	42
Tabelle 18: Übersicht der verschiedenen UV-vernetzten Materialien	44
Tabelle 19: Messparameter Polarimetrie	44
Tabelle 20: Segmentfolgen der DSC-Messung	45
Tabelle 21: Parameter für die DSC-Messung	46
Tabelle 22: Probenmassen der Thermogravimetrische Analyse	47
Tabelle 23: Messparameter Wärmeformbeständigkeitstemperatur	47
Tabelle 24: Messparameter Zugprüfung	48
Tabelle 25: Messparameter Dynamisch-Mechanische Analyse	48
Tabelle 26: Ergebnisse DSC-Messungen	59
Tabelle 27: Kristallisations- und Schmelzenthalpie der verschiedenen Rezepturen	60
Tabelle 28: Anfangspunkttemperatur der Zersetzung und Masserückstände der TGA	63
Tabelle 29: Daten zu Abbildung 48: HDT der verschiedenen Rezepturen	86
Tabelle 30: Daten zu Abbildung 49: Schlagzähigkeiten der verschiedenen Rezepturen	86
Tabelle 31: Daten zu Abbildung 50: E-Moduli der verschiedenen Rezepturen	87
Tabelle 32: Daten zu Abbildung 51: Zugfestigkeiten der verschiedenen Rezepturen	87
Tabelle 33: Daten zu Abbildung 52: Bruchdehnungen der verschiedenen Rezepturen	88
Tabelle 34: Daten zu Abbildung 53: Bruchspannungen der verschiedenen Rezepturen	88

11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Biopolymerkreislauf [4]	1
Abbildung 2:	Chemischer Aufbau von Milchsäure und Polymilchsäure nach [16]	5
Abbildung 3:	Spiegelbildformen von Milchsäure (D- und L-Milchsäure) [16]	5
Abbildung 4:	Prozessschritte zur Herstellung von Polymilchsäure [9]	6
Abbildung 5:	Ringförmige Lactide [9]	6
Abbildung 6:	Ringöffnungspolymerisation von Polymilchsäure [9]	7
Abbildung 7:	Chemischer Aufbau verschiedener Polyhydroxyalkanoate [23]	8
Abbildung 8:	Funktionsskizze eines Polarimeters nach [1]	10
Abbildung 9:	Enthalpieänderungen eines Polymers [20]	12
Abbildung 10:	Schmelzkurve eines Polymers mit Lamellendickenverteilung [8]	13
Abbildung 11:	Aufbau eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters [8]	13
Abbildung 12:	Typische Messkurve der Thermogravimetrischen Analyse [8]	14
Abbildung 13:	Aufbau einer Waage zur Thermogravimetrischen Analyse [8]	15
Abbildung 14:	Geräteaufbau zur HDT-Prüfung [11]	16
Abbildung 15:	(Kerb-) Schlagbiegeversuch nach Charpy [11]	18
Abbildung 16:	Spannungs-Dehnungs-Diagramm für spröde Kunststoffe (a), zähe Kunststoffe mit Streckgrenze (b, c), zähe Kunststoffe ohne Streckgrenze (d) und Elastomere (e) [11]	20
Abbildung 17:	E-Modulberechnung aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm [11]	21
Abbildung 18:	Sinusförmige Schwingung σ mit Antwortsignal ε und Phasenverschiebung δ eines linear-viskoelastischen Materials [8]	22
Abbildung 19:	Darstellung des komplexen Moduls E^* in der komplexen Zahlenebene [11]	23
Abbildung 20:	Typische DMA-Kurve eines amorphen Thermoplasten [8]	24
Abbildung 21:	Verschiedene Belastungsmöglichkeiten für die Dynamisch-Mechanische Analyse mit dem dazugehörigen Geräteaufbau [8]	25
Abbildung 22:	Einfluss der mittleren Molmasse auf verschiedene Werkstoffkennwerte [20]	27
Abbildung 23:	Funktionsweise der Kettenverknüpfung von Polyestern mit BioAdimide [24]	28
Abbildung 24:	Molekulare Strukturen von Kunststoffen [20]	30
Abbildung 25:	Möglicher Vernetzungsvorgang zwischen PLA-Ketten und TAIC [33]	31
Abbildung 26:	Chemische Struktur von Irgacure TPO (links) und Zerfall bei Bestrahlung in 2 Radikale (rechts) [22]	32
Abbildung 27:	Mechanismus der Stereokomplexbildung [32]	34
Abbildung 28:	Polymilchsäurestrukturen und mögliche Stereokomplexe nach [31]	34

Abbildung 29:	Standort der UV-Lichtquelle vor der Wickereinheit	43
Abbildung 30:	Standort der UV-Lichtquelle nach der Kühlwalze	43
Abbildung 31:	DSC-Kurve von PLA2003D	50
Abbildung 32:	DSC-Kurven von PLA2003D + BioAdimide im Vergleich zu PLA2003D	51
Abbildung 33:	DSC-Kurven von PLA2003D + IncroMax im Vergleich zu PLA2003D	52
Abbildung 34:	DSC-Kurven von vernetztem PLA2003D mit UV-Lichtquelle vor Wickler in 2 Abständen zur Folie im Vergleich zu PLA2003D	53
Abbildung 35:	DSC-Kurven von vernetztem PLA2003D mit UV-Lichtquelle nach Kühlwalze in 2 Abständen zur Folie im Vergleich zu PLA2003D	53
Abbildung 36:	DSC-Kurve von Mirel P4001 im Vergleich zu PLA2003D	54
Abbildung 37:	DSC-Kurve von DaniMer 42370 im Vergleich zu PLA2003D	55
Abbildung 38:	DSC-Kurve vom ersten Aufheizen von PLLA + PDLA	55
Abbildung 39:	DSC-Kurve von PLLA + PDLA im Vergleich zu PLA2003D	56
Abbildung 40:	Vergrößerung des Schmelzbereichs mit Stereokomplexen von PLLA + PDLA im Vergleich zu PLA2003D	57
Abbildung 41:	DSC-Kurve vom ersten Aufheizen von PLA2003D + PDLA	58
Abbildung 42:	DSC-Kurve von PLA2003D + PDLA im Vergleich zu PLA2003D	58
Abbildung 43:	TGA von PLA2003D	61
Abbildung 44:	TGA von PLA2003D + BioAdimide im Vergleich zu PLA2003D	61
Abbildung 45:	TGA von PLA2003D + IncroMax im Vergleich zu PLA2003D	62
Abbildung 46:	TGA von Mirel P4001 und DaniMer 42370 im Vergleich zu PLA2003D	62
Abbildung 47:	TGA von PLLA + PDLA im Vergleich zu PLA2003D	63
Abbildung 48:	HDT der verschiedenen Rezepturen	64
Abbildung 49:	Schlagzähigkeiten der verschiedenen Rezepturen	65
Abbildung 50:	E-Moduli der verschiedenen Rezepturen	66
Abbildung 51:	Zugfestigkeiten der verschiedenen Rezepturen	67
Abbildung 52:	Bruchdehnungen der verschiedenen Rezepturen	67
Abbildung 53:	Bruchspannungen der verschiedenen Rezepturen	68
Abbildung 54:	DMA von PLA2003D	69
Abbildung 55:	DMA von PLA2003D + BioAdimide im Vergleich zu PLA2003D	70
Abbildung 56:	DMA von PLA2003D + IncroMax im Vergleich zu PLA2003D	70
Abbildung 57:	DMA von Mirel P4001 im Vergleich zu PLA2003D	71
Abbildung 58:	DMA von DaniMer 42370 im Vergleich zu PLA2003D	72
Abbildung 59:	DMA von PLLA + PDLA im Vergleich zu PLA2003D	72
Abbildung 60:	Datenblatt von Ingeo™ Biopolymer 2003D (Seiten 89 bis 91) [13]	91
Abbildung 61:	Datenblatt von BioAdimide™ 500 XT (Seiten 92 und 93) [3]	93
Abbildung 62:	Datenblatt von IncroMax™ 100 (Seiten 94 und 95) [12]	95

Abbildung 63:	Datenblatt von Kettlitz-TAIC 70 [17]	96
Abbildung 64:	Datenblatt von Irgacure® TPO-L (Seiten 97 bis 99) [14]	99
Abbildung 65:	Datenblatt von Mirel™ P4001 (Seiten 100 und 101) [21]	101
Abbildung 66:	Datenblatt von DaniMer 42370 [6]	102
Abbildung 67:	Datenblatt von Synterra® PDLA 1010 [29]	103
Abbildung 68:	Datenblatt von Synterra® PLLA 1510 [30]	104

12 Anhang

12.1 Diagrammdaten

Tabelle 29: Daten zu Abbildung 48: HDT der verschiedenen Rezepturen

	HDT (°C)	Standardabweichung (°C)
PLA2003D	55	0,1
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide	56,1	0,2
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide	55,7	0,2
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide	55,4	0,1
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax	54,5	0,1
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax	54,5	0,1
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax	54,7	0,1
Mirel P4001	51,1	0,5
DaniMer 42370	52,1	0,2
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	62,3	0,3
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	61,5	0,4
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	61,4	0,4

Tabelle 30: Daten zu Abbildung 49: Schlagzähigkeiten der verschiedenen Rezepturen

	Schlagzähigkeit (kJ/m ²)	Standardabweichung (kJ/m ²)	Abweichung von PLA2003D (%)
PLA2003D	18,6	0,6	-
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide	17,5	0,9	-5,6
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide	18,8	1,4	1
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide	22,3	3,6	19,9
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax	18,9	0,4	1,7
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax	18,7	1	0,4
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax	18,4	0,3	-0,9
Mirel P4001	22,5	9,5	21
DaniMer 42370	40	7,3	115,1
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	28,2	10	51,9
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	32,8	10,8	76,2
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	24,2	10,1	30,4

Tabelle 31: Daten zu Abbildung 50: E-Moduli der verschiedenen Rezepturen

	E-Modul (MPa)	Standardabweichung (MPa)	Abweichung von PLA2003D (%)
PLA2003D	3610	53	-
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide	3510	79	-2,8
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide	3530	80	-2,2
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide	3470	62	-3,9
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax	3620	112	0,3
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax	3640	91	0,8
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax	3690	125	2,2
Mirel P4001	1650	87	-54,3
DaniMer 42370	2470	71	-31,6
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	4170	74	15,5
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	4000	141	10,8
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	3960	242	9,7

Tabelle 32: Daten zu Abbildung 51: Zugfestigkeiten der verschiedenen Rezepturen

	Zugfestigkeit (MPa)	Standardabweichung (MPa)	Abweichung von PLA2003D (%)
PLA2003D	73,7	0,5	-
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide	72,6	1,4	-1,5
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide	71,8	0,5	-2,6
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide	67,6	4	-8,3
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax	72,3	0,3	-1,9
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax	72,1	0,7	-2,2
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax	68,3	0,5	-7,3
Mirel P4001	17,7	1,7	-76
DaniMer 42370	34,7	0,6	-52,9
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	65,7	5,9	-10,9
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	73	1,4	-0,9
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	70,2	4,6	-4,7

Tabelle 33: Daten zu Abbildung 52: Bruchdehnungen der verschiedenen Rezepturen

	Bruchdehnung (%)	Standardabweichung (%)	Abweichung von PLA2003D (%)
PLA2003D	4,1	0,3	-
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide	3,8	0,1	-7,3
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide	3,7	0,1	-9,8
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide	3,4	0,2	-17,1
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax	4,3	0,7	4,9
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax	4,1	0,4	0
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax	3,6	0,2	-12,1
Mirel P4001	2,9	0,6	-29,3
DaniMer 42370	3,2	0,1	-22
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	2,8	0,3	-31,7
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	3,4	0,1	-17,1
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	3,2	0,2	-22

Tabelle 34: Daten zu Abbildung 53: Bruchspannungen der verschiedenen Rezepturen

	Bruchspannung (MPa)	Standardabweichung (MPa)	Abweichung von PLA2003D (%)
PLA2003D	68,1	3,7	-
PLA2003D + 0,5 Gew.-% BioAdimide	70,6	3,8	3,7
PLA2003D + 1 Gew.-% BioAdimide	68,6	5,2	0,7
PLA2003D + 2 Gew.-% BioAdimide	60,2	6,1	-11,6
PLA2003D + 0,2 Gew.-% IncroMax	66,1	4,9	-2,9
PLA2003D + 0,3 Gew.-% IncroMax	65,1	3,3	-4,4
PLA2003D + 0,5 Gew.-% IncroMax	65,5	4,1	-3,8
Mirel P4001	17,7	1,7	-74
DaniMer 42370	29,9	1,2	-56,1
PLLA + 1 Gew.-% PDLA	64,9	5,3	-4,7
PLLA + 3 Gew.-% PDLA	73	1,4	7,2
PLLA + 5 Gew.-% PDLA	70,2	4,6	3,1

12.2 Datenblätter

Ingeo™ Biopolymer 2003D



For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food serviceware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

Applications

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Hinged-ware
- Cold drink cups

Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at www.natureworkslc.com.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material. Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

(1) These are starting points and may need to be optimized.

drying, to assure efficient and effective drying.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour of resin throughput. The resin should not

Ingeo™ Biopolymer 2003D



Compostability

Composting is a method of waste disposal that allows organic materials to be recycled into a product that can be used as a valuable soil amendment. Ingeo biopolymer is made of polylactic acid, a repeating chain of lactic acid, which undergoes a 2-step degradation process. First, the moisture and heat in the compost pile attack the polymer chains and split them apart, creating smaller polymers, and finally, lactic acid. Microorganisms in compost and soil consume the smaller polymer fragments and lactic acid as nutrients. Since lactic acid is widely found in nature, a large number of organisms metabolize lactic acid. At a minimum, fungi and bacteria participate in this degradation process. The end result of the process is carbon dioxide, water and also humus, a soil nutrient. This degradation process is temperature and humidity dependent. Regulatory guidelines and standards for composting revolve around four basic criteria: Material Characteristics, Biodegradation, Disintegration, and Ecotoxicity. Description of the requirements of these testing can be found in the appropriate geographical area: DIN V 54900-1 (Germany), EN 13432 (EU), ASTM D 6400 (USA), GreenPla (Japan). This grade of Ingeo biopolymer meets the requirements of these four standards with limitation of maximum thickness 3.2mm.

Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/Food/FoodIngredientsPackaging/FoodContactSubstancesFCS/ucm116567.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging

materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended by 1282/2011. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended by 1282/2011. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU-Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11. It is recoverable in the form of material recycling, energy recovery, composting, and biodegradable per Annex II point 3, subject to the standards of the local community. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel

Ingeo™ Biopolymer 2003D



Safety and Handling Considerations

Material Safety Data (MSD) sheets for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks LLC. MSD sheets are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations, such as OSHA (U.S.A.), MAK (Germany), or WHMIS (Canada). MSD sheets are updated regularly; therefore, please request and review the most current MSD sheets before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion, or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication. Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator. Pellets or beads may present a slipping hazard. Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 170°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions.

Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses if there is a potential for exposure to particles which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, use a full-face respirator. No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred options include recycling into the process or sending to an industrial composting facility, if available; otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. (For example, in the U.S.A., see 40 CFR, Part 261, "Identification and Listing of Hazardous Waste.") All disposal methods must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets are not a problem in the environment except under unusual circumstances when they enter the marine environment. They are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by waterfowl or aquatic life, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the ocean or any other body of water.

Product Stewardship

NatureWorks LLC has a fundamental duty to all those that make and use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, then take appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks LLC encourages its customers and potential users of its products to review their applications for such products from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks LLC literature, including Material Safety Data sheets, should be consulted prior to the use of the company's products. These are available from your NatureWorks LLC representative.

NOTICE: No freedom from any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR USE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: NatureWorks LLC does not recommend any of its products, including samples, for use as: Components of, or packaging for, tobacco products; Components of products where the end product is intended for human or animal consumption; In any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues; As a critical component in any medical device that supports or sustains human life; In any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women; and in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).



15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

**BioAdimide™ 500 XT****PLASTICS ADDITIVES**

Function	BioAdimide 500 XT is used to extend service life of bio-based polyesters and to improve their melt stability during processing. BioAdimide 500 XT is especially suitable for bio-based polyesters.	
Product description	Chemical composition:	Aromatic carbodiimide
	Physical form as supplied:	- free flowing powder (contains approx. 4% aerosil to prevent lumping) - pastilles
	Density (20 °C) :	approx. 1,05 g/cm ³
	Melting range:	approx. 70 - 80 °C (158 - 176°F)
	Solubility:	soluble in organic solvents, e.g.toluene, xylene, petrol, tetrahydrofuran insoluble in water, ethyl acetate, ethanol
	Carbodiimide content: (N=C=N)	> 13,0 %
Use	<p>BioAdimide 500 XT is applied to increase service life of bio-based polyesters and to stabilize melt viscosity during processing. With BioAdimide 500 XT the molecular weight is slightly increased resulting in melt properties being the same or slightly enhanced compared to prior processing.</p> <p>The bio-based polyesters can be stabilized as a pure component or in a blend with other polymers. The chemical composition of BioAdimide 500 XT enables stabilization of bio-based with processing temperatures below 200°C (392 °F).</p> <p>Dosing: We recommend a dosage of 0.5 pbw to 2.0 pbw. The specific dosing is dependent on the content of acid end groups and moisture content of the bio-based polyester, processing and drying conditions, and the derived protective effect. In any case, prior tests should always be carried out to determine the required dosage level.</p> <p>For a dosage of more than 3.0 pbw a plasticizer effect may be observed.</p> <p>Equipment: BioAdimide 500 XT can be incorporated with standard equipment suitable for processing polyesters and polyamides which allow for a proper additive dispersion. It is advisable to extrude with a twin screw extruder providing a L/D ratio > 38:1.</p>	

BioAdimide 500 XT can be incorporated as powder or pastilles using regular dosing equipment. BioAdimide 500 XT may be fed separately or as a dry-blend of the bio-polyester. During feeding appropriate cooling of the feeding zone is recommended to avoid particle accumulation in the feeding area.

Although the stabilizing effect is present, BioAdimide 500 XT is not recommended for processing at temperature above 220°C (428°F). At processing temperature traces of volatile matters can escape which may temporarily cause irritation of skin, eyes, and respiratory passages. In any case it is necessary to provide sufficient local ventilation at all places where bio-polyesters are exposed to temperatures exceeding 100°C (212°F). In particular it is necessary to avoid direct contact with liberated vapors.

Packing	Fibre drums, contents 20 kg (44 lbs)
Storage stability	BioAdimide 500 XT can be kept for at least 1 year under cool and dry conditions.
Handling	Consult material safety data sheet (MSDS) for additional handling information on BioAdimide 500 XT.

BioAdimide TM = trade mark

Version: 1/20. Jan 2011

Our technical advice - whether verbal, in writing or by way of trials - is given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. It does not release you from the obligation to test the

products supplied by us as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of the products are beyond our control and, therefore, entirely rely your own responsibility. Should, in spite of this,

liability be established for any damage, it will be limited to the value of the goods delivered by us and used by you. We will, of course, provide products of consistent quality within the scope of our General Conditions of Sale and Delivery.

Rhein Chemie Rheinau GmbH
 Duesseldorfer Strasse 23-27
 68219 Mannheim, Germany
 Tel.: +49-621-8907-0
 Fax: +49-621-8907-675
 E-Mail: pl.info@rheinchemie.com
 www.rheinchemie.com

A company of the
LANXESS
 Group



Speciality release

IncroMax™ 100

General

Chemical description	Proprietary
Physical form	Pastille
Origin	Vegetable
CAS	Confidential
EINECS	Listed

Applications

IncroMax 100 is a unique additive for PET that helps reduce friction on the surface. This can lead to a range of production efficiencies and product quality improvements. It is also effective in PBT, PC and PLA.

Mode of action

IncroMax 100 can be dispersed evenly through the polymer in the melt phase. It migrates to the surface of the polymer where it forms a thin lubricating layer. This layer reduces coefficient of friction between surfaces and prevents any unwanted adhesion.

Features and benefits

- Reduced friction improving de-nesting and packing of preforms
- Scuff resistance
- Torque release

Recommended polymers

- PET / PBT
- PC

Guidelines for use

IncroMax 100 is an internal additive and can be incorporated into resin as supplied or via masterbatch / pre-blend. Experience has shown that simple manual mixing prior to processing will normally give an acceptable dispersion though, mechanical means are preferred. Typical addition levels are 0.2 – 0.3%.

CRODA
Polymer Additives

Croda Europe Limited Cowick Hall Snaith Goole East Yorkshire DN14 9AA
Tel +44 (0) 1405 860 551 Fax +44 (0) 1405 861 767
Pa-europe@croda.com www.croda.com/pa

DP 030/3 07/2012

Speciality release

Specification			
	Lower	Upper	Units
Acid value	0	5	mg KOH/g
Saponification value	108	118	mg KOH/g
Iodine value	0	1	gI ² /100g
Slip point	42	50	°C
Colour APHA	0	200	
Moisture	0	0.5	%

Physical form, packaging and storage

IncroMax 100 is supplied as a bead in 25kg bags as standard.
 Keep tightly closed in a dry, cool and well ventilated place in original packaging only
 Shelf life of 365 days

Health and safety data

IncroMax 100 is considered to be non-toxic and is not expected to be irritating to skin and eyes.
 Material safety data sheets (MSDS) are available upon request

Inventory status

TSCA	Listed	DSL	Listed
AICS	Listed	PICCS	Listed
ENCS	Listed	MEO/ECL	Listed
PICCS	Listed	New Zealand	Listed
Austria	Listed	Europe	Listed
Switzerland	Listed		

Food contact statements are available upon request

Non-warranty: The information in this publication is believed to be accurate and is given in good faith, but no representation or warranty as to its completeness or accuracy is made. Suggestions for uses or applications are only opinions. Users are responsible for determining the suitability of these products for their own particular purpose. No representation or warranty, expressed or implied, is made with respect to information or products including, without limitation, warranties of merchantability, fitness for a particular purpose, non-infringement of any third party patent or other intellectual property rights including, without limit, copyright, trademark and designs.

Any trademarks identified herein are trademarks of the Croda group of companies. ©2012 Croda Europe Ltd

CRODA
 Polymer Additives

Croda Europe Limited Cowick Hall Snaith Goole East Yorkshire DN14 9AA
 Tel +44 (0) 1405 860 551 Fax +44 (0) 1405 861 767
 Pa-europe@croda.com www.croda.com/pa

DP 030/3 07/2012

Abbildung 62: Datenblatt von IncroMax™ 100 (Seiten 94 und 95) [12]



KETTLITZ-TAIC 50 KETTLITZ-TAIC 70

- technisches Merkblatt -

TAIC 50 und 70 sind 50%ige bzw. 70%ige Präparationen von Triallylisocyanurat (TAIC) auf feinstteiler Kieselsäure als Trägermaterial in Pulverform.

TAIC ist als Coaktivator für die Peroxidvernetzung besonders dann zu empfehlen, wenn hervorragende physikalische Werte, insbesondere sehr niedrige Compression-Set-Werte auch nach Alterung unter extremen Bedingungen, resultieren sollen. Bewährt hat sich TAIC bei Verwendung in verschiedensten Fluorelastomeren, HNBR und EAM (VAMAC); der Einsatz in weiteren Polymeren wie EPDM/EPM, EVA etc. ist ebenfalls möglich.

Bedingt durch den sehr niedrigen Schmelzpunkt von ca. 24 °C liegt reines TAIC je nach Raumtemperatur in fester/kristalliner oder aber flüssiger Form vor. Bei der 50 und 70%igen Kettlitz-Präparation wird die Handhabung somit deutlich verbessert. Auch die Dispergierbarkeit der pulverförmigen Präparationen ist wesentlich günstiger im Vergleich zum flüssigen Produkt.

Durch die Kristallisationsneigung bei niedrigen Temperaturen (unterhalb 10 °C) bzw. der Änderung des Aggregatzustandes von TAIC bei entsprechender Lagertemperatur kann es, besonders bei TAIC 70, auch abhängig von der Lagerdauer, zur Bildung von Brücken (Zusammenklumpen) des Pulvers kommen. Diese Aggregate sind jedoch instabil, so dass bei geringstem mechanischem Einfluss ein feinteiliges Pulver entsteht. Außerdem wird durch Erreichen des sehr niedrigen Schmelzpunktes bei der Weiterverarbeitung bzw. beim Mischprozess ein sofortiges Zerfallen der Verblockungen erzielt. Verteilungsprobleme sind daher nicht zu erwarten bzw. stellt die nicht vollständig vermeidbare Aggregatbildung keine Qualitätseinbuße dar.

Um die Brückenbildung weitestgehend zu vermeiden, wird die Lagerung von Kettlitz-TAIC 50 bzw. TAIC 70 bei möglichst gleichmäßigen Temperaturen zwischen 10 und 20 °C empfohlen. Weiterhin sind die Lagerräume gut zu belüften, Sonneneinstrahlung ist zu vermeiden.

Als Dosierung von Peroxid und Coaktivator empfehlen wir ein Verhältnis von ca. 2:1 (Peroxid zu TAIC 50 bzw. 70) bezogen auf 100 % Wirkstoff.

Technische Daten

	TAIC 50	TAIC 70
Chemische Charakterisierung	Triallylisocyanurat (50 bzw. 70 %) auf Trägermaterial	
Aussehen/Lieferform	weißes Pulver, rieselfähig	
Dichte bei 20 °C (g/cm ³)	ca. 1,48 (berechnet)	ca. 1,36 (berechnet)
Asche (%)	46,5 ± 2,0	27,5 ± 2,5
Schüttdichte (g/cm ³)	ca. 0,5	ca. 0,7
Physiol. Verhalten	siehe Sicherheitsdatenblatt	
Lagerfähigkeit	3 Jahre bei sachgemäßer Lagerung	
Verpackung	Kartons à 15 kg mit PE-Innenbeutel	

Abbildung 63: Datenblatt von Kettlitz-TAIC 70 [17]

Printing & Packaging Industrial Coatings

Technical Data Sheet

Irgacure[®] TPO-L (old: Lucirin[®] TPO-L)

 **BASF**
The Chemical Company

Product Description	Irgacure [®] TPO-L is a liquid photoinitiator for pigmented UV curable coatings for UV stabilized topcoats for outdoor use and printing inks, especially opaque white.
Key Features & Benefits	<ul style="list-style-type: none"> - Very good through curing - Low yellowing - Photobleaching - Liquid
Chemical Composition	2, 4, 6-trimethylbenzoylphenyl phosphinate

Properties

Typical Characteristics	Appearance	clear yellowish liquid
	Assay	≥ 95%
	Density	~ 1.1 g/cm ³
	Flash point	> 100°C (212°F)
	Ignition temperature	~ 380°C (716°F)

Solubility Can be combined with solvents common to the inks and coatings industry such as acetone or n-butyl acetate, or monomers such as hexanediol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, or tripropyleneglycol diacrylate to formulate concentrated photoinitiator solutions.

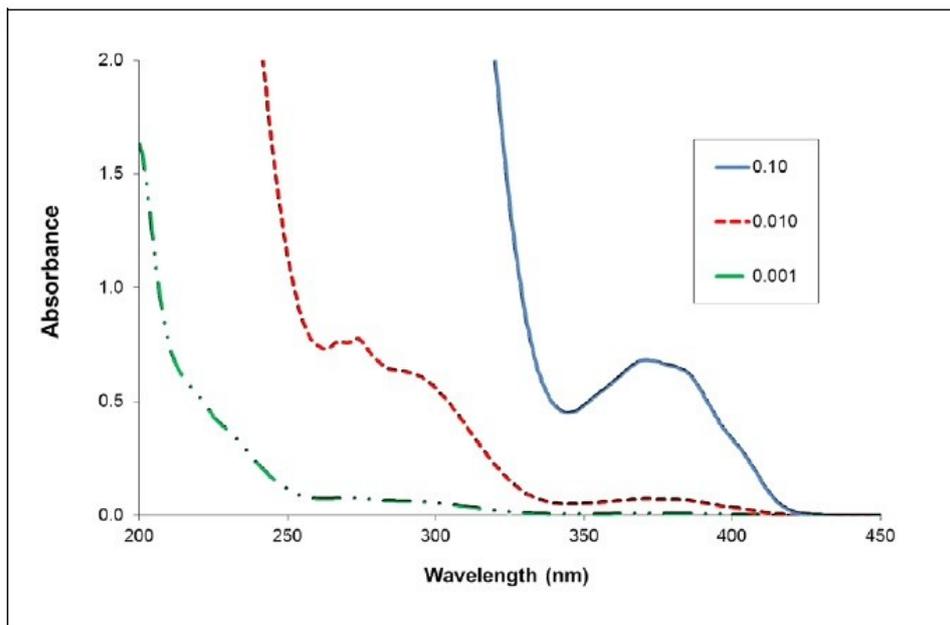
Saturation concentration for Irgacure[®] TPO-L at 23°C (73°F) in % by weight (concentrations above 50 % were not tested but may occur)

n-butyl acetate	50 %
hexanediol diacrylate (Laromer [®] HDDA)	50 %
tripropyleneglycol diacrylate (Laromer [®] TPGDA)	50 %

Can be incorporated into UV curable inks and coatings as supplied.

These typical values should not be interpreted as specifications.

**Absorption Spectrum
(in Ethanol)**



Applications

Irgacure® TPO-L is a photoinitiator for the UV curing of unsaturated polyesters and resins containing acrylic ester groups. Because of its absorption behavior in the long-wave range of the UV spectrum, it is preferably used to cure pigmented UV curable coatings and surfaces as well as UV stabilized coatings.

Irgacure® TPO-L is very easily incorporated into coating formulations. Its good through cure makes it extraordinarily suitable for use in primers and sealers, and its low volatility recommends it for low odor formulations.

Irgacure® TPO-L is recommended for applications such as:

- Opaque white printing inks for flexographic, gravure, lithographic, screen, or digital applications
- Clear overprint varnishes
- UV curing of coatings for can/coil, general industrial, floor, furniture, millwork, or plastic components applications

Processing

Irgacure® TPO-L is added to pigmented coatings formulations at a rate of 0.5 – 3.0% (expressed in terms of the polymerizable fraction).

In formulations containing UV resins with acrylic ester groups, atmospheric oxygen has a strong inhibiting effect on the curing of the film's surface. Surface curing can be promoted by adding other initiators such as Irgacure® 184, Irgacure® 500, or Irgacure® 1173.

Because of its absorbance of long-wave UV light, Irgacure® TPO-L itself, as well as coatings or surfaces containing it, is sensitive to daylight. In storage, as well as in production, light with wavelengths of less than 500 nm should be excluded, for example lamps and windows covered with yellow films.

Safety

General

The usual safety precautions when handling chemicals must be observed. These include the measures described in Federal, State, and Local health and safety regulations, thorough ventilation of the workplace, good skin care, and wearing of protective goggles.

Material Safety Data Sheet

All safety information is provided in the Material Safety Data Sheet for Irgacure® TPO-L.

Storage

Properly stored and protected from light, an unopened original container of Irgacure® TPO-L stored in temperatures below 30° (86°F) should have a shelf life of at least 24 months.

Important

While the descriptions, designs, data and information contained herein are presented in good faith and believed to be accurate, they are provided for guidance only. Because many factors may affect processing or application/use, BASF recommends that the reader make tests to determine the suitability of a product for a particular purpose prior to use. **NO WARRANTIES OF ANY KIND, EITHER EXPRESSED OR IMPLIED, INCLUDING, BUT NOT LIMITED TO, WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, ARE MADE REGARDING PRODUCTS DESCRIBED OR DESIGNS, DATA OR INFORMATION SET FORTH, OR THAT THE PRODUCTS, DESCRIPTIONS, DESIGNS, DATA OR INFORMATION MAY BE USED WITHOUT INFRINGING THE INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS OF OTHERS.** In no case shall the descriptions, information, data or designs provided be considered a part of BASF's terms and conditions of sale. Further, the descriptions, designs, data, and information furnished by BASF hereunder are given gratis and BASF assumes no obligation or liability for the descriptions, designs, data or information given or results obtained all such being given and accepted at the reader's risk.

Irgacure, Laromer, and Lucirin are registered trademarks of BASF Group.

© BASF Corporation, 2013



Responsible Care®
Good Chemistry at Work

BASF Corporation is fully committed to the Responsible Care® initiative in the USA, Canada, and Mexico. For more information on Responsible Care® goto:
U.S.: www.basf.us/responsiblecare_usa
Canada: www.basf.us/responsiblecare_canada
Mexico: www.basf.us/responsiblecare_mexico

U.S. & Canada

BASF Corporation
1609 Biddle Avenue
Wyandotte, Michigan 48192
Phone: (800) 231-7868
Fax: (800) 392-7429
Email: polyorders@basf.com
Email: edtech_info@basf.com
www.basf.us/dpsolutions

Mexico

BASF Mexicana, S.A. de C.V.
Av. Insurgentes Sur # 975
Col. Ciudad de los Deportes
C.P. 03710
Mexico, D.F.
Phone: (5255) 5325-2600
Fax : (5255) 5723-3011

Abbildung 64: Datenblatt von Irgacure® TPO-L (Seiten 97 bis 99) [14]



Provisional Product Data Sheet

Mirel™ P4001 Sheet Extrusion

Mirel™ P4001 is a general purpose, high melt strength material suitable for cast sheet extrusion. Mirel™ P4001 is designed for a wide range of sheet applications including gift cards, promotional materials, indoor/outdoor signage, plant pots and plant tags.

Mirel™ P4001 can be processed on conventional extrusion equipment with either an up-stack or down-stack roll configuration.

Provisional Material Properties*

	ASTM Method	P4001
General Description		General Purpose
Physical Properties		
Apparent Melt Viscosity (180°C, 100 sec ⁻¹)	D3835	1200 Pa-s
Specific Gravity	D792	1.4
Mechanical Properties		
Tensile Strength at Yield	D638	20 MPa (2900 psi)
Tensile Elongation at Break	D638	5%
Flexural Modulus	D790 A	1.9 GPa (275 kpsi)
Notched Izod	D256 A	37 J/m (0.7 ft-lbs/in)
Thermal Properties		
Heat Distortion Temperature	D648 B D648 B	110°C (230°F)@0.45 MPa (66 psi) 57°C (135°F)@1.82 MPa (264 psi)
Vicat Softening Point	D1525 B10	133°C (273°F)

*Properties are not to be regarded as specifications.

Metabolix, Inc. – Lowell Location | 650 Suffolk Street | Suite 100
Lowell | MA | 01854-3639 | USA
Tel: +1.978.513.1800 | fax: +1.978-513-1886 | www.metabolix.com

Combining bioscience and engineering to bring innovative biopolymer solutions to the world.



Processing Recommendations*

Equipment Recommendations	
Screw Profile	Low compression ratio (<3). Any mixing sections should be low shear design.
Material Preparation	
Moisture Content	<0.1%
Drying Conditions	4 hours @ 80°C (176°F)
Processing Temperatures	
Melt	165°C-170°C (330°F-340°F)
Extruder Temperature Profile	Reverse Temperature Profile
Rear	175°C (350°F)
Middle	170°C (340°F)
Front	165°C (330°F)
Die – Center Zone	165°C (330°F)
Die – Edge Zones	165°C (330°F)
A-roll (Top roll of a down-stack)	<32°C (90°F)
B-roll (Middle roll)	50°C-65°C (120°F-150°F)
C-roll (Bottom roll of a down-stack)	65°C (150°F)

* Typical conditions are not to be regarded as specifications.

About Mirel Biopolymers

Mirel is a family of biopolymer materials that have comparable physical properties of petroleum-based resins, but are biobased and biodegradable in natural soil and water environments, in home composting systems, and in industrial composting facilities where such facilities are available. The rate and extent of Mirel's biodegradability will depend on the size and shape of the articles made from it. However, like nearly all bioplastics and organic matter, Mirel biopolymers are not designed to biodegrade in conventional landfills.

NOTICE: Customer assumes all risk and liability for any use or handling of Mirel biopolymer beyond Metabolix's direct control. Customer is responsible for obtaining any licenses or other rights necessary to make, use or sell products containing Mirel. Customer should consult its legal counsel to determine whether its label for products made with Mirel biopolymers are in compliance with applicable laws and regulations. Metabolix shall not be responsible for any consequential, special or incidental damages, and liability for breach of warranty, negligence or other claims is limited to the purchase price of material purchased. The information contained herein is believed to be reliable, however Metabolix makes NO REPRESENTATIONS, GUARANTEES OR WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING, BUT NOT LIMITED TO, THE IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY AND FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

PDS P4001 rev. March 2012

Metabolix, Inc. – Lowell Location | 650 Suffolk Street | Suite 100
Lowell | MA | 01854-3639 | USA
Tel: +1.978.513.1800 | fax: +1.978-513-1886 | www.metabolix.com

Combining bioscience and engineering to bring innovative biopolymer solutions to the world.

Abbildung 65: Datenblatt von Mirel™ P4001 (Seiten 100 und 101) [21]



DaniMer Compostable Resin
DaniMer 42370
Extrusion Grade Resin
For Thermoforming Applications
Property Guide

DaniMer Compostable Resins are bio based materials based on DaniMer's proprietary reactive extrusion process. This material contains a significant amount of PLA and other renewable materials, and will meet the ASTM D6400 compostability standards. This resin is designed for both cast and blown film applications.

This material can be processed on conventional equipment. Please review our processing guide prior to running this material.

PHYSICAL	ASTM Method	Units	Measurement
Specific Gravity	D 792		1.5
Melt Flow (190 / 2.16 at 200 ppm moisture)	D 1238	g / 10 min	***2.5-5

MECHANICAL @ 73°F	ASTM Method	Units	
Tensile Strength	D 638	psi	4,200
Elongation @ Yield	D 638	%	2.0
Elongation @ Break	D 638	%	8.2
Tensile Modulus	D 638	kpsi	480
Flexural Modulus (tangent)	D 790	kpsi	344
Flexural Strength	D 790	psi	7,000
Dart Impact	D 256	ft-lbs / in	1.3

*** Melt flow can be specified

(Typical values, not to be construed as specifications)

Disclaimer: The values listed have been established on standardized test specimens at standard temperature and humidity conditions. The figures should be regarded as guide values only. DaniMer Scientific, LLC has no control over how this material is processed and used by its customers, and therefore does not offer a guarantee, either expressed or implied, that the same results described within this property guide will be obtained. Customers must undertake their own determination of this product's suitability and completeness for their own use, for the protection of the environment, for the health and safety of their employees and purchasers of their products. DaniMer Scientific, Inc. assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OR MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR USE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.

Abbildung 66: Datenblatt von DaniMer 42370 [6]

	Synterra® PDLA 1010 Version: 2012-07	
---	---	---

Datasheet : Good flow : Compounding.

PHYSICAL PROPERTIES	TEST METHOD	UNITS	SPECIFICATION
Appearance			round pellets
Colour			Off white (crystallized)
Melt Flow Rate	ISO 1133 (190 °C/2,16kg)	g/600s	22 (+ 5)
Polymer Density	ISO 1183	g/cm ³	1,25
Moisture content			< 400 ppm
Residual Monomer		%	< 0,5
L- Isomer		%	< 1
Melting temperature	DSC: ISO 11357	°C	175-180
Glass Transition temperature	DSC: ISO 11357	°C	55-60

Processing

Temp. profile in the screw : 90-130-160-180-185-190-200-200 °C.

Screw speed : 175 rpm

Drying of the Synterra® PDLA is recommended prior to processing at a temperature of 90-110 °C for 4-6 hours using dehumidified air with a dew point of -40 °C.

C2C Certified and GMO free.

Synterra®, PLA made from Puralact® Lactide, was certified by MBDC EPEA on March 25th 2011 to meet the stringent requirements of Cradle to Cradle SILVERSM product certification.

In addition to the use of inherent benign ingredients in the polymer recipe, the certification was only possible as the feedstock for Synterra® PLA is not originating from any Genetically Modified Organisms and is therefore a true GMO free product.



Cradle-to-Gate LCA Results for PLA¹

The cradle-to-gate impact of 1 kg PLA example.	
Non-Renewable Energy Use	38,488 MJ
Renewable Energy Use	55,763 MJ
Resources	0,79198 kg Crude Oil-Equiv.
Carbon Footprint incl sequestration	0,9387 kg CO ₂ -Equiv.
Acidification	0,026491 kg SO ₂ -Equiv.
Photochemical Oxidant Formation	0,0025757 kg Ethene-Equiv.
Eutrophication	0,012416 kg Phosphate-Equiv.

Note that the carbon footprint includes the biotic carbon dioxide sequestered during sugar cane farming (- 1833 kg CO₂/tonne PLA).

¹ Based on Life Cycle Assessment Compliant with ISO 14 040 + 14 044 Standards

Prepared by Tobias Borén, AkzoNobel Sustainable Development, October 2010

N.B. Information contained in this data-sheet is given in good faith and to the best of the knowledge and belief of Synbra Technology bv (The Company) is accurate. The properties of plastics set out herein are typical values and do not constitute a specification. It is at all times the responsibility of the customer to ensure that materials supplied by the Company are suitable for the purpose for which they are intended. The Company accepts no liability whatsoever arising out of the use of the information herein contained or the use, application, adaptation or processing of the products herein described.

Abbildung 67: Datenblatt von Synterra® PDLA 1010 [29]

	Synterra® PLLA 1510 Version: 2012-07	
---	--	--

Datasheet : High molecular weight for extrusion.

PHYSICAL PROPERTIES	TEST METHOD	UNITS	SPECIFICATION
Appearance			round pellets
Colour			Off white (crystallized)
Melt Flow Rate	ISO 1133 (190 °C/2,16kg)	g/600s	10 (+ 4)
Polymer Density	ISO 1183	g/cm ³	1,25
Moisture content			< 400 ppm
Residual Monomer		%	< 0,5
D-Isomer		%	< 1
Melting temperature	DSC: ISO 11357	°C	175-180
Glass Transition temperature	DSC: ISO 11357	°C	55-60

Processing

Temp. profile in the screw : 90-130-160-180-185-190-200-200 °C.

Screw speed : 175 rpm

Drying of the Synterra® PLLA is recommended prior to processing at a temperature of 90-110 °C for 4-6 hours using dehumidified air with a dew point of -40 °C.

C2C Certified and GMO free.

Synterra® PLA made from Puralact® Lactide, was certified by MBDC EPEA on March 25th 2011 to meet the stringent requirements of Cradle to Cradle SILVERSM product certification.

In addition to the use of inherent benign ingredients in the polymer recipe, the certification was only possible as the feedstock for Synterra® PLA is not originating from any Genetically Modified Organisms and is therefore a true GMO free product.



Cradle-to-Gate LCA Results for PLA¹

The cradle-to-gate impact of 1 kg PLA example.	
Non-Renewable Energy Use	38,488 MJ
Renewable Energy Use	55,763 MJ
Resources	0,79198 kg Crude Oil-Equiv.
Carbon Footprint incl sequestration	0,9387 kg CO ₂ -Equiv.
Acidification	0,026491 kg SO ₂ -Equiv.
Photochemical Oxidant Formation	0,0025757 kg Ethene-Equiv.
Eutrophication	0,012416 kg Phosphate-Equiv.

Note that the carbon footprint includes the biotic carbon dioxide sequestered during sugar cane farming (- 1833 kg CO₂/tonne PLA).

¹ Based on Life Cycle Assessment Compliant with ISO 14 040 + 14 044 Standards
Prepared by Tobias Borén, AkzoNobel Sustainable Development, October 2010

N.B. Information contained in this data-sheet is given in good faith and to the best of the knowledge and belief of Synbra Technology bv (The Company) is accurate. The properties of plastics set out herein are typical values and do not constitute a specification. It is at all times the responsibility of the customer to ensure that materials supplied by the Company are suitable for the purpose for which they are intended. The Company accepts no liability whatsoever arising out of the use of the information herein contained or the use, application, adaptation or processing of the products herein described.

Abbildung 68: Datenblatt von Synterra® PLLA 1510 [30]