

Bioabbaubar trotz Additiven

Citrate ermöglichen die Blasfolienextrusion von PHBV, ohne die Abbaubarkeit zu beeinflussen

Biopolymere sind in Reinform nur schlecht zu verarbeiten. Zur Blasfolienextrusion des Biokunststoffs PHBV müssen diesem etwa Weichmacher beigemischt werden. Der Einsatz konventioneller Additive macht jedoch oft den Umweltgedanken zunichte. Durch die Verwendung eines bioabbaubaren Weichmachers auf Basis von Zitronensäure ist es möglich, kompostierbare Blasfolien mit einem Anteil von nahezu 70% PHBV herzustellen.



Der Einsatz bioabbaubarer Kunststoffe ist bei Agrarfolien besonders wichtig, da sich die Folien nach der Nutzung nur schwer wieder einsammeln lassen. Deshalb verbleiben häufig Rückstände von ihnen im Boden © IKT

Nachhaltigkeit ist gegenwärtig das bestimmende Thema der Kunststoffindustrie. Diskutiert wird dabei immer wieder der verstärkte Einsatz von Biokunststoffen. Allerdings ist oft unklar, ob damit biobasierte oder bioabbaubare Polymere gemeint sind. Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffe bieten den großen Vorteil eines geringeren CO₂-Fußabdrucks, da für ihre Produktion kein fossiler Kohlenstoff verwendet wird. Durch Recycling lässt sich ihr ökologischer Fußabdruck noch weiter verbessern. Selbst bei einer thermischen Verwertung an ihrem Lebensende wird nur so viel CO₂ freigesetzt, wie für die Herstellung aus biologischen Quellen eingesetzt wurde.

Biologisch abbaubare Kunststoffe stehen hingegen oft in der Kritik, da sie zur Entsorgung von Kunststoffen in der Umwelt verleiten könnten. Sie haben jedoch

gerade bei Produkten ihre Berechtigung, die wegen ihres Einsatzzwecks zwangsläufig in die Umwelt gelangen, wie Rasentrimmerfäden oder Biss-Schutze für Jungpflanzen. Auch bei vielen Agrarprodukten ergibt biologische Abbaubarkeit Sinn. Mulchfolien lassen sich, etwa aufgrund der starken Beanspruchung und Kontamination während des Pflanzenwachstums, nach ihrem Einsatz nur schwer und mit großem Aufwand wieder einsammeln. Diese Folien mit einer Dicke von 20 bis 25 µm werden üblicherweise mittels Blasfolienextrusion hergestellt.

Biologischer Abbau bezeichnet einen Prozess, bei dem organische Materie durch Mikroorganismen in Wasser, CO₂, Methan und neue Biomasse umgewandelt wird. Neben der Art des Polymers haben die Umgebungsbedingungen großen Einfluss auf den Bioabbau eines Ma-

terials. Vorteilhaft sind hohe Temperaturen und Feuchtigkeit sowie eine große Anzahl an Mikroorganismen. Es existieren Normen und Zertifizierungen, die die Abbaubarkeit unter verschiedenen Umgebungsbedingungen bestätigen. International sind das etwa die OECD-Richtlinie 301A oder die Norm DIN EN 13432. Der Nachweis kann z.B. mit den Siegeln „OK compost“ oder „OK biodegradable“ des TÜV Austria bestätigt werden.

Gut abbaubar, schlecht zu verarbeiten

Inzwischen sind viele bioabbaubare Polymere bekannt und kommerziell verfügbar. Sehr interessant wegen ihrer guten Abbaubarkeit unter verschiedenen Umgebungsbedingungen sind Polyhydroxyalkanoate (PHA). Einer der bekanntesten Vertreter ist Polyhydroxybutyrat-co-valerat (PHBV). PHBV besitzt eine niedrige Viskosität und Schmelzfestigkeit und ist im erstarrten Zustand hochkristallin und spröde. Da sich PHBV im Boden in wenigen Monaten vollständig biologisch abbauen lässt, ist es ein geeignetes Ausgangsmaterial für die angesprochenen Mulchfolien. Aufgrund seiner niedrigen Viskosität und geringen Schmelzfestigkeit war bisher jedoch an die Herstellung von Blasfolien aus PHBV nicht zu denken.

Viele Polymere können nicht in Reinform verarbeitet werden, sondern müssen zunächst mit Additivsystemen zu einsetzfähigen Kunststoffen aufbereitet werden. Bei biologisch abbaubaren Kunststoffen kommt jedoch die Verwendung zahlreicher handelsüblicher Additive nicht in Frage, da sie nicht bioabbaubar sind. Das Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart (IKT) forscht deshalb »

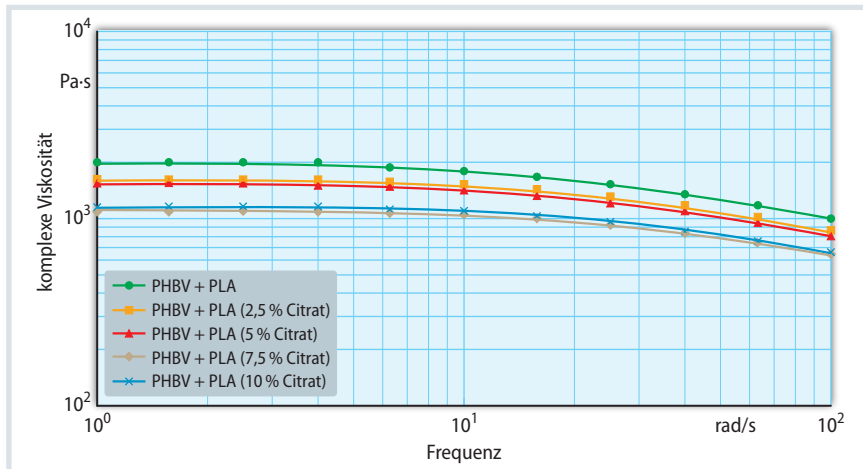


Bild 1. Die Viskosität der hergestellten PHBV+PLA-Compounds sinkt durch die Zugabe des Citrats

Quelle: IKT; Grafik: © Hanser

an bioabbaubaren Zusatzstoffen für bio-basierte und bioabbaubare Polymere.

Citrate beruhend auf industriell hergestellter Zitronensäure haben sich als Weichmacher für verschiedene Kunststoffe bewährt. Es existieren außerdem bioabbaubare Citrate, weshalb sie als Additive für bioabbaubare Kunststoffe in Frage kommen. In einem Projekt am IKT wurde untersucht, ob sich durch Citrate PHBV so modifiziert lässt, dass es mittels Blasfolienextrusion zu dünnen, bioabbaubaren Folien verarbeitet werden kann. Aufgrund der niedrigen Viskosität und Schmelze-

festigkeit von PHBV wurde ein Anteil von schwerer abbaubarem PLA in die Compounds integriert, um die Erfolgchancen zu erhöhen. Für das Projekt kamen Citrate der Jungbunzlauer GmbH, Ladenburg, zum Einsatz. Sie sind biobasiert und nach der Norm EN 13432 als kompostierbar zertifiziert.

Bild 2. Dynamische Differenzkalorimetrie der PHBV+PLA-Compounds: An den Peaks bei 175 °C und 120 °C kommt es zum Aufschmelzen und Kristallisieren des PHBV-Anteils, bei 150 °C zum Aufschmelzen des PLA-Teils

Quelle: IKT; Grafik: © Hanser

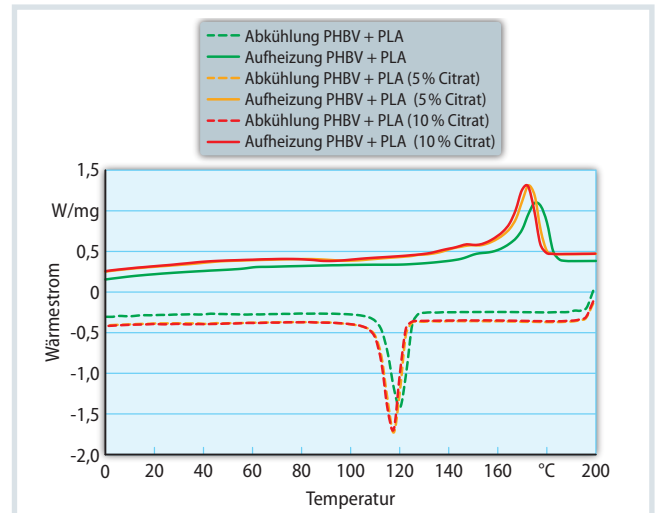
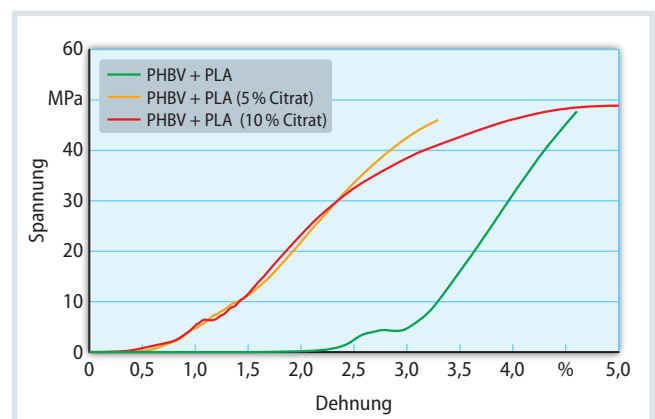


Bild 3. Spannungs-Dehnungs-Diagramm der hergestellten Blasfolien aus PHBV+PLA: Durch das beigemischte Citrat ist ihr Dehnverhalten elastischer

Quelle: IKT; Grafik: © Hanser



Die Herstellung der Compounds erfolgte in einem Doppelschneckenextruder ZSK 26 der Coperion GmbH, Stuttgart. Verwendet wurde das PHBV ENMAT Y1000P der TianAn Biologic Materials, Ningbo/China, und PLA 4043D von NatureWorks, Minnetonka/Minnesota/USA. Als Referenz diente ein Compound mit einem Verhältnis PHBV zu PLA von 75:25. Modifiziert wurde mit Citrofol BII von Jungbunzlauer. Dabei handelt es sich um ein biobasiertes Acetyltributylcitrat, das nach EN 13432 vollständig bioabbaubar ist. Alle Angaben zur Zusammensetzung beziehen sich auf Masseanteile.

Die Blasfolienextrusion erfolgte auf einer Laborextrusionsanlage von Collin Lab & Pilot Solutions GmbH, Maitenbeth. Die rheologischen Eigenschaften der Compounds wurden in einem Discovery HR2 Hybrid-Platte-Platte-Rheometer von TA Instruments, New Castle/Delaware/USA, bei einer Temperatur von 185 °C untersucht. Eine Analyse des Kristallisationsverhaltens erfolgte mittels dynamischer Differenzkalorimetrie mit einem Messgerät des Typs DSC 204 der Netzsch

Die Autoren

Silvia Kliem, M. Sc., ist seit 2017 wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung Werkstofftechnik am Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart; silvia.kliem@ikt.uni-stuttgart.de

Prof. Dr. Christian Bonten leitet seit 2010 das IKT in Stuttgart.

Dank

Das Projekt wurde gefördert durch die Jungbunzlauer GmbH. Die Autoren danken den Projektpartnern für die gute Zusammenarbeit.

Service

Digitalversion

➤ Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2020-09

GmbH & Co. KG, Selb. Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden Zugversuche an den Folien auf einer Universalprüfmaschine der ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm, durchgeführt.

Die Compoundierung zeigte, dass die beiden gewählten Basispolymere kompatibel sind und sich ohne Verwendung weiterer Additive ein homogener Compound herstellen lässt. Durch die Zugabe des Citrats nahm die Viskosität der Compounds gegenüber dem nicht additivierten Compound beider Polymere ab (Bild 1). Reines PHBV ist stark anfällig für thermischen Abbau während der Verarbeitung, was sich durch einen Viskositätsabfall im Platte-Platte-Rheometer bei niedrigen Kreisfrequenzen bemerkbar macht. Über den gewählten Frequenzbereich der beiden Versuche hinweg sind die Compounds jedoch thermisch stabil. Es bildet sich das für thermoplastische Kunststoffe übliche Plateau bei niedrigen Kreisfrequenzen.

Ohne Weichmacher keine Folien

Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie wurde untersucht, ob sich das Kristallisationsverhalten durch die Zugabe des Weichmachers entscheidend ändert. In Bild 2 ist erkennbar, dass Höhe und Breite von Schmelz- und Kristallisationspeak der Compounds mit und ohne Weichmacher vergleichbar sind. Die starken Peaks bei ca. 175 °C und 120 °C zeigen das Aufschmelzen und Kristallisieren des PHBV-Anteils. Bei etwa 150 °C lässt sich in der Aufheizkurve das Aufschmelzen von PLA als sehr schwacher Peak erkennen. Gut zu sehen ist jedoch, dass die modifizierten Compounds eine um etwa 5 K niedrigere Schmelztemperatur aufweisen. Die dadurch mögliche Absenkung der Verarbeitungstemperatur spart Heizkosten und reduziert die thermische Schädigung des Werkstoffs während der Verarbeitung.

Der wichtigste Nachweis der erfolgreichen Modifikation wurde beim Folienblasen deutlich. Ohne Weichmacher ließen sich die PHBV-PLA-Compounds nicht expandieren, das Ergebnis waren vereinzelte Folienstücke mit hoher Dicke. Die Compounds mit 5 % Citrat erlaubten zumindest vorübergehend eine kontinuierliche Extrusion und das Aufblasen eines Folienschlauchs. Dabei konnten Foliendicken von ca. 50 µm er-

reicht werden. Erst das Compound mit 10 % Citrat konnte in einem stabilen und kontinuierlichen Prozess verarbeitet werden. Die Foliendicke betrug durchschnittlich unter 25 µm. Aufgrund der hohen Kristallinität von PHBV sind die Folien halbtransparent. Im Gegensatz zu Folien aus reinem PLA, bei denen häufig ein lautes Knistern bemängelt wird, gleichen sie in der Haptik üblichen Kunststofffolien aus Polyethylen (PE). Während der Zugprüfung der Folien zeigte sich ein deutlich verändertes Dehnverhalten der modifizierten Compounds. Sie verfügen über ein elastischeres Verhalten mit einer maximalen Dehnung von etwas über 5 % (Bild 3).

In dem Projekt konnten erstmals Blasfolien mit einem Massenanteil von fast 70 % PHBV hergestellt werden. Durch die Verwendung von biobasiertem und -abbaubarem Zitronensäureester als Weichmacher und einem geringeren Anteil an PLA als Blendpartner ist davon auszugehen, dass die hergestellten Folien in der Umwelt vollständig verstoffwechselt werden können, ohne Rückstände in Form von Mikroplastik im Boden zu hinterlassen. Neben einer Optimierung der Rezeptur und der Übertragung in den industriellen Maßstab ist der Nachweis dieser Abbaubarkeit bei weiterführenden Untersuchungen von großem Interesse. ■



SUSTAINABLE IDEAS



FOR NEW AUTOMOTIVE SOLUTIONS.

Wir sind internationale Anbieter von Kunststoffmischungen, -harzen und thermoplastischen Elastomeren mit 50 Jahren Erfahrung. Wir bieten der Automobilindustrie ein komplettes Portfolio an thermoplastischen, kreislaufwirtschafts- und biokunststoffbasierten Lösungen. Unsere Forschungs- und Entwicklungsabteilung hilft Ihnen bei der Auswahl des richtigen Materials für Ihre Interieur-, Exterieur- und Motorraum-Anwendungen und unterstützt Sie durch Co-Design das Fahrzeuggewicht zu reduzieren, die Emissionen zu senken und Sicherheit und Lebensdauer zu verbessern.



sirmax.com