

Biobasierte Polymeralternativen für Partikelschäume

Blends aus PLA und PHBV können expandiertes Polystyrol ersetzen

Auch bei Partikelschäumen steigt das Interesse am Einsatz von Biopolymeren. Für die Verarbeitung stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Sehr anspruchsvoll ist bei der Herstellung das Sintern und Schweißen der Schaumpartikel. Dass sich der Prozess auch mit Blends aus Polylactid (PLA) und Polyhydroxybutyrat-co-Valerat (PHBV) durchführen lässt, zeigt ein Forschungsprojekt.

Aus geschäumten Partikeln können durch Schweißen dreidimensional geformte Bauteile mit niedrigen Dichten hergestellt werden. Partikelschäume verfügen im Allgemeinen über ähnliche mechanische Eigenschaften und eine vergleichbare niedrige thermische Leitfähigkeit und akustische Isolierung wie extrudierte Schäume des gleichen Dichtebereichs [1]. Der große Vorteil von ihnen gegenüber Extrusionsschäumen besteht in der Möglichkeit, sehr leichte Bauteile mit komplexen Geometrien und einer hohen Maßgenauigkeit zu produzieren. Daher werden sie nicht nur in Verpackungen verwendet, sondern ebenfalls für elektronische Geräte, Isolierungen, Möbel und in der Automobilindustrie eingesetzt. Etabliert haben sich in den letzten Jahren Partikelschäume aus Polystyrol (PS), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und ebenfalls thermoplastischem Polyurethan (TPU) [1].

Derzeit ist expandiertes Polystyrol (EPS) weltweit einer der wichtigsten Vertreter von Partikelschäumen [1]. In einigen Ländern, etwa in Teilen der USA, gab es allerdings bereits Vorstöße, beispielsweise Lebensmittelverpackungen aus extrudierten Polystyrolschäumen (XPS) zu verbieten, weil im Produkt verbleibendes Styrol-Restmonomer, das im Verdacht steht, Krebs auszulösen, in die Umwelt und in Kontakt mit Lebensmitteln gelangen kann [2-4]. Deshalb rücken Alternativen zu Partikelschäumen aus PS in den Fokus. Eine solche Alternative ist Polylactid (PLA).

Bei PLA handelt es sich um einen biobasierten Polyester, der bei bestimmten Bedingungen biologisch abbaubar, für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie zugelassen und zu wettbewerbsfähigen Preisen erhältlich ist. Außerdem besitzt PLA ähnliche mechanische Eigenschaften wie PS [5, 6].

Drei Verfahren für die Herstellung von Schaumpartikeln

Zur Erzeugung von Schaumpartikeln für die Formteilherstellung haben sich mehrere Verfahren etabliert. Je nach Eigenschaften des verwendeten Materials sind die verschiedenen Herstellungsverfahren mehr oder weniger gut geeignet. Für die Herstellung von Schaumpartikeln mittels Rührautoklaven werden üblicherweise nur teilkristalline Materialien etwa PP verwendet. Amorphe Polymere wie beispielsweise PS werden hingegen als Mikrogranulat mit Gas gesättigt und anschließend zum Schaumpartikel vorgeschäumt. Eine weitere Möglichkeit ist die Herstellung von Schaumpartikeln in einem kontinuierlichen Prozess, bei dem die Schaumextrusion mit der Unterwassergranulierung kombiniert wird. Mit PLA steht ein Polymer zur Verfügung, welches sich in allen drei Herstellungswegen verarbeiten lässt [1, 6].

Besonders anspruchsvoll an dem Prozess der Partikelschaumherstellung ist das Sintern oder Schweißen der einzelnen Schaumpartikel zu einem Bauteil. Da

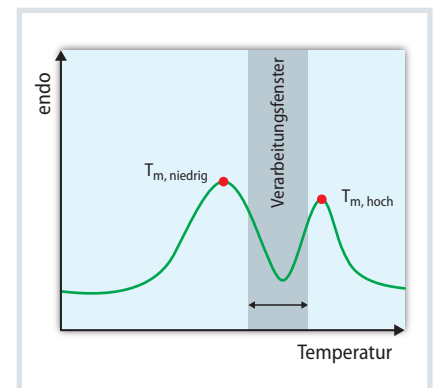


Bild 1. Das Sintern der Schaumpartikel im Formteilautomaten erfolgt zwischen den beiden Schmelzpunkten des verwendeten Polymers, die sich aus der DSC-Kurve ablesen lassen Quelle: [6]; Grafik: © Hanser

bei werden diese üblicherweise mithilfe von Wasserdampf erwärmt und miteinander verschweißt. Bei teilkristallinen Thermoplasten wie PP ergibt sich durch den Prozess im Rührautoklaven ein zweiter Schmelzpunkt, aufgrund von unterschiedlichen Kristallgrößen durch Neuordnung. Die Verarbeitungsbedingungen werden dabei so gewählt, dass die Dampftemperatur zwischen den beiden Schmelzpeaks liegt (**Bild 1**). Auf diese Weise schmilzt ein Teil des Polymers auf, was für eine Verbindung der Schaumperlen genutzt wird. Da das Polymer am ersten Schmelzpeak nur teilweise aufschmilzt, lässt sich die Struktur durch die Kristallite des zweiten Schmelzpeaks stabilisieren [1, 6].

Voraussetzung für die Herstellung von Partikelschäumen und Formteilen aus PLA ist eine für die Zellbildung ausreichende Schmelzfestigkeit, die Schweißbarkeit der Schaumperlen und die Wärmestabilität des Polymers in den einzelnen Prozessschritten. In der Patentliteratur und in wissenschaftlichen Publikationen finden sich sehr unterschiedliche Herangehensweisen zur Erzeugung von PLA-Partikelschäumen. Eine Möglichkeit ist das Erzeugen von expandiertem PLA im Labor durch Imprägnieren von PLA-Pellets in einem Autoklaven und anschließendem Vorschäumen in einem Wasserbad [7]. Bei diesem Verfahren werden ebenfalls gasbeladene Partikel in einem Autoklavprozess hergestellt, nach dem Vorschäumen unter definierten Bedingungen gelagert, und anschließend verschweißt. Um die Schweißbarkeit einzelner Partikel zu einem Formteil zu ermöglichen, kommen teilweise ergänzend Beschichtungen bzw. sogenannte Sticking Agents zum Einsatz [8]. Diese sind jedoch teuer und nicht immer biologisch abbaubar, was die ursprüngliche Intention eines biobasierten und -abbaubaren Partikelschams in Frage stellt.

Verschiedene Ansätze zur PLA-Partikelschaumerzeugung

Ein gänzlich anderer Ansatz befasst sich mit der Erzeugung eines Doppelschmelzpeaks durch isotherme Behandlung an einzelnen Partikeln [9, 10]. Dieser nutzt den Umstand, dass während einer CO₂-Sättigung um den Schmelzpunkt nicht aufgeschmolzene Kristalle perfektioniert

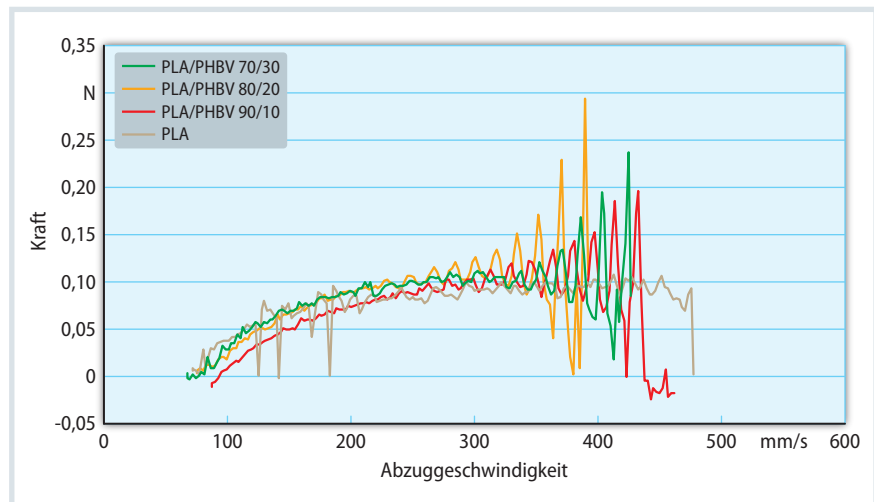


Bild 2. Rheotenskurven von PLA und PLA/PHBV-Compounds: Die Verläufe lassen vermuten, dass der PHBV-Anteil keinen negativen Einfluss auf die Schmelzfestigkeit hat Quelle: IKT; Grafik: © Hanser

werden und sich ein zweiter Schmelzpeak bildet. Diese perfektionierten Kristalle tragen zur heterogenen Nukleierung während des Schäumens bei, was zu einer besonders feinzelligen Schaumstruktur führt.

Doppelschmelzpeak durch Blends

Eine andere Variante, um einen Doppelschmelzpeak zu erzeugen, ist die Verwendung von zwei nicht mischbaren Polymeren. Aufgrund der fehlenden Mischbarkeit verfügt ein solches Blend über zwei Schmelzpeaks [11] und erfüllt somit die Bedingungen für die Schweißbarkeit der Schaumpartikel. Dabei muss allerdings gewährleistet sein, dass beide Schmelzpeaks auch nach dem Schäumen noch vorhanden sind. In einem Projekt des In-

stituts für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart (IKT) wurde ein solches Blendsystem auf seine Eignung für das Partikelschäumen überprüft. Als Blendpartner wurde der biobasierte und -abbaubare Kunststoff Polyhydroxybutyrat-co-Valerat (PHBV) ausgewählt. PLA und PHBV zeigten in Voruntersuchungen zwei Schmelzpeaks, wodurch die Bedingung für das Sintern erfüllt ist. Zudem können die beiden Kunststoffe auf herkömmlichen Anlagen verarbeitet werden und es sind keine weiteren Additive wie Haftvermittler notwendig, die eventuell die Bioabbaubarkeit beeinträchtigt hätten oder nicht biobasiert verfügbar sind.

Verwendet wurde das PLA Ingeo Biopolymer 7001D von NatureWorks, Minnetonka/Minnesota/USA, und das PHBV ENMAT Y1000P von TianAn Biologic Materials, Ningbo/China. Die Herstellung der Compounds erfolgte in einem Doppelschneckenextruder des Typs ZSK 26 der Coperion GmbH, Stuttgart. Die Schmelzfestigkeit der Compounds wurde mit einem Dehnrheometer des Typs Rheotens 71.97 der Göttfert GmbH, Buchen, bei einer Temperatur von 180 °C bestimmt. Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Compounds kam ein Discovery HR2 Hybrid Platte-Platte-Rheometer von TA Instruments, New Castle/Großbritannien, zum Einsatz. Die Compounds wurden bei einer Temperatur von 180 °C untersucht. Eine Analyse des Aufschmelzverhaltens erfolgte mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC, engl. Differential Scanning Calorimetry) mit einem Gerät des Typs DSC »

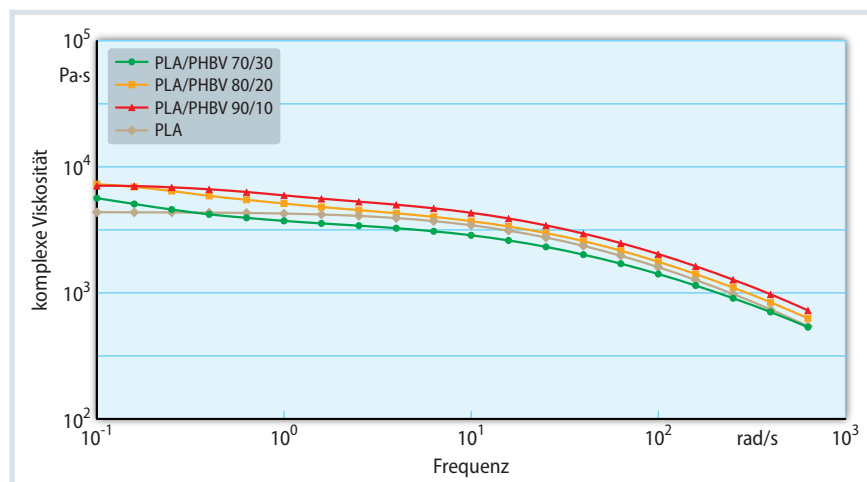


Bild 3. Viskositätskurven von PLA und PLA/PHBV-Compounds: Die Viskosität verringert sich durch PHBV nicht Quelle: IKT; Grafik: © Hanser

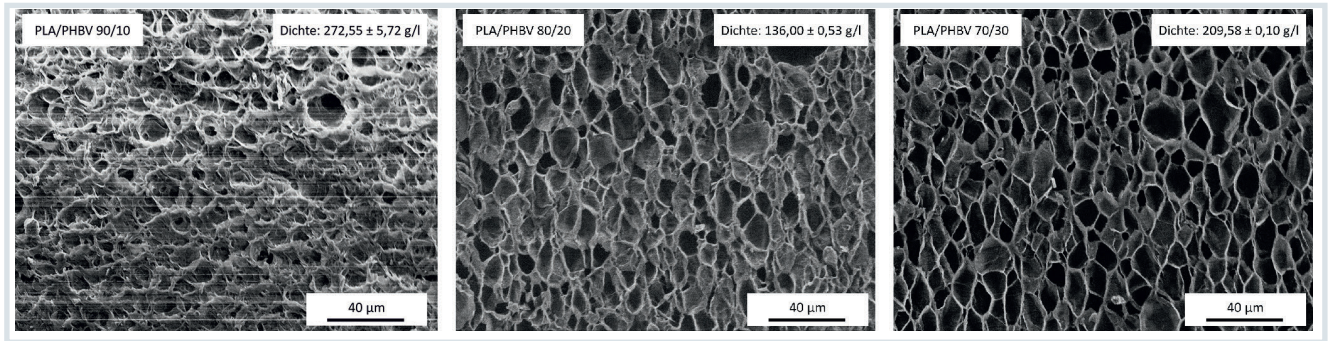


Bild 4. REM-Aufnahmen der geschäumten Partikel mit unterschiedlichen Blendzusammensetzungen: Die Erhöhung des PHBV-Anteils sorgt für eine homogenere Zellmorphologie © IKT

204 der Netzsch GmbH, Selb. Die Compounds wurden anschließend mit CO₂ als Treibmittel in einem selbst konstruierten und gebauten Autoklaven an der Universität Bayreuth 30 min lang bei 150 bar und 135 °C gesättigt und danach geschäumt. Die Morphologie der Schäume wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ JSM 6300F der Jeol

GmbH, Freising, untersucht und die Dichte nach der Norm ISO 1183 mit einer AG245 Dichtewaage von Mettler Toledo, Columbus, Ohio/USA, ermittelt.

Sind PLA+PHBV-Blends geeignet?

Ohne Zugabe von Haftvermittlern oder anderen Additiven konnte ein homogener Compound aus den beiden Polymeren hergestellt werden. Eine sehr wichtige Eigenschaft für das Schäumen stellt die Schmelzfestigkeit dar. Ist diese zu gering, kann es zur Koaleszenz oder zum Kollaps der Schaumzellen kommen, wodurch keine homogene feinzellige Schaumstruktur ausgebildet wird. **Bild 2** zeigt die Rheotenskurven der hergestellten Blends im Vergleich zum reinen PLA. Bei den Kurven sind keine signifikanten Unterschiede auszumachen. Das niedrigviskose PHBV hat somit sehr wahrscheinlich keinen negativen Einfluss auf die Schmelzfestigkeit. Da reines PHBV sehr anfällig gegenüber thermischem Abbau ist, wurden zusätzlich Mes-

sungen mit einem Platte-Platte-Rheometer durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Viskosität durch PHBV abnimmt. In **Bild 3** sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Die Nullviskosität der Blends liegt über der von reinem PLA und es bildet sich das für thermoplastische Kunststoffe übliche Plateau bei niedrigen Kreisfrequenzen. Die Blends wurden anschließend geschäumt und morphologisch untersucht.

Homogenerer Schaum durch PHBV

Bild 4 zeigt die REM-Aufnahmen der geschäumten Partikel. Gut zu erkennen ist, dass mit steigendem PHBV-Anteil die Zellmorphologie homogener wird. Der Blend mit einer Zusammensetzung an Masseanteilen von PLA zu PHBV von 90/10 weist die höchste Dichte auf. Es ist außerdem gut zu erkennen, dass der Schaum kompakte Bereiche aufweist und nicht vollständig geschäumt werden konnte. Die anderen beiden Blends weisen ähnliche mittlere Zellgrößen um die

Die Autoren

M.Sc. Julia Dreier ist seit 2019 wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung Werkstofftechnik des Instituts für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart (IKT); julia.dreier@ikt.uni-stuttgart.de

M.Sc. Christian Brütting ist seit Juni 2018 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth in der Arbeitsgruppe Polymerschäume.

Prof. Volker Altstädt leitet seit 2000 den Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth.

Prof. Christian Bonten ist seit 2010 Leiter des IKT.

Dank

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung der Forschungsprojekte BO 1600/42-1 und AL 474/34-1 durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

Service

Literatur & Digitalversion

Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv

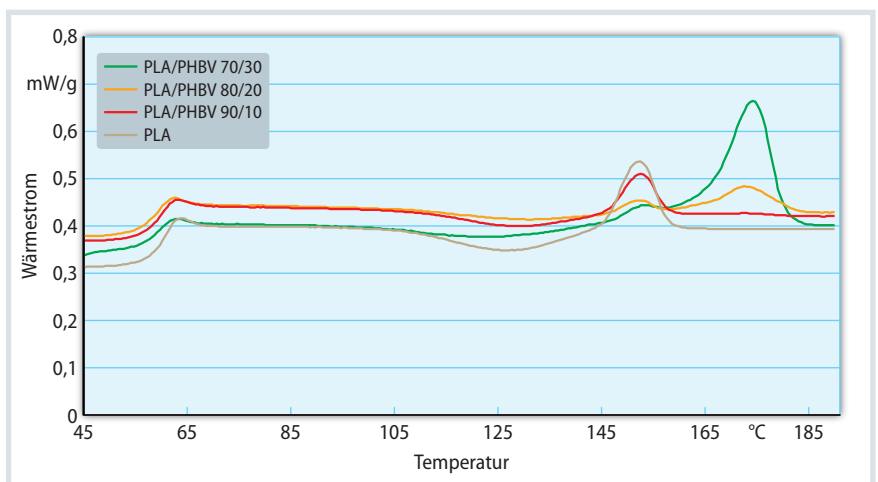


Bild 5. Zweite Aufheizkurve der Blends vor dem Schäumen: In den DSC-Thermogrammen sind gut die beiden Schmelzpeaks von PLA und PHBV zu erkennen Quelle: IKT; Grafik: © Hanser

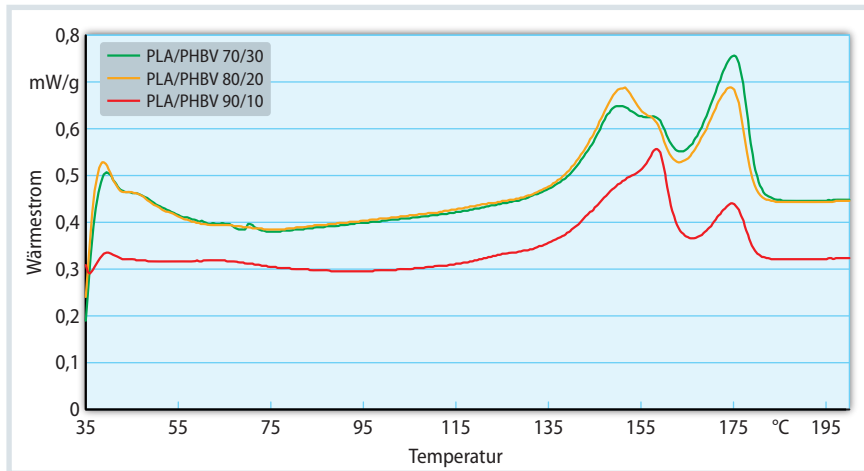


Bild 6. Erste Aufheizkurven der geschäumten PLA+PHBV-Blends: Auch nach dem Schäumen weisen die Blends noch die beiden Schmelzpeaks auf Quelle: IKT; Grafik: © Hanser

7 μm auf. Mit 20 % PHBV wird zwar eine geringere Dichte erreicht als mit 30 %, allerdings weist die Schaummorphologie einige größere Zellen auf, die durch Koaleszenz oder Zellkollaps entstanden sind. Diese würden die mechanischen Eigenschaften des Schaums negativ beeinflussen. Der Schaum mit 30 % PHBV verfügt über die homogenste Zellmorphologie.

Wie erwähnt, stellt das Schweißen oder Sintern der Schaumpartikel zum fi-

nalen Bauteil einen anspruchsvollen Prozess dar. Das Verarbeitungsfenster liegt üblicherweise zwischen den beiden Schmelzpeaks. Ob ein Schweißen der Schaumpartikel theoretisch möglich ist, wurde mithilfe der DSC untersucht. Da PLA und PHBV nicht miteinander mischbar sind, sollten sie zwei Schmelzpeaks aufweisen. Die **Bilder 5 und 6** zeigen die Ergebnisse der DSC vor und nach dem Schäumen. Sowohl vor als auch nach

dem Schäumen ist in den Thermogrammen der Schmelzpeak von PLA bei etwa 160 °C und der von PHBV bei etwa 175 °C zu erkennen. Die Schaumpartikel sind somit potenziell für die Verwendung als Partikelschaum geeignet. Das Verarbeitungsfenster für das Sintern liegt zwischen den beiden Schmelzpeaks.

PLA ist eine auf nachwachsenden Rohstoffen basierende Alternative zu PS für Partikelschäume. Um die erforderlichen Eigenschaften für das Partikelschäumen, insbesondere für das Sintern der Schaumpartikel, zu erfüllen, kommen Blends aus PLA und PHBV in Frage. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass der Blend mit 30 % PHBV eine homogene Zellmorphologie und den erforderlichen Doppelpeak in der DSC aufweist. In weiteren Untersuchungen soll eine kontinuierliche Herstellung der Schaumpartikel mit einer Kombination aus Schaumextrusion und Unterwassergranulierung und ein anschließendes Schweißen der Schaumpartikel in einem Formteilautomaten stattfinden. Die entstehenden Bauteile werden dann auf ihre mechanischen Eigenschaften und eine Bewertung des Schweißens hin untersucht. ■

Biobasierte Compounds

Alternativen aus PLA für Verpackungen

Bio-FED, Köln, bietet ab sofort Compounds auf PLA-Basis an. Die M-Vera genannten Produkte sind als alternative Materialien u.a. für Verpackungen für Lebensmittel und Kosmetik sowie Bedarfsgegenstände wie Büroartikel oder Haushaltswaren gedacht. Sie lassen sich sowohl spritzgießen als auch im Extrusionsprozess und im Tiefziehen verarbeiten.

Die PLA-Compounds zeichnen sich dem Unternehmen zufolge durch eine variable Steifigkeit und typischerweise geringe Schwindung aus. Die Materialeigenschaften lassen sich durch den Zusatz von Füll- oder Verstärkungsstoffen und Additiven individuell einstellen. Neben dem bestehenden Angebot an Compounds bietet Bio-FED auch die Möglichkeit an, gemeinsam mit dem Kunden spezifische Varianten zu entwickeln. Beispielsweise können auch transparente

Compounds erstellt werden. Zusammen mit AF-Color hat das Unternehmen außerdem biobasierte Masterbatches zur Einfärbung der Compounds entwickelt.

Bio-FED hat in letzter Zeit außerdem einige biobasierte Compounds speziell für das Spritzgießen vorgestellt. Sie entstammen ebenfalls alle der M-Vera-Serie. Das Compound GP1037 wurde speziell für flexible und duktile Spritzgussprodukte entwickelt. Es besteht zu mehr als 50 % aus nachwachsenden Rohstoffen. Es besitzt einen Zug-E-Modul von ca. 280 MPa und eine Bruchdehnung von über 300 %. Für steife Anwendungen bietet das Unternehmen je nach Anforderung verschiedene Materialien an. Die Compounds GP1015 und GP1018 sind OK compost Industrial zertifiziert und decken einen breiten Bereich an mechanischen Eigenschaften ab.



Verpackungen für Kosmetikprodukte sind eines der Anwendungsgebiete für die biobasierten Compounds © K.D. Feddersen

Falls eine Abbaubarkeit im Boden oder im Heimkompost notwendig ist, kommen dem Unternehmen zufolge die Produkte GP1012 und GP1014 in Frage. Sie bestehen zu nahezu 100 % aus nachhaltigen Rohstoffen. Gedacht sind sie u.a. für Verpackungen, Einwegbesteck und Haushaltsgegenstände. Alle für das Spritzgießen entwickelten Compounds sind laut Bio-FED problemlos auf den gängigen Maschinen verarbeitbar.