

Besonderheiten bei der spritzgießtechnischen Verarbeitung von Polylactid (PLA), sowie daraus resultierende Kennwerte

Hannover, 06.06.2013

*Dr. Andrea Siebert-Raths
Institut für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe
Hochschule Hannover, Fakultät II, Maschinenbau und Bioverfahrentchnik*

Agenda

Einleitung

Stand der Kenntnisse

Besonderheiten beim Spritzgießen von PLA

Gezielte Modifizierungen von PLA – Ergebnisse

Zusammenfassung

Einleitung

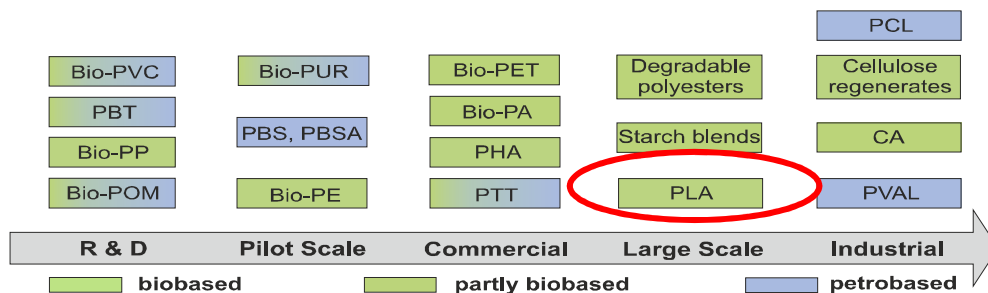
Warum Biokunststoffe? ✓

Warum Polylactid (PLA)?

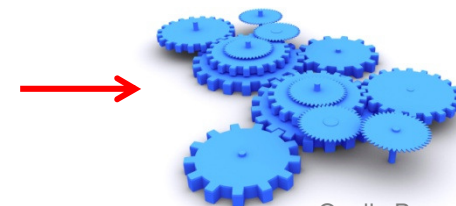
- Kommerziell verfügbar
- Preistechnisch konkurrenzfähig
- Einsatz nachwachsender Rohstoffe
- Breite Rohstoffbasis

Was sind die Schwächen vom PLA?

- Hydrolyseanfällig
- Lange Zykluszeiten im Spritzgießprozess
- Geringe Wärmeformbeständigkeit
- Geringe Zähigkeit
- Langzeitbeständigkeit nicht gegeben



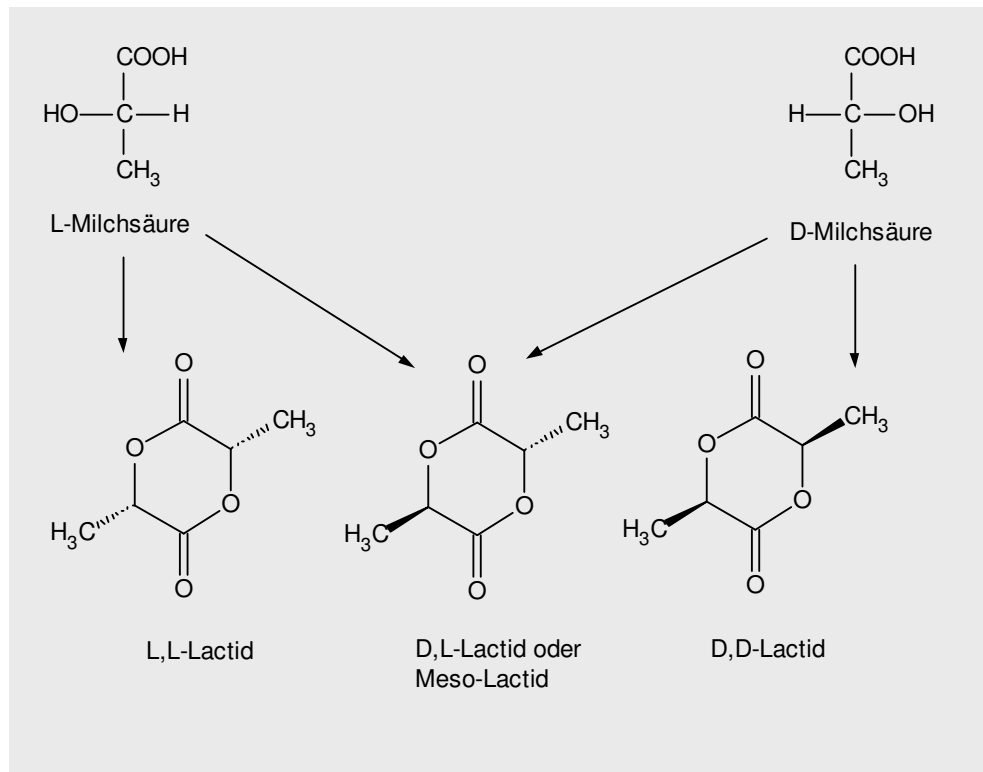
→ Erschließung neuer Einsatzgebiete



Quelle Purac

Stand der Kenntnisse

Material: Polylactid (PLA)

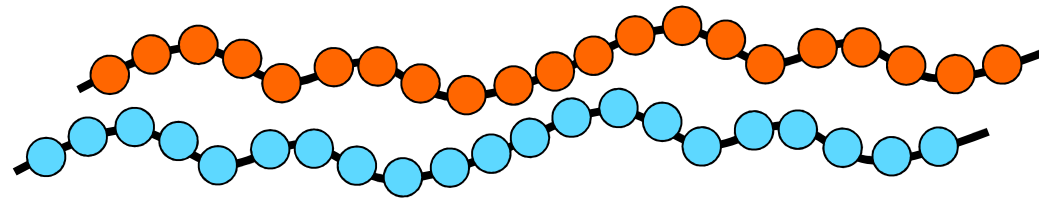


- Grundstoff für PLA ist Milchsäure
- Rohstoffquelle Kohlenhydrate
- fermentative Herstellung
- durch unterschiedliche Aufreinigungen Herstellung von Co- bzw. Homopolymeren
- Struktur und Zusammensetzung der Polymerkette ist für die Eigenschaften von PLA entscheidend

Stand der Kenntnisse

Material: Polylactid (PLA)

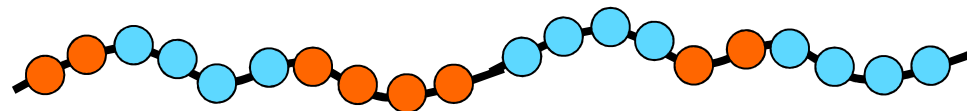
PLLA/PDLA Homopolymer
(teilkristallin)



●● D-Lactide

●● L-Lactide

PLA Copolymer (amorph)



- L/D-Isomer-Verhältnis ist signifikant
 - Poly-L-Lactid 99.5/0.5 (D-Anteil ↓)
 - PLA Copolymer, verschieden, z.B. 98.8/1.2; 97.7/4.3 (D-Anteil ↑)
 - Poly-D-Lactid 0.5/99.5

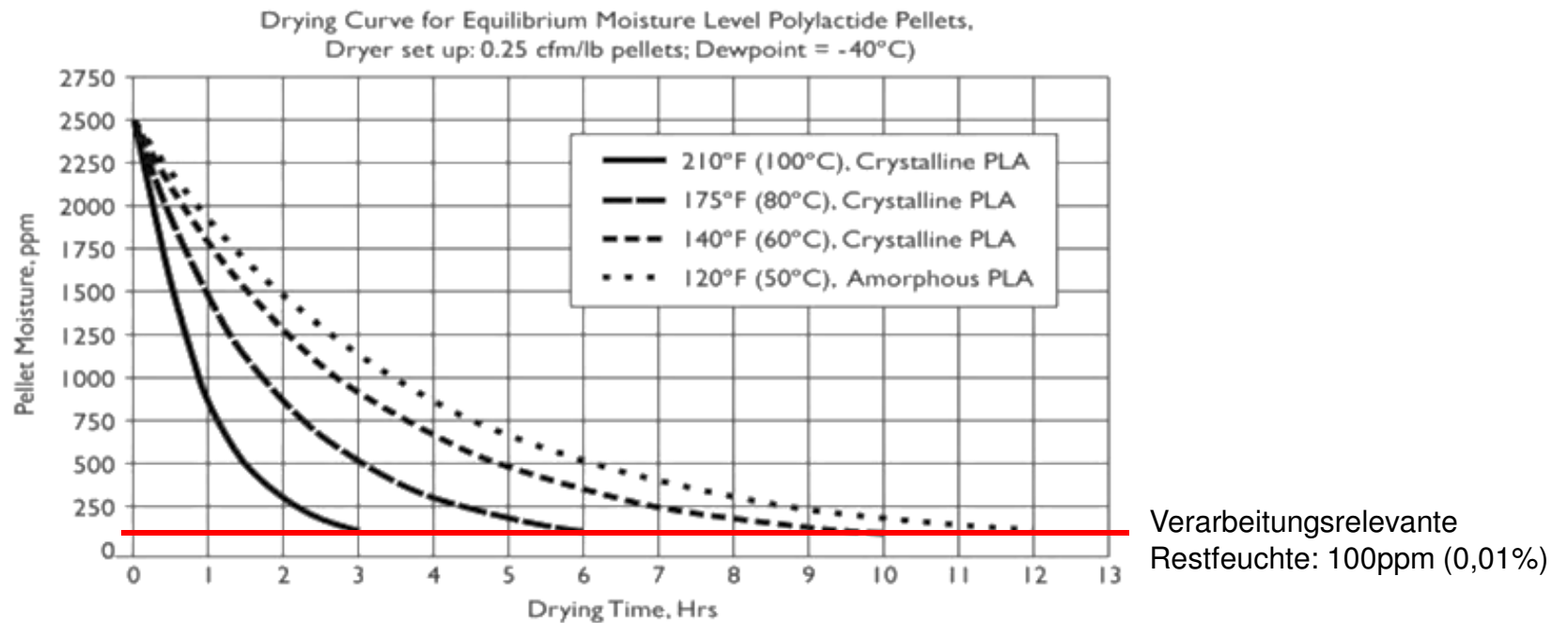
PLA-Typen

PLA-Typen	3251D	6201D	4042D	PLLA
Nomenklatur	Amorphe Copolymere aus L- und D-Lactid, PLA Copolymer			Teilkristallines PLA- Homopolymer Poly-L-Lactid
Stereochemische Reinheit: D-Isomer- Anteil [%]	1,2	1,4	4,3	0,5
Absolutes Molekulargewicht [g/mol]; (+/- 5%)	60.000	83.000	127.000	97.000
Taktizität	Linear Ataktisch			Linear Isotaktisch
MFI [g/10min], 190 °C, 2,16 kg	37	13	2,7	20
Säurezahl [mmol COOH/kg Probe]	41,0	25,8	13,7	6,9

Spritzgießen -Besonderheiten-

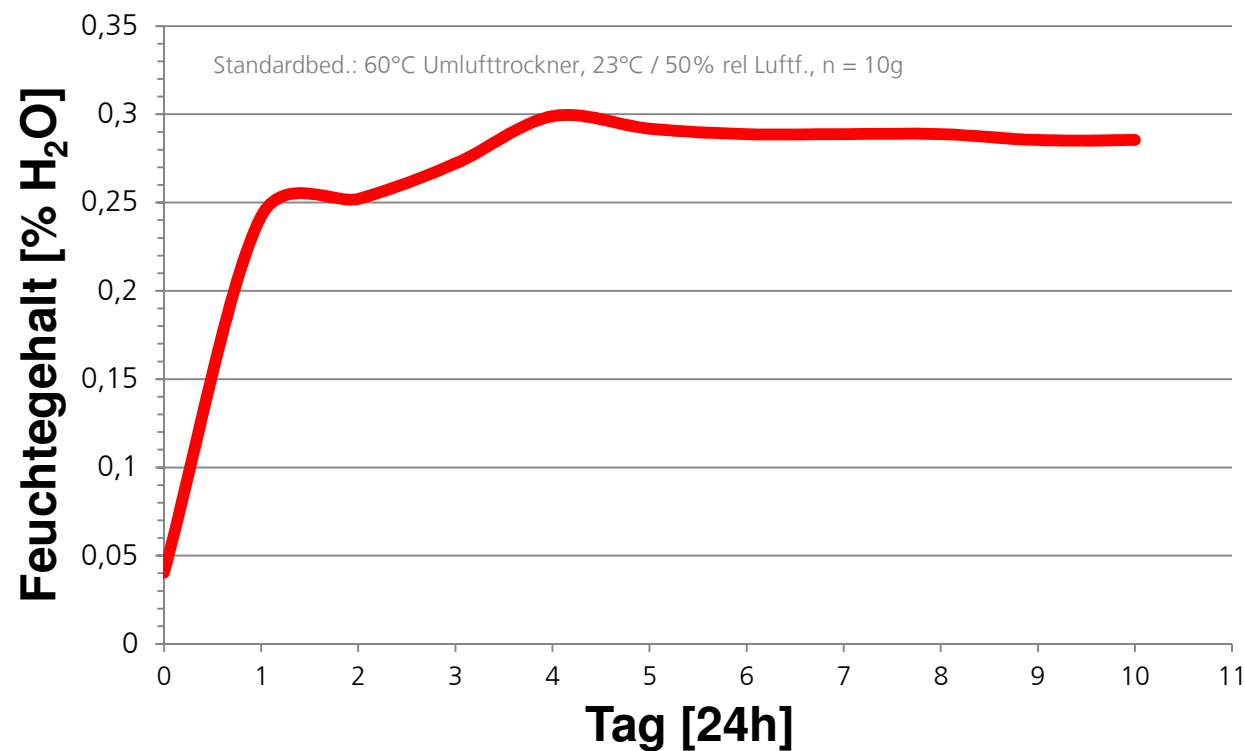
- Material muss vorgetrocknet werden (Polyester)
- Restfeuchte kann zu Hydrolyse und Prozeßstörungen führen
- Prozessparameter müssen angepasst werden
- Verarbeitungsfenster deutlich kleiner
- Werkzeugtemperaturen sind ausschlaggebend für die Verarbeitungs- als auch für die Gebrauchseigenschaften

Trocknungskurven von Nature Works



→ Je geringer die bei der Trocknung verwendete Temperatur, umso mehr Zeit wird benötigt, um die geforderte Restfeuchte zu erhalten (80°C/6h; 60°C/10-12h)

Feuchteaufnahme von PLA

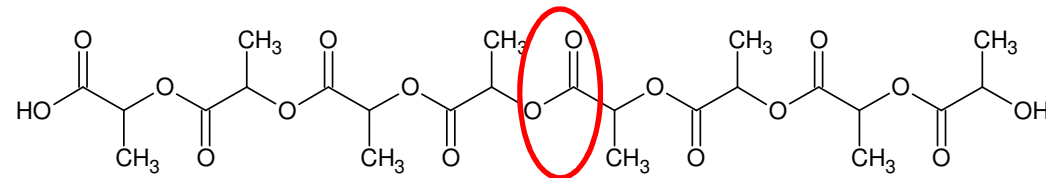


Reduzierung der Vortrocknung von PLA vor der Verarbeitung mittels Carbodiimiden

- Hydrolyse verhindern
- Langzeitbeständigkeit erhöhen

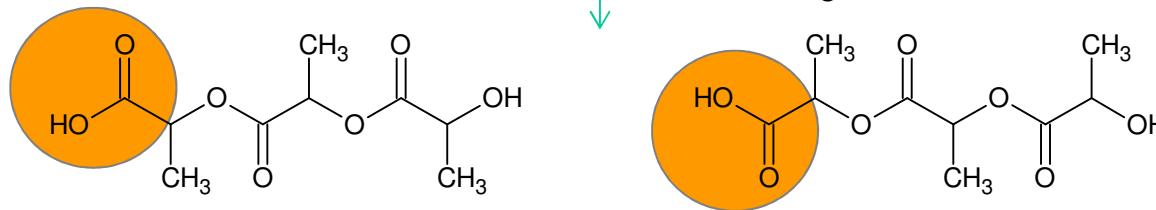
Ergebnisse

Carbodiimide (Säureblocker) wirken Hydrolyse entgegen

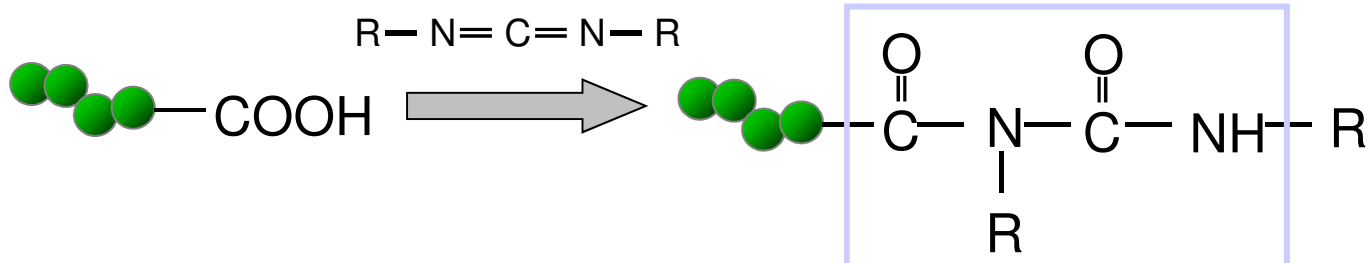


Polylactid

Feuchtigkeit + Hitze



Kettenabbau

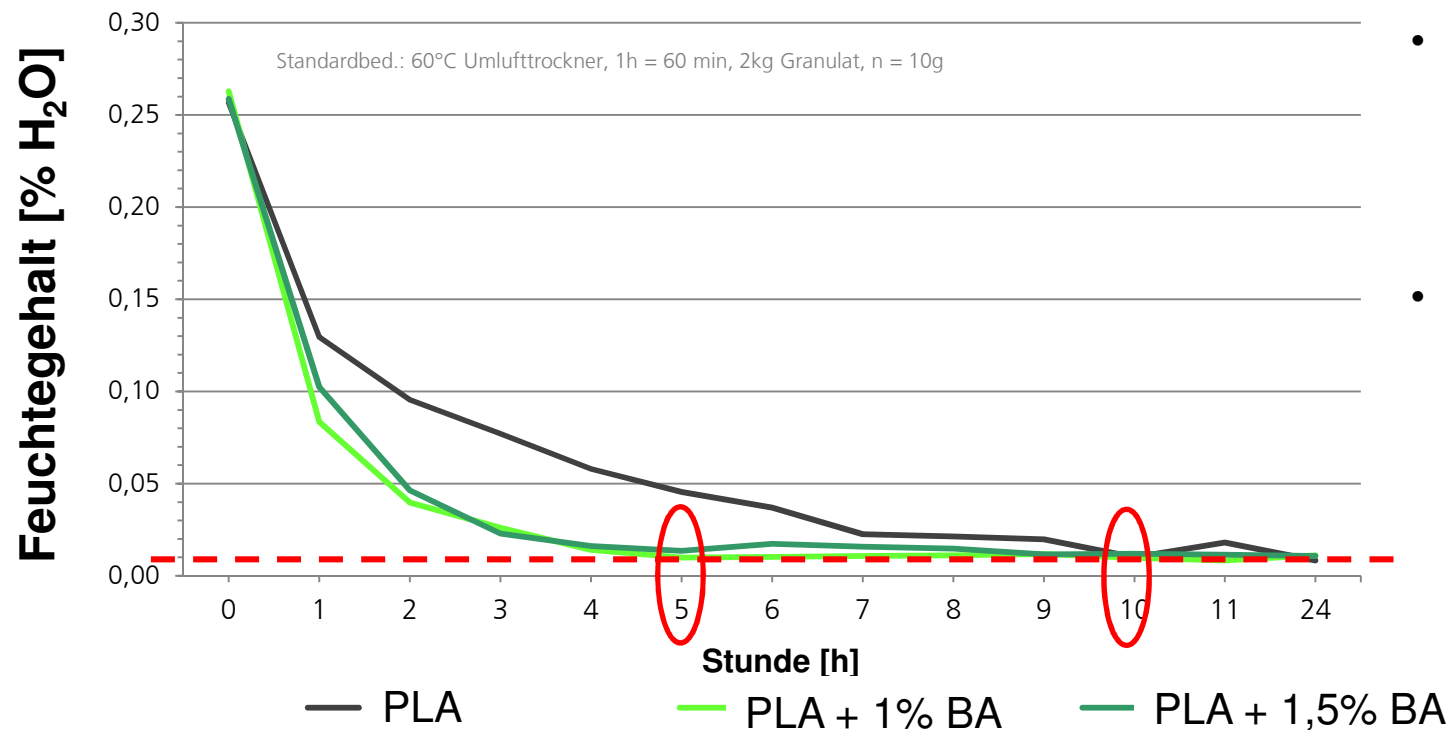


Stabile Urea-Gruppe

Ergebnisse

Verringerung der Trocknungszeit bis zu 50% möglich

Trocknungskurven (60°C) - Vgl. PLA und PLA + Carbodiimid



- Verringerung der Trocknungszeit bis zu ca. 50% möglich
- Konzentration an BA100 (1-1,5%) hat keinen signifikanten Einfluss auf Trocknungszeit

(BioAdimide (BA) 100 von Rhein Chemie)

Ergebnisse

Gewichtsanteile des Säureblockers sind matrixabhängig

	3251D	6201D	4042D	PLLA
Absolutes Molekulargewicht [g/mol]; (+/- 5%)	60.000	83.000	127.000	97.000
Taktizität	Linear ataktisch			Linear isotaktisch
Säurezahl [mmol COOH/kg Probe]	2%	1,5%	1%	0,5%

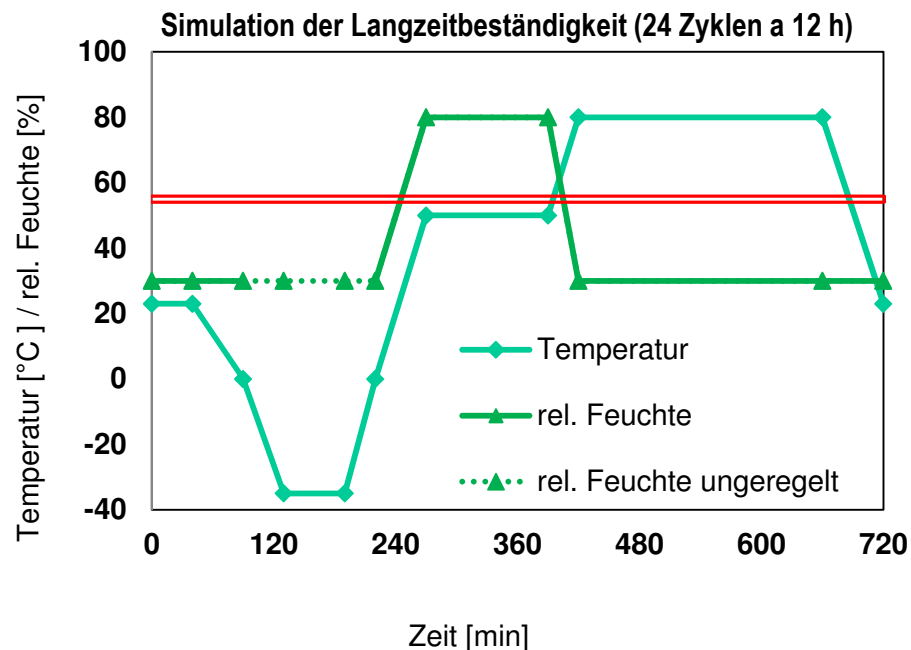
- Je höher das Molekulargewicht, desto weniger Säureendgruppen → PLA ist hydrolysestabiler
- Je weniger Verureinigungen (nicht reagierte Milchsäure, Milchsäureoligomere) im Lactid, desto hydrolysestabiler ist das PLA → PLLA weist herstellungsbedingt höhere Lactidreinheiten auf
- Je regelmäßiger die Anordnung der hydrophoben Methylgruppen, desto weniger hydrolyseanfällig ist das Material → Isotaktische PLA-Typen sind hydrolysestabiler

Quelle: Dissertation Siebert-Raths: Modifizierung von Polylactid für technische Anwendungen
<http://katalog.ub.uni-rostock.de/DB=1/SET=5/TTL=1/MAT=/NOMAT=T/CLK?IKT=8303&TRM=VN+7007>

Ergebnisse

Säureblocker verbessern Langzeitbeständigkeit

Quelle: Dissertation Siebert-Raths: Modifizierung von Polylactid für technische Anwendungen
<http://katalog.ub.uni-rostock.de/DB=1/SET=5/TTL=1/MAT=/NOMAT=T/CLK?IKT=8303&TRM=VN+7007>



Probe	Mw (g/mol)	Säurezahl [mmol COOH/kg Probe]
3251D	60.000	41
K-3251D	18.250	193
3251D + 2% Säureblocker	60.450	4,1
K-3251D + 2% Säureblocker	61.400	5,2

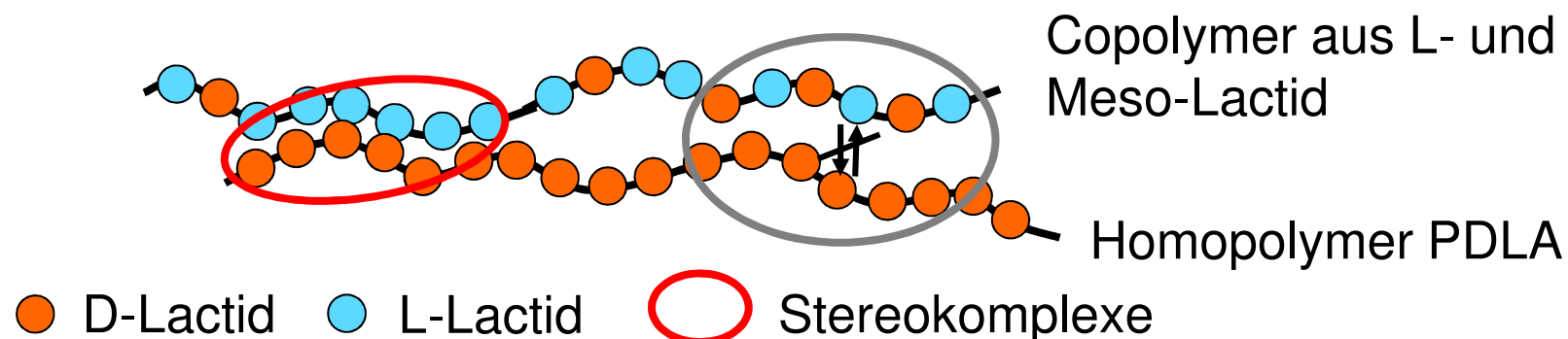
Mechanische und thermomechanische Eigenschaften blieben nach dem Klimawechseltest stabil

Reduzierung der Zykluszeiten im Spritzgießprozess und Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit durch Nukleierungsmittel

- Ausgangsmatrix ist entscheidend**
- Hohe Werkzeugtemperaturen sind wichtig**

Verwendung des Homopolymers PDLA als Nukleierungsmittel

- Das L/D-Isomer-Verhältnis im Ausgangs-PLA ist dabei entscheidend
- Durch das Einmischen von PDLA bilden sich Stereokomplex-Kristallite
 - Je höher der L-Anteil im Ausgangs-PLA, desto höher der Anteil an Stereokomplexen
 - Hoher Stereokomplexanteil (Keimbildner) bedeutet z.B.: hohe Kristallisationsrate, höhere Wärmeformbeständigkeit, höhere Schmelztemperaturen



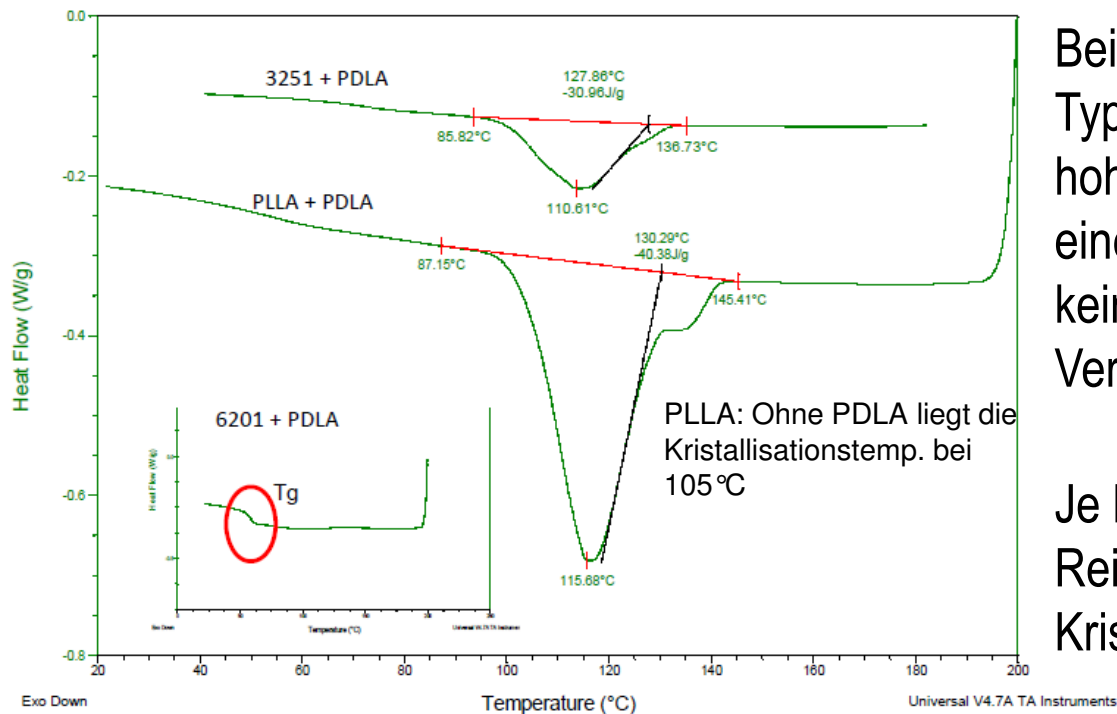
Ergebnisse

Nukleierung mit PDLA ist matrixabhängig

Kristallisation verschiebt sich durch PDLA-Zugabe zu höheren Temperaturen

Quelle: Dissertation Siebert-Raths: Modifizierung von Polylactid für technische Anwendungen

<http://katalog.ub.uni-rostock.de/DB=1/SET=5/TTL=1/MAT=/NOMAT=T/CLK?IKT=8303&TRM=VN+7007>



Abkühlung von 200°C auf 20°C, Abkühlrate 10°C/min

Bei höhermolekularen PLA-Typen und/oder PLA-Typen mit hohem D-Isomeranteil führt eine Nukleierung mit PDLA zu keiner Verbesserung der Verarbeitung

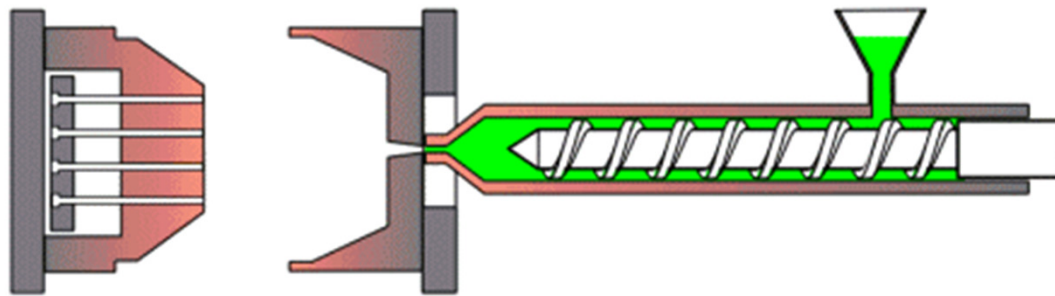
Je höher die stereochemische Reinheit, desto höher ist der Kristallisationsgrad

Ergebnisse

Neben der Matrix ist die Werkzeugtemperatur entscheidend

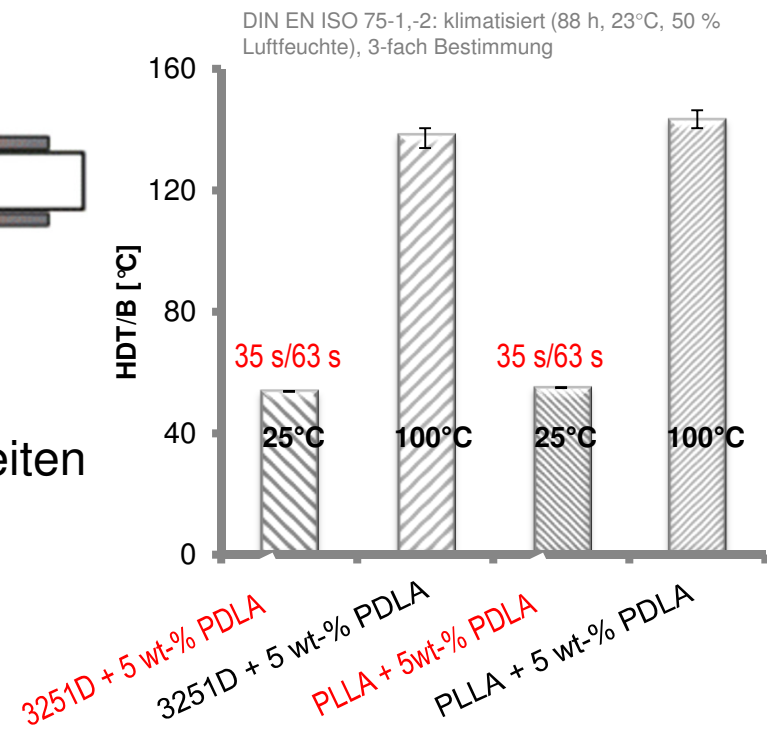
Quelle: Dissertation Siebert-Raths: Modifizierung von Polylactid für technische Anwendungen
<http://katalog.ub.uni-rostock.de/DB=1/SET=5/TTL=1/MAT=/NOMAT=T/CLK?IKT=8303&TRM=VN+7007>

100°C Werkzeugtemperatur



3251D + PDLA: lange Abkühl- und Zykluszeiten
(70 s/100 s), → nicht wirtschaftlich

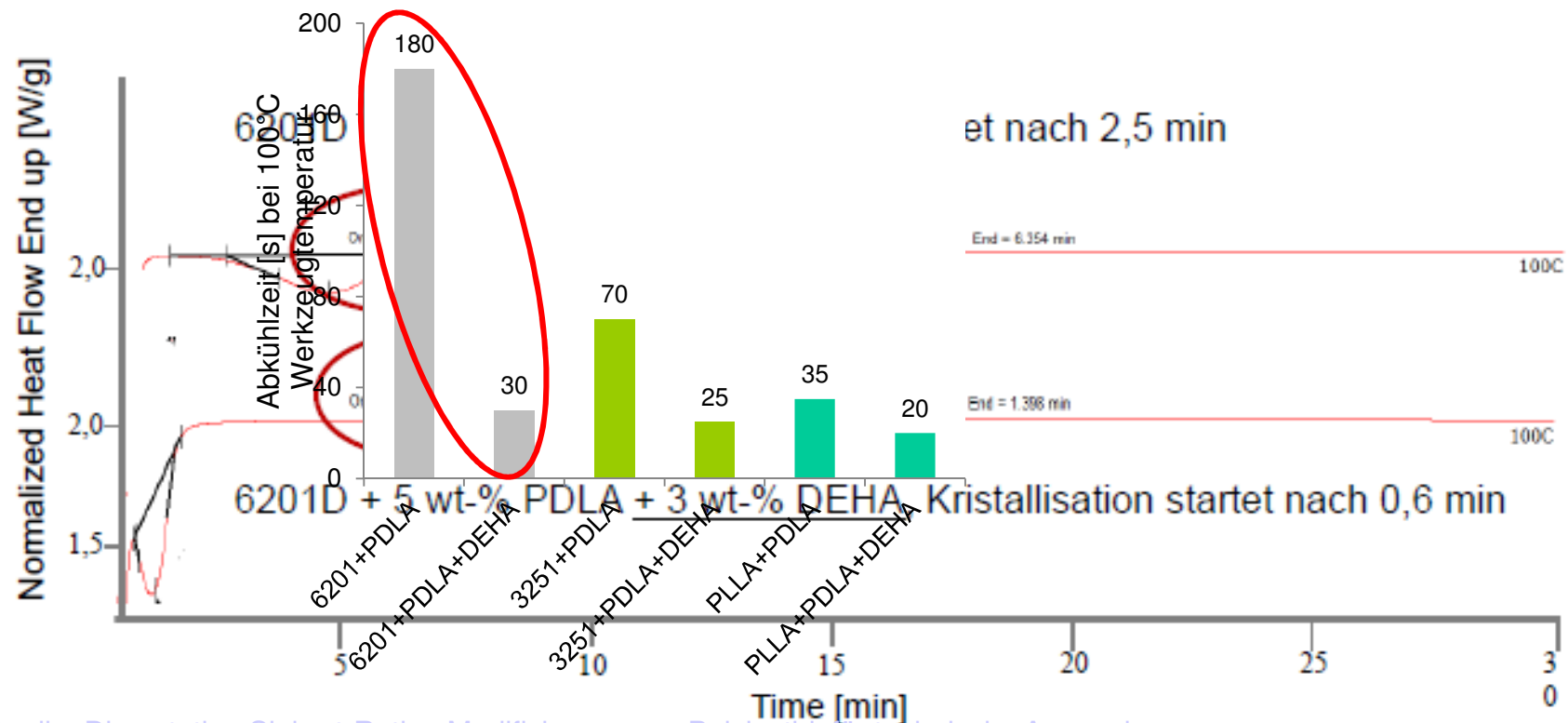
PLLA + PDLA: Abkühl- und Zykluszeiten
vergleichbar mit ABS (35 s/63 s)
→ Optimierungspotential



Ergebnisse

Einsatz des Fließverbessers Diethylhexyladipat (DEHA) ist erforderlich

DEHA ist, abhängig von der PLA-Matrix, elementar für die PDLA-Nukleierung



Quelle: Dissertation Siebert-Raths: Modifizierung von Polylactid für technische Anwendungen
<http://katalog.ub.uni-rostock.de/DB=1/SET=5/TTL=1/MAT=/NOMAT=T/CLK?IKT=8303&TRM=VN+7007>

Zusammenfassung

- PLA ist nicht gleich PLA
- Vortrocknung kann gezielt reduziert werden
- Langzeitbeständigkeit kann erhöht werden
- Durch gezielte Modifizierungen kann die Zykluszeit reduziert werden und die Wärmeformbeständigkeit erhöht werden
- Die Fließfähigkeit ist entscheidend für die Kristallinität

Veröffentlichungen zum Thema

- *H.-J. Endres, A. Siebert-Raths*
Technische Biopolymere
Carl Hanser Verlag, München, 2009, ISBN: 978-3-446-41683-3
- *Auch Englisch als:*
H.-J. Endres, A. Siebert-Raths
Engineering Biopolymers
Carl Hanser Verlag, München, 2011, ISBN: 978-3-446-42403-6
- *A. Siebert-Raths, H.-J. Endres, S. de Vos, G.G.J. Schennink*
Polylactid für technische Anwendungen modifizieren
Kunststoffe 5/2011, S. 99-104
- *Auch Englisch als:*
A. Siebert-Raths, H.-J. Endres, S. de Vos, G.G.J. Schennink
Modification of Polylactide for Technical Applications
Kunststoffe international 5/2011; S. 61-65

Veröffentlichungen zum Thema

- A. Siebert-Raths, H.-J. Endres, S. de Vos, G.G.J. Schennink
Modification of biopolymers, especially polylactides, for technical applications
69th annual technical conference of the Society of Plastics Engineers 2011, (ANTEC 2011):
Boston, Massachusetts, USA, 1 - 5 May 2011, Vol. 1-3; Society of Plastics Engineers; Red
Hook, NY; ISBN: 978-1-617-82960-4
- A. Siebert-Raths, H.-J. Endres, S. de Vos
*Specialties of the processing of PLA through extrusion and injection molding, and resulting
characteristics*
70th annual technical conference of the Society of Plastics Engineers 2012, (ANTEC 2012):
Orlando, Florida, USA, 1 - 5 April 2012, Vol. 1-3; Society of Plastics Engineers; Red
Hook, NY; Publikation durch Konferenzveranstalter laut Aussage der TIB/UB Hannover in
Vorbereitung/Bearbeitung

Kontakt

Dr.-Ing. Andrea Siebert-Raths
Institut für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe
Hochschule Hannover
Fakultät II, Maschinenbau und Bioverfahrenstechnik
Heisterbergallee 12
D-30453 Hannover
Tel.: 0049 (0)511-9296-2230
Fax: 0049 (0)511-9296-2210
Email: andrea.siebert-raths@hs-hannover.de
Internet: <http://www.ifbb-hannover.de/>