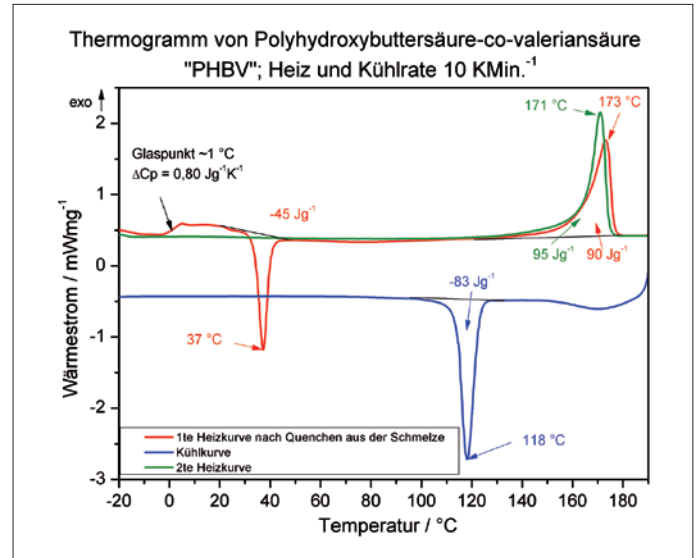


Ein Verbund aus der Natur

Die Grundlagen zum Einsatz von Blends aus Biopolymeren wurden erarbeitet

Das kürzlich abgeschlossene Forschungsprojekt "BioPaperCoating", das am Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT in Oberhausen und dem Fraunhofer IVV in Freising durchgeführt wurde, widmete sich der Entwicklung eines auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Werkstoffsystems sowie dessen verfahrenstechnischer Applikation für die Beschichtung von Papier, Pappe und Karton zur Anwendung in Verpackungen für feste und flüssige Lebensmittel. Der umfassende Bericht zu diesem komplexen Projekt liegt jetzt vor.

Eine Polymermischung kann thermodynamisch über alle Zusammensetzungen hinweg mischbar, nicht mischbar oder auch nur für ausgewählte Zusammensetzungen mischbar sein (Teilmischbarkeit). Kriterium für die Mischbarkeit ist in erster Linie die Ausbildung einer homogenen Phase in der Schmelze, die auch im Glaszustand bis in den Nanometerbereich beibehalten wird. Für Blends aus im festen Zustand teilkristallinen Polymeren ist eine detailliertere Betrachtung der kristallinen Morphologie notwendig. Neben den Begriffen der Mischbarkeit wird auch häufig von kompatiblen und nicht kompatiblen Blends gesprochen. Hierbei wird die Abgrenzung der Begriffe anhand von Anwendungsdaten gezogen. Inkompatible Blends weisen im Gegensatz zu den kompatiblen nicht die aus den Eigenschaften der Einzelpolymere abgeleiteten, gewünschten physikalischen Eigenschaften auf. Aufgrund der instabilen Phasengrenzflächen neigen sie unter Einwirkung äußerer Kräfte auch zur Delamination. Polymermischungen, die als Beschichtungsmaterial für Papier, Pappe und Karton verwendet werden, sollten in den Nutzungszeiträumen "kompatibel" sein. Blends aus den beiden Biopolymeren PLA (Polylactid) und PHBV (Poly-3-hydroxybutyrat-co-Valerat) sind nach Literaturdaten nur dann mischbar, wenn eine Komponente ein relativ kleines Molekulargewicht aufweist und in Abhängigkeit der Molekulargewichte gegebenenfalls gewisse Mengenverhältnisse nicht überschritten werden. Bei Blends aus höhermolekularem PLA und höhermolekularem PHBV ist das nicht der Fall, weshalb sie kompatibelisiert werden sollten. Die feindisperse Kompatibilisierung des Polymerblends aus



Thermogramm von Polyhydroxybuttersäure-co-Valeriansäure: Probe aus der Schmelze mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt, um den Schmelzezustand einzufrieren; die Kristallisationsfähigkeit ist so groß, dass dies nur teilweise gelingt

PLA und PHBV stellte aus wissenschaftlicher Sicht neben der Verbesserung der Barrierewerte und der anwendungsorientierten Verarbeitung das Hauptziel des Projekts dar. Bezüglich der Kompatibilisierung wurden vier unterschiedliche Ansätze verfolgt: Die klassische Kompatibilisierung durch Phasengrenzflächen stabilisierende Substanzen führte nur zu geringen Veränderungen in der Partikelgrößenverteilung. Diese Teilarbeiten erbrachten aber Hinweise auf den Einfluss der eingesetzten Substanzen auf die Kristallinität des Blends, die gegebenenfalls zur Modulierung der viskoelastischen Eigenschaften durch Erhöhung oder Erniedrigung des kristallinen Anteils angewandt werden können. Die reaktive Kompatibilisierung unter Verwendung von Peroxiden und olefinischen Modifikatoren führt zwar zu Polymerblends mit zum Teil stark erhöhten Molekulargewichten und zu veränderter Polydispersität des Molekulargewichts, für deutliche Effekte sind aber höhere Mengen an Peroxid notwendig, wobei bei

nicht homogener Dosierung die Gefahr der Gelbildung besteht. Geringe Mengen Peroxid halten das Molekulargewicht lediglich auf dem Startniveau. Die Partikelgrößenverteilung der dispersen Phase ist nur leicht verbessert.

Mischbarkeit wurde untersucht

Zur Kettenverlängerung niedermolekularer Blendsysteme wurde das System PLA / PHBV mit kommerziellen Typen hinsichtlich der Mischbarkeit untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Mischbarkeit nicht nur wie erwartet von der Molmasse abhängt, sondern auch in nicht erwarteter Weise von der prozentualen Zusammensetzung des Blendsystems. Der die Mischbarkeit beschreibende Löslichkeitsparameter entspricht für PLA-reiche Blends in etwa dem aus theoretischen Gruppenbeitragsmethoden errechneten Mittelwert, sodass Systeme mit Molmassen \leq ca. 30 Kilodalton mischbar in der Schmelze sind und sich

IVLV
Wissen vernetzen!

IVLV e.V.
Schragenhofstraße 35
80992 München
Tel.: 089/14 90 09 0
Fax: 089/14 90 09 80
Internet: www.ivlv.de
E-Mail: office@ivlv.de

auch beim kontrollierten Abkühlen nicht entmischen. PHBV-reiche Blends zeigen selbst bei Molmassen ≤ 10 Kilodalton in der thermischen Analyse trotz Einfrieren des Schmelzestandes ("Quenchen") eine Unverträglichkeit. Eins-zu-eins-Mischungen mit Molmassen \leq ca. 30 Kilodalton können aus der Schmelze als Mischphase durch Quenchen stabilisiert werden. Sie zeigen aber auch schon eine PHBV-reiche zweite Phase und entmischen sich beim kontrollierten Abkühlen. Da eine Kettenverlängerung mischbarer Systeme statistisch auch wieder zu Homopolymeren führt, ist die Verlängerung PLA-reicher Blends nicht sinnvoll. Sie kann aber zur Darstellung von Block- oder Segmentcopolymeren genutzt werden.

Permeation besser als errechnet

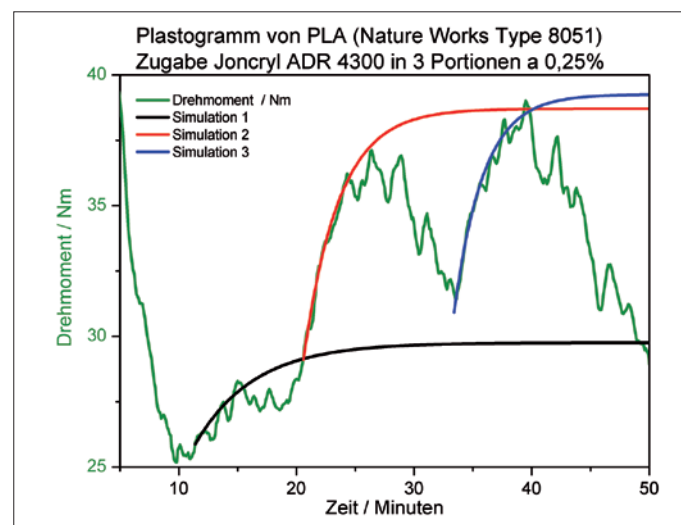
Die Permeationseigenschaften der untersuchten Blends sind besser als theoretisch aus den Permeationswerten der beiden reinen Polymerkomponenten berechnet. Bei PLA-reichen Blends ist die Barrierewirkung sogar nicht nur besser, als für eine Mischung erwartet wurde, sondern auch besser als eine Zweischichtfolie mit der Zusammensetzung entsprechender Schichtdicken. Im Mittel über die jeweils untersuchten Proben weisen die Polymerblends mit Transesterifikat als Kompatibilisator außer bei feuchtem Sauerstoff die geringsten Permeationswerte auf. Der Einfluss des Katalysators der Transesterifikation ist nicht eindeutig. Reaktiv kompatibilisierte Proben weisen durchweg die höchsten Permeationswerte auf. Hier werden Gelpartikel im Film als Ursache vermutet. Die additivfreien, reinen Blendssysteme weisen zum Teil geringere Permeationseigenschaften auf als einige der additvierten Muster. Die Präzision der ermittelten mechanischen Kennwerte des Blends ist wegen schwankender Schichtdicken aufgrund der noch nicht ausgereiften Extrusionstechnik uneinheitlich. Es lassen sich aber bei allen

Kompatibilisierungsmethoden Zugfestigkeiten im Bereich von 50 bis 60 Megapascal feststellen und der E-Modul ist häufig größer als 2.500 Megapascal. Der hochmodulige und feste Charakter der Blendpartner bleibt erhalten. Jedoch wurden bei den mit Transesterifikat kompatibilisierten Proben stark erhöhte Bruchdehnungen festgestellt, was sich in einigen der nicht reaktiv kompatibilisierten Proben auch feststellen lässt. Reaktiv kompatibilisierte Proben zeigen dieses Verhalten überraschenderweise kaum.

zu viel Elastizität auf, sodass es bei den auftretenden Kräften zum Schmelzebruch bzw. zum Filmriss kommt. Eine Erhöhung der Temperatur verringerte die Elastizität hinreichend, ohne die Viskosität kritisch zu erniedrigen. Es konnte mit bis zu 50 Metern pro Minute beschichtet werden. Allerdings zeigte sich auf dieser Anlage die Empfindlichkeit der Vernetzungsreaktion hinsichtlich der Verweildauer und der Schneckengeometrie: Der Film wies Schlieren auf, die auf unterschiedliche Brechungs-

beim händischen Haftungstest Kohäsionsbrüche im Karton auf. Die Siegeleigenschaften sind nicht hinreichend, sodass die Siegelung eines konfektionierten Kartons in der Füllmaschine für Verpackungen flüssiger Lebensmittel nicht mit zufriedenstellender Ausschussquote gelöst werden konnte. Da die Permeationswerte eines unadditvierten Blends nicht wesentlich schlechter als die eines additvierten Blends sind, erscheint die Optimierung der Schmelzefestigkeit durch Vernetzungsadditive, die gleichzeitig Blockcopolymerstrukturen erzeugt, zielführend. Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit ist aus theoretischen Überlegungen eine Veränderung des Viskositätsverhältnisses notwendig. Die Anhebung der Viskosität der PHBV ist mit epoxidischen Vernetzungsmitteln nicht gelungen, der durch thermischen Abbau bedingte Verlust an Viskosität ist aber verringert worden. Die im Projekt beabsichtigte Kompatibilisierung eines PLA-PHBV-Blends durch verbesserte Wechselwirkung der beiden Polymere konnte mit den klassischen Ansätzen der Grenzflächenenergieminierung nicht erreicht werden. Hierzu sind grundlagenorientierte Projekte notwendig. Die Permeationseigenschaften des Blends wurden aber stark verbessert, und die prinzipielle Verarbeitbarkeit des Blends konnte gezeigt werden.

RK/ct



Plastogramm von PLA mit Joncryl ADR 4300; Zugabe in 0,25-Prozent-Portionschritten (ca. 10, 18 und 32 Minuten); Drehmomenterhöhung durch "Chain Extending" über mehrere Minuten, bevor der thermisch induzierte Molmassenabbau über den Molmassenaufbau dominiert

Prinzipielle Verarbeitbarkeit wurde gezeigt

In der Optimierung wurde die Schmelzefestigkeit durch Kettenverlängerung und Kettenvernetzung mittels epoxidischer Additive erhöht. Es konnte festgestellt werden, dass die Reaktivität bei Temperaturen im Schmelzebereich der Polymere nicht hinreichend hoch ist, um bei Verweilzeiten von nur wenigen Minuten einen vollständigen Umsatz des Epoxids zu erreichen. Ein thermisches Überfahren der thermisch empfindlichen PHBV ist daher notwendig. Dies zeigte sich auch auf einer industriellen Testanlage zur Beschichtung von Standardgetränkarton. Die Schmelze weist bei nicht hinreichenden Temperaturen

indizes und somit auf unterschiedliche nanoskopische Struktur der beiden Teilfilme hinweisen. Ursächlich ist dies durch die Materialzufuhr an der Düse durch zwei Extruder unterschiedlicher Bauart zur Verarbeitung marktgängiger Beschichtungsfilm bedingt. Die erzeugten Filme auf Karton zeigen hervorragende Barriereigenschaften für feuchten Sauerstoff, die schon in der Nähe der Permeationswerte reiner PHBV liegen. Zum Verständnis dieser Befunde sind vertiefte rheologische und morphologische Untersuchungen notwendig. Die Stanz- und Rilleigenschaften zeigen keine Auffälligkeiten. Die Haftungswerte waren bei entsprechender Rezeptur hinreichend, nach Lagerung wiesen alle Proben

Das IGF-Vorhaben 16115 N der Forschungsvereinigung Industrievereinigung für Lebensmitteltechnologie und Verpackung e.V., Schragenhofstr. 35, 80992 München, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.