



Laufzeit: 1.11.2011 – 30.9.2013

<b>Titel</b>	<b>Recycling von Polymilchsäure und Verwendung der recycelten Polymilchsäure für Verpackungsanwendungen</b>
Title	Recycling of polylactic acid and utilization of recycled polylactic acid for packaging applications

## IGF-Vorhaben-Nr. 44 EN

### Einleitung und Problemstellung

Die Bedeutung bioabbaubarer Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen nimmt vor allem im Bereich kurzlebiger Verpackungen stetig zu. Die Schonung fossiler Ressourcen, ihr positiver Einfluss auf den globalen CO<sub>2</sub>-Haushalt aber auch die Vermeidung großer Mengen von Abfällen sind die wesentlichen Treiber dieser Entwicklung. Zu den bedeutendsten Kunststoffen in dieser Klasse zählt die Polymilchsäure (PLA), die als Rohstoff für verschiedene Verpackungen, wie beispielsweise Folien, Tüten, Schalen, Becher oder Flaschen eingesetzt wird. Trotz der genannten Vorteile ist deren Marktanteil noch vergleichsweise gering, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass nur unzureichende Kenntnisse über das Abbauverhalten von PLA und den daraus resultierenden veränderten Produkteigenschaften während der thermoplastischen Verarbeitung existieren.

Bei allen thermoplastischen Verarbeitungsprozessen von Kunststoffen, die der Herstellung von Kunststoffverpackungen dienen, fallen Produktionsabfälle an, die in vielen Fällen einen nicht zu vernachlässigen Anteil des verarbeiteten Materials darstellen. Um den Verarbeitungsprozess aus ökonomischer und ökologischer Sicht vorteilhaft zu gestalten, werden die Produktionsabfälle üblicherweise dem Prozess erneut zugeführt.

Von PLA ist bekannt, dass es bei der thermoplastischen Verarbeitung abgebaut werden kann und bei einer mehrfachen Verarbeitung, wie beim Recycling von Produktionsabfällen, dieser Abbau weiter voranschreitet, was die finalen Produkteigenschaften und die Verarbeitbarkeit beeinflusst. Da bislang jedoch keine umfassenden Studien existierten, die den Einfluss des Recyclings auf die Produkteigenschaften - insbesondere im Verpackungsbereich – näher beschreiben, werden PLA-Produktionsabfälle in vielen Fällen entsorgt, was einen unnötigen Verbrauch an Rohstoffen und eine Verteuerung des Herstellprozesses zur Folge hat. Vor allem kleine und mittlere Unternehmen sind in Europa mit der Herstellung von Kunststoffverpackungen beschäftigt und deshalb von dieser Problematik betroffen.

**Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe**  
Schlossgartenstr. 6  
64289 Darmstadt, Germany

Phone: +49 6151 705-0  
Fax: +49 6151 705-214  
www.lbf.fraunhofer.de  
info@lbf.fraunhofer.de

Die ungekürzte oder auszugsweise Wiedergabe dieses Berichts sowie seine Verwendung zu Werbezwecken bedarf der schriftlichen Genehmigung der Institutsleitung. © 2014 Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF  
*Reprints of this report or parts of it or its use for promotion purposes require the prior written permission of the director of the Fraunhofer Institute.*

## Lösungsweg

Um einerseits PLA-verarbeitenden kmU die Möglichkeit zu eröffnen, Produktionsabfälle zu recyceln, ohne die Eigenschaften maßgeblich zu beeinträchtigen und andererseits Unternehmen, die bislang gezögert haben, PLA auf Grund der Recyclingproblematik einzusetzen, wurde im Rahmen dieses Projektes der Recyclingprozess von PLA hinsichtlich seines Einsatzes bei der Herstellung von Verpackungen systematisch untersucht. Hierbei wurde geprüft, wie die Prozessparameter den Abbau der Polymerketten beeinflussen, um Empfehlungen für Verarbeitungsbedingungen aussprechen zu können, die den Abbau auf ein Minimum reduzieren. Weiterhin wurden neue Charakterisierungsmethoden entwickelt, die eine Bestimmung der durch den Abbau entstehenden Kettenenden ermöglichen. Mit deren Hilfe können Rückschlüsse auf mögliche Abbaumechanismen gezogen werden um diese gezielt vermeiden zu können. Darüber hinaus sollen die Ergebnisse dazu dienen, gezielt und auf den jeweiligen Fall angepasst Kettenverlängerer einzusetzen, um das Molekulargewicht der Polymerketten wieder aufzubauen. Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Vorbehandlungen des Rezyklates, dessen Konzentration im Prozess und die mehrfache Rezyklierung auf die Verarbeitbarkeit sowie auf mechanische und verpackungsrelevante Eigenschaften untersucht. Dabei wurden die für den Verpackungsmarkt wichtigsten Verarbeitungsmethoden – Folienextrusion, Spritzguss und Thermoformen – berücksichtigt.

Die Arbeiten wurden gemeinschaftlich von vier Forschungsstellen durchgeführt, die interdisziplinär ihre jeweiligen Kompetenzen eingebracht haben:

- Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Darmstadt, Deutschland
  - Charakterisierung rezyklierter Proben auf molekularer Ebene
  - Untersuchung des Abbaumechanismus, Einsatz von Kettenverlängerern
- Institut für Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen, Aachen, Deutschland
  - Folienextrusion, Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Prozessparameter
  - Herstellung rezyklierter Proben
- Flanders' Plastic Vision, Katrijk, Belgien (Flandern)
  - Spritzguss, Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Prozessparameter
  - Mechanische Prüfungen
- CELABOR, Verviers, Belgien (Wallonien)
  - Thermoformen
  - Verpackungsrelevante Prüfungen, Bioabbaubarkeit, Ökobilanzierung

## Erzielte Ergebnisse

Eine Umfrage mit verschiedenen kunststoffverarbeitenden Betrieben lieferte einen Überblick darüber, in welchen Verarbeitungsschritten typischerweise Produktionsabfälle anfallen, wie hoch deren Anteil ist und in welcher Form sie dem Produktionsprozess zurückgeführt werden. Auf Grund der Tatsache, dass der Marktanteil an PLA derzeit nur gering ist, war es nicht möglich, für die geplanten Untersuchungen ausreichende Mengen einheitlicher, reeller Produktionsabfälle zu erhalten. Aus diesem Grund wurden die "Abfälle" zunächst vom IKV hausintern produziert und vor deren Wiederverarbeitung auf unterschiedliche Weise zerkleinert, kristallisiert und getrocknet, um so die effektivste Vorbehandlungsmethode zu ermitteln, die eine Degradation während der Wiederverarbeitung möglichst gering hält (Abb.1).

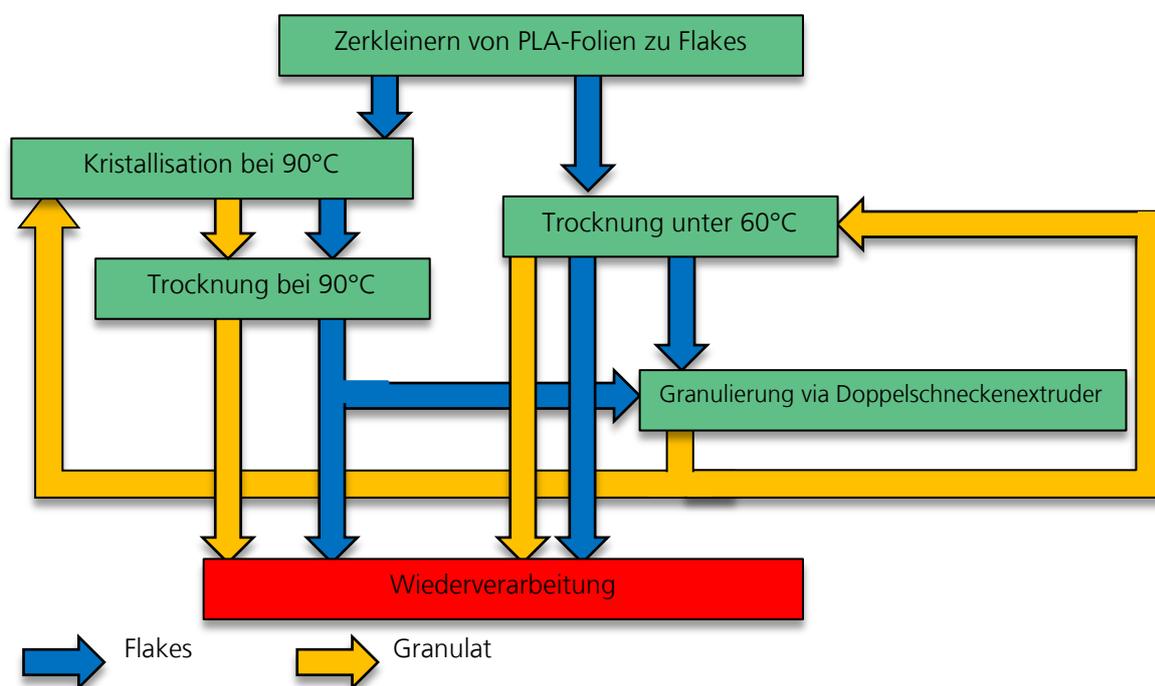


Abb. 1. Vorbehandlungsrouten für PLA-Abfälle

Um Informationen über die Endgruppen der Polymerketten zu erhalten, die durch Kettenspaltung während des Recyclingprozesses entstehen, wurden neue Endgruppencharakterisierungsmethoden für hochmolekulare PLAs entwickelt.

Als erste Methode der Wahl für eine Endgruppenanalyse bietet sich die MALDI-ToF Massenspektrometrie an. Allerdings lag die Molmasse des recycelten PLAs außerhalb des Bereichs, der mit dieser Methode detektiert werden kann. Aus diesem Grund wurden die Polymerketten zunächst so fragmentiert, dass diese mit der MALDI-ToF analysiert werden konnten. Für die Endgruppenanalyse der fragmentierten Proben mit der MALDI-ToF wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem die vorherige Abtrennung der entstehenden Fragmente aus der Mitte der Polymerketten möglich war, so dass nur noch die Fraktion vermessen wurde, die das ursprünglich vorhandene Kettenende der Säureseite trägt (Abb. 2). Alternativ dazu wurden die Proben bis zum Monomer abgebaut, so dass eine Charakterisierung mit GC-MS möglich war.

Beide Verfahren ermöglichen die Identifizierung der Endgruppe, die den initiierenden Alkohol aus dem Herstellungsprozess trägt. Carboxyl- und Hydroxylgruppen, die durch eine Esterhydrolyse hervorgerufen werden sind auf diese Weise nicht detektierbar. Die Tatsache, dass außer dem Startalkohol keine weiteren

Endgruppen identifiziert werden konnten, lässt darauf schließen, dass unter den gewählten Verarbeitungsbedingungen die statistische Kettenspaltung durch Esterhydrolyse der hauptsächliche Abbaumechanismus während des Recycling ist. Bei den Versuchen, eine chromatographische Methode zu entwickeln, die eine Trennung verschiedener PLA-Proben nach ihrer Endgruppe ermöglicht, stellte sich heraus, dass die stereochemische Zusammensetzung (Anteil L- und D-Lactid) einen sehr viel größeren Einfluss auf das Elutionsvolumen besitzt, als die Art der Endgruppe und somit keine weiteren Informationen aus der Flüssigchromatographie erhalten werden konnten.

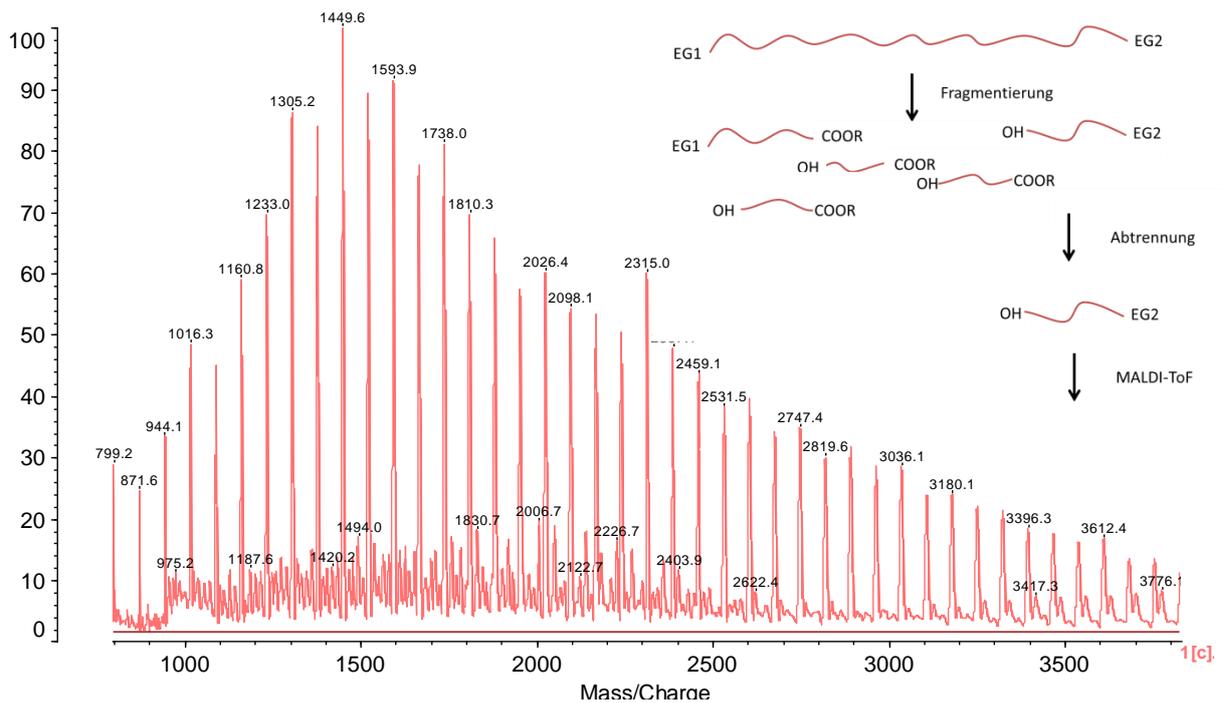


Abb. 2. MALDI-ToF-Massenspektrum eines partiell fragmentierten PLA nach Abtrennung der Fraktion, die ursprünglich Kettensegmente im mittleren Bereich der Polymerketten darstellten.

In den Recyclingexperimenten bei der Folienextrusion konnte gezeigt werden, dass die Wiederverwertung von Produktionsabfällen ohne signifikanten Verlust der Produkteigenschaften möglich ist, wenn das Rezyklat zuvor kristallisiert und getrocknet wurde. Um kristallisierte Flakes dem Verarbeitungsprozess zuführen zu können, muss dieser jedoch entsprechend angepasst werden. Auch bei mehrfacher Wiederverwertung der Abfälle stellte sich heraus, dass der Molekulargewichtsabbau vernachlässigbar klein ist (Abb.3), jedoch eine höhere Kristallinität in den Folien nach sieben Recyclingschritten resultierte. Dies wiederum kann die mechanischen und optischen Eigenschaften der Folien beeinflussen. Aber auch dieser Effekt ist nahezu nicht sichtbar, wenn – wie in realen Recyclingprozessen – die Recyclingquote kleiner als 50% ist. Statt zeit- und kostenintensiver Kristallisation und Trocknung des Rezyklats, kann der Wiederverwertungsprozess auch mit einer Schmelzentgasung durchgeführt werden, die den Feuchtegehalt in der Schmelze während der Extrusion reduzieren kann, so dass eine Kettenspaltung durch Esterhydrolyse weitestgehend unterbunden, jedoch nicht völlig vermieden werden kann, da diese bereits während des Aufschmelzprozesses vor der Entgasungszone stattfindet. Für unterschiedliche Feuchtigkeitsgehalte des Rezyklats wurden jeweils geeignete Prozessparameter ermittelt.

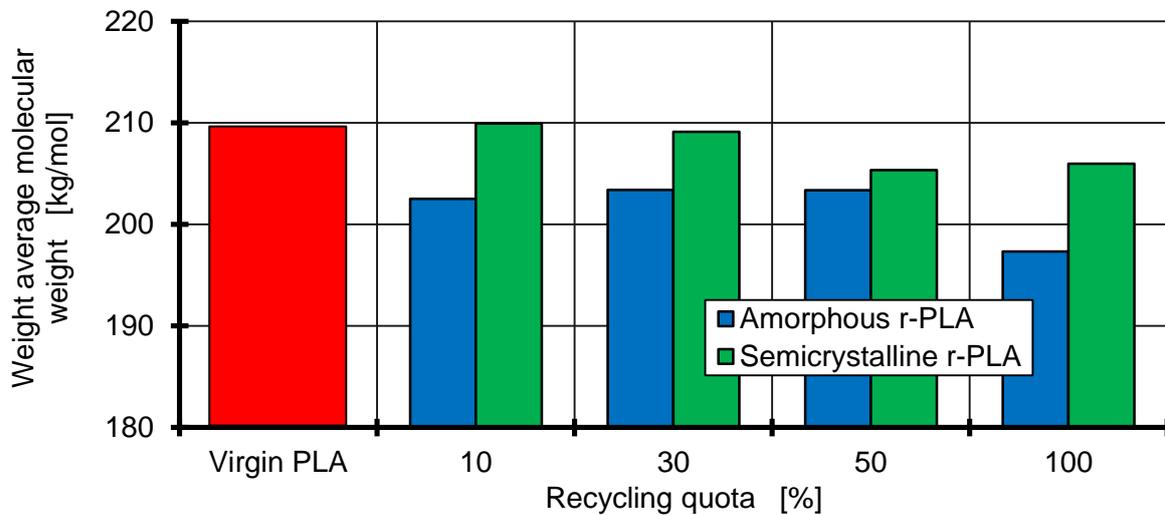


Abb. 3. Gewichtsmittleres Molekulargewicht von extrudierten Folien mit unterschiedlicher Recyclingquote

Die mechanischen Eigenschaften der rezyklathaltigen Folien korrelierten nicht mit den Molekulargewichten der Polymere. Dies ist darauf zurückzuführen, dass einerseits die gemessenen Effekte nur gering waren (Abb. 4) und sich andererseits hier zwei Effekte überlagern, die nicht einzeln betrachtet werden können: Die mechanischen Eigenschaften werden sowohl vom Molekulargewicht als auch der Kristallinität beeinflusst, die in diesem Falle selbst eine Funktion des Molekulargewichtes ist, weshalb kein eindeutiger Trend identifiziert werden konnte.

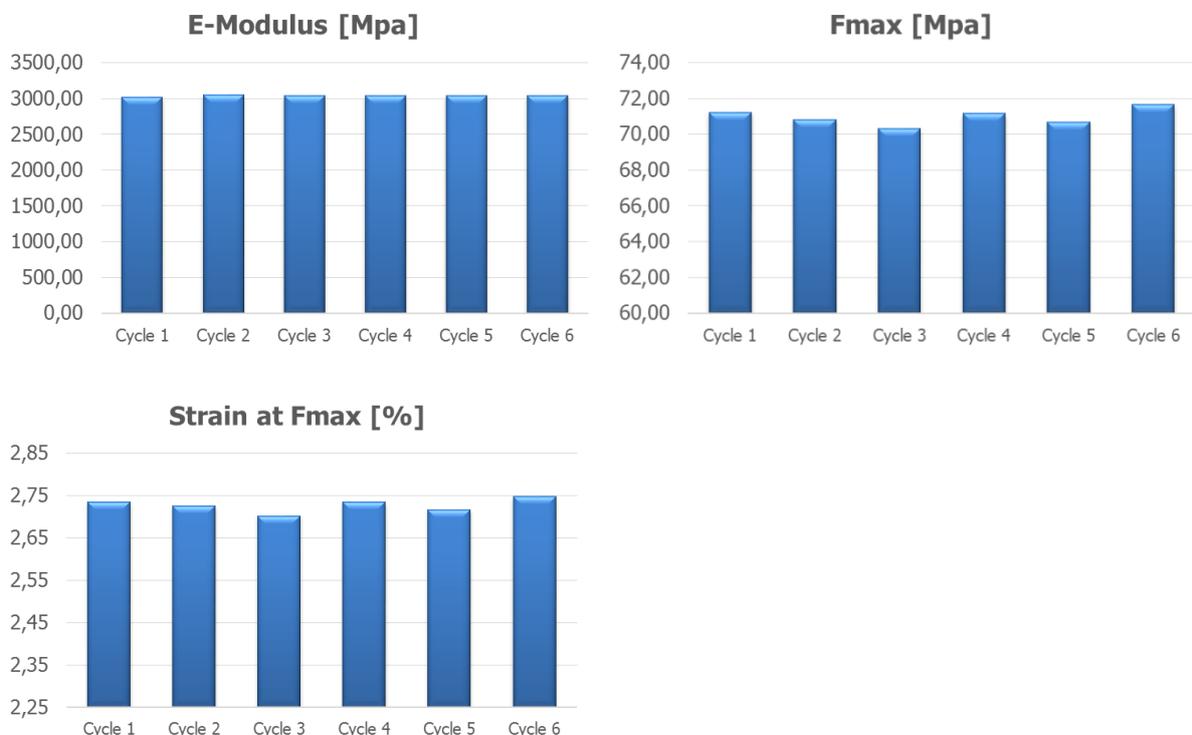


Abb. 4. Mechanische Eigenschaften mehrfach extrudierter Folien bei einer Recyclingquote von 50%

In systematischen Spritzgussexperimenten wurde rezykliertes PLA zusammen mit Frischware verarbeitet. Verschiedene Prozessparameter, wie beispielsweise Zeit und Temperatur für die vorherige Trocknung des Rezyklats, Einspritzgeschwindigkeit, Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecke, Nachdruck, Schmelzetemperatur und Verweilzeit wurden systematisch variiert. Darüber hinaus wurden verschiedene Recyclingexperimente mit unterschiedlichen Verwertungsquoten durchgeführt. Von allen erhaltenen Proben wurden, die mechanischen Eigenschaften bestimmt, statistisch ausgewertet und die Parameter ermittelt die theoretisch das Molekulargewicht der Proben beeinflussen können. Die Effekte, die dabei gemessen wurden waren so klein, dass sie von einem praktischen und industriellen Standpunkt aus gesehen vernachlässigt werden können (Abb. 4). Auch mehrfach wiederverarbeitete Proben wurden nur geringfügig abgebaut. Wie bei der Folienextrusion wurden auch beim Spritzguss eine Abnahme des Molekulargewichts und - dadurch verursacht – geringfügig verminderte mechanische Eigenschaften durch mehrfache Verarbeitung beobachtet. Doch auch hier war der gemessene Effekt so gering, dass er aus praxisrelevanter Sicht vernachlässigt werden kann.

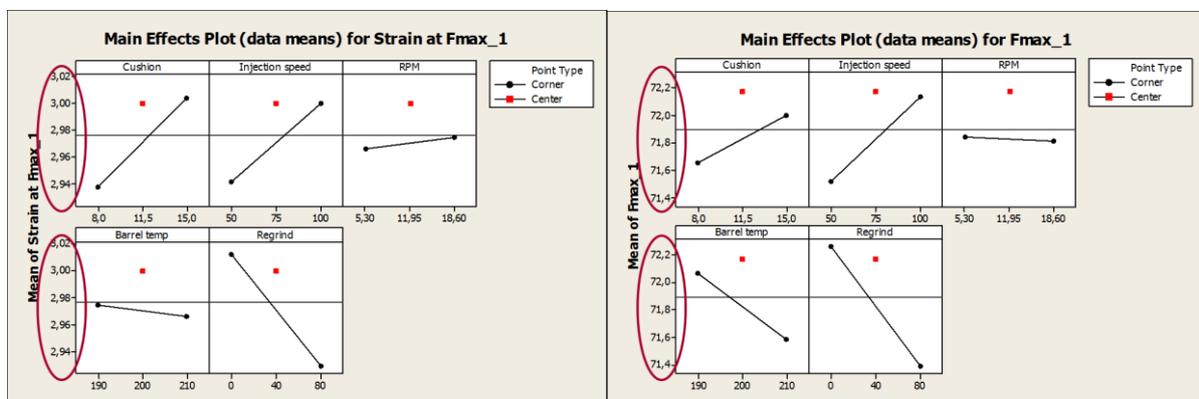


Abb. 5. Exemplarisch: statistische Auswertung der mechanischen Eigenschaften spritzgegossener Probekörper.

Die Untersuchung der verpackungsrelevanten Eigenschaften verschiedener Folien und ausgewählter spritzgegossener Teile zeigten, dass der Anteil an rezykliertem PLA keinen Einfluss auf optische Eigenschaften, Barriereverhalten gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf und die Migration eventuell entstandener Abbauprodukte aus dem rezyklierten Material in Lebensmittelsimulanzien hat. Gemessene Unterschiede zwischen den einzelnen Proben resultierten von andern Einflussfaktoren, wie zum Beispiel Probendicke oder Oberflächentopologie.

Auf Grund der Tatsache, dass der Abbau während unterschiedlicher thermoplastischer Verarbeitungsschritte sehr viel geringer ausfiel als zunächst erwartet, wurde parallel versucht, stark abgebautes PLA herzustellen, das für Kettenverlängerungsexperimente geeignet ist. Im Zuge dieser Versuche wurde festgestellt, dass die wahrscheinlichste Ursache für einen Abbau des Molekulargewichts während des Recycling bei Temperaturen um 200°C und Verweilzeiten < 10 min offensichtlich die Esterhydrolyse ist. Jedoch war unter diesen Bedingungen - wie auch schon bei der Folienextrusion und dem Spritzguss beobachtet wurde - der Molekulargewichtsabbau gering und ein Einfluss von zugesetzten Kettenverlängerern auf das Molekulargewicht nicht zu detektieren. Höhere Temperaturen und längere Prozesszeiten führten schließlich zu Proben mit geringem Molekulargewicht, deren ursprüngliche Molmasse jedoch durch den Zusatz von Kettenverlängerern nicht wieder hergestellt werden konnte.

Die hierzu parallel durchgeführte Methodenentwicklung zur Bestimmung der Endgruppen erwies sich zudem komplexer als ursprünglich gedacht und lieferte auch keine Hinweise darauf, dass beim Recycling unter typischen Verarbeitungsbedingungen andere als Hydroxyl- und Carboxylendgruppen entstehen. Deshalb wurden bei den Versuchen zu Kettenverlängerung nur solche Kettenverlängerer eingesetzt, die in der Lage sind, Polymerketten mit diesen Endgruppen zu verbinden. Während der Kettenverlängerungs-

experimente wurde gefunden, dass gleichzeitig während der Kupplungsreaktion weitere Estergruppen hydrolysiert werden und der Molekulargewichtsabbau schneller voranschreitet als die Kettenverlängerungsreaktion, so dass eine Kettenverlängerung, die das ursprüngliche Molekulargewicht wieder herstellt, unmöglich erscheint, aber auch nicht notwendig ist, wenn PLA unter typischen Verarbeitungsbedingungen rezykliert wird. Eine Vermeidung der Esterhydrolyse durch Zugabe von Hydrolysestabilisatoren dagegen erwies sich als sehr viel aussichtsreicher.

## **Zusammenfassung**

Die Ergebnisse des Projektes machen deutlich, dass das Recycling von PLA-Produktionsabfällen ohne signifikanten Verlust der mechanischen und verpackungsrelevanten Eigenschaften möglich ist. Einflüsse des Recyclings auf das Molekulargewicht und die finalen Eigenschaften waren zwar teilweise erkennbar, jedoch so gering, dass sie von keinerlei praktischer Bedeutung sind.

Die Projektergebnisse liefern einen detaillierten Überblick über den Recyclingprozess von PLA-Produktionsabfällen. Es konnte gezeigt werden welche Prozessparameter einen möglichen Molekulargewichtsabbau auf ein Minimum reduzieren können. Neu entwickelte Charakterisierungsmethoden erlauben, Informationen über Endgruppen zu erhalten, wenn ein Abbau nicht vermieden werden kann. Zusätzliche Informationen über den Abbaumechanismus unter typischen Verarbeitungsbedingungen konnten gewonnen werden. Die Veränderung mechanischer sowie verpackungsrelevanter Eigenschaften die durch den Recyclingprozess hervorgerufen wird, wurde eingehend untersucht.

Zahlreiche europäische Kunststoffverarbeiter, Compoundeure und Verpackungshersteller, insbesondere aus dem kmU-Bereich, können von den Ergebnissen profitieren, indem sie Herstellungskosten durch Wiederverwertung von Produktionsabfällen reduzieren oder Ihre Produktpalette auf einen Zukunftsträchtigen Werkstoff erweitern.

## Danksagung und Bestellhinweis

Das IGF-Vorhaben 44 EN N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK, Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt) zum Thema

„Recycling von Polymilchsäure und Verwendung der recycelten Polymilchsäure für  
Verpackungsanwendungenformteilen“

wurde über die AIF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe und der Vereinigung zur Förderung des Instituts für Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen e.V. sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

Die gesamten Forschungsergebnisse können einem umfangreichen Forschungsbericht entnommen werden, der zum Selbstkostenpreis beim Fraunhofer LBF bestellt werden kann. Die Rechnung wird mit dem Bericht zugeschickt

*Kontakt: Dr. Roland Klein, Tel.: +49 6151 705-8611; [roland.klein@lbf.fraunhofer.de](mailto:roland.klein@lbf.fraunhofer.de)*