

Laufzeit 01.03.2009 - 29.02.2012

Titel	Detektion und Minimierung des Abbaus von Biopolymeren während der Extrusion durch Kopplung von Inline-Spektroskopie und Größenausschlusschromatographie
-------	---

## IGF-Vorhaben-Nr.: 15988 N

Polymilchsäure (Polylactid, PLA) und Polyhydroxybutyrat sind auf nachwachsenden Rohstoffen basierende Kunststoffe, die Potential für die Anwendung als Verpackungsmaterial aber auch in hochwertigen medizinischen Anwendungen aufweisen. Während der Verarbeitung im Extruder neigen diese Kunststoffe zu verstärktem thermischen Abbau. Damit die Kunststoffverarbeiter mit PLA und PHB ansprechende Produkte herstellen können, sollte in diesem Projekt vertieftes verfahrenstechnisches Wissen zum Zusammenhang von Fahrweise und Abbauverhalten von Biopolymeren in Extrudern erarbeitet werden. Während der Extrusionsversuche war gleichzeitig in Form einer Machbarkeitsstudie die Eignung der Inline-Spektroskopie für die Produktionskontrolle zu testen.

Größenausschlusschromatographie (SEC) ist eine auch von kmU einsetzbare Methode, um Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung von Kunststoffen, beispielsweise zur Qualitätskontrolle, schnell und einfach ermitteln zu können. SEC diente im Projekt zur Korrelation der Prozessparameter mit den durch den Abbau hervorgerufenen strukturellen Änderungen des Polymermaterials sowie den Inline-Daten, indem für jeden Arbeitspunkt die Molekulargewichtsverteilung bestimmt wurde. Da bisher noch keine verbindlichen Kalibrier-Koeffizienten zur Molmassenbestimmung von Biopolymeren durch SEC existierten, waren diese somit in dem Projekt zu erarbeiten.

Bei den Extrusionsversuchen wurden drei für Standardanwendungen vorgesehene PLA-Typen unterschiedlicher Hersteller verwendet (PLA 9000, Biomer (obsolet); PLE 005, NaturePlast und Ingeo® PLA 4042D, NatureWorks). Hinzu kommt der für medizinische Anwendungen vorgesehene Typ Resomer L210 (Evonik, ehem. Boehringer Ingelheim). Die Fahrweise (Drehzahl, Durchsatz, Temperatur) wurde in weiten Grenzen variiert. Schneckenkonfiguration waren eine „weiche“ Aufschmelzschnecke sowie eine „scharfe“ Dispergierschnecke. An PLE 005 wurde weiterhin der Einfluss von Restfeuchte bzw. des Trocknungsverfahrens untersucht. Hergestellt wurden mit diesem Typ ferner Compounds mit Weichmachern (Zitronensäureestern). Ferner wurden In-vitro-Degradationsreihen in Phosphat-gepufferter physiologischer Salzlösung (PBS) durchgeführt.

Von PHB wurden zwei Typen (PHB 226, Biomer und PHI 002, NaturePlast) untersucht. Sie wurden im Trockenlufttrockner getrocknet und mit der Aufschmelzschnecke bei unterschiedlichen Temperaturen, Drehzahlen und Durchsätzen verarbeitet.

An den Ausgang des Extruders war eine Messdüse zur Aufnahme der Messköpfe für UV/VIS-, NIR- und Raman-Spektroskopie angeflanscht. Die Raman-Spektren waren durch Fluoreszenz überdeckt und damit nicht mehr auswertbar, so dass später auf die Aufnahme der Spektren verzichtet wurde.

**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 Prüfberichts sowie seine Verwendung zu Werbezwecken bedarf der schriftlichen Genehmigung der Institutsleitung. © 2012 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.*

Die Ergebnisse der Verarbeitungsexperimente sind im Folgenden zusammengestellt:

- Es ist möglich, bei der Verarbeitung von PLA die Molmassendegradation auf Werte um 5 bis 10 % zu begrenzen. Entscheidend hierfür ist eine zügige Vortrocknung auf Restfeuchten von höchstens 250 ppm und ein maximaler Durchsatz (kurze Verweilzeit) durch den Extruder bei möglichst geringer Schneckendrehzahl und Verwendung einer Aufschmelzschnecke.
- Zur Trocknung am besten geeignet ist ein Trockenlufttrockner. Bei dem weit verbreiteten Umlufttrockner steht gerade zum Erzielen geringer Restfeuchten das Granulat zu lange in Kontakt mit feuchter Luft, wodurch es bereits zu hydrolytischem Abbau kommt.
- Kann eine Molmassendegradation von 7-12 % akzeptiert werden, so kann die Verarbeitung mit Restfeuchten um bis zu 650 ppm erfolgen. Maximaler Durchsatz ist hierbei zwingend. Für die höheren Restfeuchten sind die erforderlichen Trocknungszeiten im Umlufttrockner noch akzeptabel.
- Mit der Dispergierschnecke kommt es generell zur höheren Molmassendegradation, tendenziell mindestens doppelt so hoch wie bei der Aufschmelzschnecke.
- Aus Auftragungen der Molmassendegradation als Funktion der spezifischen mechanischen Energie (SME) für den untersuchten Parameterraum lassen sich vergleichende Aussagen zur Wirksamkeit der Stabilisierung unterschiedlicher PLA-Typen treffen.
- Das medizinische PLA weist keine Additive auf und ist hochgereinigt. Die Tatsache, dass dessen Schmelzen gegenüber den PLA-Typen für Standardanwendungen glasklar sind, lässt vermuten, dass die Gelbfärbung bei den letzteren auf den verwendeten Additiven oder Begleitstoffen von der Produktion beruht.
- In Abhängigkeit vom PLA-Typ verschiebt sich die Absorptionskante mit zunehmender Molmassendegradation immer mehr ins Langwellige. Damit lässt sich die Molmassendegradation empirisch mit dem UV/VIS-Spektrum korrelieren. Bei medizinischem PLA liegen die Veränderungen der Absorbance im nahen UV.
- Die NIR-Spektren lassen keinen Trend mit der Molmassendegradation erkennen.
- Bei den In-vitro-Einlagerungsversuchen wurde beobachtet, dass teilkristalline Proben schneller degradieren als amorphe, indem sie insbesondere zur Zersprödung neigen. Dies lässt sich durch unterschiedliches Quellungsverhalten von amorphen und kristallinen Phasen erklärt. Die Kristallinität wird durch Weichmacher begünstigt. Weichmacherhaltige Proben degradieren somit schneller.
- Für die Molmassendegradation findet man bei PHB ähnliche Zusammenhänge mit der Fahrweise wie bei PLA. Bei hohen Durchsätzen und niedrigen Drehzahlen lässt sich der Abbau auf 15 % begrenzen. Weiterhin sollte eine möglichst niedrige Verarbeitungstemperatur angestrebt werden. Aus den UV/VIS- und NIR-Spektren ließ sich keine empirische Korrelation mit der Molmassendegradation erhalten.

Für die SEC-Untersuchungen wurden zur Ermittlung der Kalibrierkoeffizienten zunächst die wahren Molekulargewichte von PLA- und PHB-Proben mittels statischer Lichtstreuung ermittelt und untersucht, wie groß die Fehler in den bestimmten Molekulargewichten sind, die bei der Verwendung kommerziell verfügbareren Polystyrolstandards resultieren. Für PLA zeigte es sich, dass unter Verwendung von Polystyrolstandards die wahren Molekulargewichte erheblich überschätzt werden. Es konnte gezeigt werden, dass PLA und Polystyrol auf SEC-Materialien in THF der universellen Kalibration gehorchen. Dies bedeutet, dass für diese Messbedingungen eine eindeutige Korrelation der wahren PLA-Molmassen mit den Polystyrolmolmassen besteht. Somit kann eine mit kommerziellen Polystyrolstandards erstellte SEC-Kalibrationskurve in eine Kalibrationskurve umgerechnet werden, welche die Bestimmung der wahren PLA-Molmassen ermöglicht. Die hierfür benötigten Umrechnungsparameter wurden ermittelt.

Für PHB konnte in Chloroform ebenfalls ein signifikanter systematischer Fehler nachgewiesen werden, wenn eine Polystyrolkalibration verwendet wird. Während die Abweichungen im Falle des PLA bei ca. 50 % lagen, wichen jedoch die wahren Molmassen der PHBs bei Verwendung einer auf Polystyrol basierenden Kalibrationskurve nur um ca. 20 % ab. Auch für PHB konnte die Gültigkeit einer wechselwirkungsfreien Elution belegt werden, was die Voraussetzung für eine einfache Umrechnung der Polystyrol- in eine PHB-Kalibration ist. Auch für PHB wurden für die Umrechnung benötigten Korrekturfaktoren bestimmt.

*Kontakt: Dr. Wolfgang Radke, Tel.: +49 6151 705-8705; wolfgang.radke@lbf.fraunhofer.de  
Dr. Bernd Steinhoff, Tel.: +49 6151 705-8747; bernd.steinhoff@lbf.fraunhofer.de*

## Danksagung und Bestellhinweis

Das IGF-Vorhaben 15988 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK, Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt) zum Thema

*Detektion und Minimierung des Abbaus von Biopolymeren während der Extrusion durch  
Kopplung von Inline-Spektroskopie und Größenausschlusschromatographie*

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.

**Gefördert durch:**



**aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages**

Für diese Förderung sei gedankt.

Ebenfalls gedankt sei für die Unterstützung durch die Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.

Gleichfalls danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung sowie die Bereitstellung von Probenmaterial.

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.