

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Polylactid als nachhaltiges optisches Material

Akronym:

PLANOM

Zuwendungsempfänger:

AMIBM eV

**Hochschule Hamm-Lippstadt HSHL
Fachhochschule**

Universität Paderborn

Prof. Dr. Gunnar Seide

Prof. Dr. Jörg Meyer

Prof. Dr. Klaus Huber

Förderkennzeichen:

2220NR126A, 2220NR126B, 2220NR126C

Laufzeit:

01.10.2021 bis 31.03.2025

Monat der Erstellung:

04/2025

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft**

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachhaltige Erneuerbare Ressourcen unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorenschaft.

Inhaltsverzeichnis

I	Kurzbericht	1
1.	Aufgabenstellung	1
2.	Planung und Ablauf des Vorhabens	2
2.1	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	5
3.	Resümee der wesentlichen Ergebnisse	6
a)	Arbeitspakete und Meilensteine	6
b)	Zusammenfassung	10
II	Ausführliche Darstellung der Ergebnisse	11
1.	Erzielte Ergebnisse	11
	Materialien und Geräte	11
1.1	Arbeitspaket 1 „Anpassung PLA“	12
1.2	Arbeitspaket 2 „Blends“	20
1.3	Arbeitspaket 3 „Additivierung Nanocellulose“	23
1.4	Arbeitspaket 4: „Strukturanalyse“	41
1.5	Arbeitspaket 5: „Analyse optische Eigenschaften, Alterung“.....	46
1.6	Arbeitspaket 6 „Abbaubarkeit“	51
2.	Verwertung.....	52
a)	Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen.....	52
b)	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende.....	52
c)	Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende.....	52
d)	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	53
3.	Erkenntnisse von Dritten	53
4.	Veröffentlichungen	54
	Literatur	56

I Kurzbericht

Ziel des FNR-Verbundprojekts PLANOM war die Entwicklung eines nachhaltigen optischen Materials auf Polylactid (PLA)-Basis. Verschiedene Lösungsstrategien wurden von dem Projektkonsortium verfolgt. Der Verbundpartner Hochschule Hamm-Lippstadt (HSHL) bearbeitete die Arbeitspakete (AP) 3 „Additivierung Nanocellulose“ und 5 „Analyse optische Eigenschaften, Alterung“. Der Partner AMIBM e.V. hat AP1 Anpassung PLA, AP2 Blends, und AP6 Abbaubarkeit bearbeitet. Der Partner Universität Paderborn hat AP4 Struktur bearbeitet.

PLA ist ein thermoplastischer Polyester, der sowohl aus nachhaltigen Ressourcen (z.B. pflanzliche Kohlenwasserstoffe) gewonnen, als auch kompostiert werden kann. In seiner amorphen Form besitzt PLA außerdem vorteilhafte optische Eigenschaften. Die Einsatztemperatur des Materials ist allerdings durch seine Glasübergangstemperatur auf ca. 60 °C begrenzt, oberhalb der das Material durch Kristallisation eintrübt. Mehrere Ansätze wurden unternommen, um diese Kristallisation zu verhindern. Der erste Ansatz bestand darin, PLA-Stereokristalle herzustellen, die einen höheren Schmelzpunkt als reine PLA-Kristalle aufweisen. PLA-Stereokristalle sind kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Wenn sie ausreichend gleichmäßig in reinem PLA verteilt werden, können sie die Kristallisation von reinem PLA verhindern oder zumindest die Kristallgröße unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts halten. Der zweite Ansatz war die Verwendung amorpher Biopolymermischungen mit PLA. Obwohl mit beiden Ansätzen die erwartete Hemmung der Kristallinität nicht erreicht werden konnte, zeigte sich, dass der erste Ansatz mit den Stereokristallen zu einer verbesserten mechanischen Performance führt, was auf ein mögliches Einsatzpotenzial als selbstverstärkende Verbundwerkstoffe hinweist. Der dritte verfolgte Ansatz war Klärmittel, oder Clarifier, sind Zuschlagstoffe, die eben diese Trübung durch Anpassung der Kristallisation in Polymeren verringern. Im Rahmen von PLANOM konnte ein geeignetes Klärmittel für PLA in optischen Anwendungen gefunden werden.

1. Aufgabenstellung

AP1 Anpassung PLA

Ziel des Arbeitspaketes ist die Herstellung eines biobasierten und bioabbaubaren Polymerblends für optische Anwendungen. Die Nachkristallisation des PLA und die damit verbundene unerwünschte milchige Eintrübung soll vermieden werden. Die Anwendungsgebiete liegen im Bereich der Verpackung bis hin zu hochwertigen optischen Artikeln wie z. B. Leuchten. Zudem ist PLA spröde. Diese Sprödigkeit soll reduziert werden.

AP2 Blends

Das Ziel ist Herstellung eines biobasierten bioabbaubaren Polymerblends für optische Anwendungen. Die Nachkristallisation und damit milchige Eintrübung soll vermieden werden. Die Anwendungsgebiete liegen im Bereich der Verpackung bis hin zu hochwertigen optischen Artikeln wie z. B. Lampengehäusen.

AP3 Additivierung Nanocellulose

Ziel dieses Arbeitspakets war die Untersuchung biobasierter Additive zur gezielten Modifikation des Kristallisationsverhaltens von PLA. Dabei sollte erforscht werden, wie sich durch geeignete Zusätze eine vollständige Unterdrückung der Kristallisation für mehr Transparenz oder die gezielte Bildung nanoskaliger Kristallite für optische Homogenität realisieren lassen. Mögliche Additive sind beispielsweise kristalline Nanocellulose (CNC), deren Grenzflächenhaftung durch Modifikation verbessert werden kann, oder maßgeschneiderte Lactid-Oligomere mit angepasster Taktizität und Kettenlänge. Die Erkenntnisse sollten zur Entwicklung optimierter PLA-Additive mit verbesserten Materialeigenschaften beitragen.

AP4 Strukturanalyse

Das Teilziel schließt zwei Schwerpunkte ein: (i) Die Charakterisierung der einzusetzenden Komponenten (PLA-Proben, polymere Additive sowie kristalline Nanocellulose (CNC)) mit Blick auf Struktur-Wirkungs-Beziehungen in den angestrebten Materialien; (ii) die Untersuchung morphologischer Veränderungen bei Aufschmelz- und Kristallisationsvorgängen in PLA mit Additiven sowie in Blends einschließlich deren Morphologie im Endzustand. Das vorliegende Arbeitspaket hat damit, im Gegensatz zu den anderen Arbeitspaketen, eine Querschnittsaufgabe zu erfüllen, insofern es mit allen anderen Arbeitspaketen verknüpft ist.

AP5 Analyse optische Eigenschaften, Alterung

Im Fokus dieses Arbeitspakets stand die Bewertung der Materialien aus den Arbeitspaketen 1, 2 und 3 hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und prognostizierten Lebensdauer. Dazu wurden Prüfkörper mittels Spritzgusses hergestellt und gezielt unter verschiedenen Belastungen, wie erhöhter Temperatur und intensiver kurzweiliger optischer Strahlung (blaues Licht), getestet.

Zur Analyse kamen spektroskopische, chromatographische und kalorimetrische Methoden zum Einsatz, um Veränderungen der chemischen Struktur, optischen Eigenschaften und des thermischen Verhaltens zu erfassen. Die so gewonnenen Erkenntnisse ermöglichten iterative Optimierungen der Materialien und eine gezielte Anpassung an praktische Anwendungsbedingungen. Die angestrebte Lebensdauer sollte dabei mindestens der von PC- und PMMA-Proben entsprechen.

AP6 Abbaubarkeit

Das Ziel des Aps ist die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit der im Projekt entwickelten optischen Kunststoffen. Die biologische Abbaubarkeit von reinem PLA sowie der Einfluss der oben genannten Modifikationsansätze auf das Abbauverhalten von PLA werden untersucht.

2. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die zeitliche Planung des Vorhabens ist nachfolgend dargestellt. Das Projekt umfasste drei Teilvorhaben:

Teilvorhaben 1: Materialentwicklung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit

Teilvorhaben 2: Additivierung und Analyse optischer Eigenschaften

Teilvorhaben 3: Analyse des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens sowie der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen

An der AMIBM eV wurde das Teilvorhaben 1 durchgeführt. Die zeitliche Planung des Vorhabens ist wie unten dargestellt.

Planung nach Projektantrag

01.10.2021-31.12.2024 AP1 Anpassung PLA10/21 bis 31/12

12/2024 Meilenstein 1 Intrinsische Optimierung

01.10.2021-31.07.2024 AP2 Blends (Unterauftrag B4Plastics)

07/2024 M 2 Untersuchung von Blends (Die Leistung der GalX-Blends entsprach nicht unseren Erwartungen)

01.07.2024-31.03.2025 AP6 Abbaubarkeit

03/2025 M 6 Abschlussbericht

Zeitliche Abfolge der Ereignisse im Teilvorhaben 1

Oktober 2021 Einstellung von Mitarbeiter im Projekt (einem Maschinenbauingenieur zur Unterstützung bei der Konfiguration und Beschaffung der für die Durchführung der Versuche erforderlichen Maschinen)

Oktober 2021 Erstes Gespräch mit FET und Selutec für die Beschaffung von Bi-komponent Extruder und Respirometer

Januar 2022 Anfang mit labor-maßstab Elektrosinnen mit PLLA und Prozessoptimierung

Februar 2022 Erstes Gespräch mit B4Plastics für das Biopolymer GalX

Mai 2022 Beginn des Elektrosinnens im Labormaßstab mit PDLA und PLLA und Untersuchung der PLA-sc-Bildung

Juni 2022 Wechselung von Mitarbeiter (Ein Mitarbeiter mit einem Master-Abschluss in Materialwissenschaften wurde eingestellt, um die Spuren zu beseitigen und das Projekt fortzusetzen)

Juli 2022 Gespräch mit TotalCorbion für die Beschaffung von PDLA (Am Anfang war das Material von HSHL bekommen und das Versuchen werden damit durchgeführt)

August 2022 Erste Versuche mit erster Lieferung von GalX

März 2023 Herstellung von selbstverstärkten Verbundwerkstoffen mit e-gesponnene Fasern und Pulver

August 2023 Installation von Anlagen für den biologischen Abbau

November 2023 Installierung von Zweikomponenten Extruder

November 2023 B4P lieferte im November 2023 200 g des optimierten Materials

GalX' zeigte bessere rheologische und physikalische Eigenschaften und die Verarbeitbarkeit des Mate.

Die Oberfläche der Folie wurde auf sichtbare Anzeichen von Ungleichmäßigkeiten, wie trübe Bereiche, Schlieren oder Flecken, untersucht. Phasenetrennte Bereiche wurden als deutliche Domänen mit unterschiedlicher Transparenz oder Farbe beobachtet. Die Beobachtung ist aufgrund des höheren Molekulargewichts verbessert.

Februar 2024 Auslieferung von höhere Menge PDLA von TotalCorbion

März 2024 Scale-up der Mischung von PLLA und PDLA und Lieferung von Optimierte GalX

April 2024 Schmelz-Elektrosinnen von PLA-SC im Pilotmaßstab

Aufgrund des begrenzten Verarbeitungsfensters waren die Elektrospinnversuche im Pilotmaßstab schwierig durchzuführen und konnten wegen des blockierten Spinnpakets nicht fortgesetzt werden.

Mai 2024 Beginn des Zweikomponenten-Schmelzspinnens mit PLLA und PDLA

Juli 2024 Trotz mehrerer Optimierungsläufe wies die Mischung aus PLA und GalX keine ausreichenden optischen Eigenschaften auf. Der Hauptgrund dafür könnte das Problem der Phasentrennung zwischen diesen Polymeren sein, weshalb dieser Ansatz nicht weiterverfolgt wurde.

Juli 2024 Beginn der Tests zur biologischen Abbaubarkeit

Oktober 2024 Spritzgießen der Bikomponentenfasern zur Herstellung von selbstverstärkten Verbundwerkstoffen

Dezember 2024 Abschluss des WP1. Obwohl die erwartete optische Leistung nicht erreicht werden konnte, weist der selbstverstärkte Verbundwerkstoff ein höheres Elastizitätsmodul als reines PLA auf. Dies hat Potenzial für andere Anwendungen

Januar 2025 Besuch bei einem Hersteller von Lederprodukten. Da der Durchmesser und die Mikrostruktur der elektrogesponnenen Schmelzfasern, mit denen von Leder vergleichbar sind, wurde das Potenzial für veganes Leder bewertet und ein mögliches Folgeprojekt diskutiert

März 2025 Ende Abbaubarkeitstest

An der HSHL wurde das Teilvorhaben 2 durchgeführt. Die zeitliche Planung des Vorhabens ist nachfolgend dargestellt.

Planung nach Projektantrag

01.10.2021-30.09.2022 Unterauftrag „Aufbereitung Nanocellulose“ (PTS)

01.10.2021-28.02.2023 AP3 „Biobasierte Additive“

28.02.2023 Meilenstein 3 Additivierung

01.10.2021-30.09.2024 AP5 „Analyse optische Eigenschaften, Alterung“

30.09.2024 Meilenstein 4 Entwicklung von Anwendungsszenarien

Zeitliche Abfolge der Ereignisse im Teilvorhaben 2

01.10.2021	interne Stellenausschreibung an der HSHL (mündliche Zusage an einem Mitarbeiter erfolgte bereits Mitte Oktober)
29.10.2021	Kennenlernen mit TotalEnergies Corbion
01.11.2021	Einstellung des Mitarbeiters im Projekt und Projektstart
November 2021	Start umfangreicher Recherchen. Es wurden insgesamt über 3000 wissenschaftliche Artikel und Internetquellen nach Lösungsansätzen zum optischen Aufklaren von PLA durchsucht.
10.11.2021	Erste Absprache mit der PTS
25.11.2021	Beschaffung benötigter Komponenten für die Erweiterung der Alterungsaufbauten
17.12.2021	Bestellung Nanocellulosen bei der PTS
Januar 2021	Aufbau der Erweiterung der Alterungsaufbauten
10.02.2022	„Kick-Off“-Meeting mit dem gesamten Projektkonsortium
Juni 2022	Abschluss der Versuche zum Lösemittelbasierten Compoundieren PLA mit wässrigen Cellulosedispersionen. Die Versuche sind fehlgeschlagen.
20.-25.10.2022	Vorstellung des Projekts auf der K-Messe & Identifikation des Clarifiers von ADEKA.
Oktober 2022	Abschluss der Versuche mit Getrockneten Cellulosen von der PTS Anschließend wurden parallel zwei Routen zum Compounding von PLA mit Cellulosen verfolgt: Lyophilisation von wässrigen Nanocellulosesuspensionen für die anschließende Compoundierung im Extruder und lösemittelbasiertes Compounding mit ethanolischen Nanocellulosedispersionen
Januar 2023	Abschluss der Versuche zum Compounding mit Nanocellulosen in Ethanol. Die Compounds waren nach der Verarbeitung in der Schmelze stark gebräunt und die Cellulose hat keine aufklarende Wirkung gezeigt
März 2023	Abschluss der Versuche zur Lyophilisation von wässrigen Cellulosedispersionen mit anschließender Extrusion. Die Versuche schlugen fehl: Die Cellulosen sind im Extruder stark degradiert. Aufgrund der Fehlschläge mit Nanocellulosen wurden Versuche mit Fettsäureamiden, dem Clarifier von ADEKA sowie kurzkettigen PLDA Polymeren priorisiert. Die zeitliche Planung von Meilenstein 3 konnte aufgrund der Fehlschläge mit Cellulose nicht eingehalten werden.
April 2023	Fertigstellung eines Review-Artikels mit den Ergebnissen der Recherchen, die im November 2021 gestartet wurden.
Mai 2023	Erfolgreicher Abschluss der Temperversuche von PLA mit Fettsäureamiden die Proben werden im Anschluss umfangreich charakterisiert. PLA-Fettsäureamid-Compounds haben nach einer Temperaturbehandlung eine signifikant erhöhte optische Klarheit gezeigt. Die Klarheit nahm zunächst sanft und kontinuierlich ab und erreichte schließlich ein konstantes Niveau, auch wenn die Temperaturbehandlung weitergeführt wurde.
Juni 2023	Start der Alterungsversuche der PLA-Fettsäureamid-Compounds
November 2023	Beschädigung der Alterungsreaktoren. Die Reaktoren überhitzten, die Experimente wurden erneut gestartet
Dezember 2023	Abschluss der Versuche mit dem Clarifier von ADEKA. Es konnte keine aufklarende Wirkung gezeigt werden
Dezember 2023	Abschluss der Versuche mit kurzkettigen PDLA Polymeren. Die kurzkettigen PDLAs haben die Kristallisation von PLLA wie erwartet beschleunigt. Eine aufklarende Wirkung konnte nicht festgestellt werden. Erfolgreiches Erreichen von Meilenstein 3: Additivierung, mit 10-monatiger Verspätung
August 2024	Abschluss der Alterungsvorgänge Ein Defekt an einem Analysegeräte verhindert den vollständigen Projektabschluss im September 2024. Das Projekt wird kostenneutral für zwei Monate verlängert.

- September 2024 Veröffentlichung des Review Artikels
- September 2024 Abschluss der umfangreichen Charakterisierung der getemperten PLA-Fettsäureamid-Compounds. Die Materialien sind semikristallin mit einer für PLA üblichen Kristallinität. Die Kristallstruktur ist die gleiche wie in reinem PLA
- November 2024 Abschluss der Charakterisierungen der gealterten PLA-Fettsäureamid-Compounds.
Erfolgreiches Erreichen von Meilenstein 4: Entwicklung von Anwendungsszenarien
Abschluss des Teilvorhaben 2 im November 2024

Zeitliche Abfolge der Ereignisse im Teilvorhaben 3

Zur Koordinierung der Zusammenarbeit der Projektpartner, fanden folgende Ereignisse statt
26.-27.01.2023 Projekttreffen an der HSHL in Lippstadt

- Führung durch die Labore
- Präsentation des aktuellen Stands und aktueller Ansätze der Forschung im Projekt
- Fachliche Diskussion und Austausch zum weiteren Vorgehen

05.-06.07.2023 Projekttreffen am AMIBM in Gelen, sowie online

- Führung durch die Labore
- Präsentation des aktuellen Stands und aktueller Ansätze der Forschung im Projekt
- Fachliche Diskussion und Austausch zum weiteren Vorgehen

Darüber hinaus fanden folgende Regeltermine über das Jahr statt:

- PLANOM-Update Meeting mit den Forschenden des Projekts alle 2 Wochen
- Arbeitskreiseminare wöchentlich zur Betreuung der Forschungsarbeiten im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Huber an der Universität Paderborn

Im Jahr 2024 wurden einmal Mittel umgewidmet. Mit überschüssigen Sachmitteln wurde der Anstellungsvertrag von Dr. S. Saha um zwei Monate, vom 01.01.2024 – 29.02.2024, verlängert. Hierdurch konnte möglichst lange die Stelle in Paderborn zur Durchführung von Analytik vorgehalten werden.

2.1 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Anforderungen an die Materialien wurde in Projekttreffen mit den industriellen Partnern abgeglichen. Die Treffen fanden statt am:

10.02.2022 (gesamtes Konsortium)

14.10.2022 (Forschende)

26.-27.01.2023 (Forschende)

05.-06.07.2023 (Gesamtes Konsortium)

29.02.2024 (HSHL & Busch und Müller)

Darüber hinaus fanden monatliche Treffen der forschenden Personen statt. Einmal pro Quartal wurde die Forschung vom Mitarbeiter der HSHL ausführlich mit dem Projektleiter (AMIBM) und dem Fachprofessor der HSHL diskutiert.

Unregelmäßig Besuche fanden statt:

An der Uni Paderborn:

17.03.2022

01.09.2022

06.02.2024

05.07.2024

Am AMIBM

30.-31.08.2022

27.-28.10.2022

06.11.2023

Die Röntgenbeugung wurde am Fraunhofer Anwendungszentrum für Anorganische Leuchtstoffe (Soest, DE) gemessen.

Über die gesamte Projektlaufzeit wurden auf die Expertise der beteiligten Projektpartner zurückgegriffen (E-mailverkehr und unregelmäßige online-Meetings)

Die Ergebnisse aus dem Projekt wurden auf den folgenden Tagungen vorgestellt

- 25.02.2022 Macromolecular Colloquium 2022 (Poster, online, Freiburg, DE)
- 03.-06.10.2022 Campus Licht auf der Light and Building (Vortrag, Frankfurt, DE)
- 20.-25.10.2022 K-Messe (am Messestand der FNR, Düsseldorf, DE)
- 27.-30.03.2023 Licht2024 (Vortrag & Poster, Salzburg, AT)
- 04.-07.09.2023 EUROMAT2023 (Poster, Frankfurt, DE)
- 13-15.09.2023 Dornbirn Fiber Congress (Vortrag, Dornbirn, Österreich)
- 12.09.2023 Shimadzu Science Academy (Vortrag, Hamm (in Westfalen), DE)
- 11-13.09.2024 Dornbirn Fiber Congress (Vortrag, Dornbirn, Österreich)
- 21-22.11.2024 ADDITC (Poster - bester Posterpreis) (Stuttgart, DE)
- 10-12.09.2025 Dornbirn Fiber Congress (Vortrag ist geplant)

3. Resümee der wesentlichen Ergebnisse

a) Arbeitspakete und Meilensteine

Arbeitspakete (AP) (lt. Planung im Antrag)	Bearbeitungszeit- raum (lt. Balkenplan im Antrag)	Zielerreichung
AP1 Anpassung PLA	10/21 bis 31/12	<p>Herstellung von Stereokomplex-Fasern durch Schmelz-Elektrospinnen</p> <ul style="list-style-type: none"> • Erfolgreiche Herstellung und Prozessoptimierung von stereokomplexen PLA-Fasern (sc-PLA) im Labormaßstab. • Eigenschaften: <ul style="list-style-type: none"> • Herstellung von Stereokomplex-Fasern durch Schmelz-Elektrospinnen • Erfolgreiche Herstellung und Prozessoptimierung von stereokomplexen PLA-Fasern (sc-PLA) im Labormaßstab. • Thermische Behandlung der sc-PLA-Fasern bei 220 °C erhöht den Schmelzpunkt auf 235 °C. • Glühen unterdrückt Homokristalle vollständig und fördert die Bildung reiner Stereokristalle → maximale Kristallinität. <p>Herstellung von selbstverstärkten Verbundwerkstoffen mit Elektrogenesponnene Proben</p> <ul style="list-style-type: none"> • Trials were done with electro spun fibers and ground powder of these fibers • Untersuchte Zusammensetzungen: 5 Gew.-% und 10 Gew.-%. • Verarbeitung: <ul style="list-style-type: none"> • Mischung im Mini-Compounder ML5 (Xplore) und Spritzgießen. • Probleme beim Entformen trotz Trennmitteln → Formbeschädigung → Beschichtung → Bestellung neuer Form (Januar 2024). • Ergebnisse: <ul style="list-style-type: none"> • Thermobehandlung der Spritzgussscheiben bei 65 °C: schnellere Trübung der sc-PLA-verstärkten Proben im Vergleich zu reinem L130.

Arbeitspakete (AP) (lt. Planung im Antrag)	Bearbeitungszeit- raum (lt. Balkenplan im Antrag)	Zielerreichung
		<ul style="list-style-type: none"> • Scheiben waren amorph und transparent. • Die Auswirkung von Wärme auf die optische Transparenz wurde getestet • Der 10-prozentige Verbundstoff begann nach 270 Minuten thermischer Einwirkung seine Transparenz zu verlieren, während die reinen L130- und 5-prozentigen Proben ihre Klarheit bis zu etwa 315 Minuten beibehielten, was auf einen Einfluss der Stereokomplexfasern auf die Transparenz des Materials hindeutet. • Pulver agglomerierte in der Matrix und beeinträchtigte die Lichtdurchlässigkeit. Daher war dieses Ansatz nicht mehr verfolgt. • Upscaling des Elektrosplinnens: <ul style="list-style-type: none"> • Pilotanlage mit 600 Düsen (je 0,3 mm Durchmesser) eingesetzt. • Optimale Rezeptur: Mischung aus 50 % PLLA und 50 % PDLA. • Herstellung größerer Blendmengen mit KETSE 20/40 Doppelschneckenextruder notwendig. <p>Herstellung von Stereokomplex-Fasern durch zwei-komponent Schmelzspinnen</p> <ul style="list-style-type: none"> • Zweikomponenten-Extruder im vierten Quartal 2023 installiert • Zweikomponenten-Fasern wurden mit einer Insel-im-See-Struktur hergestellt (PLLA als Meer und PDLA als Inseln) • Das Schmelzspinnen war erfolgreich und Stereokomplexe wurden an der Schnittstelle zwischen Insel und Meer gefunden. Herstellung von selbstverstärkten Verbundwerkstoffen mit Schmelzgesponnene Proben • Für das Spritzgießen wurden die bikomponentigen, schmelzgesponnenen Fasern als Verstärkung verwendet, mit Faseranteilen von 5 Gew.-% und 10 Gew.-%. • Es wurde erwartet, dass bessere Ergebnisse erzielt werden, da sich das sc-PLA nur an der Grenzfläche befindet und die Kristallgröße somit sehr klein ist. • Verschiedene Ansätze wie Pressen und Spritzgießen wurden eingesetzt, um Proben zur Prüfung der optischen Stabilität und der mechanischen Eigenschaften herzustellen. • Obwohl die erwartete optische Leistung nicht erreicht wurde, zeigte sich, dass das Elastizitätsmodul der Verbundwerkstoffe höher ist als der von reinem PLA.
AP2 Blends	10/21 bis 07/24	<ul style="list-style-type: none"> • Das biobasierte amorphe Polymer GalX wurde von B4Plastics für die Verwendung in Mischungen entwickelt. • Es wurden insgesamt 3 Typen von GalX entwickelt und getestet. • Mit dem DSM-Mini-Compounder und der Mikro-Spritzgießmaschine wurden Proben mit 1, 3, 5 und 7 Gew.-% hergestellt. • Die mechanischen Eigenschaften der PLA-GalX-Blend wurden ebenfalls als sehr gering beobachtet. • Das Molekulargewicht von GalX wurde erhöht, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. • Die Proben mit einer GalX-Konzentration von mehr als 1 Gew.-% waren undurchsichtig und gelb, und bis zu 1 Gew.-% waren sie transparent. • Die 1-Gew.-%-Proben wurden bei 65 °C gealtert. Die Temperung der Mischungen führte zu einer schnelleren Kristallisation als die von reinem L130, weshalb die Proben mit GalX' schneller trüb wurden.

Arbeitspakete (AP) (lt. Planung im Antrag)	Bearbeitungszeit- raum (lt. Balkenplan im Antrag)	Zielerreichung
		<ul style="list-style-type: none"> • Die Hypothese, amorphes Biopolymer zum Mischen mit PLA zu verwenden, basierte auf einer Literaturstudie, in der ein ähnlicher Ansatz mit PMMA (einem amorphem Polymer auf fossiler Basis) erfolgreich war. • Allerdings wurden die Proben bei diesem Ansatz in Lösungsmittel gegossen. Da die molekulare Durchmischung der Polymere beim Lösungsmittelgießen besser ist als beim Schmelzgießen, haben wir auch die Leistung von PLA-GalX-Mischungen durch Lösungsmittelgießen getestet. • Das Lösungsmittelgießen wurde nur für die 1 Gew.-%ige Zusammensetzung durchgeführt. Als Referenzmaterial wurden reines PLA L130 und PMMA verwendet. • 3 blends • Die Oberfläche der Folie wurde auf sichtbare Anzeichen von Ungleichmäßigkeiten, wie trübe Bereiche, Schlieren oder Flecken, untersucht. Phasentrennte Bereiche wurden als deutliche Domänen mit unterschiedlicher Transparenz oder Farbe beobachtet • Die Beobachtungen führten zu dem Schluss, dass GalX und PLA nicht mischbar sind und daher die Kristallisation von PLA durch die Zugabe von GalX nicht verhindert werden konnte.
AP3 Additivierung Nanocellulose	10/2021 bis 02/2023	<p>Cellulosen eignen sich nicht für die Entwicklung von optischem PLA</p> <ul style="list-style-type: none"> • Cellulosen sind synthesebedingt in Wasser dispergiert. • PLA muss vollständig trocken verarbeitet werden um Degradation zu verhindern. • Während der Trocknung agglomerieren die Cellulosen, was diesen Ansatz unbrauchbar macht. • Ethanolische Dispersionen wurden getestet. • Ein lösemittelbasiertes Compounding mit in Ethanol dispergierten Cellulosen ist erfolgreich. • Während der Verarbeitung verfärbten sich die Cellulose/PLA Compounds braun. • Die hohe Absorption der Compounds im kurzwelligen (blauen) Spektralbereich würde in einer ausgeprägten photothermischen Alterung resultieren. • Es kann keine Klärende Wirkung der Cellulosen gezeigt werden. • Der Weg über Cellulosen wird nicht weiterverfolgt. <p>ADK STAB NA-21 eignet sich nicht für die Entwicklung von optischem PLA</p> <ul style="list-style-type: none"> • Der Keimbildner wurde nach Messebesuch der K-Messe und einem Gespräch mit ADEKA Polymer Plastics Europe in die Versuchsreihen aufgenommen. • ADK STAB NA-21 ist ein Klärmittel für Polypropylen. Der Händler spricht auch von guten Ergebnissen in Versuchen mit PLA. • Der Vertreiber stellt 1 kg des Additivs ADK STAB NA-21 zur Verfügung. • In Compoundingversuchen sind Einschlüsse erkennbar • Schlägt fehl: Temperaturbehandlungen zeigen, dass ADK STAB NA-21 die Eintrübung nicht verringert. <p>Kurzkettige PDLA Polymere (Luminy D070) eignen sich nicht für die Entwicklung von optischem PLA</p> <ul style="list-style-type: none"> • Identifiziert im Rahmen einer studentischen Arbeit.

Arbeitspakete (AP) (lt. Planung im Antrag)	Bearbeitungszeit- raum (lt. Balkenplan im Antrag)	Zielerreichung
		<ul style="list-style-type: none"> • PDLA wirkt als Keimbildner in PLLA. • Idee: Klärende Wirkung durch Einbringung einer großen Anzahl von Keimen. • Schlägt fehl: Temperaturbehandlungen zeigen, dass polymeres D-Lactid die Eintrübung nicht verringert. <p>N,N'-Ethylenbis-(stearamid) (EBS) und N,N'-ethylenbis-(12-hydroxystearamid) (EBHS) wirken als Clarifier in PLA.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ein Pulvermischverfahren zeigt hier gute Ergebnisse und optisch homogene Proben nach Spritzguss. • Ansatz: EBS und EBHS sind Keimbildner, die ein verändertes Kristallwachstum induzieren. Die Proben trüben weniger ein. Durch Temperprozesse soll das geeignete Kristallwachstum unterstützt werden und die Bildung von größeren (>200 nm) Kristalliten verhindert werden. • Folgende Proben werden hergestellt: reines PLA, 99,5 Gewichtsprozent (wt.%) PLA + 0,5 wt.% EBS, 99,5 wt.% PLA+ 0,5wt. % EBHS. • Die Proben werden mit unterschiedlichen Temperaturen behandelt: 65 °C, 75 °C und 100 °C. • Die Proben mit Additiv trüben deutlich weniger ein (gerichtete Transmission nach 64 h bei 65 °C: PLA mit EBHS: >63 %, reines PLA 0 % Transmission) • Temperatureinfluss: geringere Temperaturen führen zu höherer gerichteter Transmission in den Compounds • Mit verschiedenen Methoden wird gezeigt, dass Compounds mit diesen Additiven schneller in kleineren und geordneteren Strukturen kristallisieren • Kristallform bleibt gleich (α'-Kristalle) • Optische Eigenschaften der Proben bei 80 °C stabil
AP4 Strukturanalyse	10/2021 bis 09/2024	<p>Verbesserung der Kleinwinkellichtstreuung.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hardware <ul style="list-style-type: none"> ○ Ersatz für defekten Laser ○ Halterung für die Detektionseinheit • Weiterentwicklung der Auswertesoftware • SALS-Experimente an EBHS-dotierten PLA-Proben
AP5 Analyse optische Eigenschaften, Alterung	10/2021 bis 09/2024	<p>Alterung von PLA PLAEBES und PLAEBHS für 5000 h in den dedizierten Alterungsapparaturen.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Die optische Transmission der Proben verschlechtert sich in Alterungsversuchen nicht • Die Additive EBS und EBHS beschleunigen den Kettenabbau im PLA nicht. • Gerichtete sowie totale Transmission steigen in den ersten 1250 h der Alterung in allen Materialien um min. 5 % • Es ist eine Zunahme der Transmission in den kurzwelligen Bereichen der Spektren zu sehen. • Nach den ersten 1250 h ist keine signifikante Änderung der Trübung mehr messbar • Die Vergilbung der Materialien nimmt ebenfalls in den ersten 1250 h ab und bleibt dann konstant • Das Molekulargewicht nimmt im reinen PLA sowie PLAEBHS um ca. 20 % ab. In PLAEBES lediglich um 10 %. • Die Abnahme des Molekulargewichts erscheint stetig • Das thermische Verhalten der gealterten Proben unterscheidet sich nicht signifikant von den ungealterten. <p>Alterung von elektrogesponnenen PLA Fasern</p> <ul style="list-style-type: none"> • Elektrogesponnene PLA Fasern verhalten sich in

Arbeitspakete (AP) (lt. Planung im Antrag)	Bearbeitungszeit- raum (lt. Balkenplan im Antrag)	Zielerreichung
		den Alterungstest analog zu den Spritzgussproben <ul style="list-style-type: none"> Die Vergilbung der Proben nimmt in den ersten 1250 h ab und bleibt anschließend konstant. Das Molekulargewicht der Fasern nimmt während der Alterung um etwa 6-7 % ab Eine Charakterisierung mittels UV/Vis Spektrometrie sowie thermischen Methoden wurde aufgrund der Probenbeschaffenheit nicht durchgeführt.
AP6 Abbaubarkeit	07/2024 bis 03/2025	<ul style="list-style-type: none"> Die Biodegradationstests und Auswertungen wurden gemäß ISO 17556 durchgeführt. Reines PLA sowie PLA mit 0,5 Gew.-% EBS und 0,5 Gew.-% EBHS wurden getestet, um den Einfluss der Zusätze auf die biologische Abbaubarkeit von PLA zu untersuchen. Es wurde beobachtet, dass alle Materialien biologisch abbaubar sind, jedoch die Zugabe von EBS und EBHS den Abbauprozess verlangsamt.

Meilensteine (M) (lt. Planung im Antrag)	Fälligkeit (lt. Balkenplan im Antrag)	Zielerreichung
M 1 Intrinsische Optimierung	12/2024	12/2025
M 2 Untersuchung von Blends	12/2023	07/2025 (Die Leistung der GalX-Blends entsprach nicht unseren Erwartungen)
M 3 „Additivierung“	02/2023	12/2023
M 4 Entwicklung von Anwendungsszenarien	09/2024	11/2024
M 5 Verifizierung der Nachhaltigkeit (AP 6)	12/2024	03/2025
M 6 Abschlussbericht	12/2024	04/2025

b) Zusammenfassung

Der Schmelzelektrospinnprozess zur Herstellung von PLA-sc war im Labormaßstab erfolgreich. Allerdings war der Durchmesser der gebildeten Fasern (7 µm) noch größer als der für die geplante optische Anwendung erforderliche Durchmesser (< 400 nm), und aufgrund eines engen thermischen Verarbeitungsfensters konnte der Prozess weder hochskaliert noch weiter optimiert werden. Der bikomponentige Schmelzspinnansatz war erfolgreicher, und Insel-im-Meer PLA-sc-Fasern wurden erfolgreich gesponnen. Diese wurden als Selbstverstärkung in reinem PLA verwendet, und obwohl die erwartete optische Leistung bei hohen Temperaturen nicht erreicht werden konnte, wiesen die selbstverstärkten Verbundwerkstoffe ein höheres Elastizitätsmodul als PLA auf. Dies könnte potenziell weiterentwickelt werden, um Verbundwerkstoffe für selbstverstärkte Anwendungen wie Verpackungen zu entwickeln. Die Mischung mit dem Biopolymer GalX erzielte aufgrund der geringen mechanischen Festigkeit von GalX und der schlechten Mischbarkeit zwischen PLA und GalX keine zufriedenstellenden Ergebnisse

Nach einigen fehlgeschlagenen Versuchen mit kristallinen Nanocellulosen (CNC) und anderen Additiven, die aufgrund von Herstellerangaben oder Literaturdaten vielversprechend erschienen, zeigen die Fettsäureamide EBS und besonders EBHS eine deutliche Verringerung der Trübung in PLA, die durch Kristallisationsprozesse bei Temperaturen >55 °C einsetzt. Die PLAEBES und PLAEBHS Compounds zeigen die gleiche Kristallform (α') wie mit FTIR und XRD nachgewiesen, wobei die Kristallisation beschleunigt abläuft (Untersuchungen mit DSC). Messungen mit optischer Polarisationsmikroskopie (POM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) legen eine veränderte Kristallmorphologie nahe. Untersuchungen der Schmelzkristallisation mit POM bei Temperaturen >130 °C legen eine verringerte Kristallitgröße nahe, während AFM-Scans eine geordnete Oberflächenstruktur zeigen, die durch Kristallisationsprozesse induziert wird.

Die entwickelten PLA Compounds wurden Alterungstests unterzogen, um das Verhalten der Materialien in Anwendungsfällen zu untersuchen. Nach 5000 kW/m² Bestrahlungsstärke Biodegradationstests von PLA und seinen Compounds mit EBS und EBHS zeigen, dass alle diese Materialien biologisch abbaubar sind, jedoch wurde eine geringere Abbaurate bei den PLA-Compounds, die EBS und EBHS enthalten, festgestellt.

II Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

Materialien und Geräte

Das Versuchen und Untersuchungen in AP1, AP2, und AP6 wurden mit untenstehenden Geräten durchgeführt.

Schmelzelektrispinnen:

Im Labormaßstab wurde das Schmelz-Elektrispinnen mit einer beheizten Glasspritze durchgeführt, die mit einer Pumpe verbunden war. Eine Sammelplatte wurde mithilfe eines KNH65-Hochspannungs-Generators (Eltex-Elektrostatik, Weil am Rhein, Deutschland) aufgeladen, der einen Spannungsbereich von 6-60 kV abdeckt. Im Pilotmaßstab erfolgte das Schmelz-Elektrispinnen unter Verwendung einer Schmelz-Elektrispinnlinie der Fourné Maschinenbau GmbH (Alfter, Deutschland) mit 600 Düsen, wobei der Durchmesser einer einzelnen Düse 0,3 mm betrug. Die Sammelplatte war mit dem oben genannten Hochspannungs-Generator verbunden.

Zweikomponent Schmelzspinnen:

Die Bi-Komponenten-Schmelzspinnversuche wurden mit einer FET 100 Pilot-Schmelzspinnlinie von Fiber Extrusions Technology (Leeds, Vereinigtes Königreich) durchgeführt. Der zweite Extruder wurde im Rahmen des PLANOM-Projekts angeschafft und installiert. Die Maschine besteht aus zwei Einschneckenextrudern, von denen einer einen Schneckendurchmesser von 25 mm und der andere einen Durchmesser von 32 mm hat. Die Godets der Maschine können beheizt werden, um die Fasern zu ziehen, und das Wickeln ist im Bereich von 500 m/min bis 4000 m/min möglich.

Labormaßstab Compounding und Spritzgießen:

Das Compounding und Spritzgießen im Labormaßstab wurde mit dem MC5 Microcompounder und dem IM12 Spritzgießgerät von Xplore (Sittard, Niederlande) durchgeführt. Der Extruder ist ein Doppelspindel-Extruder mit zwei konischen Schnecken, der eine Spalte und eine Rückkopplungsschleife zur Optimierung des Mischvorgangs besitzt.

Die Bearbeitungskontionen sind später bei der Beschreibung des Ergebnisses erläutert.

Analyse:

Die Differentialscanningkalorimetrie (DSC) wurde mit dem DSC214-Gerät von Netzsch (Selb, Deutschland) durchgeführt, wobei der Fokus auf den Veränderungen der Glasübergangstemperatur (T_g), der Schmelztemperatur (T_m) und der Kristallinität (X_c) lag, die durch verschiedene Prozessparameter verursacht wurden. Das Anlassen erfolgte mit einem Hochtemperaturofen von Hereaus (Hanau, Deutschland). Die thermischen Übergänge von PLA und seinen Verbindungen wurden in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 250 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min mit 3-5 mg Probe gemessen.

Abbaubarkeit:

Die Abbaubarkeit wurde mit dem BSBdigi CO₂-Respirometer von Selutec (Hechingen, Deutschland) gemessen, das im Rahmen des PLANOM-Projekts angeschafft wurde. Das Gerät verfügt über 18 Positionen, um Abbauprobe unabhängig durchzuführen, indem die Menge an CO₂ und O₂ gemessen wird, die in jeder Position emittiert wird.

Für die Bearbeitung wurde PLA L130 und PLA D120 kostenlos von TotalEnergies Corbion kostenlos zur Verfügung gestellt. Die GalX für die Herstellung von Blends war ein unter Auftrag zum Firma B4Plastics.

Für die Untersuchungen in AP3 und AP5 wurden die in diesem Abschnitt angegebenen Materialien und Geräte verwendet. Da sich die Untersuchungsprozesse ähneln werden sie ebenfalls hier aufgeführt, um eine übersichtliche Struktur zu wahren.

Das im Projekt verwendete PLA ist Luminy L130 von TotalEnergies Corbion (wurde im Rahmen des Projekts kostenlos zur Verfügung gestellt), da sich dieses Polymer bereits in vorherigen Untersuchungen als geeignet erwiesen hat. Die Verarbeitungsparameter für das Material sind bekannt und es besitzt die geforderten optischen Eigenschaften. Verwendete Lösemittel sind Chloroform mit einer Reinheit von $\geq 99,8\%$, stabilisiert mit Penten von Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA) sowie Dichlormethan (DCM) mit einer Reinheit von $\geq 99,8\%$ von VWR (Radnor, Pennsylvania, USA). Die PLA Pellets wurden in einer CryoMill Schwingmühle von Retsch (Haan, Deutschland) unter kryogenen Bedingungen mit Flüssigstickstoffkühlung für fünf Durchläufe und jeweils fünf Minuten bei 30 Hz, mit je 30 s Zwischenkühlen und 2 min Vorkühlen bei 5 Hz, gemahlen. Wässrige Cellulose Suspensionen wurden in einem USC100T Ultraschallbad von VWR (Radnor, Pennsylvania, USA) dispergiert. Zur Lyophilisation wurden die Cellulosen in einem Rundkolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit einem Lyophilisator VaCo 5 der Firma ZIRBUS technology (Bad Grund Deutschland) mit

einem -80 °C Kondensator und Trockenrechenaufbau getrocknet. Die Temperaturbehandlung und Trocknung der Polymer Compounds fand in einem VO500 Vakuufofen mit PMP500 Vakuumpumpe von Memmert (Schwabach, Deutschland) statt. Als Extruder wurde ein ZE 12 von ThreeTec (Seon, Schweiz) verwendet und mit einem 20:1 Barrel mit vier Heizzonen betrieben. Es wurde ein möglichst schonendes Temperaturprofil durch Vorversuche gewählt, um die thermische Belastung der Materialien gering zu halten. Zum Spritzguss wurde für alle Compounds ein Haake Minijet (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) mit einem Einspritzdruck von 600 bar für 5 s und 400 bar Nachdruck für 3 s bei 195 °C Zylindertemperatur und 23 °C Formtemperatur betrieben. Rasterelektronenmikroskopische Messungen wurden mit einem Zeiss Sigma mit Schottky Feld Emitter Feldemissionselektronenemitter und einem InLens Sekundärelektronendetektor (Zeiss, Oberkochen, Deutschland) durchgeführt.

Thermische Analytik fand in einem DSC 1 STAR, bzw. TGA 1 STAR System (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) statt. Zur optischen Charakterisierung wurde ein UV-2600 Spektrometer mit einer optionalen ISR-1503 Ulbrichtkugel von Shimadzu (Kyoto, Japan) verwendet und mit einer Auflösung von 2 nm gemessen. Die Messung des Gelbwerts erfolgte mit einem spectro-guide 45/0 gloss Spektralfotometer Farbmessgerät von BYK-Gardner (Geretsried, Deutschland) unter Verwendung der Lichtart C2 mit dem 2° CIE- Standardbeobachter. FTIR-Spektroskopie wurde mit einem Nicolet iS50 (Smart iTR-Zubehör, Ge-Kristall) (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) im Bereich von 800 bis 4000 cm^{-1} (8 cm^{-1} Auflösung, 10 Scans) durchgeführt.

Die Kristallbildung wurde mit optischer Polarisationsmikroskopie (POM) unter Verwendung eines Axio Scope.A1 Mikroskop mit EC Epiplan 10x/0,35 HD Objektiv, zwei Polarisatoren (alles Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland) und einer 4000D Kamera (Canon, Tokyo, Japan) untersucht. Die In-situ-Temperaturkontrolle erfolgte über einen HCS622GXY-Heiz-/Kalttisch mit mk2000-Regler und LN₂-P2A-Kühlung von Instec (Boulder, Colorado, USA). Proben wurden auf einem gereinigten Deckglas bei 200 °C geschmolzen, verteilt und mit einem zweiten Deckglas abgedeckt. Schmelz- und Kaltkristallisation wurden bei isothermen Temperaturprofilen beobachtet, mit Abkühlraten aus der Schmelze von 26 °K/min (ohne aktive Kühlung) und 597 °K/min (mit aktiver Wasserkühlung). Bilder wurden alle 5 s (Schmelzkristallisation) bzw. 3 min (Kaltkristallisation) mit angepassten Kameraeinstellungen aufgenommen.

Rasterkraftmikroskopie zur Messung der Oberflächentopographie wurde mit einem 5600LS AFM (Keysight, Santa Rosa, Kalifornien, USA) im Acoustic Intermittent Contact Mode und einer Tap300AI-G AFM Spitze (10 nm Spitzenradius) von BudgetSensors (Sofia, Bulgarien) durchgeführt. Proben wurden durch Schmelzen auf AFM-Metallprobenscheiben hergestellt, rasch abgekühlt und bei 65 °C für 48 h im Ofen kristallisiert.

Zur Klärung der Kristallstruktur wurde Röntgenbeugung an den kristallisierten Proben mit einem Empyrean II XRD (Malvern Panalytical, Malvern, Großbritannien) mit Cu-K α -Quelle ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) über 10°–30° 2 θ gemessen. Die Röntgenröhre lief mit 40 kV/40 mA, die Datenerfassung erfolgte mit 0,02° Schrittweite und 1 s Zählzeit. Eine Hochtemperaturkammer HTK 1200N (Anton Paar, Graz, Österreich) ermöglichte die In-situ-Temperaturbehandlung mit 60 °C. Die Messungen dauerten insgesamt 64 h, mit Intervallen von 30 min bzw. 1 h zur Analyse der Kristallinitätsentwicklung.

Die in AP5 verwendeten Alterungsreaktoren basieren auf dem Monitored Liquid Thermostatted Irradiation Setup (MLTIS), das für die beschleunigte Alterung von Kunststoffen durch sichtbare LED-Strahlung (450 nm) entwickelt wurde [1]. Die Proben werden in doppelwandigen Edelstahlkammern mit einem Innendurchmesser von 68 mm und einer Höhe von 80 mm platziert, die durch zirkulierende Flüssigkeit temperiert werden.

Zur Bestrahlung wurden Multiple Chip on Board (MCOB) LEDs vom Typ CLU048-1818C4-B455-XX (Citizen Electronics, Fujiyoshida-shi, Japan) verwendet. Diese Hochleistungs-LEDs haben eine maximale elektrische Leistung von 202 W, eine spektrale Halbwertsbreite von 17 nm und eine Spitzenwellenlänge von 450 nm. Sie wurden mit 1,134 A (70 % der maximalen Leistung) und 50.9 V betrieben, um eine lange Lebensdauer sicherzustellen. Die LEDs wurden auf wassergekühlten Kupferblöcken montiert, die mit einer Thermostatterperatur von 34 °C eine konstante Kathodentemperatur der LED von 50 °C gewährleisten haben. Der Abstand zwischen LED und Probe betrug 65 mm, was zu einer maximalen Bestrahlungsstärke von 15,7 kW/m^2 führte. Zur Kalibrierung der Proben temperatur in Abhängigkeit der Temperatur des Kühlmittels wurde eine VarioCAM HR Infrarotkamera von Infratec (Dresden, Deutschland) verwendet. Das Molekulargewicht wurde mit Größenausschlusschromatographie in einem Prominence Liquid Chromatograph, (Shimadzu, Kyoto, Japan) gemessen. Die verwendeten GPC-Säulen waren eine Vorsäule SDV (8 x 50 mm, 5 μm), eine analytische Säule SDV 1000A (8 x 300 mm, 5 μm) sowie eine analytische Säule SDV 100 000A (8 x 300 mm, 5 μm) von Agilent Technologies (Waldbronn, Deutschland).

1.1 Arbeitspaket 1 „Anpassung PLA“

Für die Herstellung von PLA-basierten Mischungen wurden die ausgewählten Materialien Luminy® L130 (PLLA) und Luminy® D120 (PDLA) verwendet, die beide von Total Energies-Corbion geliefert wurden. Diese Polylactide haben einen Schmelzpunkt von etwa 175°C, was eine effektive Vermischung ermöglicht. Erste Experimente konzentrierten sich auf das Compoundieren von drei verschiedenen Verhältnissen von PLLA zu PDLA: 75/25, 50/50 und 25/75. Diese Mischungen wurden mit einem MC5 ko-rotierenden Mini-Compounder (Xplore, Sittard, Niederlande) verarbeitet. Unter den verschiedenen getesteten Prozessbedingungen lieferte

eine Mischgeschwindigkeit von 100 U/min und eine Dauer von zwei Minuten die konsistentesten Ergebnisse. Die optimale Verarbeitungstemperatur variierte jedoch je nach spezifischer Mischungszusammensetzung, wahrscheinlich aufgrund unterschiedlicher rheologischer Eigenschaften. Die identifizierten Verarbeitungstemperaturen waren 240°C für die 75/25-Mischung, 255°C für die 50/50-Mischung und 260°C für die 25/75-Mischung.

1.1.1 Compounding

1.1.1.1 Labor-maßstab Compounding

Vorläufige Labormaßstab-Tests zeigten die Bildung von Mischungen mit hoher Kristallinität, die in Abb. 1.1 zu sehen ist. Die Differentialscanningkalorimetrie (DSC) ergab das Auftreten eines zweiten Schmelzpeaks bei etwa 225°C in allen Mischungen, was auf die erfolgreiche Bildung von Stereokomplex (SC)-Kristallen während der Verarbeitung hinweist. Die Schmelzenthalpie, die mit dem Schmelzen von Homokristallen (um 175°C) verbunden ist, war in den Mischungen im Vergleich zum reinen Polymer leicht verringert. Die Literatur legt nahe, dass eine äquimolare 50/50-Mischung von PLLA und PDLA am günstigsten für die Bildung von Stereokomplex-Kristallen ist, vorausgesetzt, der Mischprozess wird ausreichend optimiert. Aufgrund der Einschränkungen der Labormaßstab-Ausrüstung bei der Steuerung der Prozessparameter wurde ein Hochskalieren mit einem Brabender Doppelspindel-Extruder angestrebt.

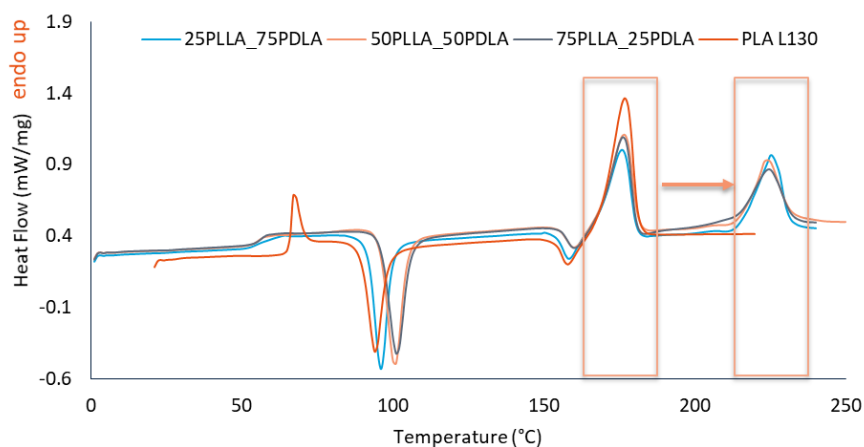


Abb. 1.1: DSC-Thermogramme (endo up) der ersten Erhitzung

1.1.1.2 Pilot-maßstab Compounding von PLLA und PDLA

PLLA- und PDLA-Virgin-Materialien wurden durch Schmelzextrusion zu Stereokomplex-PLA (SC-PLA) compounding, bevor sie im Pilotmaßstab für das Schmelz-Elektrospinnen verwendet wurden. Das Compounding erfolgte mit einem KETSE 20/40 Brabender Doppelspindel-Extruder, wobei die Temperaturprofile optimiert wurden, um die Materialhomogenität und Fließfähigkeit während des gesamten Prozesses zu gewährleisten. Zone 1 befand sich unmittelbar nach dem Trichter, und Zone 6 entsprach dem Extruderdüse. Die Trichter- und Extruderspiraldrehzahlen wurden auf 14 min⁻¹ bzw. 27 min⁻¹ eingestellt. Die Temperatureinstellungen, die in Tabelle 1.1 zusammengefasst sind, wurden so gewählt, dass sie die Schmelztemperaturen von sowohl PLA (170–180 °C) als auch SC-PLA (220–230 °C) überschreiten. Diese erhöhten Temperaturen minimierten das Risiko der Agglomeration an der Düse und verhinderten die vorzeitige Kristallisation von PLLA und PDLA innerhalb des Extruders. Das compounding Material wurde in einem Wasserbad bei Raumtemperatur abgeschreckt, um eine schnelle Erstarrung zu induzieren. Anschließend wurde es gedehnt, um Monofilamente zu bilden, und schließlich granuliert.

Tabelle 1.1: Optimierte Temperaturprofile für den Brabender-Doppelschneckenextruder zur Herstellung von sc-PLA-Material

Temperatur [° C]					
Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6
255	260	260	260	265	270

1.1.1.3 DSC Charakterisierung und Anlassen

Folglich wurde eine Reihe von Mischparametern untersucht, um den SC-Kristallgehalt zu erhöhen. Es ist gut dokumentiert, dass das Schmelzverarbeiten von PLLA/PDLA-Mischungen empfindlich ist, insbesondere weil

die selektive Kristallisation zu Stereokomplexen zwischen den Schmelzpunkten der Homokristalle und Stereokristalle – 175°C bzw. 230°C – erfolgt. Um das ideale Verarbeitungssfenster zu bestimmen, wurden Anlassen-Versuche bei Temperaturen von 180°C bis 220°C durchgeführt. Die Ergebnisse (Abb. 1.2) zeigten, dass das Anlassen bei 220°C den höchsten Grad der Stereokomplexbildung erzeugte, was durch einen erhöhten Schmelzpeak bei 235°C belegt wurde, während gleichzeitig die Bildung von Homokristallen unterdrückt wurde. Daher wurde die am besten geeignete Verarbeitungstemperatur zur Erreichung eines hohen Grads an Stereokomplex-Kristallinität in 50/50 PLLA/PDLA-Mischungen auf 220°C festgelegt.

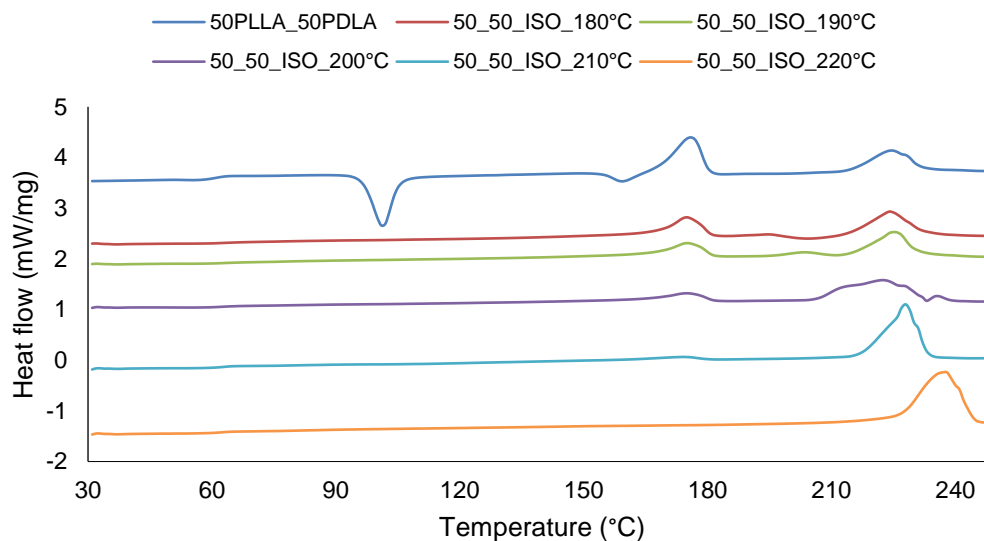


Abb 1.2: DSC-Thermogramme (endo up) von 50PLLA/50PDLA-Mischungen und den geglähten Proben bei 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C

1.1.2 Spinnen von SC-PLA

1.1.2.3 Labor-maßstab Schmelzelektrospinnen

Die Herstellung von Biokompositen beinhaltet die Produktion von SC-PLA-Fasern, die als Verstärkungsmaterial dienen. Idealerweise sollten diese Fasern im Nanomaßstab hergestellt werden, um Lichtstreuung zu minimieren. Verschiedene Parameterkombinationen wurden getestet, um den kleinsten möglichen Faserdurchmesser zu erreichen:

- Temperaturen (°C): 230, 240, 250
- Düsendurchmesser (mm): 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,6
- Abstand von Düse zu Kollektor (cm): 6, 8, 10
- Elektrische Feldstärken (kV): -15, -20, -25, -30 In allen Experimenten wurde der Durchsatz konstant bei 0,1 mL/min gehalten

Frühere Arbeiten unserer Gruppe zeigten, dass ein niedrigerer Durchsatz zu feineren Fasern führt, da weniger Polymervolumen vorhanden ist und eine höhere molekulare Ausrichtung erreicht wird. Aus Sicherheitsgründen wurde der Strom konstant bei 0,2 A gehalten. Die Faserdurchmesser wurden mit einem Polarisiereten Lichtmikroskop (PLM) bewertet. Die Ergebnisse zeigten, dass der Düsendurchmesser und die Verarbeitungstemperatur einen größeren Einfluss auf den Faserdurchmesser hatten als das elektrische Feld oder der Abstand von Düse zu Kollektor. Die optimalen Bedingungen wurden als eine Temperatur von 230 °C und ein Düsendurchmesser von 0,3 mm identifiziert. Bevor der Spinnprozess weiter optimiert wurde, wurde eine rheologische Analyse der SC-PLA-Polymergranulate durchgeführt. Bei 230 °C und 10 rad/s wurde die komplexe Viskosität mit 80 Pa·s gemessen, was darauf hinweist, dass das Polymer viskos, aber noch verarbeitbar war. Diese Viskosität ist für das Schmelz-Elektrospinnen geeignet, da sie eine gleichmäßige Extrusion durch die Düse und die Bildung von Fasern unter einem elektrischen Feld ermöglicht. Das Polymer zeigte eine gute Spinnbarkeit im gesamten getesteten Bereich der elektrischen Feldstärken und Abstände. Die Bildung von Taylor-Kegeln und die kontinuierliche Fasernablagerung wurden in allen Fällen beobachtet, wobei bei -25 kV und -20 kV stärkere Schwingungen auftraten. Bei -30 kV verursachte das starke Feld eine übermäßige Wechselwirkung mit dem Polymer, was die Faserbildung störte. Im Gegensatz dazu konnte bei -15 kV das schwache Feld das Polymer nicht effektiv auf den Kollektor ablagern, was zu einer schlechten Faseruniformität führte.

Insgesamt beeinflussten der Abstand von Düse zu Kollektor und die elektrische Feldstärke die Faserfeinheit erheblich. Die dünnsten Fasern – mit einem Durchmesser von 2,28 µm und einer Standardabweichung von

0,24 μm – wurden mit folgenden Einstellungen erzielt: -25 kV elektrische Feldstärke, 230 °C Schmelztemperatur, 0,1 mL/min Durchsatz und einem Abstand von 6 cm zwischen Düse und Collector. Die Faserdurchmesser variierten je nach verwendeten Parameterkombinationen zwischen 70 μm und 2,28 μm .

Thermische Analysen wurden mit einem DSC 214 (Netzsch, Selb, Deutschland) durchgeführt. Wie in früheren Studien gezeigt, wiesen die SC-PLA-Fasern zwei Schmelzpeaks auf: einen bei 175 °C, der den Homokristallen (HC) entspricht, und einen weiteren bei etwa 235 °C, der den Stereokristallen (SC) zugeordnet wird. Nach dem Anlassen der Fasern bei 220 °C (der zuvor bestimmten optimalen Temperatur) wurde nur ein einzelner Schmelzpeak bei 235 °C beobachtet (wie in der Abb. 1.3 dargestellt). Diese Verschiebung zeigt an, dass die HC-Strukturen vollständig in SC umgewandelt wurden, was durch einen Anstieg der SC-Schmelzenthalpie und einen Rückgang der HC-Schmelzenthalpie auf null bestätigt wurde.

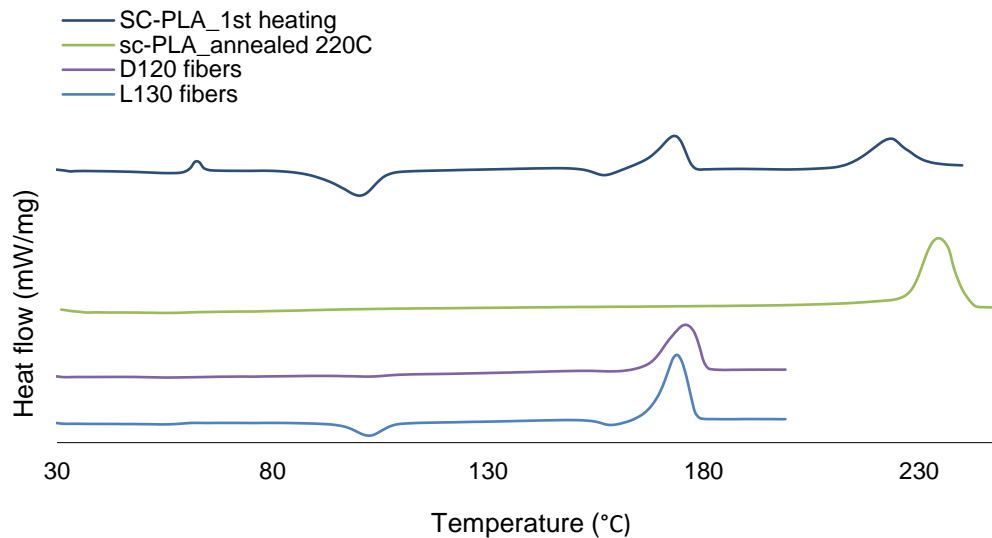


Abb. 1.3: DSC-Thermogramme (endo up) von verschiedene PLA

Die verbesserten thermischen und strukturellen Eigenschaften machen die behandelten SC-PLA-Fasern gut geeignet für Anwendungen in selbstverstärkten Komposit Materialien. Um potenzielle industrielle Anwendungen zu unterstützen, wird der Prozess mit einer Pilotmaßstab-Schmelz-Elektrospinn-Einheit im Maßstab hochskaliert, die mit einem Spinnkopf ausgestattet ist, der 600 Düsen mit einem Durchmesser von jeweils 0,3 mm umfasst.

1.1.2.4 Pilot-maßstab Schmelzelektrospinnen

"Die resultierenden SC-PLA-Granulate wurden mittels Schmelz-Elektrospinnen verarbeitet. Vor der Einführung von SC-PLA wurde das System mit PLA bei dessen Schmelztemperatur (170–180 °C) gespült, um ein thermisch stabiles Umfeld zu schaffen. Allerdings traten mehrere Herausforderungen auf, bedingt durch das enge Verarbeitungstemperaturfenster für SC-PLA (250–265 °C) und das gleichzeitige Vorhandensein von Homokristallen und Stereokristallen im System. Die Homokristalle in diesem Temperaturbereich zersetzten sich (die angewandte Temperatur lag 70 °C über ihrer Schmelztemperatur). Infolgedessen produzierten einige Düsen zersetztes Material, was auf eine Überhitzung jenseits des oberen Verarbeitungslimits hinweist. Im Gegensatz dazu führten niedrigere Temperaturen (230 °C), die angewendet wurden, um die Homokristalle nicht zu zerstören, dazu, dass die Stereokristalle nicht ausreichend thermische Energie erhielten und keine Filamente produzierten. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass lokale Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts von SC-PLA fielen, was zu Kristallisation und Düsenverstopfung führte. Diese Ergebnisse verdeutlichen eine wichtige Einschränkung des aktuellen Aufbaus: die Unfähigkeit, ein einheitliches und kontrollierbares Temperaturprofil über den gesamten Spinnpaketbereich aufrechtzuerhalten, was für das erfolgreiche Elektrospinnen von SC-PLA entscheidend ist.

1.1.2.5 Zweikomponent Schmelzspinnen

"Für das Schmelzspinnen wurden die Virgin-Materialien PLLA (L130) und PDLA (D120) verwendet, die von Total-Energies Corbion bereitgestellt wurden. Das Schmelzspinnen von PLLA und PDLA wurde unter Verwendung der FET-100 Pilotmaßstab-Schmelzspinnmaschine (Fiber Extrusion Technology, Leeds, UK) durchgeführt. Der Spinnpack wies eine Insel-in-der-See (I/S) Konfiguration auf (Abb. 1.4) und bestand aus 12 Filamenten mit einem Durchmesser von jeweils 0,5 mm für die See-Komponente und 19 Löchern von 0,3 mm in jedem Filament zur Bildung der Inseln. Die Inselphase bestand aus PDLA (Komponente 1), während die See-

oder kontinuierliche Matrix aus PLLA (Komponente 2) gefertigt war. Die Durchsätze wurden auf 1,5 U/min für PDLA und 2,5 U/min für PLLA eingestellt, um ein Verhältnis von 50 % PLLA und 50 % PDLA an der Grenzfläche der I/S-Struktur im Spinnpack zu erreichen.



Abb. 1.4: Spinn-Pack für das Schmelzspinnen von PLLA und PDLA mit einer Insel-im-See-Konfiguration

"Die gesponnenen PLA-Fasern wurden mit einem WinTens602 STC Spinnzwirn-Winder gewickelt, der mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten arbeitete. Dieser Winder war mit vier Paaren von Godets ausgestattet, die jeweils auf verschiedene Temperaturen und Drehzahlen eingestellt waren, um den Verarbeitungsanforderungen gerecht zu werden. PLLA und PDLA wurden separat in zwei einzelne Trichter zugeführt. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 1.5 zu finden. Die Homopolymere wurden bei 220–225 °C extrudiert, und die Temperatur des Spinnpacks wurde auf 230 °C eingestellt. Die gewählten thermischen Einstellungen entsprachen den Schmelzbereichen der jeweiligen Homopolymere (170–180 °C) und des Stereokomplex-PLAs (220–230 °C).

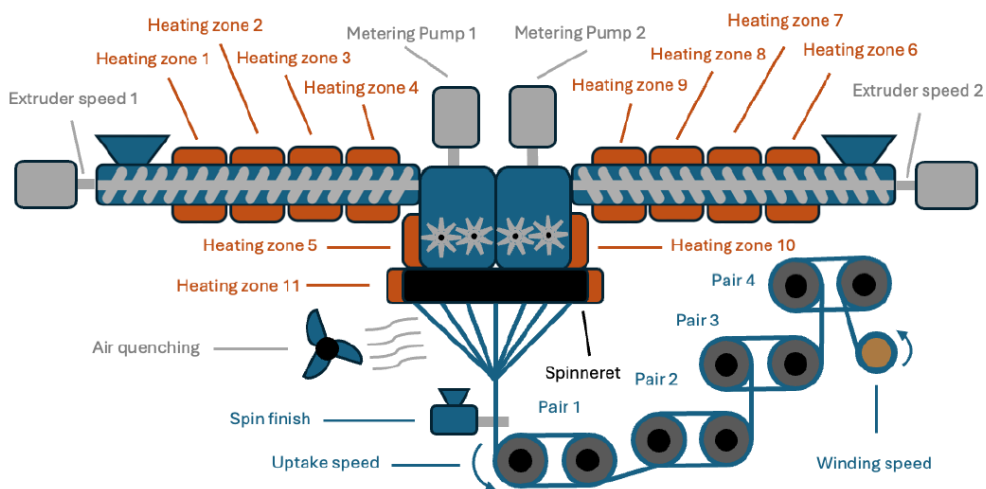


Abb. 1.5: Schematische Darstellung des Zweikomponenten-Schmelzspinnens von PLLA und PDLA

"Obwohl während des Prozesses Stereokristalle an der Grenzfläche zwischen PLLA und PDLA gebildet wurden, war ihre Entwicklung durch die Insel-in-der-See-Architektur bis zum Abschluss des Faserspinnens begrenzt. Um Blockaden zu vermeiden und einen reibungslosen Betrieb in allen Zonen des Extruders zu gewährleisten, waren diese spezifischen Temperatureinstellungen entscheidend. Verschiedene Ziehverhältnisse, die von 1,2 bis 2,0 reichten, wurden angewendet, wobei die Wickelgeschwindigkeiten variiert wurden. Für alle Fasersamples wurde die Aufwickelgeschwindigkeit am ersten Paar von Godets konstant bei 500 rpm gehalten, während die maximale Wickelgeschwindigkeit zwischen 1000 und 1100 rpm lag. Die Temperaturen der vier Paar Godets wurden je nach Spannung in der Faser zwischen 50 °C und 75 °C angepasst. Diese Spannung wurde an mehreren Punkten überwacht – zwischen jedem Godet-Paar und kurz vor dem Winder – mit einem optimalen Zielwert von etwa 20 cN. DSC wurde durchgeführt, um die Anwesenheit von Stereokristallen zu bestätigen. Die Stereokomplex-PLA-Schmelzspinnfasern wurden bei 230°C mit einer Rate von 5°C/min erhitzt und anschließend mit der gleichen Rate auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Methode hatte zum Ziel, den Kristallinitätsgrad der Stereokristalle zu bestimmen, wobei die folgende Gleichung verwendet wird. Der Wert der Enthalpie für unendlich große

Kristalle steht für die Enthalpie, die einer 100%igen Kristallinität des SC-PLA entspricht, und hat einen Wert von 146 J/g.

$$X_c \text{ SC-PLA (\%)} = \frac{\Delta H_{mSC}}{\text{enthalpy infinite large crystal}} * 100$$

"Abb. 1.6 und Tabelle 1.2 zeigen Daten, bei denen der PDLA-Gehalt konstant bleibt, sodass die beobachteten Variationen auf Änderungen des Ziehverhältnisses zurückzuführen sind. Die Glasübergangstemperatur (T_g) zeigt mit höheren Ziehverhältnissen einen leichten Anstieg, während die Kaltkristallisationstemperatur (T_c) leicht sinkt und zwischen 87–90 °C bleibt. Für die Kaltkristallisationsenthalpie (ΔH_c) ist kein klarer Trend bei allen SC-PLA-Fasern erkennbar, aber bei den beiden ausgewählten Fasern folgt ΔH_c einem ähnlichen Trend wie T_c.

Die Schmelztemperatur der Homokristalle (T_mHC) bleibt bei 175–176 °C, und obwohl kein allgemeiner Trend für ΔH_mHC erkennbar ist, ist bei den ausgewählten Proben ein sinkender Trend mit zunehmendem Ziehverhältnis zu beobachten. Die Schmelztemperatur der Stereokomplekxkristalle (T_mSC) liegt zwischen 223–224 °C, und ΔH_mSC nimmt mit steigendem Ziehverhältnis bei den ausgewählten Fasern zu. Die Kristallinitätstrends sind bei allen Fasern unklar, aber bei den ausgewählten SC-PLA-Proben steigt die Kristallinität mit dem Ziehverhältnis (DR) und erreicht bei DR2 einen Höchstwert von 12%.

Insgesamt liegen die Werte von T_g, T_c, T_mHC und T_mSC innerhalb der erwarteten Bereiche. Die Unterschiede liegen hauptsächlich in den Kristallisations- und Schmelzenthalpien, die die berechnete Kristallinität beeinflussen und durch den Ziehvorgang beeinflusst werden. Da die Enthalpie die Bildung von Stereokristallen widerspiegelt, entspricht die erhöhte Kristallinität bei DR2 (12% vs. 8% bei DR1.5) einem Rückgang von ΔH_mHC und einem Anstieg von ΔH_mSC. Diese Verbesserung wird wahrscheinlich durch höhere Wickelgeschwindigkeiten bei erhöhten Ziehverhältnissen angetrieben.

Tabelle 1.2: Die DSC-Werte und der berechnete X_c SC-PLA im Verhältnis 50/50 L/D

Trial	Draw ratio	T _g (°C)	Cold crystallization		Melting				X _c SC-PLA (%)
			T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m HC (°C)	ΔH _m HC (J/g)	T _m SC (°C)	ΔH _m SC (J/g)	
2	1.2	57.6	90.4	-29.69	175.5	60.61	223.1	11.78	8.07
3	1.3	61.1	90.4	-46.11	175.0	60.84	222.8	10.71	7.34
4	1.3	61.5	90.5	-35.66	175.9	48.43	222.8	10.71	7.34
6	1.5	61.4	89.7	-27.19	175.2	63.30	222.8	12.91	8.84
7	1.5	60.6	89.2	-22.42	175.6	55.15	222.4	14.35	9.83
8	1.7	64.2	89.6	-20.35	174.9	52.95	223.9	12.83	8.79
9	2	63.1	87.8	-31.65	174.6	47.28	224.1	21.02	14.4
10	2	65.1	86.9	-28.60	174.9	46.00	224.5	17.71	12.13

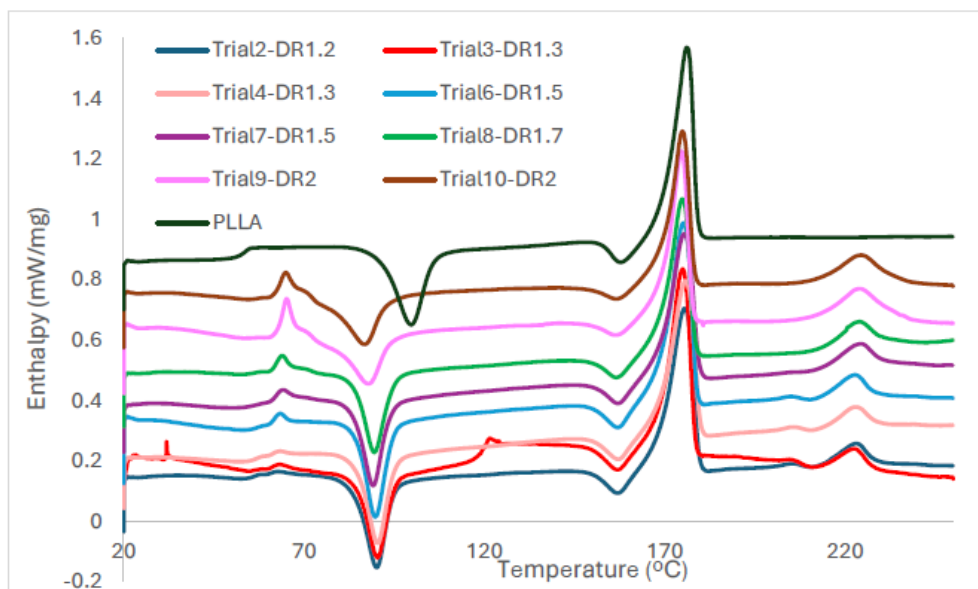


Abb. 1.6: DSC-Kurven (exo up) für alle PLA-Fasern, die bei einem L/D-Verhältnis von 50/50 bei verschiedenen Verstreckungsverhältnissen (DR) schmelzgesponnen wurden, im Vergleich zu PLLA und PDLA

1.1.2.6 Selbstverstärkte Verbundwerkstoffe

Selbstverstärkende Verbundwerkstoffe wurden unter Verwendung von sc-PLA-Fasern als Verstärkungsmaterial entwickelt, wobei reines PLA (Luminy® L130) als Matrix diente.

Produktion von selbstverstärkenden Verbundwerkstoffen mit labormaßstäblich hergestellten elektrospinnenen Fasern:

Die Experimente wurden durchgeführt, um sowohl die optische Transparenz als auch die mechanische Leistung der selbstverstärkten Verbundwerkstoffe zu bewerten, die aus sc-PLA-Fasern als Verstärkungsmaterial und reinem PLA (Luminy® L130) als Matrix bestehen. Die Verstärkungsfasern mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 50 µm wurden bei 190 °C annealiert. Sc-PLA wurde als Verstärkungsmaterial ausgewählt, da dessen Schmelzpunkt mindestens 50 °C höher ist als der der L130-Matrix. Um die Orientierung der Fasern während der Verarbeitung zu verbessern, wurden die Fasern vor dem Mischen in kürzere Segmente geschnitten. Das Mischen erfolgte mit einem ko-rotierenden Zwillingschneckenextruder (MC5, Xplore, Sittard, Niederlande), gefolgt von der Spritzgießformung zu Scheibenformen mit einem Xplore IM 5.5 Mikro-Spritzgießgerät.

Es wurden zwei Faserkonzentrationen getestet: 5 Gew.-% und 10 Gew.-%. Die Prozessbedingungen umfassten eine Extrusionstemperatur von 220 °C, eine Schneckendrehzahl von 100 U/min, eine Mischzeit von 3 Minuten, eine Formtemperatur von 25 °C und eine Zonentemperatur der Düse von 200 °C. Die resultierenden Spritzguss-Scheiben waren amorph und optisch transparent, wobei die Fasern mit bloßem Auge nicht sichtbar waren. Die Analyse mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) der Verbundwerkstoffe ergab zwei Schmelzspitzen: eine bei 175 °C, mit einer höheren Schmelzenthalpie, die mit der Polymermatrix übereinstimmt, und eine weitere bei 215 °C, die den sc-PLA-Fasern entspricht, die eine geringere Schmelzenthalpie aufwies, was ihrer geringeren Konzentration im Verbundmaterial entspricht.

Um den Einfluss von Wärme auf die optische Transparenz der Verbundwerkstoffe zu untersuchen, wurden diese einer thermischen Belastung bei 65 °C ausgesetzt. Das 10 Gew.-% Composite begann nach 270 Minuten thermischer Belastung die Transparenz zu verlieren, während die reinen L130- und 5 Gew.-%-Proben ihre Klarheit bis etwa 315 Minuten beibehielten. Dies deutet darauf hin, dass die Stereokomplexfasern die Kristallinität des Materials beeinflussen, was die optischen Eigenschaften verändert.

Für eine erfolgreiche Verstärkung ist es entscheidend, dass die sc-PLA-Fasern sehr fein und gleichmäßig in der Matrix verteilt sind. Trotz der Optimierung des Elektrospinnprozesses (235 °C, 20 kV, 0,3 mm Düsendurchmesser, 6 cm Düse-zu-Sammelabstand und eine Verweildauer von 6 Minuten) wurde der Minstdurchmesser der sc-PLA-Fasern mit 2,4 µm erreicht. Wie erwartet streuen Fasern mit Durchmessern größer als der Nanoskala das Licht und ermöglichen die Kristallisation von Homokristallen, was zu einer Trübung des Verbundmaterials führt.

Herstellung von selbstverstärkten Verbundwerkstoffen mit Pulver:

Parallel dazu wurden sc-PLA-Granulate zu Pulver verarbeitet und als alternative Verstärkungsform untersucht, mit dem Ziel, optisch transparente selbstverstärkte Verbundwerkstoffe zu schaffen. Das Pulver wurde in die L130-Matrix bei unterschiedlichen Konzentrationen von 0 Gew.-%, 5 Gew.-%, 10 Gew.-% und 15 Gew.-% eingearbeitet. Die resultierenden Mischungen wurden in scheibenförmige Proben gespritzgeformt.

Die ersten Ergebnisse zeigten, dass die gespritzten Scheiben amorph und transparent blieben, was aus visueller Sicht vielversprechend war. Eine genauere Untersuchung ergab jedoch, dass das sc-PLA-Pulver nicht gleichmäßig innerhalb der PLA-Matrix dispergiert war. Stattdessen tendierte das Pulver dazu, sich zu agglomerieren, was zu Lichtstreuung und einer deutlichen Reduzierung der optischen Klarheit führte. Diese Agglomerate beeinträchtigten nicht nur die Transparenz, sondern auch die beabsichtigte Verstärkungseigenschaft. Aufgrund dieser Probleme wurde der Einsatz von sc-PLA-Pulver als Verstärkungsphase nicht weiterverfolgt.

Herstellung von selbstverstärkten Verbundwerkstoffen mit scPLA-Bikomponentenfasern:

Zu Beginn wurde versucht, das Mischen mit dem KETSE 40/20 Brabender-Zwillingschneckenextruder, jedoch agglomerierten die Fasern im Trichter, und die Seitenzufuhr war nicht effektiv. Daher wurde eine Labor-Kompressionsmolding-Plattenpresse vom Typ 300 P/M von Collin für die Herstellung der Verbundwerkstoffe verwendet. Die ausgewählten schmelzgespinnenen SC-PLA-Fasern wurden in etwa 2 mm große Stücke geschnitten und mit virgin PLLA-Granulaten in verschiedenen Verhältnissen gemischt, um 5% und 15% selbstverstärkte PLA (SR-PLA) in 60 g Proben herzustellen. Zusätzlich zu den SR-PLA-Platten wurden auch pure PLLA-Platten zur Vergleichsmessung kompressionsgeformt. Für alle Proben wurden die SC-PLA-Fasern und PLLA-Granulate 24 Stunden lang bei 80°C unter Vakuum getrocknet.

Während des Kompressionsformens wurde die PLLA-Matrix, gemischt mit SC-PLA-Fasern, in eine rechteckige Eisenform eingelegt und zwischen zwei beheizte Metallplatten komprimiert. Der Prozess war in drei Phasen unterteilt: In den Phasen eins und zwei wurde das Material durch Wärme (220°C) geschmolzen, und in Phase zwei wurde auch Druck angewendet (30 bar). In Phase drei wurde das Material auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gesamte Prozess dauerte 6 Minuten. Anschließend wurden Zugstäbe aus den kompressionsgeformten SR-PLA- und reinen PLLA-Platten mit einem Schneider geschnitten. Während die reinen PLLA-

Platten bei Raumtemperatur problemlos geschnitten werden konnten, erforderten die SR-PLA-Platten ein Vorheizen mit einem Heißluftgebläse auf eine Temperatur nahe der Glasübergangstemperatur von PLA (60°C), um den Schnitt zu erleichtern.

Abb. 1.7 zeigt die resultierenden Zugstäbe aus beiden Materialien – virgin PLLA und SR-PLA (bei 15% aus einer Probe, die 50% PDLA bei DR2 enthält). Es war ein deutlicher Unterschied in der Homogenität zu beobachten: Die SR-PLA-Stäbe zeigten weiße Flecken, die auf eine ungleichmäßige Schmelze und Diffusion der SC-PLA-Fasern hindeuteten, während die reinen PLLA-Stäbe vollkommen transparent erschienen. Aufgrund dieser visuellen Inkonsistenz wurden die optischen Eigenschaften der SR-PLA-Platten nicht weiter untersucht.

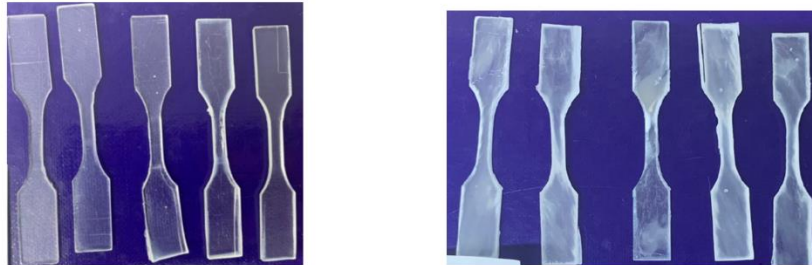


Abb. 1.7: DSC-Kurven (exo up) für alle PLA-Fasern, die bei einem L/D-Verhältnis von 50/50 bei verschiedenen Verstärkungsverhältnissen (DR) schmelzgesponnen wurden, im Vergleich zu PLLA und PDLA

Um die durchschnittliche Spannung und Dehnung der selbstverstärkten kompressionsgeformten Platten zu bestimmen, wurde ein Zugversuch (Tinius Olsen 10ST) durchgeführt. Zusätzlich wurde die kompressionsgeformte Platte aus purem PLLA zum Vergleich getestet. Die Daten zeigten, dass die durchschnittliche Zugfestigkeit der Verbundwerkstoffe bei 55 MPa und die Dehnung bei 3 % lag, während bei purem PLA eine durchschnittliche Zugfestigkeit von 60 MPa und eine Dehnung von 2 % erzielt wurde. Aufgrund der offensichtlichen Inhomogenität der Proben konnte jedoch keine klare Tendenz für die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen ermittelt werden. Daher wurde ein anderer Ansatz verfolgt, um selbstverstärkte Verbundwerkstoffe durch Kompressionsformen zu erzielen. In diesem Fall wurden nur die Fasern als Verstärkungswerkstoff für die selbstverstärkten Verbundwerkstoffe verwendet. Da die Fasern sowohl Homokristalle als auch Stereokristalle enthalten, wurde erkannt, dass die Zugabe einer PLLA-Matrix überflüssig war. In diesem Fall wurde das Material jedoch bei 190 °C und 240 °C für jeweils 10 Minuten kompressionsgeformt. Es wurde festgestellt, dass das Kompressionsformen bei 190 °C für 10 Minuten zu Zugproben mit einer SC-PLA-Zusammensetzung von 15,7 % führte, im Vergleich zu den Werten der Fasern vor der weiteren Verarbeitung (8,07 %). Die Zugabe von Druck (40 bar) förderte die Bildung von SC-Kristallen und möglicherweise ein besseres Mischen der PLA-Enantiomere, indem die Fasern zusammengepresst wurden. Ein ähnlicher Effekt wurde beim Kompressionsformen bei 240 °C beobachtet, was zu einer SC-PLA-Kristallinität von 32,5 % führte. Die hohe Verarbeitungstemperatur in Kombination mit dem zusätzlichen Druck degradierte jedoch das Material, was durch die GPC bestätigt wurde.

Die selbstverstärkten Proben wurden durch Zugversuch getestet. Das gleiche Setup wie zuvor beschrieben wurde verwendet. Abb. 1.8 zeigt einen Überblick über den Durchschnittswert der mechanischen Eigenschaften, die durch Kompressionsformen erzielt wurden. Es ist zu erkennen, dass die Zugabe der Fasern mit I/S-Konfiguration einen erheblichen Einfluss auf den Elastizitätsmodul und die Bruchdehnung der Zugproben hat. Die Zugproben, die aus gleichen Enantiomerenverhältnissen bei 190 °C hergestellt wurden, hatten einen durchschnittlichen Modul von 3580 MPa (3,6 GPa) im Vergleich zu 728 MPa der Probe, die bei gleicher Temperatur aus reinem virgin PLLA hergestellt wurde. Währenddessen wiesen die bei 240 °C hergestellten 50:50-Proben einen niedrigeren Modul auf und brachen bei höheren Dehnungen, es ist jedoch möglich, dass ihr degradiertes Zustand die Eigenschaften verändert hat. Es kann jedoch zusammengefasst werden, dass die Verbundwerkstoffe trotz der nicht erreichten erwarteten optischen Transparenz einige der mechanischen Eigenschaften erreicht haben. Aus Tabelle 2.3 ist zu entnehmen, dass der Young'sche Modul (3,6 GPa) die Anforderungen des Projekts (min. 2,5 GPa) übertraf, während die Zugfestigkeit (49,5 MPa) an der Grenze (min. 50 MPa) lag. Dennoch wiesen die bei 190 °C verarbeiteten Verbundwerkstoffe niedrige Werte der Bruchdehnung (~ 2 %) auf. Die Bruchdehnung (6 %) der bei 240 °C produzierten Verbundwerkstoffe überstieg jedoch die Mindestanforderung des Projekts (min. 5 %), während die übrigen mechanischen Eigenschaften aufgrund der Temperaturdegradation beeinträchtigt wurden

Tabelle 1.3: Überblick über die mechanischen Eigenschaften der bei 190 °C und 240 °C hergestellten Verbundwerkstoffe im Vergleich zu den aus reinem PLLA hergestellten Proben.

	Mold T (°C)	Festigkeit (MPa)	Dehnung (%)	E-Modul (MPa)
50PLLA:50PDLA	190	49.5	1.9	3580

50PLLA:50PDLA	240	1.89	6	149
Pure PLLA (L130)	190	58	15.5	728

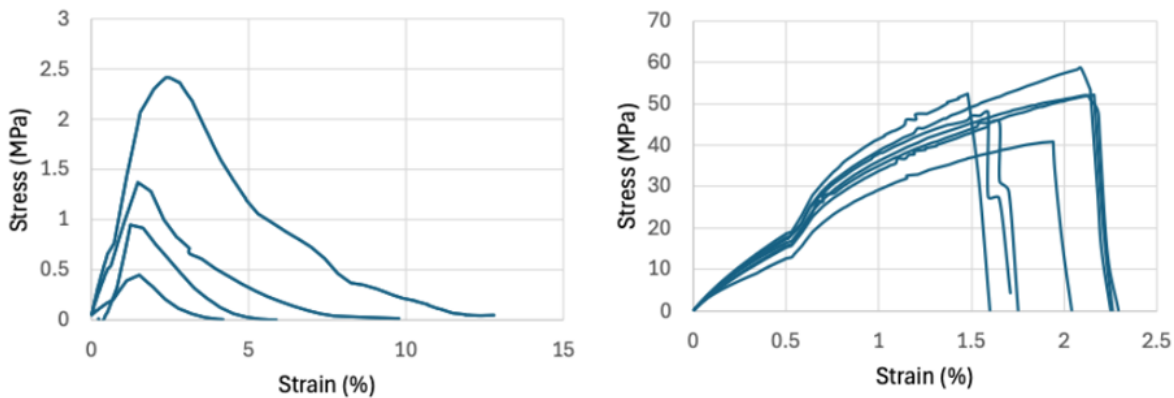


Abb. 1.8: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von formgepressten Zugproben: (links) PDLA:PLLA-Faserverbund bei 240 °C und (rechts) PDLA:PLLA-Faserverbund bei 190 °C.

1.2 Arbeitspaket 2 „Blends“

Im Oktober 2022 wurden zwei biobasierte Polyamid-Qualitäten, bezeichnet als P0.1 und P0.2 und als GalX bezeichnet, von B4P geliefert. Beide Varianten wiesen einen gelblichen Farbton auf. Um ihre Eignung für die Verarbeitung und das Mischen mit anderen Polymeren zu bewerten, wurde eine erste Charakterisierung mit Hilfe von Differential Scanning Calorimetry (DSC), Gel Permeation Chromatography (GPC) und Thermogravimetrischer Analyse (TGA) durchgeführt. Die Ergebnisse, die in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind, zeigten, dass beide Qualitäten amorph sind und hohe Glasübergangstemperaturen (T_g) aufweisen. Ihre Molekulargewichte waren jedoch relativ niedrig, was Herausforderungen bei der Schmelzverarbeitung mit sich bringt, insbesondere in Kombination mit kommerziell erhältlichem PLLA. Ein Vergleich ihrer Molekulargewichtsverteilungen (MWD) ergab deutliche Unterschiede zwischen den beiden Proben. P0.1 zeigt eine breite, multimodale Verteilung, während P0.2 eine breite, aber monomode Verteilung aufweist. Diese Unterschiede spiegeln sich auch in ihren Polydispersitätsindizes (PDI) wider, wobei P0.1 einen breiteren PDI als P0.2 aufweist. Da ein schmalere PDI in der Regel eine konsistentere und leichter handhabbare Schmelzverarbeitung ermöglicht, wird erwartet, dass P0.2 eine bessere Verarbeitbarkeit bietet.

Zunächst wurde versucht, beide GalX-Qualitäten (P0.1 und P0.2) in Scheibenform zu spritzgießen. Allerdings erwiesen sich die amorphen Polyamide als äußerst spröde nach der Erstarrung, wodurch die Scheiben beim Herausnehmen aus der Form zerbrachen. Abb. 2.1 veranschaulicht diesen gescheiterten Spritzgussversuch, der bei einer Extrusionstemperatur von 170°C und einer Formtemperatur von 25°C durchgeführt wurde. Aufgrund der Tendenz von GalX, unter diesen Bedingungen schnell zu kristallisieren und spröde zu werden, wurde eine zweite Versuchsreihe mit einer auf 80°C erhitzten Form durchgeführt. Trotz dieser Anpassung blieb das Ergebnis unverändert.

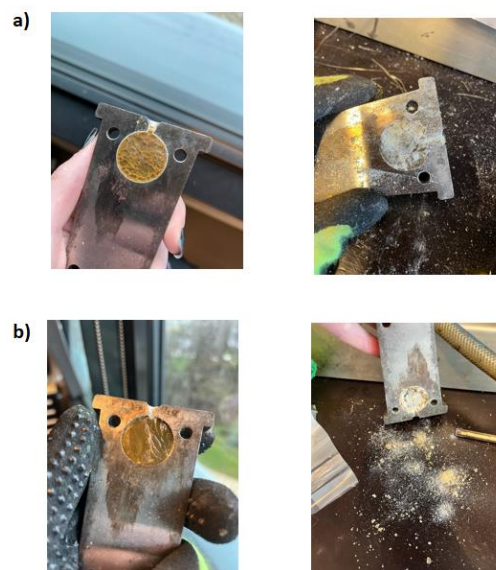


Abb. 2.1: Spritzgießen von a) reinem GalX bei 170°C und einer Werkzeugtemperatur von 25°C und b) reinem GalX, verarbeitet bei 170°C und einer Werkzeugtemperatur von 80°C

Die neueste Charge von GalX (bezeichnet als GalX') zeigte bemerkenswerte Verbesserungen sowohl in den rheologischen als auch in den physikalischen Eigenschaften (Tabelle 2.1). Es wurde eine signifikante Verbesserung der Verarbeitbarkeit beobachtet, die wahrscheinlich auf das erhöhte Molekulargewicht des Materials zurückzuführen ist. Der Polydispersitätsindex (PDI) von 2,2 deutet auf eine relativ enge Molekulargewichtsverteilung hin, die eng mit dem idealen Bereich für die Schmelzverarbeitung von Polymeren übereinstimmt. Um die rheologischen Eigenschaften von GalX' zu bewerten, wurden Time-Temperature Superposition (TTS)-Tests mit einem DHR Rheometer von TA Instruments bei 200 °C, 210 °C und 220 °C durchgeführt. Die komplexe Viskosität bei 10 rad/s betrug 152 Pa·s bei 200 °C, 58 Pa·s bei 210 °C und 46 Pa·s bei 220 °C. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein Extrusionstemperaturbereich von 200–210 °C für die Verarbeitung ausgewählt.

Tabelle 2.1: GPC-Ergebnisse von GalX-Blends.

T _g (°C)	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	PDI
GalX P0.1			
90	4.06E03	1.02E03	3.96
GalX P0.2			
110	4.6E03	1.5E03	3.06
GalX'			
115	1.02E04	4.6E04	2.2

Es wurden verschiedene GalX'/PLA-Mischungen mit GalX'-Gehalten von 1 Gew.-%, 3 Gew.-%, 5 Gew.-% und 7 Gew.-% hergestellt. Diese Mischungen wurden durch Extrusion unter folgenden Bedingungen verarbeitet: Extrusionstemperatur 200 °C, Mischzeit 3 Minuten, Schneckenumdrehungsgeschwindigkeit 200 rpm und eine Formtemperatur von 30 °C. Die 1 Gew.-% Mischung ergab optisch transparente Scheiben mit einem leichten Gelbstich, während höhere Konzentrationen eine gelbliche, milchige Erscheinung und vollständige Opazität aufwiesen.

Es ist erwähnenswert, dass frühere Generationen von GalX Schwierigkeiten bei der Extrusion bereiteten und nicht weiter durch Spritzgießen verarbeitet werden konnten. Im Gegensatz dazu zeigte die 1 Gew.-% GalX'-Mischung eine komplexe Viskosität von 139,6 Pa·s, was darauf hinweist, dass die Verarbeitbarkeit nicht beeinträchtigt war. DSC-Isothermetests wurden mit dieser Mischung für 60 Minuten bei 65 °C, 70 °C, 85 °C und 90 °C durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigten, dass die Anwesenheit von GalX' das Kristallisationsverhalten von PLA L130 nicht unterdrückte.

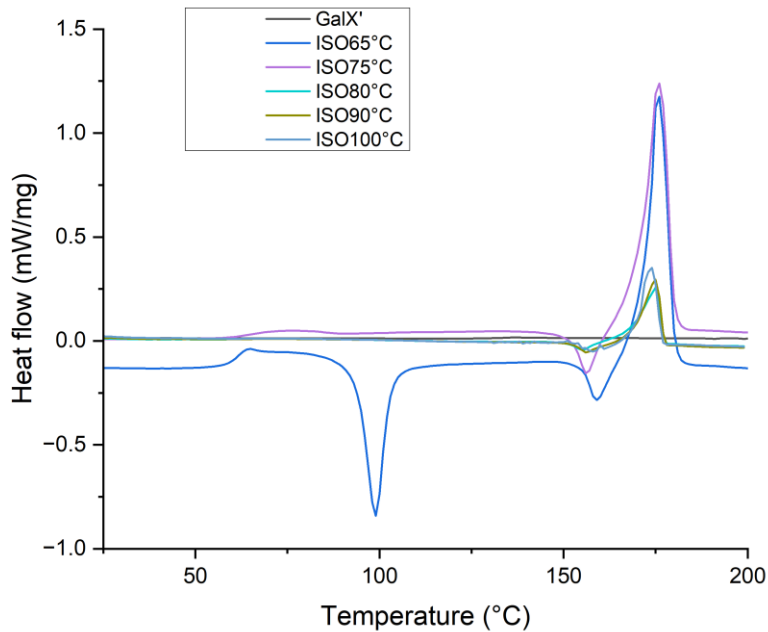


Abb. 2.2: DSC thermograms after isothermal treatment for 60 minutes at 65 °C, 75 °C, 80 °C, 90 °C and 100 °C of PLA L130 mixed with 1% of GalX'

Die Scheiben derselben Zusammensetzung wurden für 60 Minuten in den Ofen bei 65 °C, 75 °C, 80 °C, 90 °C und 100 °C gegeben. Es wurde beobachtet (Abb. 2.3), dass die Scheiben bereits nach 20 Minuten Wärmeexposition eine Trübung zeigten.

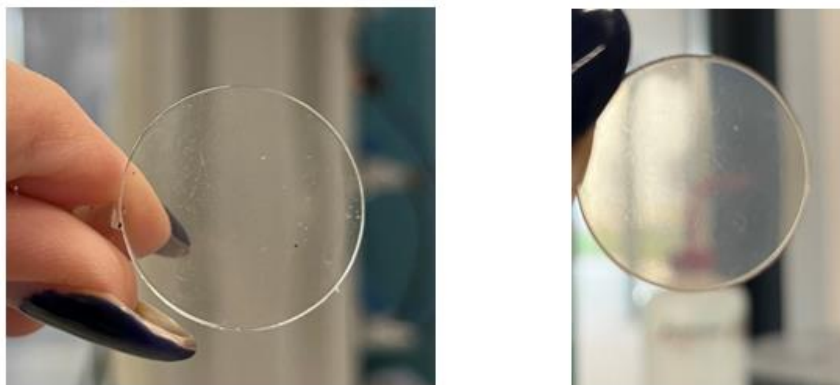


Abb. 2.3: GalX' in Verbindung mit PLA L130 ohne Wärmebehandlung und bei 65°C nach 20 Minuten.

Die Idee, PLA mit einem amorphen biobasierten Polymer wie GalX' zu mischen, stammt aus der Literatur, die erfolgreiche Ergebnisse bei der Mischung von PLA mit PMMA—einem amorphen, fossilen Polymer—durch Lösungsgießen hervorgehoben hat. Da Lösungsgießen im Allgemeinen eine bessere molekulare Mischung im Vergleich zum Schmelzblenden fördert, wurde ein ähnlicher Ansatz gewählt, um die Kompatibilität von PLA mit GalX' zu bewerten.

Das Lösungsgießen wurde ausschließlich mit der 1 wt%-Mischung durchgeführt, wobei reines PLA L130 und PMMA als Referenzmaterialien dienten. Die Oberflächenuntersuchung der resultierenden Filme (Abb. 2.4) hatte zum Ziel, Unregelmäßigkeiten wie Trübung, Streifen und Inhomogenitäten zu identifizieren. Es wurde eine Phasentrennung beobachtet, die sich in Form von deutlichen Bereichen im Film manifestierte, was auf eine begrenzte Mischbarkeit unter den gegebenen Bedingungen hindeutet.

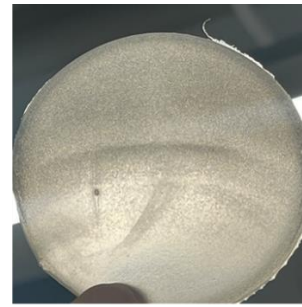
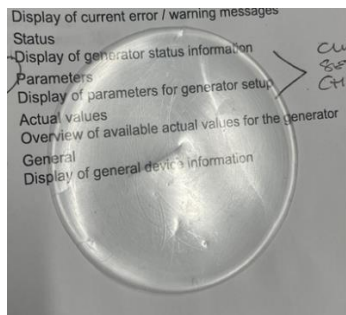


Abb 2.4: PMMA-Folie (links) und 1% GalX' mit PLA L130 (rechts) nach dem Lösungsmittelgießen

1.3 Arbeitspaket 3 „Additivierung Nanocellulose“

Im Arbeitspaket 3 wurde das Kristallisationsverhalten von Polylactid (PLA) durch die Verwendung von Additiven in geeigneter Weise beeinflusst, um die Transmission von dem Polymer zu erhöhen. Dabei war der ursprüngliche Ansatz Nanocellulosen in die PLA-Kunststoffformulierungen einzubringen. Die Compounds sollten in jedem Fall vollständig aus biologisch abbaubaren Komponenten bestehen.

1.3.1 Synthese und Charakterisierung Nanocellulosen

Im Laufe des Projektes wurden mehrere Nanocellulosen an der PTS Heidenau produziert (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Zu Projektbeginn zeigte sich, dass der Einsatz der produzierten Nanofibrillierten Cellulosen (NFC, Nr.1) aufgrund des hohen Wasseranteils und der sehr hohen Ladungsdichte in PLA nicht ohne weiteres umsetzbar ist. Folglich wurde der Fokus der Untersuchung auf kristalline Nanocellulosen (CNCs) gelegt, dies ist in Übereinstimmung mit der Fachliteratur [2–4]. Hierbei wurden unmodifizierte CNCs durch saure Hydrolyse mit Schwefelsäure und acetylierte CNCs durch Hydrolyse mit Essigsäure/Salzsäure produziert. Die Methode der Isolation wurde dabei variiert (Extraktion in wässrige Suspension, Trocknung zu Filmen und Aufmahlen zu Pulvern, Extraktion in ethanolische Suspension), um verschiedene Einbringmethoden in PLA zu untersuchen.

Tabelle 3.1 Übersicht an produzierten Nanocellulosen.

Nr.	Art der Nanocellulose	Modifizierung	Probenform
1	NFC	TEMPO-oxidiert	Wässrige Suspension
2	CNC	unmodifiziert	Wässrige Suspension
3	CNC	unmodifiziert	Getrocknet & aufgemahlen
4	CNC	unmodifiziert	Ethanolische Suspension
5	CNC	acetyliert	Wässrige Suspension
6	CNC	acetyliert	Getrocknet & aufgemahlen
7	CNC	acetyliert	Ethanolische Suspension

1.3.1.1 Synthese Nanofibrillierte Cellulosen (NFC)

TEMPO-Oxidation

Die C6-Position von Cellulose wurde nach bekannter Literaturvorschrift oxidiert (siehe Abb. 3.1) [5]. Langfaserzellstoff (Stendal ECF, 250 g (otro), 1,54 mol, 1,0 eq.) wurde bis zur Faservereinzelung desintegriert und in 6.2 l Phosphatpuffer (0,1 M, pH = 6.8), in dem TEMPO (3,9 g, 25 mmol, 0,016 eq.) und Natriumchlorit (226 g, 2,50 mol, 1,6 eq.) gelöst waren, suspendiert. Natriumhypochlorit (125 ml, 2 M, 0,16 eq.) wurde zugegeben, das Reaktionsgefäß verschlossen und die Reaktionsmischung bei 60 °C für 48 h gerührt. Anschließend wurden die Fasern abfiltriert und mehrfach mit entsalztem Wasser gewaschen. Im letzten Waschgang wurde Biozid (~1 ml) zugesetzt.

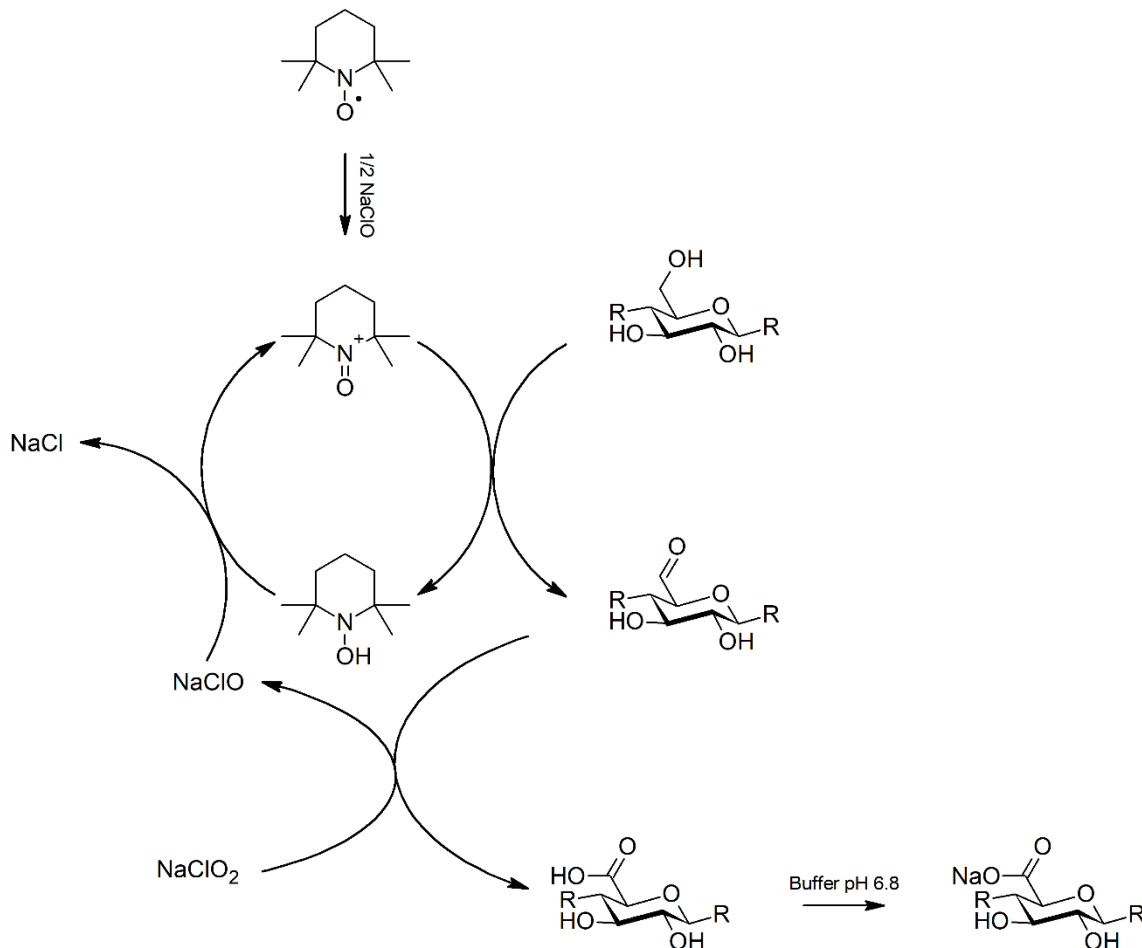


Abb. 3.1 Reaktionsschema zur durchgeführten TEMPO Oxidation von Cellulose [5].

Herstellung der NFCs:

TEMPO-Cellulose (40 g (otro)) wurde in 2 l Wasser dispergiert. Die hergestellte Suspension wurde in einen Microfluidics Microfluidizer Processor M-110EH gefüllt und für 4 h durch 2x200 μm Flusszellen bei 300 bar gefördert. Anschließend wurde eine der Flusszellen durch eine 50 μm Flusszelle ersetzt, die Suspension auf eine Stoffdichte von etwa 0,5 % verdünnt und für weitere 2 h bei 1500 bar gefördert. Die Fibrillierung wurde beendet, nachdem eine optisch klare Suspension erhalten wurde.

1.3.1.2 Synthese Nanokristalliner Cellulosen (CNCs)

CNCs und acetylierte CNCs wurden nach modifizierter Literaturvorschrift synthetisiert [6, 7].

CNCs:

Variante 1 – Wässrige Suspensionen & Filme:

Zellstoff (Stendal ECF, 100 g) wurde in etwa 2x2 cm große Stücke gerissen und über Nacht in Wasser eingelegt. Die gequollenen Zellstoffstücke wurden in H_2SO_4 (64 %, 875 ml) überführt und für 30 min bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf etwa 8 l Wasser gegossen, um die Hydrolyse zu beenden. Die Suspension wurde zentrifugiert (5 min, 4000 rpm) und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen (etwa 2 l), erneut dispergiert (15000 rpm), 10 min im Ultraschallbad behandelt und erneut zentrifugiert. Die Dispergierung und Zentrifugation wurden wiederholt bis eine Trübung des Überstandes erkennbar war. Der Überstand wurde gesammelt und der Rückstand weitere dreimal dispergiert und zentrifugiert. Die gesammelten Überstände enthalten die nanokristallinen Cellulosen. Die CNC-haltige Suspension wurde entweder direkt verwendet oder thermisch bis zur Trocknung eingeengt (60 °C, mehrere Tage). Die erhaltenen CNC-Filme wurden anschließend in einer Schwingmühle (30 Hz, 30 s) aufgemahlen.

Acetylierte CNCs

Variante 1 – Wässrige Suspensionen & Filme:

Zellstoff (Stendal ECF, 100 g) wurde in etwa 2x2 cm große Stücke gerissen und über Nacht in Eisessig (2,25 l) eingelegt. Salzsäure (100 ml) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 5 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf etwa 10 l Wasser gegossen, um die Hydrolyse zu beenden. Die Suspension wurde zentrifugiert (5 min, 4000 rpm) und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen (etwa 2 l), erneut dispergiert (15000 rpm), 10 min im Ultraschallbad behandelt und erneut zentrifugiert. Die Dispergierung und Zentrifugation wurden wiederholt bis eine Trübung des Überstandes erkennbar war. Der Überstand wurde gesammelt und der Rückstand weitere dreimal dispergiert und zentrifugiert. Die gesammelten Überstände enthalten die nanokristallinen Cellulosen. Die CNC-haltige Suspension wurde entweder direkt verwendet oder thermisch bis zur Trocknung eingeeengt (60 °C, mehrere Tage). Die erhaltenen CNC-Filme wurden anschließend in einer Schwingmühle (30 Hz, 30 s) aufgemahlen.

Variante 2 – Ethanolische Suspension:

Die Synthese von CNCs (und acetylierten CNCs) wurde analog zu Variante 1 durchgeführt, bis zum erstmaligen Auftreten der Trübung des Überstandes. Der Rückstand wurde anschließend in Ethanol (etwa 500 ml) aufgenommen, dispergiert und zentrifugiert. Der Überstand wurde gesammelt und der Rückstand weitere dreimal dispergiert und zentrifugiert. Die gesammelten Überstände enthalten die nanokristallinen Cellulosen.

1.3.1.3 Charakterisierung der Nanocellulosen

Geräte & Vorschriften:

Titration wurde an einem Metrohm Titrand 888 mit Metrohm Electrode Plus conductivity-electrode und Metrohm 814 USB Sample Processor durchgeführt. Daten wurden aufgenommen und mittels Tiamo V2.5 Titration Software ausgewertet. Alles von Metrohm (Herisau, Schweiz).

Die Ladungseigenschaften der CNCs wurde mittels Polyelektrolyt-Titration mit PolyDADMAC an einem Partikkelladungsdetektor PCD 03-pH (Mütek, Neckartailfingen, Deutschland) bestimmt.

IR-Spektroskopische Aufnahmen wurden an getrockneten Proben mit einem Tensor 27 FT-IR Spektrometer aufgenommen (Bruker, Billerica, Massachusetts, Vereinigte Staaten).

Carboxylgruppentitration

Der Carboxylgruppengehalt wird nach modifizierter Literaturvorschrift titrimetrisch bestimmt [8]. Etwa 24 g (otro) des oxidierten Zellstoffes werden in 1 l entsalztem Wasser für 16 h gequollen. Anschließend werden weitere 1 l Wasser hinzugegeben und der Zellstoff bis zu Faservereinzelung desintegriert. Die Faserstoffsuspension wird filtriert und der Filterkuchen mit 500 ml HCl (0,1 M) für 16 h entascht. Die Suspension wird erneut filtriert und der Rückstand mit entsalztem Wasser gewaschen bis die Leitfähigkeit des Filtrates 2,0 µS/cm nicht überschreitet. Etwa 3 g des entaschten Faserstoffes wird in 450 ml 0,001 N NaCl-Lösung suspendiert und konduktometrisch mit einer eingestellten 0,1 N NaOH titriert. Nach Beendigung der Titration wird der Zellstoff abfiltriert, mehrfach mit entsalztem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Der Gehalt an Carboxylgruppen ergibt sich nach:

$$c_{COOH} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot F_{NaOH}}{m_{otro}}$$

Mit:	c_{COOH} :	- Carboxylgruppengehalt in mmol/kg
	N_{NaOH} :	- Normalität der Natronlauge in mol/l
	V_{NaOH} :	- Verbrauch der Natronlauge in ml
	F_{NaOH} :	- Faktor der Natronlauge
	m_{otro} :	- Trockenmasse des Zellstoffes

NFC:

Die Oxidation des Zellstoffes wurde anhand IR-Spektroskopie anhand des Auftretens der Bande bei $\nu = 1745 \text{ cm}^{-1}$ welche der CO-Streckschwingung der entstandenen Carboxylgruppe zugeordnet werden kann (siehe Abb. 3.2). Der Carboxylgruppengehalt des oxidierten TEMPO-Faserstoffes wurde auf $c_{COOH} = 823,7 \text{ mmol/kg}$, entsprechend einem *degree of oxidation* von etwa 13% bestimmt.

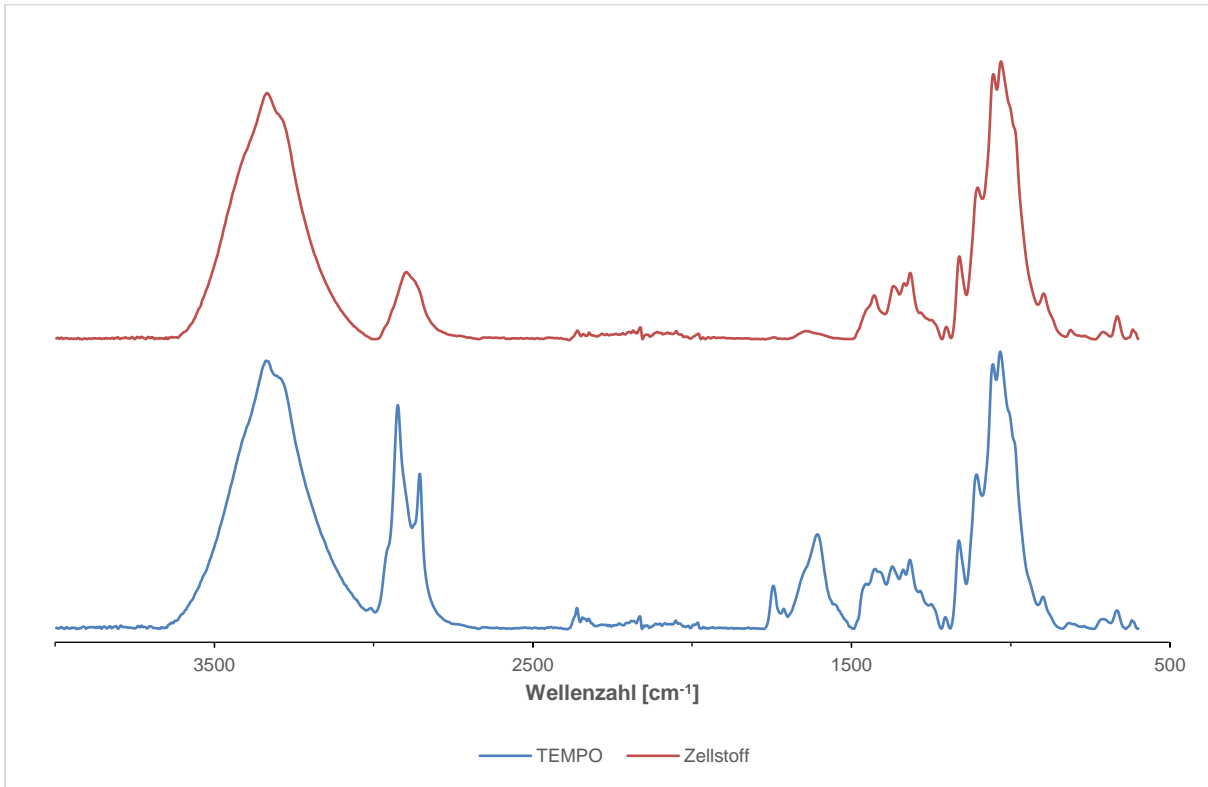


Abb. 3.2 IR-Spektrum des Ausgangszellstoffes (oben) und des TEMPO-oxidierten Zellstoffes (unten).

CNCs:

Das IR-Spektrum der erhaltenen acetylierten CNC zeigt eine intensive Bande bei $\nu = 1734 \text{ cm}^{-1}$ welche der Carbonylschwingung der entstehenden Acetatgruppen zugeordnet werden kann (siehe Abb. 3.3). Weiterhin wurde die Ladungsdichte der erhaltenen CNCs und acetylierten CNCs mittels PCD-Titration auf jeweils $-159,9 \mu\text{eq/g}$ und $-32,3 \mu\text{eq/g}$ bestimmt. Die etwa fünfmal höhere Ladungsdichte der nicht-acetylierten CNCs ist der teilweisen Bildung von Sulfonsäuregruppen an den Celluloseketten zuzuschreiben [9].

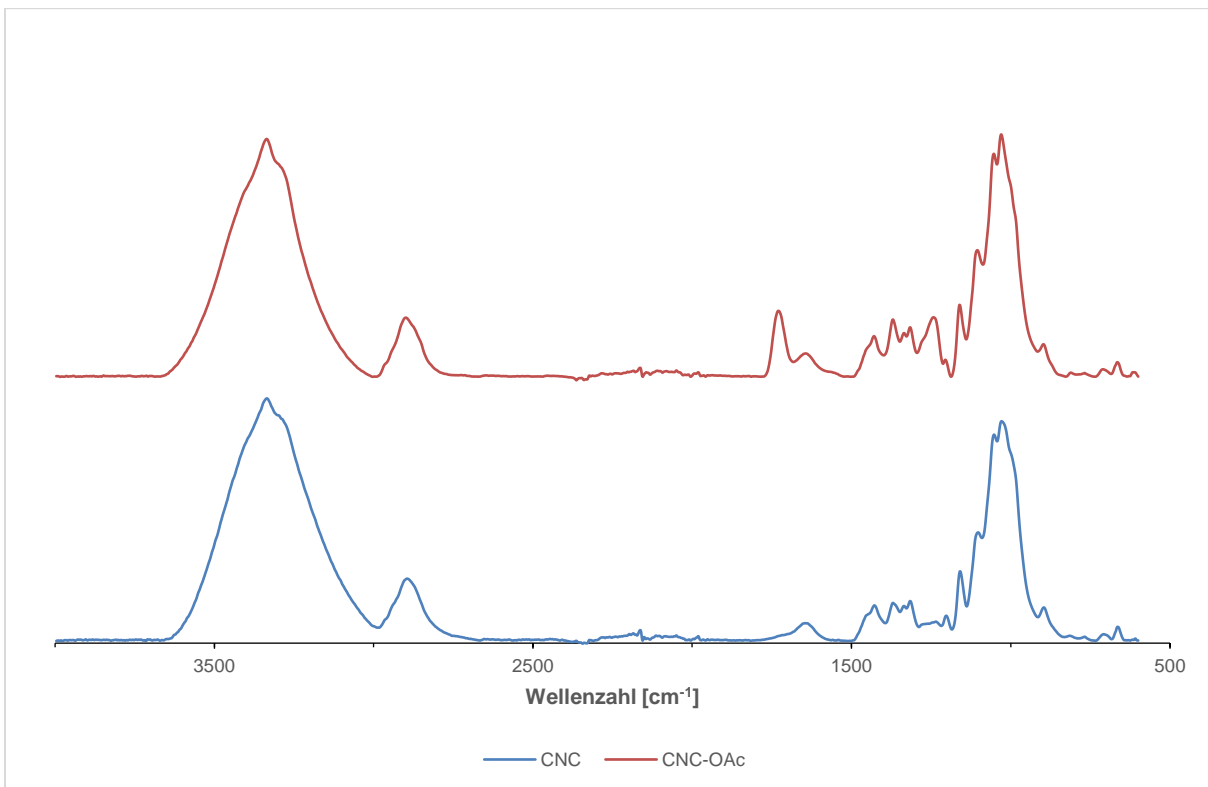


Abb. 3.3 IR-Spektrum der getrockneten CNCs (unten) und getrockneten acetylierten CNCs (oben)

Mikroskopie-Aufnahmen zeigen die typische reiskornartige Struktur der hergestellten CNCs (siehe Abb. 3.4 und Abb. 3.5).

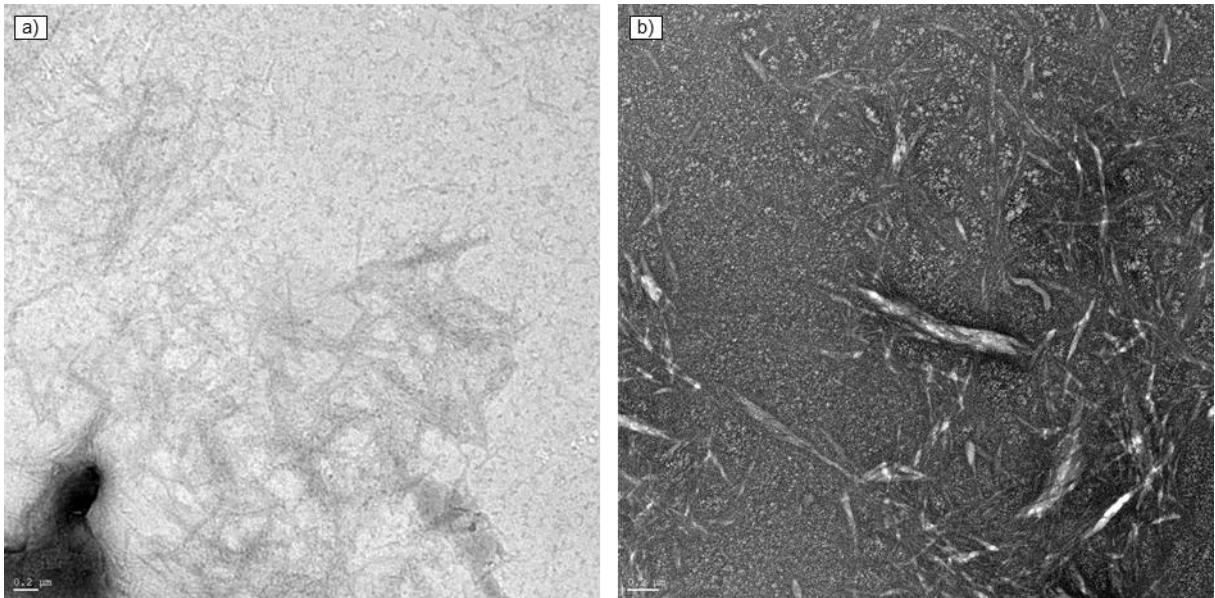


Abb. 3.4 TEM-Mikroskopie der hergestellten Cellulosen. a) CNCs, b) acetylierten CNCs.

1.3.2 Compoundierung mit Nanocellulosen

Wie im Projektplan vorgesehen, erfolgen zunächst die Untersuchungen zur Einbringung der Nanocellulosen in das PLA. Die Papiertechnische Stiftung erhält den Unterauftrag die Cellulosen entsprechend der Anforderungen zu synthetisieren und anzupassen (siehe Kapitel 1.2.1). Es findet ein regelmäßiger Austausch statt.

1.3.2.1 Lösungsbasiertes Compoundieren nanofibrillierter Cellulose Wasser Dispersionen

In einem ersten Ansatz werden in Wasser dispergierte nanofibrillierte Cellulosen (NFC) und acetylierte nanofibrillierte Cellulosen (ANFC) für die Versuche verwendet. Dichlormethan (DCM) ist ein unpolares, hydrophobes Lösemittel, in dem sich PLA löst. Die Cellulosen sind prozessbedingt in Wasser dispergiert. Versuche, eine PLA DCM Lösung durch einen Emulgator mit der wässrigen Cellulose Dispersion zu mischen, schlagen fehl. Die Phasen trennen sich im Prozess der Lösemitteldesorption und es findet keine homogene Mischung von PLA und NFC statt, Siehe Abb. 3.6 d.

Messungen mit Rasterelektronenmikroskop liefern weitere Erkenntnisse. Reines PLA wird in DCM gelöst, getrocknet und anschließend im REM untersucht (Abb. 3.6 a). Außerdem werden die beiden Phasen der PLA/NFC Mischungen im REM betrachtet. Die getrockneten PLA/DCM Lösung erscheinen ähnlich der unteren Phase des Mischungsversuchs (Abb. 3.6 c). REM Messungen der oberen Phase zeigen deutliche Abweichungen in Form von unterschiedlich hellen Phasen (Abb. 3.6 b). Die Zusammensetzung dieser Phasen kann nicht aufgeklärt werden. Aufgrund der Entmischung wird der Ansatz über eine wässrige Dispersion nicht weiterverfolgt.

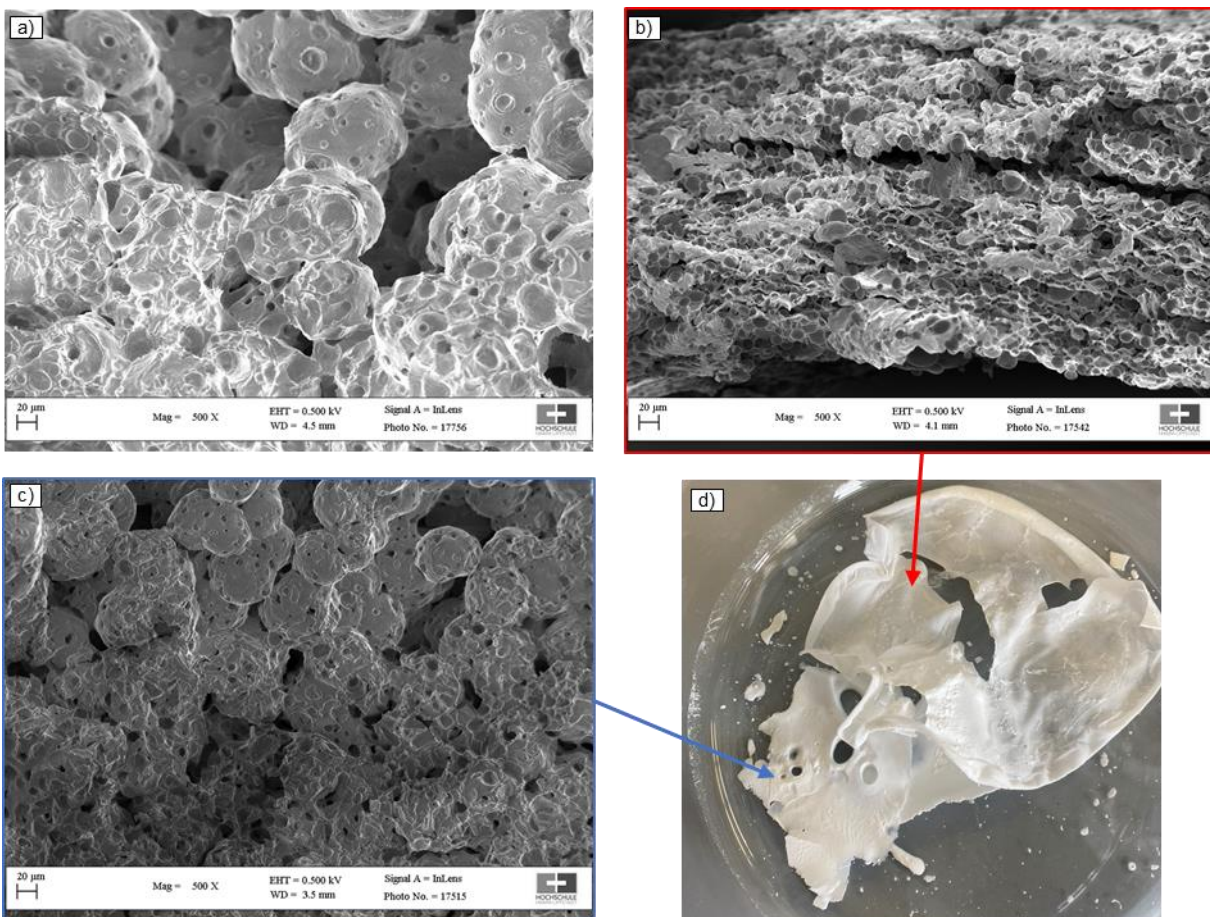


Abb. 3.6: Lösemittelbasierter Versuch Wässrige Cellulose Dispersionen durch Zugabe eines Emulgator mit in DCM gelöstem PLA zu mischen. a) REM Messung getrockneter PLA Rückstand aus PLA/DCM Lösung. b) REM Messung der oberen Phase der PLA/CNC/Emulgator Mischung. Auch wenn die Probe unterschiedlich zu der unteren Phase erscheinen ist nicht klar woraus die erkennbaren Phasen bestehen. c) REM Messung der unteren Phase der PLA/CNC/Emulgator Mischung. d) Entmischte Phasen aus dem Versuch.

1.3.2.2 Trocknung wässriger Cellulose Dispersion für Pulvermischung und Spritzguss

Ein nachfolgender Ansatz ist die Trocknung von Cellulosen zur anschließenden Pulvermischung mit PLA für die Verwendung in Spritzgussverfahren. Die Trocknung von NFC erscheint wenig zielführend. Die Nanofibrillen würden in dem Prozess agglomerieren wodurch das Additiv seine Oberflächeneigenschaften verlieren würde. Es folgen Versuche mit CNC sowie ACNC.

Eine Trocknung der Cellulosen von Seiten der PTS schlägt fehl. Das erhaltene Pulver ist braun und weist deutliche Zeichen von Agglomeration auf (siehe Abb. 3.7 a). Die CNC werden wieder als Dispersion an die HSHL gesendet. Es folgen Versuche zur Lyophilisation. Die CNC sowie ACNC Dispersionen werden im Ultraschallbad homogenisiert, mit flüssigem Stickstoff rasch eingefroren und anschließend getrocknet. Es bleibt ein voluminös faseriges und leichtes Material zurück (siehe Abb. 3.7 b und c), welches in folgenden Experimenten zur Compoundherstellung genutzt wird.

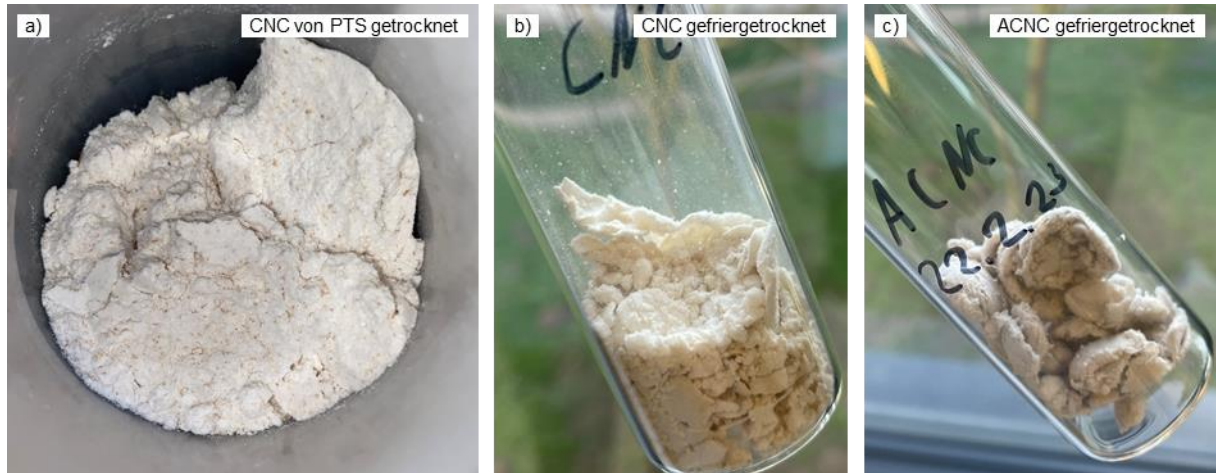


Abb. 3.7: getrocknete CNC. a) von der PTS getrocknet. b) von der HSHL lyophilisierte CNC, c) von der HSHL lyophilisierte ACNC.

Die getrockneten Cellulosen werden mit PLA im Gewichtsverhältnis 99:1 compoundingiert. PLA Granulate wurden in der Schwingmühle unter kryogenen Bedingungen gemahlen. Die so erhaltenen Pulver wurden mit den CNC und ACNC gemischt und extrudiert. Das Temperaturprofil der Extruderzonen von Einzugszone Richtung Düse war: 160 °C, 170 °C, 170 °C, 160 °C. Abb. 3.8 a zeigt das erhaltene Extrudat mit CNC. Es ist eine starke Degradation erkennbar. Das Extrudat ist schwarz und verkohlt. Das Extrudat von PLA mit ACNC weist deutlich weniger Zeichen von Degradation auf, wie in Abb. 3.8 b zu erkennen. Die Stränge wirken transluzent, allerdings mit braunen Anteilen. Untersuchungen im Lichtmikroskop (Abb. 3.8 c) zeigen starke Agglomeration der ACNC in dem Compound. Diese Erkenntnisse der höheren Temperaturfestigkeit sind im Einklang mit Literatur. Die Herstellung CNC erfolgt durch saure Hydrolyse mit Schwefelsäure, wodurch saure Sulfatgruppen an den Oberflächen der CNC zurückbleiben, welche durch erhöhte Temperaturen in Schwefelsäure umgewandelt werden und die thermische Degradation der Cellulose katalysieren [10]. Acetylierte Cellulosen haben sich auch in der Literatur als temperaturfester erwiesen [11]. Aufgrund der Ergebnisse der Lösungsmittelbasierten Mischung mit CNC dispergiert in Ethanol (siehe Kapitel 1.2.2.3) werden die Versuche nicht weitergeführt.

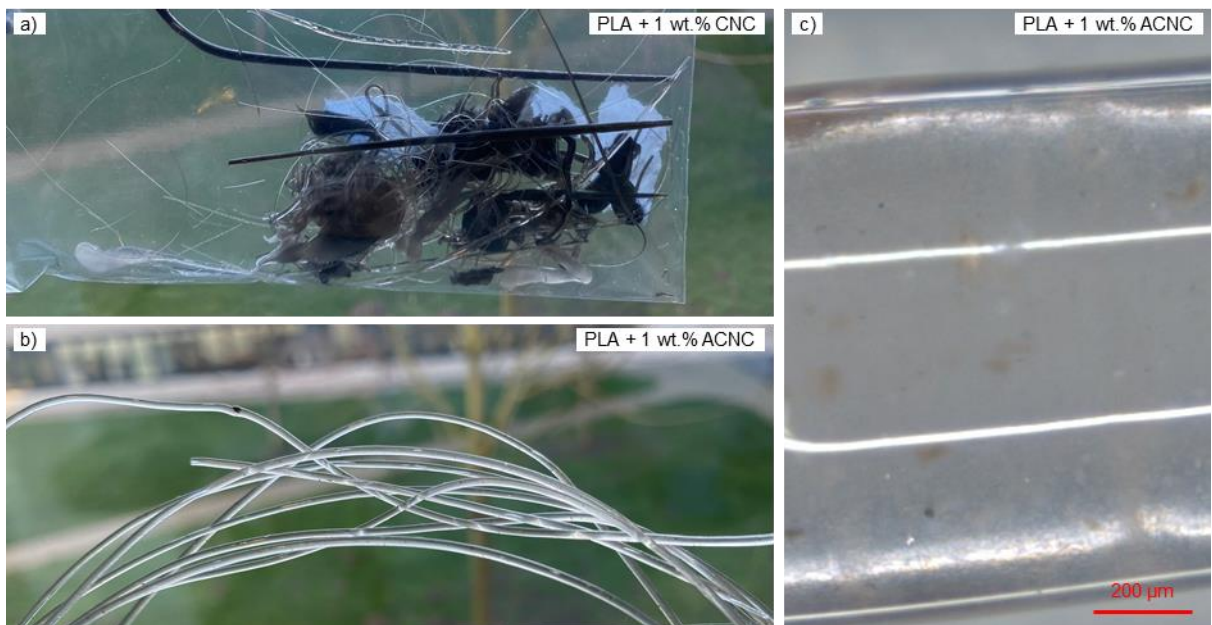


Abb. 3.8: Extrudate von PLA mit 1 et.%lyophilisierten a) CNC und b) ACNC, sowie eine lichtmikroskopische Aufnahme des PLA/ACNC Extrudats c). Die Extrudate zeigen eine starke Degradation (PLA/CNC) und Agglomeration der Cellulosen (PLA/ACNC).

1.3.2.3 Lösemittelbasiertes Compoundieren nanokristalliner Cellulosen Ethanol Dispersion

Parallel zu den Trocknungsversuchen stellt die PTS eine CNC Dispersion in Ethanol (eCNC) zur Verfügung. Der Prozess des Lösemittelaustausch ist aufwändig, bietet aber den Vorteil der Mischbarkeit von Ethanol und DCM. Die Cellulose Dispersion wird im Ultraschallbad homogenisiert und anschließend mit einer PLA/DCM Lösung, erneut im Ultraschallbad, gemischt. Die erhaltene Dispersion wird in einer Kristallisierschale getrocknet. Es bleibt ein poröses, weißes homogenes Material mit feinkörniger Struktur zurück (siehe Abb. 3.9 a). Das Compound lässt sich durch leichte mechanische Einwirkungen in ein Pulver zerkleinern und wird mit dem Haake Minijet Spritzgegossen. Die Erhaltenen Proben zeigen eine starke Bräunung, dargestellt in Abb. 3.9 b. Untersuchungen mit einem Lichtmikroskop zeigen in Abb. 3.9 c auch bei diesen Proben Agglomerate. Zu Untersuchung der aufklärenden Wirkung von CNC werden die erhaltenen Proben für 480 min bei 85 °C getempert. Abb. 3.9 d zeigt eine getemperte Probe.

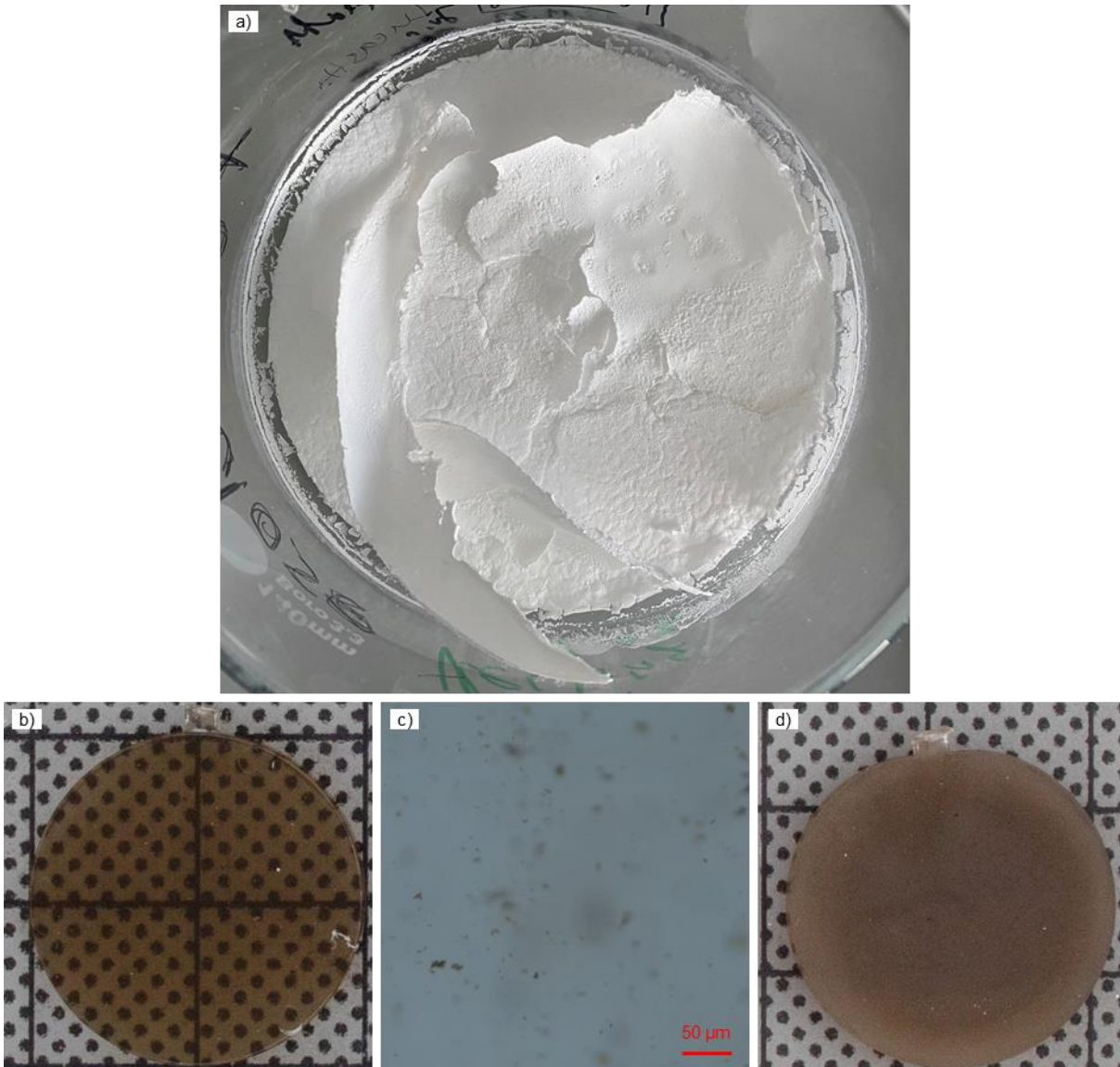


Abb. 3.9: Compoundierung von PLA mit CNC in ethanolischer Dispersion. a) Rückstand nach Lösemitteldesorption, b) Spritzgegossene Compound-Probe mit starker Bräunung, c) lichtmikroskopische Aufnahme der Probe zeigt deutliche Agglomerate, d) eine Probe nach 480 min Temperaturbehandlung mit 85 °C, die vollständig eingetrübt ist.

Die visuellen Eindrücke wurden mittels UV/Vis Spektroskopie charakterisiert. Insgesamt wurden 5 Proben getempert und inkrementell charakterisiert. Die Messdaten wurden über diese Proben gemittelt. Transmissionspektren (siehe Abb. 3.10 a)) zeigen anfänglich geringe Transmission im kurzwelligen (blauen) Bereich. Dies ist aufgrund der braunen Färbung zu erwarten. Im Langwelligen (roten) Spektralbereich erreicht die Transmission ca. 50 % vor der Temperaturbehandlung. Unter Temperatureinfluss sind die Proben schnell eingetrübt, wie die Daten in Abb. 3.10 b zeigen. Im sichtbaren Spektralbereich lag die mittlere gerichtete Transmission anfänglich bei 27 %. Nach 20 min bei 85 °C ist die Transmission im sichtbaren Bereich bereits auf 0 % gefallen. Es konnten keine Anzeichen einer Klärenden Wirkung der Cellulosen nachgewiesen werden. Die Braune Färbung und starke Absorption im kurzwelligen (blauen) Spektralbereich würde die Proben in Alterungsversuchen schnell versagen lassen. Die Versuche zur Compoundierung von PLA mit Cellulosen wurden eingestellt und alternative Ansätze verfolgt.

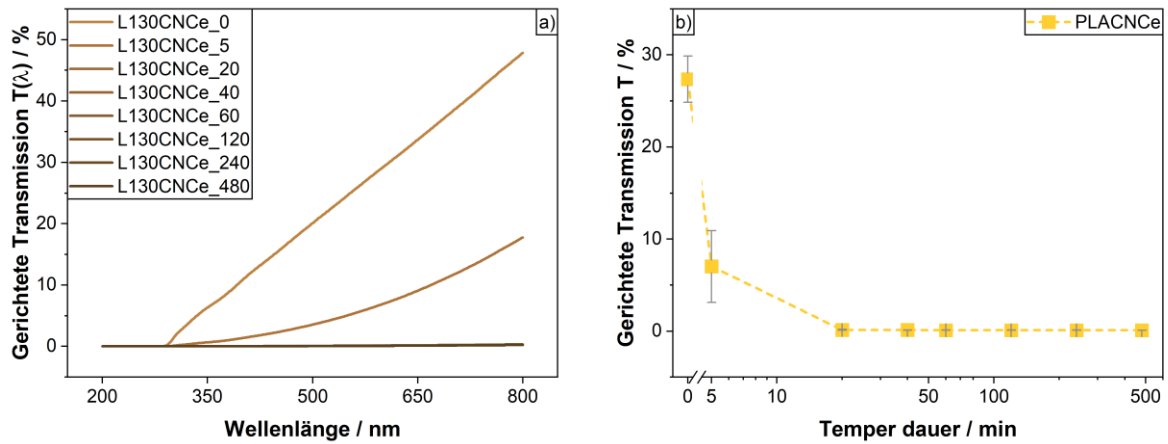


Abb. 3.10: a) Gerichtete Transmissionsspektren der PLA/CNC Proben während der Temperaturbehandlung bei 85 °C. Es ist eine geringe Transmission im kurzwelligen Spektralbereich erkennbar, was aufgrund der Bräunung zu erwarten war. b) Verlauf der mittleren Transmission im sichtbaren Bereich. Die Proben sind bereits nach 20 min vollständig eingetrübt.

1.3.3 Compoundierung mit ADK Stab NA21

Auf der K-Messe 2022 wurde der Clarifier ADK Stab NA21 (Abkürzung: ADK) von der ADEKA Europe GmbH als mögliches Additiv vorgeschlagen. Als zusätzlicher Ansatz wurde die Compoundierung von PLA mit diesem Additiv verfolgt. Eine klärende Wirkung des Additivs konnte in den Versuchen nicht gezeigt werden. ADK ist in begrenztem Maß mit PLA mischbar. Ein klärender Effekt tritt nicht ein. Ebenso scheint die Kristallisation von PLA nicht durch das Additiv beeinflusst zu werden.

Abb. 3.11 zeigt PLA sowie PLA ADK Compound Proben vor- und nach einer Temperaturbehandlung mit 65 °C für insgesamt 1920 min. Die Proben wurden als Pulver in einem Gewichtsverhältnis von 99,5:0,5 auf dem ThreeTec Extruder compoundiert (Temperaturprofil Einzug zu Düse: 170 °C, 170 °C, 170 °C, 195 °C) und mit dem Haake Minijet Spritzgegossen. Da ADK laut Herstellerangaben einen höheren Schmelzpunkt als PLA besitzt, werden die Proben bei verschiedenen Temperaturen Spritzgegossen, siehe Tab. 2. Die resultierenden Proben werden vor und nach dem Tempern fotografiert. Reines PLA zeigt nach der Verarbeitung die erwartete optische Klarheit, sowohl bei geringerer Verarbeitungstemperatur (siehe Abb. 3.11 a)) als auch höheren Temperaturen (siehe Abb. 3.11 b)). In den Proben mit ADK sind nach dem Spritzguss kleine Partikel, sowie eine leichte Trübung zu erkennen, wie in Abb. 3.11 c) & d) zu erkennen. Das Additiv mischt sich nur bedingt mit PLA. Nach dem Tempern trüben alle Proben gleich ein. Dies ist fotografisch in Abb.3.11 e)-h) gezeigt.

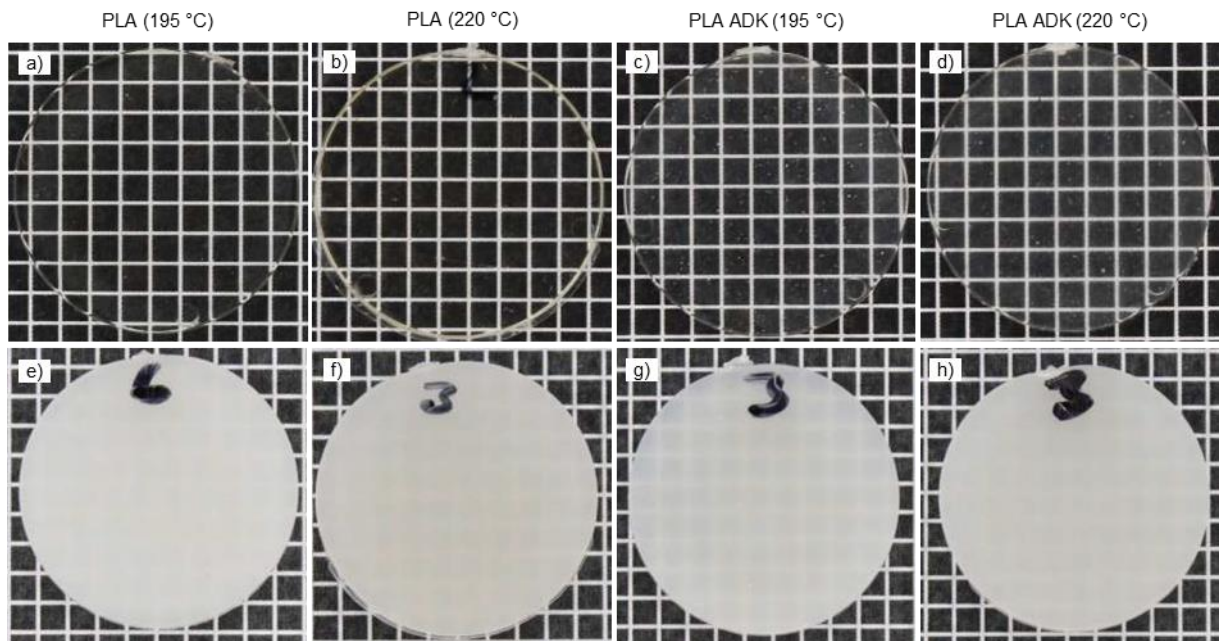


Abb. 3.11: PLA und PLA ADK Compound Proben vor (a)-d) und nach (e)-h) einer Temperaturbehandlung. Das Additiv ADK scheint keinen Klärenden Einfluss auf das PLA zu haben. Alle Proben erscheinen gleichmäßig weiß nach der Temperaturbehandlung. In den PLA ADK Proben ist direkt nach dem Spritzguss eine leichte Trübung sowie weiße Partikel erkennbar. Die Verarbeitungstemperatur scheint keinen Einfluss auf die Eintrübung zu haben.

Tab. 2 Temperaturen in der Spritzgussinheit

Einstellung Nr.	Temperatur Zylinder [°C]	Temperatur Formteil [°C]
1	195	23
2	220	40

Die Charakterisierung der optischen Eigenschaften der PLA ADK Compounds bestätigt die visuellen Eindrücke aus Abb. 3.11. Die gerichteten Transmissionsspektren vor der Temperaturbehandlung zeigen eine deutlich geringere Transmission der PLA ADK Compounds, besonders von den Proben, die bei 220 °C spritzgegossen wurden (siehe Abb. 3.12 a)). Es wurden je 3 Proben gemessen und anschließend getempert. Während des Temperns werden die Proben in festgelegten Zeitintervallen charakterisiert. Die gemittelte gerichtete Transmission im sichtbaren Spektralbereich über die Tempordauer ist in Abb. 3.12 b) dargestellt. Sowohl die Transmission der PLA Proben als auch die PLA ADK Compound proben nimmt in etwa gleichem Maße ab. Es gibt keine Hinweise auf ein verändertes Kristallisationsverhalten.

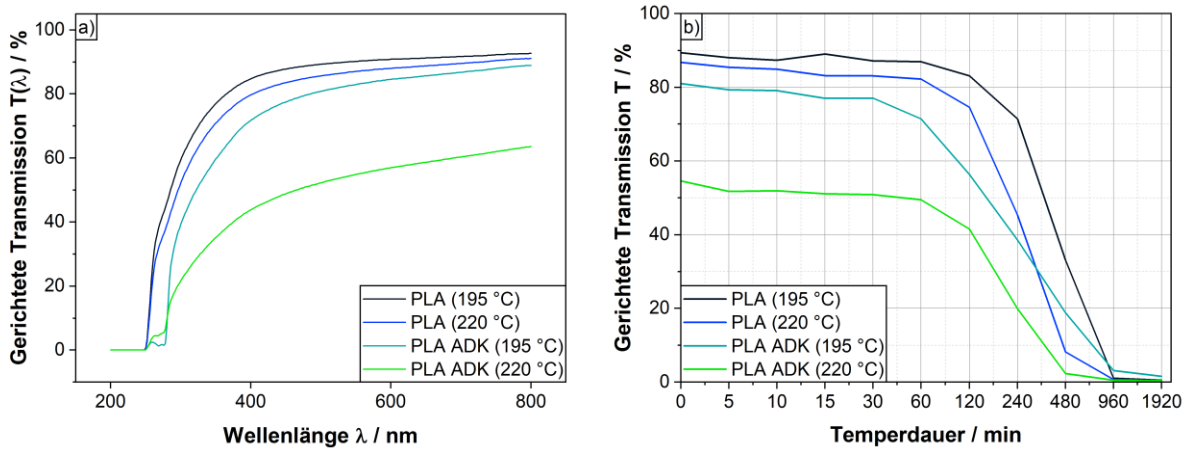


Abb. 3.12: a) UV/Vis Spektren der gerichteten Transmission von PLA und PLA ADK Compound Proben vor der Temperaturbehandlung. b) die gemittelte gerichtete Transmission im sichtbaren Bereich während der Temperaturbehandlung.

Nach der Temperaturbehandlung zeigen Messungen mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) (erstes Aufheizen, 10 °K/min, 50 ml/min Stickstoffstrom) einen eindeutigen Schmelzpunkt der aller Materialien bei ca. 175 °C in Abb. 3.13 a). Da kein exothermer Kristallisationspeak identifizierbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Proben während des Tempervorgangs durchkristallisiert sind. Thermogravimetrische Messungen (Stickstoffstrom 50 ml/min, 10 K/min Heizrate, Abb. 3.13. b)) zeigen, dass ADK die Degradationstemperatur von PLA um 50-70 °C von ca. 330 °C auf unter 280 °C herabsetzt. Das Additiv alleine degradiert in den durchgeführten Versuchen nur zu etwa 65 %.

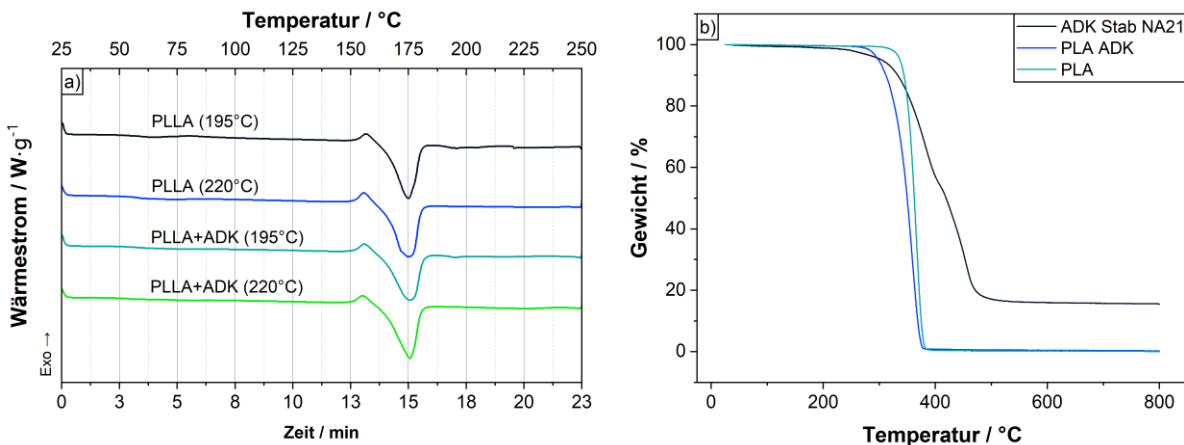


Abb. 3.13: Thermisches Verhalten der PLA und PLA ADK Proben. a) DSC, b) TGA Messungen

1.3.4 Compoundierung mit kurzkettigem PDLA

Das Monomer von PLA hat ein Stereozentrum, woraus zwei stereoisomere Formen des Moleküls resultieren. Während natürlich vorkommende Lactide in der Regel aus dem linksdrehenden Isomer bestehen, ist es auch möglich ein Polymer mit überwiegend rechtsdrehenden Monomeren zu synthetisieren. Das hier verwendete PLA Luminy L130 ist ein linksdrehendes PLLA mit einem Molekulargewicht von mehr als 100 kg/mol. TotalEnergies Corbion vertreibt auch Polymere aus rechtsdrehenden Monomeren, wie beispielsweise Luminy D070, ein PDLA mit einem Molekulargewicht von deutlich unter 100 kg/mol. Es ist bekannt, dass PDLA in PLLA als Keimbildner wirkt. Es wurde ein stereokomplexer Blend erstellt um zu untersuchen ob PDLA eine klärende Wirkung in PLLA hat. Dies beruht auf der Idee eine große Zahl Kristallisationskeime in das PLA einzubringen und so Kristalle zu züchten, die sich ab einer gewissen Größe gegenseitig am Wachstum hindern. Es besteht die Annahme, dass bei einer hinreichend großen Keim Anzahl, die gebildeten Kristallite nanoskalig bleiben und das PLA aufklärt.

Abb. 3.14 zeigt PLLA Proben mit unterschiedlichen Masseanteilen PDLA. Es wurden Proben mit 1 wt.%, 3 wt.%, 5 wt.% und 10 wt.% hergestellt und bei 65 °C getempert. Unmittelbar nach dem Spritzguss war in Abb. 3.15 a)-d) eine leichte Trübung, vor allen in den Proben mit höheren Massenanteilen PDLA zu erkennen.

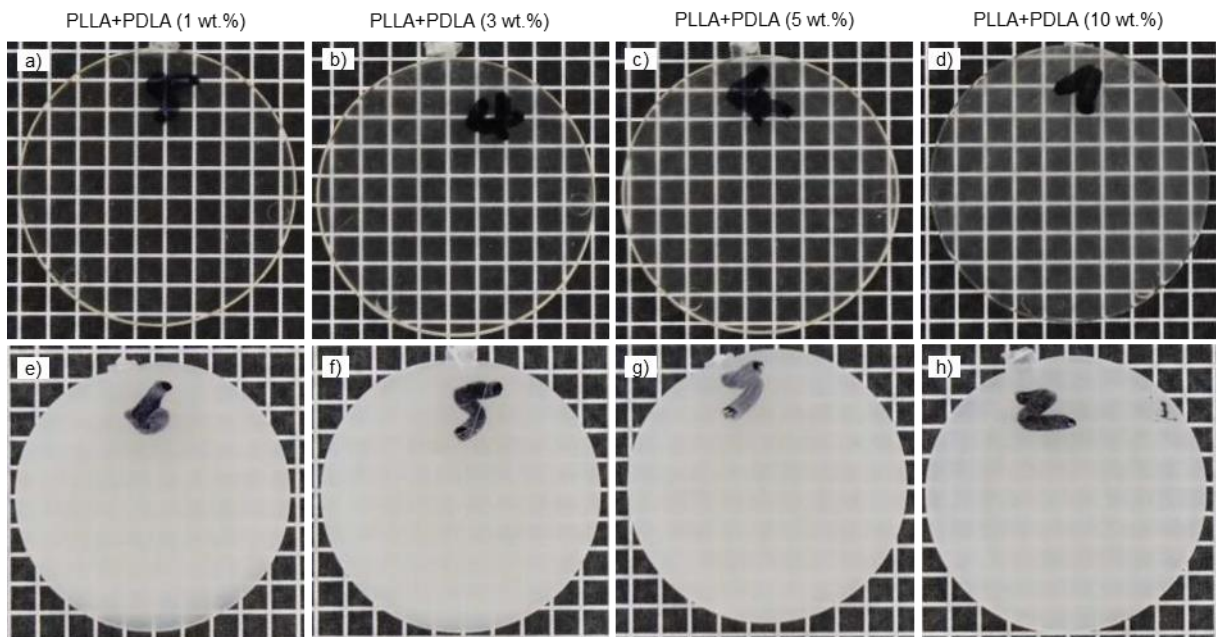


Abb. 3.15: Stereokomplexe PLLA Blends mit unterschiedlichen PDLA Anteilen, vor (a-d)) und nach (e-h)) einer Temperaturbehandlung mit 65 °C für 1920 min.

UV/Vis-Spektroskopie hat diesen Eindruck bestätigt. Abb. 3.16 a) zeigt die gerichteten Transmissionsspektren der stereokomplexen Proben im Vergleich mit reinen PLA Proben. Es ist eine deutliche Abnahme sichtbar. Während reines PLLA die zu erwartenden 90 % zeigt, ist die Transmission der unbehandelten stereokomplexen Proben bei ca. 80 % (1 wt.% PDLA), 60 % (3 wt.% PDLA), 50 % (5 wt.% PDLA) und sogar bei lediglich 35 % (10 wt.% PDLA). Die Trübung ist ein Hinweis für eine bereits einsetzende Kristallisation, direkt nach dem Spritzguss. In Temperversuchen (Abb. 16 b)) nimmt die Transmission im sichtbaren Bereich allerdings gleichzeitig mit den reinen PLLA Proben ab. Eine beschleunigte Kristallisation ist hier nicht zu beobachten.

Im Tempervorgang wurde die gerichtete Transmission in festgelegten Zeitintervallen gemessen. Die Ergebnisse zeigen, dass sie bei allen Proben nach ca. 960 min auf 0 % sinkt. Die Proben erschienen transluzent weiß und undurchsichtig (Abb. 3.15. e-h)). PDLA eignet sich demnach nicht als Klärmittel für PLLA. Der Effekt von Oligomeren ist allerdings noch zu klären. Aufgrund der kürzeren Ketten könnte eine homogenere Durchmischung stattfinden und die Anzahl der Kristallite erhöht werden, wodurch sich die Kristallite gegenseitig am Wachstum hindern würden und ihre Größe verringert werden könnte.

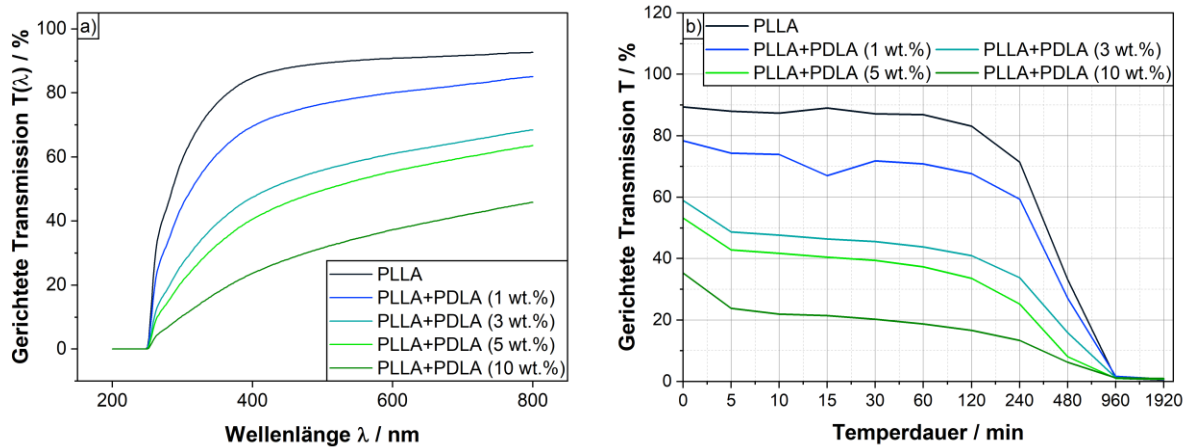


Abb. 3.16: a) gerichtete Transmissionsspektren der reinen PLLA Proben, sowie der stereokomplexen Blends mit unterschiedlichen Anteilen PDLA. Die gerichtete Transmission verringert sich mit steigendem PDLA Anteil. b) die Mittlere gerichtete Transmission im sichtbaren Bereich während der Temperaturbehandlung mit 65 °C. Die Proben sind nach 960 min vollständig eingetrübt.

1.3.5 Compoundierung mit Fettsäureamiden

Es gibt in der Literatur Hinweise auf eine klärende Wirkung von Fettsäureamiden in PLA [12, 13]. Die Studien befassen sich vor allem mit Folien und zeigen, dass temperaturbehandelte PLA Folien klar bleiben. Da Folien eine deutlich verringerte Dicke im Vergleich mit optischen Bauteilen, wie z.B. Linsen, haben, galt es die Ergebnisse auf entsprechend dickere Proben zu übertragen. Aufgrund der quadratischen Zunahme von Streuung mit der Dicke des Materials ist dies eine Herausforderung an den zu etablierenden Prozess [14]. PLA Luminy L130 wird mit den entsprechenden Additiven in einem Massenverhältnis von 99,5:0,5 gemischt. Die Probenherstellung erfolgt durch Pulvermischung mit anschließendem Spritzguss, wie oben beschrieben. Bei den Additiven handelt es sich um Ethylenebis(Stearamid) (EBS) Perlen <840 μm (Reinheit nicht angegeben) von Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA) und Ethylenebis(Hydroxystearamid) (EBHS) mit einer Reinheit von 90 % hergestellt von Alfa Chemistry (Ronkonkoma, New York, USA). Die Additive werden in Chloroform dispergiert um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen und abgefiltert (Papierfilter der Güteklasse 424 von VWR, Radnor, Pennsylvania, Vereinigte Staaten). Anschließend werden die Pulver im Speedmixer (DAC 150.1 FVZ-K, Hauschild, Hamm, Germany) gemischt und mit den oben beschriebenen Parametern spritzgegossen.

Eine erste Untersuchung der optischen Eigenschaften unter Temperatureinfluss von 100 °C, angelehnt an die Prozesse die in der Literatur beschrieben sind, hat eine stärkere Trübung der Proben gezeigt, die aufgrund der größeren Dicke zu erwarten war (siehe Abb. 3.17). Die Proben haben Abmessungen von $\varnothing = 20$ mm, $d = 1,5$ mm. Eine Verringerung der Temperatur auf 75 °C und schließlich 65 °C hat zu einer deutlich geringeren Trübung geführt. Während die reinen PLA Proben bei allen Temperaturen komplett eingetrübt sind (weißes Erscheinungsbild), sind die Proben mit EBS und EBHS klar geblieben. Der gepunktete Hintergrund (Schneidematte mit metrischer Einteilung in Millimeterschritten) ist deutlich zu erkennen. Nachdem keine Unterschiede in UV/Vis Messungen mehr erkennbar waren, wurde die Temperaturbehandlung gestoppt. Daraus resultieren unterschiedlich lange Temperaturbehandlungen, wie bspw. in Abb. 3.17 angegeben.

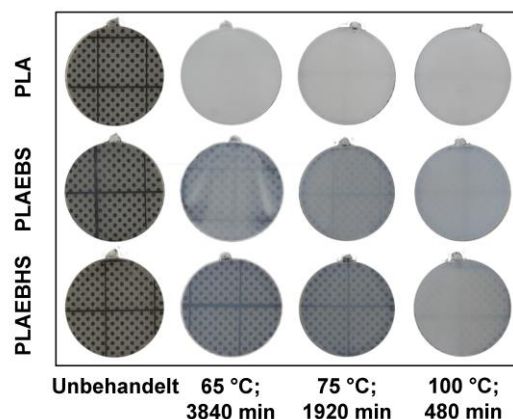


Abb. 3.17: PLA, PLA/EBS und PLA/EBHS Proben auf gepunktetem Untergrund vor und nach Behandlungen mit unterschiedlichen Temperaturen. Die unterschiedlichen Dauern resultieren daraus, dass die Temperaturbehandlung gestoppt wurde nachdem keine Veränderungen in UV/Vis-Messungen mehr identifizierbar waren (Siehe Abb. 3.20).

Um die visuellen Eindrücke zu charakterisieren erfolgen Messungen mit UV/Vis Spektroskopie (siehe Abb. 3.18). Die mittlere gerichtete Transmission im sichtbaren Bereich der unbehandelten Spritzgussproben liegt bei über 85 %, wobei die Additive die Transmission geringfügig verringern. Nach der Temperaturbehandlung zeigen alle reinen PLA Proben eine gerichtete Transmission von 0 %. Die PLAEBBS Proben hingegen bewahren zum Teil ihre Klarheit (ca. 35 % Transmission nach 3840 min bei 65 °C) während die PLAEBHS Proben die geringste Trübung zeigen (65 % Transmission nach 3840 min bei 65 °C).

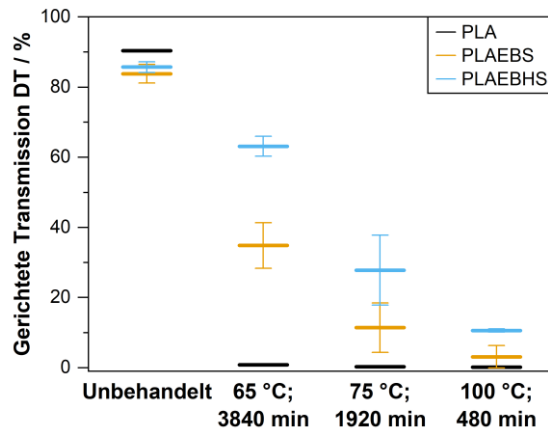


Abb. 3.18: Die mittlere gerichtete Transmission im sichtbaren Bereich von PLA, PLAEBBS und PLAEBHS Proben vor und nach der Temperaturbehandlung mit 65 °C, 75 °C und 100 °C.

Der Vergleich von gerichteten Transmissionsspektren vor und nach dem Tempern bei 65 °C (Abb. 3.19), zeigt eine Abnahme besonders in den kurzwelligeren (blauen) Spektralbereichen. Dies kann ein Hinweis auf Streuung sein, da kurzwellige Strahlung generell stärker gestreut wird, als langwellige. Die Kristallinität von Polymeren Materialien kann aufgrund der Länge der Polymerketten nicht 100 % betragen, weshalb ein durchkristallisiertes Polymer als semi- oder teilkristallin beschrieben wird. In diesem Zustand enthält das Material eine große Zahl Phasengrenzen, an denen einfallende Strahlung abgelenkt wird. Streuung ist daher ein Hinweis auf Kristallisation.

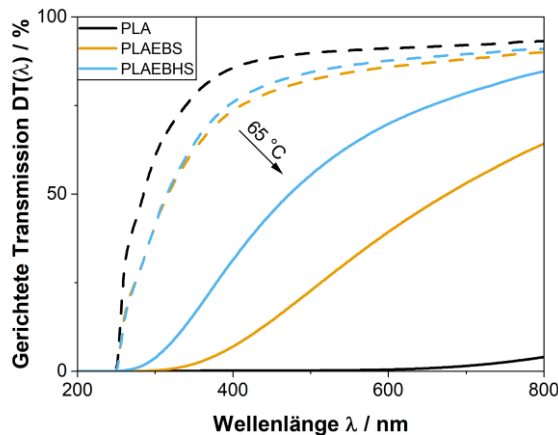


Abb. 3.19: gerichtete Transmissionsspektren von PLA, PLAEBBS und PLAEBHS Proben vor und nach der Temperaturbehandlung mit 65 °C.

Der Verlauf der mittleren gerichteten Transmission im sichtbaren Bereich während des Tempervorgangs bei 65 °C (Abb. 3.20) zeigt eine schnellere Abnahme in den Compound Materialien. Zunächst startet die Streuung in PLAEBBS, gefolgt von PLAEBHS und schließlich reinem PLA. Unter Berücksichtigung der vorherdiskutierten Zusammenhänge von Streuung und Kristallinität ist dieses Verhalten ein starker Hinweis auf eine raschere Kristallisation und damit auf die keimbildende Wirkung der EBS und EBHS Additive.

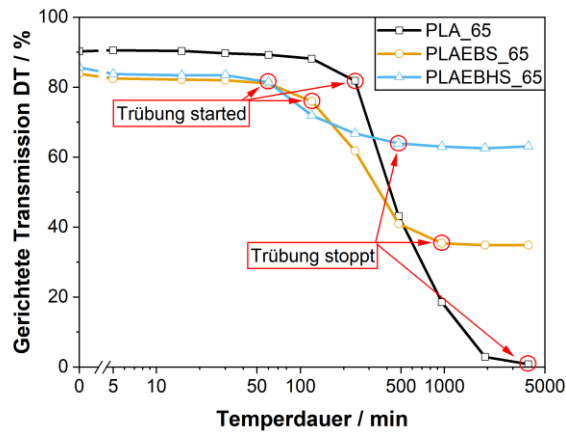


Abb. 3.20: Verlauf der mittleren gerichteten Transmission im sichtbaren Bereich in den PLA, PLAEBBS und PLAEBHS Proben während der Temperaturbehandlung bei 65 °C.

Der Aggregatzustand und damit die Kristallinität der Materialien kann mit thermischer Charakterisierung wie DSC gemessen werden. Entsprechende Untersuchungen wurden vor und nach der Temperaturbehandlung durchgeführt (siehe Abb. 3.21). Die Proben wurden mit 10 K/min von 25 °C auf 200 °C erhitzt. Da in den Thermogrammen nach dem Tempervorgang (bei allen Temperaturen) keine exothermen Kristallisationspeaks, jedoch Endotherme Schmelzpeaks vorliegen, scheinen die untersuchten Materialien in einem teilkristallinen Zustand vorzuliegen. Die unbehandelten Proben zeigen einen deutlichen Glasübergang bei 58 °C (PLA), 57 °C (PLAEBBS) und 58 °C PLAEBHS. Der Glasübergangspunkt wurde am Wendepunkt bestimmt. Bei höheren Temperaturen liegt der Onset des Kristallisationspeaks: 89 °C (PLA), 80 °C (PLAEBBS) und 77 °C (PLAEBHS). Die Proben mit Additiven zeigen ein beschleunigtes Kristallisationsverhalten.

Im Bereich von 175 °C ist ein endothermer Schmelzpeak bei allen Proben erkennen. Kurz vor dem Schmelzpeak sind, ebenfalls in allen Proben, kleine Exotherme Ausschläge sichtbar. Dieses Verhalten ist typisch für Übergänge zwischen verschiedenen Kristallphasen. Aufgrund der Temperatur, bei der diese Übergänge auftreten ist davon auszugehen, dass es sich um den α'/α -Übergang handelt. Die Proben scheinen ursprünglich in der α' Kristallform vorgelegt zu haben.

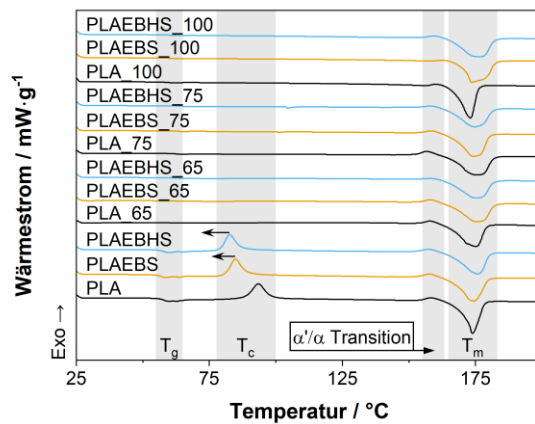


Abb. 3.21: DSC Messungen der PLA, PLAEBBS und PLAEBHS Proben vor und nach der Temperaturbehandlung mit 65 °C, 75 °C und 100 °C.

Um eine genauere Einschätzung der Kristallform im PLA zu bekommen, wurden die Proben während des Temperns mit Fourier transformierter Infrarotspektroskopie (FTIR) charakterisiert. Die Ergebnisse (siehe Abb. 3.22) zeigen ein wachsendes Absorptionsband im Bereich um 920 cm^{-1} , welches in der Literatur mit der kristallinen Phase von PLA assoziiert wird. Außerdem entsteht ein zweites Absorptionsband in der Region um 1290 cm^{-1} . Dieses Band wurde von Praveena et al. der α' -Form zugeordnet, während in der α -Form eine Bande mit größerem Abstand zu dem Band in der Region von 1310 cm^{-1} entstanden wäre [15].

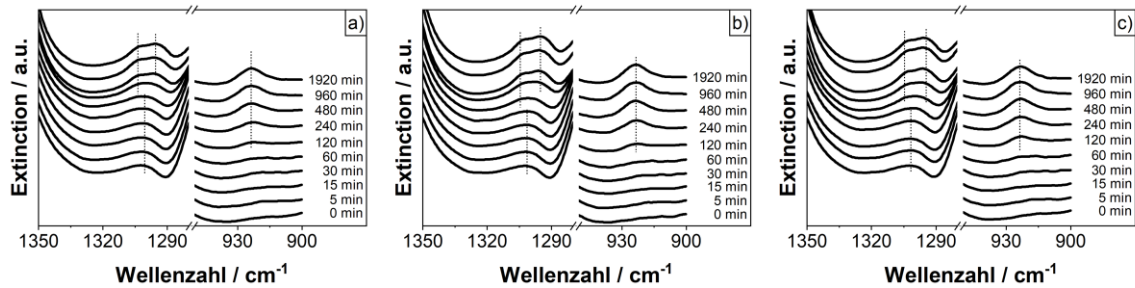


Abb. 3.22: FTIR Absorptionsspektren der PLA(a), PLAEBBS (b) und PLAEBHS (c) Proben im Zeitverlauf der Temperaturbehandlung mit 65 °C.

Genaueren Aufschluss über die Kristallform in den PLA Compounds lieferte Röntgenbeugung (XRD). Die Ergebnisse an den PLA, PLAEBBS und PLAEBHS Proben vor und nach der Temperaturbehandlung mit 65 °C, 75 °C & 100 °C sind in Abb. 3.23 a) dargestellt. Die Röntgenreflexe der getemperten Proben zeigen ein typisches Diffraktogramm für die α' -Kristallform in PLA. Unbehandelte Proben zeigen ein breites Diffraktogramm ohne erkennbare Reflexe, welches typisch für amorphe Materialien ist. Um auch Informationen über die Kristallisationsgeschwindigkeit zu erhalten wurden die Proben in situ bei 60 °C getempert. In Abb. 3.23 b)-d) ist die Intensität der Peaks in Regenbogenfarben dargestellt, wobei violette Farbe für wenig und rot für eine hohe Intensität steht. Die Ordinate repräsentiert die Temperdauer. Anfangs ist in reinem PLA (Abb. 3.23 b)) ein relativ breiter, grüner Bereich zu erkennen, welches das amorphe Signal darstellt. Nach ca. 8

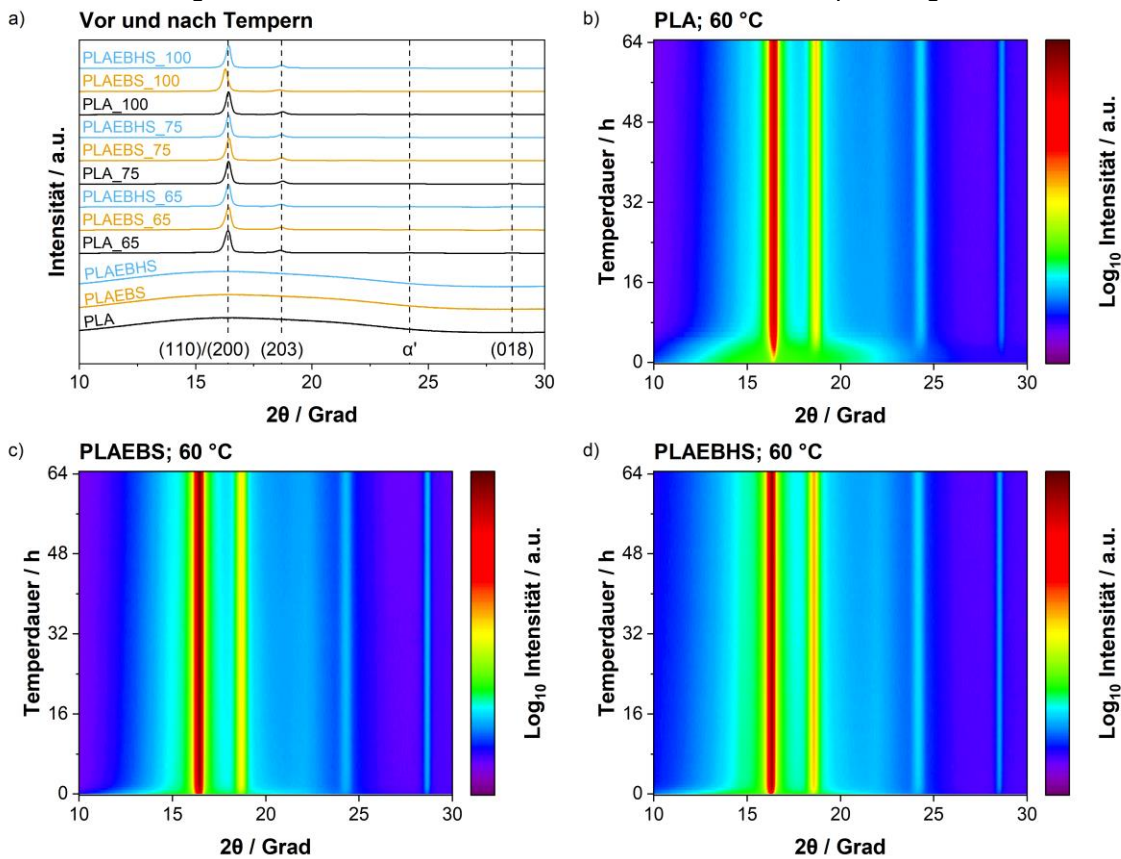


Abb. 3.23: Röntgendiffraktogramme, die mit XRD an den PLA, PLAEBBS und PLAEBHS Proben gemessen wurden. a) Diffraktogramme vor und nach der Temperaturbehandlung mit 65 °C, 75 °C und 100 °C. b) entstehende Reflexe während der in situ Temperaturbehandlung mit 60 °C an reinem PLA, c) an PLAEBBS und d) PLAEBHS

Um zu prüfen ob sich die Kristallite tatsächlich in größerer Zahl bilden und in ihrer Größe beschränkt sind, eignet sich besonders die Kleinwinkellichtstreuung (Small-Angle Light Scattering, kurz SALS), da sie eine nicht-invasive und schnelle Methode ist, die in situ durchgeführt werden kann. Sie ermöglicht die Analyse von Strukturen im Nanometer- bis Mikrometerbereich, ohne die Probe zu zerstören oder zu verändern. Zudem liefert sie statistisch zuverlässige Mittelwerte über eine große Anzahl von Kristalliten und ist besonders effektiv für heterogene Proben. Durch die hohe Empfindlichkeit gegenüber kleinen Strukturschwankungen lassen sich selbst geringe Unterschiede in der Kristallitgröße präzise erfassen, was SALS zu einer idealen Wahl für die Charakterisierung disperser Systeme macht. Aus diesen Gründen war SALS im AP4 „Strukturanalyse“ teil des Projekts PALNOM. Es fand ein regelmäßiger Austausch mit dem durchführenden Projektpartner Universität Paderborn (UPB) statt. Aufgrund der fehlenden Maxima in Streukurven der PLAEBHS Proben, war die Messung der Kristallitgrößen mit SALS im Rahmen des Projekts leider nicht möglich. Gleichzeitig legen die Messungen eine homogene Verteilung der Kristallite dar. Die SALS Apparatur wurde aufgrund der zukünftig dennoch vielversprechend erscheinenden Möglichkeiten zur Charakterisierung von Kristallitgrößen (siehe finaler Projektbericht UPB aus Q3 2024 im Anhang), nach Lippstadt transferiert. Es wurde im Rahmen des Projekts auf andere Methoden ausgewichen um die Kristallitgrößen in den reine PLA Proben und Compounds zu bewerten. Die Projektziele wurden auch ohne die SALS Daten erreicht.

Eine verbreitete Methode die Kristallisation von Polymeren zu charakterisieren, ist optische Polarisationsmikroskopie (POM). Da Kristalle die Polarisationsrichtung von einstrahlendem Licht ändern, kann durch Kreuzpolarisation der Kontrast von Sphäroliten zu amorphen Phasen stark erhöht werden. Die Beobachtungen wurden mit isothermen Temperaturprofilen durchgeführt. Da Kristallite, die aufgrund ihrer Größe nicht mit sichtbarer elektromagnetischer Strahlung interagieren, im optischen Mikroskop nicht messbar sind, wurden zunächst besonders große Kristallite gezüchtet. Dies erfolgte durch Kristallisation aus der Schmelze bei 130 °C, bzw. 140 °C. Nach dreiminütigem Aufschmelzen der Proben bei 200 °C wurden die Probe ohne aktive Kühlung auf die entsprechende Temperatur abgekühlt (Kühlrate 26 ± 1 °K/min). Aufnahmen der Proben erfolgten alle 5 s mit einer Belichtungszeit von 1/50 s und einer ISO Empfindlichkeit von 800.

Abb. 3.24 zeigt Schmelzkristallisation bei 130 °C. Nach 4 min (inklusive Abkühlung) sind bereits Kristallite zu erkennen. Im reinen PLA (Abb. 3.24 a)) erscheinen die Kristalle vereinzelt. In PLAEBHS sind sie zahlreicher (Abb. 3.24 b)) und der PLAEBHS Compound erscheint aufgrund der großen Anzahl von Kristallen bereits diffus weiß (Abb. 3.24 c)). Wenn keine Veränderungen in den Bildern mehr ausgemacht werden konnte wurde die Kristallisation als abgeschlossen betrachtet. Dies war bei reinem PLA nach 12 min der Fall. Die Anzahl der Kristalle erscheint im Vergleich zu der Aufnahme nach 4 min nicht signifikant erhöht, während die laterale Ausdehnung deutlich zugenommen hat und die Grenzen einzelner Kristallite erkennbar bleiben (Abb.3.24 c)). Die Kristallisation der Compounds ist bereits nach 9 min (PLAEBHS, Abb. 3.24 e)) bzw. 6 min (PLAEBHS, Abb. 3.24 f)) abgeschlossen. Die Proben erscheinen diffus und es können keine einzelnen Kristalle ausgemacht werden. Die Kristallite in den Compounds erscheinen in der Schmelzkristallisation bei 130 °C erheblich kleiner. Bei 140 °C ist der Effekt der Additive deutlich verringert, da diese Temperatur nah an dem Schmelzpunkt der Fettsäureamide ist (siehe Abb. 3.25 g-i)).

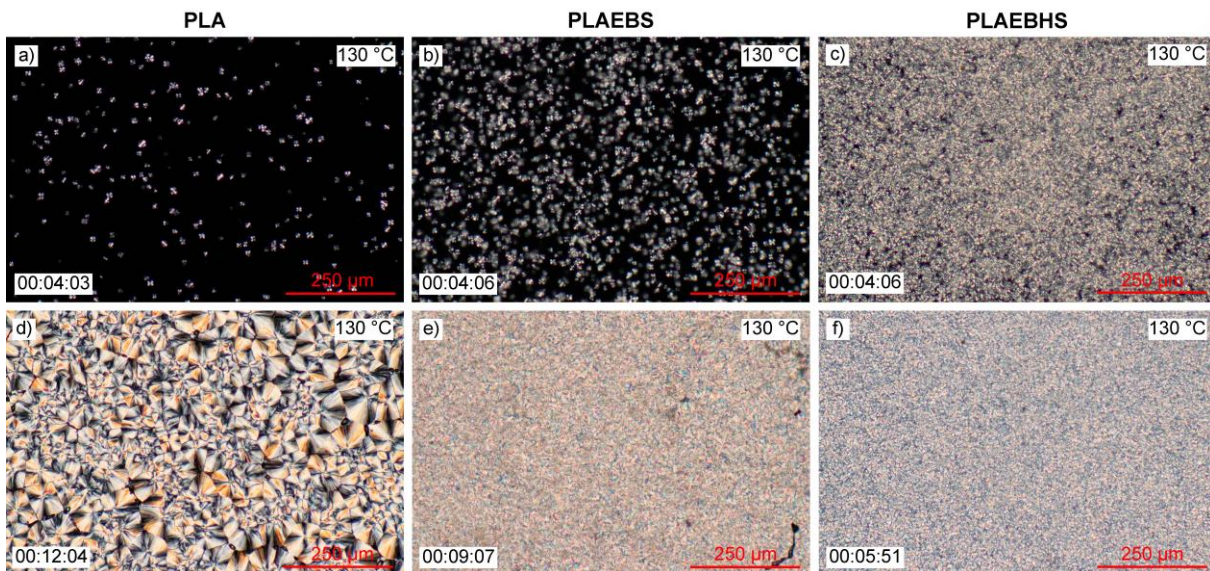


Abb. 3.24: In situ POM Aufnahmen der Schmelzkristallisation bei 130 °C von PLA (a) & d)), PLAEBHS (d) & e)) und PLAEBHS (c) & f)). Der in der linken unteren Ecke angegebene Zeitstempel beinhaltet die Abkühlung von 200 °C.

Die Temperversuche bei 65 °C werden ebenfalls in situ am POM nachgestellt. Die Messungen zeigen nach 13:30 h in reinen PLA ein gleichmäßig schwarzes Bild – die Kristallisation hat nicht eingesetzt (Abb. 3.25 a)). PLEBS Compounds zeigen bereits deutliche Anzeichen von Kristallisation (Abb. 3.25 b)). Die PLAEBHS Proben sind durchkristallisiert und es konnte in nachfolgenden Messungen keine weitere Veränderung festgestellt werden (Abb. 3.25 c)). Nach 17:30 h war die Kristallisation der PLAEBHS Proben ebenfalls abgeschlossen (Abb. 3.25 e)), während die reinen PLA Proben immer noch gleichmäßig dunkel erscheinen (Abb. 3.25 d)). Nach 44:50 h war die Kristallisation der reinen PLA Probe abgeschlossen (Abb. 3.25 f)). Die Kristallisation der Compounds mit Fettsäureamiden war erneut deutlich rascher als die des reinen PLA.

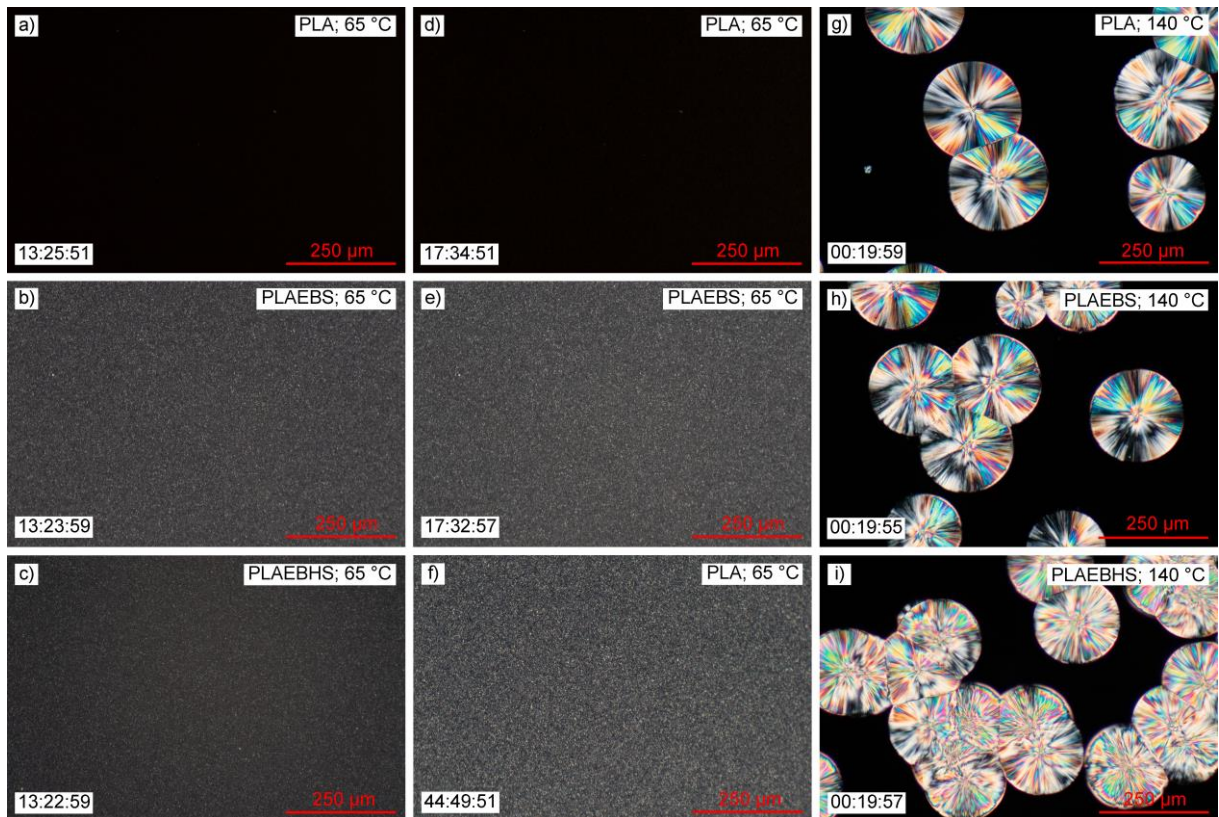


Abb. 3.25: In Situ POM Untersuchungen der PLA, PLAEBHS und PLAEBHS Kristallisation bei 65 °C (a-f)) sowie bei 140 °C (g-h)). Der Angegebene Zeitstempel in der linken unteren Ecke der Aufnahmen beinhaltet Aufheizen von Raumtemperatur (Messungen bei 65 °C) bzw. Abkühlen von 200 °C (Messungen bei 140 °C).

Um die Auflösungsgrenze der optischen Mikroskopie zu umgehen wird Rasterkraftmikroskopie (AFM) eingesetzt und die Topografie der Proben vermessen. Voruntersuchungen haben nahegelegt, dass Kristallisation die Proben topografie signifikant beeinflusst. Die Topografie der abgeschreckten Probe erscheint außerordentlich glatt und strukturlos (Abb. 3.26 a)). Die Topografie der für 48 h bei 65 °C behandelten PLA Probe erscheint ungeordnet und es ist eine verhältnismäßig hohe Rauigkeit und Welligkeit zu erkennen (Abb. 3.26 b)). Die getemperte PLAEBHS Probe zeigt eine deutlich verringerte Rauigkeit im Vergleich zu reinem PLA. Die Welligkeit ist allerdings vergleichbar (Abb. 3.26 c)). Die temperaturbehandelte PLAEBHS Probe (Abb. 3.26 d)) zeigt die geringste Welligkeit und die entstandenen Oberflächenstrukturen wirken deutlich geordneter als in der reinen PLA Probe. Es sind außerdem Bereiche mit einer fasrigen Struktur erkennbar.

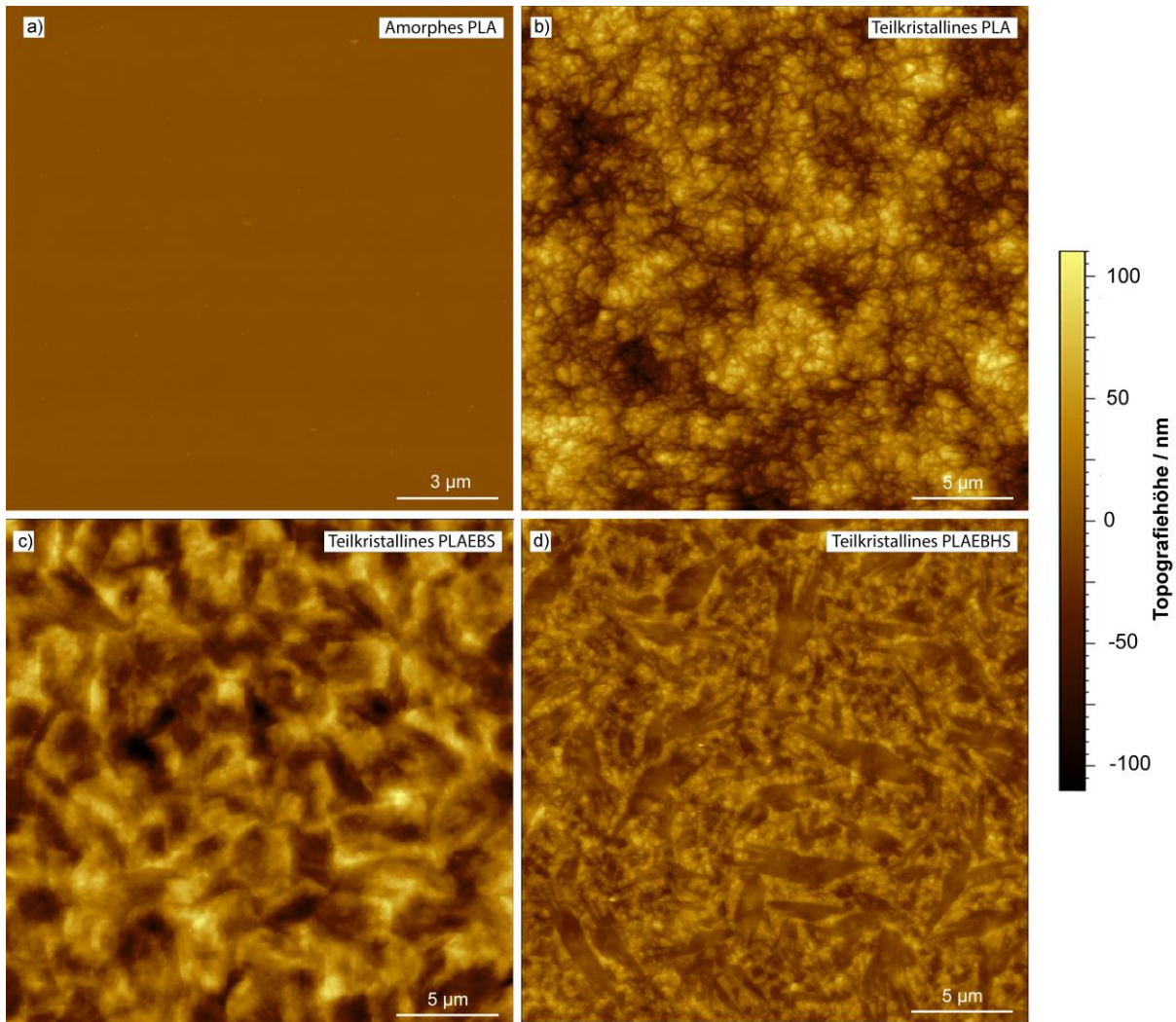


Abb. 3.26: Die Oberflächentopografie von PLA Proben in falschfarben, gemessen im AFM. a) abgeschreckte PLA Probe (amorph). Die Anderen Proben wurden für 48 h bei 65 °C temperaturbehandelt und sind daher teilkristallin: b) reines PLA c) PLAEBBS und d) PLAEBHS.

Das Projektziel von PLANOM war es einen PLA basierten Werkstoff zu entwickeln, der stabile optische Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen bis 80 °C hat. Die Kristallite in vollständig durchkristallisierten PLA Proben sollten sich nach Schmidt et al., auch bei dem Durchlaufen von α'/α -Übergängen, weder in Größe noch in Anzahl ändern [16]. Aus diesem Grund wurde im Projekt der Ansatz favorisiert, die Compounds bei geringeren Temperaturen zu tempern und in einen teilkristallinen Zustand zu versetzen, indem sie aufgrund veränderter Kristallmorphologie, einfallendes Licht nicht streuen. Dieser Ansatz hat auf der Hypothese beruht, dass sich die Transmission eines PLA-Materials in einem solchen Zustand nicht verschlechtert, auch wenn die Proben höheren Temperaturen von bis zu 80 °C ausgesetzt werden. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden je 3 getemperten Proben pro Material für eine Woche mit 80 °C bei Umgebungsatmosphäre und -druck behandelt. Es zeigt sich eine geringfügige Verringerung der gerichteten Transmission von sichtbarer Strahlung. Dies ist besonders bemerkenswert, da die Transmission der bei 65 °C getemperten Proben auch nach der Temperaturbehandlung mit 80 °C deutlich höher ist, als die Transmission der Proben, die bei 75 °C getempert wurden (siehe Abb. 3.27).

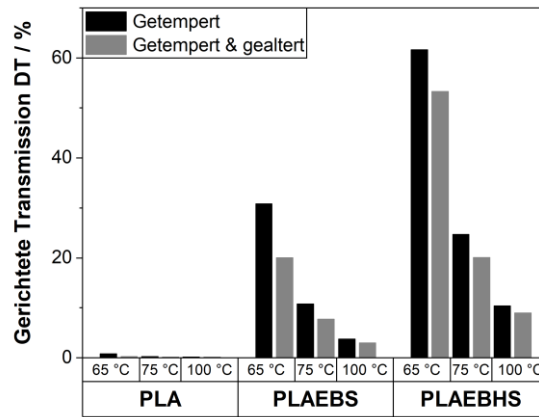


Abb. 3.27: Die gerichtete Transmission von kristallisierten PLA, PLAEBs und PLAEBHS Proben (je 3) vor und nach einer thermischen Alterung mit 80 °C für eine Woche. Die gerichtete Transmission bleibt auch nach der Alterung hoch. Die Proben, die bei 65 °C kristallisiert wurden, zeigen auch nach einer Woche bei 80 °C eine signifikant erhöhte gerichtete Transmission.

1.4 Arbeitspaket 4: „Strukturanalyse“

Der Beitrag der Universität Paderborn zum Projekt PLANOM umfasst AP4 als einem Querschnittspaket. Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden ganz allgemein die Arbeitskreise Prof. Meyer (Lippstadt) und Prof. Seidel (Maastricht/Aachen) mit Polymeranalytik unterstützt. Auf einige kleinere Arbeiten diesbezüglich soll am Schluss des Berichtes eingegangen werden. Klarer Schwerpunkt des Arbeitspaketes AP4 ist die Bereitstellung und der Einsatz einer Kleinwinkellichtstreuunganlage (SALS) zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von PLA-Proben, welche von den beiden anderen Arbeitskreisen hergestellt wurden. Die Arbeit schließt die Weiterentwicklung der SALS-Anlage (Abb.4.1), bedingt durch Messerfahrungen mit ein. Nachdem im vorangegangenen Berichtszeitraum eine in Paderborn bereits bestehende Anlage völlig neu konzipiert wurde, erfolgten im vorliegenden Berichtszeitraum einige Änderungen und Verbesserungen, auf die zuerst kurz eingegangen werden soll.

Als Lichtquelle, die noch von der ursprünglichen Anlage übernommen wurde, diente zunächst ein He-Ne-Laser (LASOS Lasertechnik GmbH). Der Laser musste im vierten Quartal 2023 durch die Neuanschaffung eines baugleichen Typs (LGK 7634) ersetzt werden. Dies wurde auch als Chance gesehen, die mit dem alten Laser

beobachteten Beugungsringe um den zentralen Auftreffquerschnitt im Detektor, die bei der Auswertung der Streuintensitäten kleinster Beobachtungswinkel störend wirken auszuschalten (Abb.4.2a). Leider wies auch der neue Laser die gleichen Beugungsringe auf (Abb.4.2b), sodass eine Alterung des Lasers als Ursache ausgeschlossen werden konnte. Als erster Lösungsansatz wurde eine zusätzliche Lochblende unmittelbar vor der Probenhalterung eingebaut, die zu einer Linderung des Problems führten. Eine völlige Ausblendung der Beugungsringe ist allerdings eher durch geeignete Faseroptik oder durch ein System aus zwei geeigneten Linsen zwischen denen sich eine Blende befindet zu erreichen. Im letzteren System fokussiert die erste Linse den Strahl in der Lochblende, die nur den zentralen (Gauss-förmigen) Bereich des Laserstrahls passieren lässt. Die zweite Linse re-kollimiert, also parallelisiert den Strahl wieder, nun ohne die Beugungsanteile.

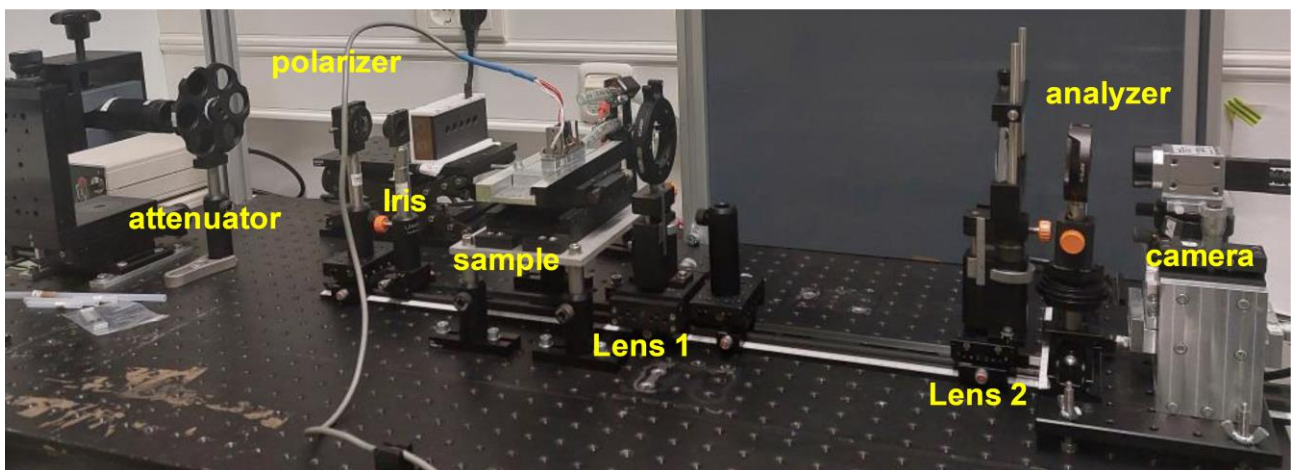


Abb. 4.1: Stand des Aufbaus der Kleinwinkellichtstreuunganlage zum Ende des vorliegenden Berichtszeitraums.

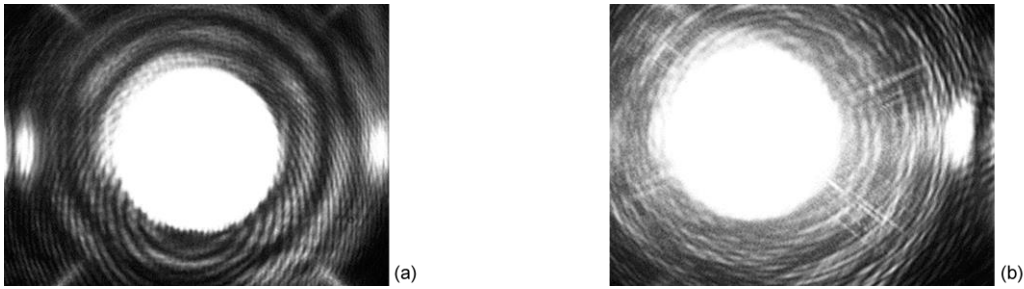


Abb. 4.2: Detektion des Primärstrahls vom Laser im Zentrum der Detektionseinheit, so wie der ursprünglich vorhandene Laser diesen erzeugte (a) und so wie der neu angeschaffte Laser ihn erzeugte (b).

Neben der Behandlung der Primärlichtquelle konzentrierten sich die Entwicklungsarbeiten an der SALS-Anlage auf das Problem der Sättigung von Pixel in der Detektionseinheit. Eine Sättigung während einer laufenden Messung kappt das zu erwartenden Signal und führt so zu einer Verfälschung der Messergebnisse. Hierzu wurde der bisher schon existierende Satz aus drei optischen Filtern mit unterschiedlichen optischen Dichten (OD) von OD = 1 (10%), OD = 1,3 (5%) und OD = 2 (1%) um einen weiteren Filter mit OD = 6 (0.0001%) erweitert. Mit diesem zusätzlichen Filter gelang eine deutliche Vergrößerung des dynamischen Bereiches der Signalstärke. Damit können nun auch Kristallisationskinetiken, die mit einer deutlich stärkeren Intensität enden, untersucht werden.

Zur Vermeidung von Verfälschung der winkelabhängigen Streuintensitäten vor allem zu kleinen Beobachtungswinkeln hin bei zeitauflösenden Experimenten, empfiehlt sich entweder bei variabler Primärabschwächung zu messen oder in Voruntersuchungen eine optimale Abschwächung zu identifizieren oder im Rahmen mehrere Reproduktionsexperimente die schwächer streuende Anfangsphase gesondert mit weniger starker Laserabschwächung zu untersuchen. Die Messungen aus Zeitphasen mit unterschiedlicher Abschwächung müssen dann aus mehreren Experimenten zusammengeführt werden. Der Einsatz einer verbesserten Primärabschwächung ist in Abb.3 visualisiert. Nebenbei ist es mit der erweiterten Abschwächung gelungen auch eine schöne Verbesserung zu illustrieren, welche durch die neue, im vorhergehenden Berichtszeitraum angeschafften Kamera, erzielt wurde (Abb. 4.3).

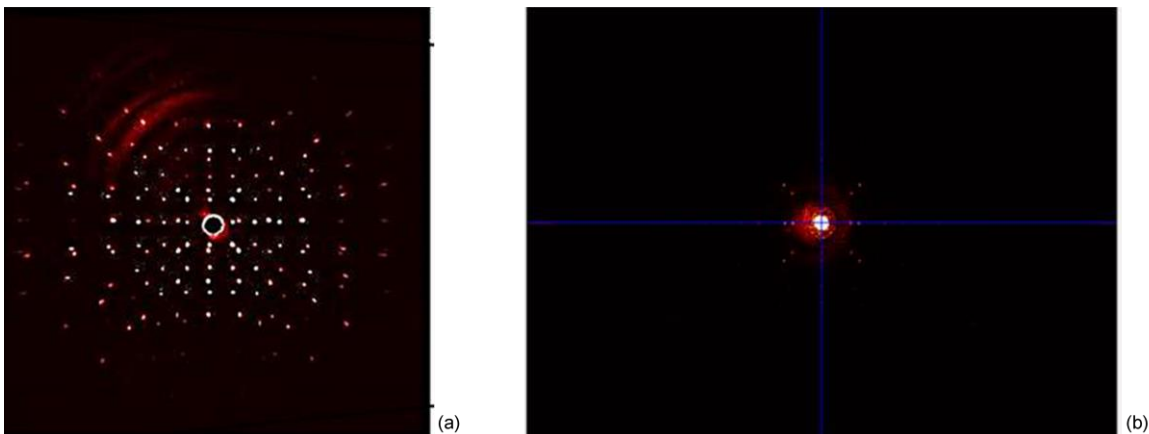


Abb. 4.3: Aufnahme eines Detektionsbildes nur des Primärlichtes ohne eine Probe. Die Abbildung (a) zeigt ein Bild, welches noch mit der alten Kamera aufgenommen wurde. Während der zentrale Laser-Fleck in der Detektormitte durch vollständige Übersättigung dunkel erscheint (Übersättigung eines Pixels der alten Kamera setzt die angezeigte Intensität des Pixels auf 0), sieht man in der neuen Anlage, Abbildung (b), die Intensität des Primärstrahls im Zentrum des Detektors. Außerdem fehlen die störenden Reflexe (b), welche die alte Kamera aufwies (a) bedingt dadurch, dass bei der alten Kamera die Detektorelektronik auf der Pixelvorderseite unmittelbar hinter einer Pixellinse angebracht ist, im Gegensatz zur neuen Kamera bei welcher die Detektorelektronik auf der Rückseite angebracht ist.

Ergänzend wurde auch die im Rahmen des Projektes PLANOM in Paderborn entwickelte GUI Software unter Verwendung eines MATLAB-Codes zur Datenauswertung durch die folgenden Aspekte erweitert:

Der Zeitaufwand für die Erstellung einer eindimensionalen (also nur vom Streuvektor q abhängigen) Streukurve aus einem zweidimensionalen Streubild der Detektionskamera konnte von bisher ca. 35 Sekunden auf 2-3 Sekunden gekürzt werden. Diese Verkürzung bringt vor allem bei zeitauflösenden Experimenten mit mehreren 100 Messungen eine erhebliche Zeitersparnis bei der Datenauswertung.

Algorithmen zur Erkennung/Berücksichtigung/Maskierung von Pixeln auf Grund von Übersättigung und zur Berücksichtigung von Dunkelstrom und Untergrundstreuung durch entsprechende Subtraktion wurde bisher in separaten Origin-Routinen ausgeführt und sind nun in die GUI Software zu einem Gesamtpaket zusammengefügt worden.

Die Software kann als stand-alone Anwendung auf beliebige Nutzersysteme übertragen werden.

Die gesamte Apparatur wurde im Juli 2024 an den Arbeitskreis von Prof. J. Meyer transferiert, da Prof. K. Huber im Ruhestand und Dr. S. Sahas Beschäftigungsverhältnis beendet ist. Die Apparatur soll in Lippstadt sobald wie möglich wieder in Betrieb genommen werden. Der Wissenstransfer durch freiwilligen Einsatz von Prof. K. Huber und Dr. S. Saha ist zugesagt und somit bestmöglich sichergestellt. Es wird damit gerechnet, dass die Apparatur spätestens im September 2024 wieder für Messungen genutzt werden kann.

Während des zweiten Berichtszeitraumes konnte der Befund erarbeitet werden, dass eine Additivierung von PLA-Proben mit N,N'-Ethylenbis-(stearamid) (EBS) und N,N'-ethylenbis-(12-hydroxystearamid) (EBHS) das normale Kristallisationsvermögen von PLA insofern stark beeinflusst als es bei der Temperierung bei 65 °C zu einer deutlich geringeren Trübung kommt. Als Arbeitshypothese dient die Vermutung, dass die Additive zu einer höheren Keimbildungsrate und damit zu mehr kristallinen Bereichen kommt die jetzt kleiner sind und die Probe optisch homogener machen. Aufbauend auf diese erfolgversprechenden Hinweise wurden innerhalb des vorliegenden Berichtszeitraumes im Rahmen von AP3 in den Arbeitskreisen von Prof. Meyer (Lippstadt) und Prof. Seidel (Maastricht/Aachen) systematisch Proben mit EBS oder EBHS additiviert und anschließend im Hinblick auf die anvisierten Materialeigenschaften untersucht. Einige dieser Proben wurden im Rahmen des AP4 auch erstmalig auf ihr Kristallisationsverhalten untersucht.

In der Abb. 4 sind beispielhaft zweidimensionale Lichtstreuendiagramme als „Schnappschüsse“ eines Kristallisationsverlaufes gezeigt. Hierzu wurde vertikal polarisiertes Licht eingestrahlt und das depolarisierte Streulicht nach Durchtritt durch die PLA-Probe bei horizontaler Polarisation aufgenommen (Hv-Einstellung). Die entsprechenden Proben des Polylactids L130 wurden hierzu aufgeschmolzen und anschließend bei 100 °C kristallisiert. Die linke Spalte von Abb. 4 zeigt Aufnahmen der reinen Polylactidprobe und die rechte Spalte solche der mit 0,5% EBHS dotierten Polylactidprobe. Während die reine PLA-Probe das für Sphärolithbildung charakteristische Kleeblattmuster aufweist, ist das Streubild der dotierten Probe zwar ebenfalls vom Streuwinkel abhängig, zeigt jedoch nur noch ein rotationssymmetrisches Muster.

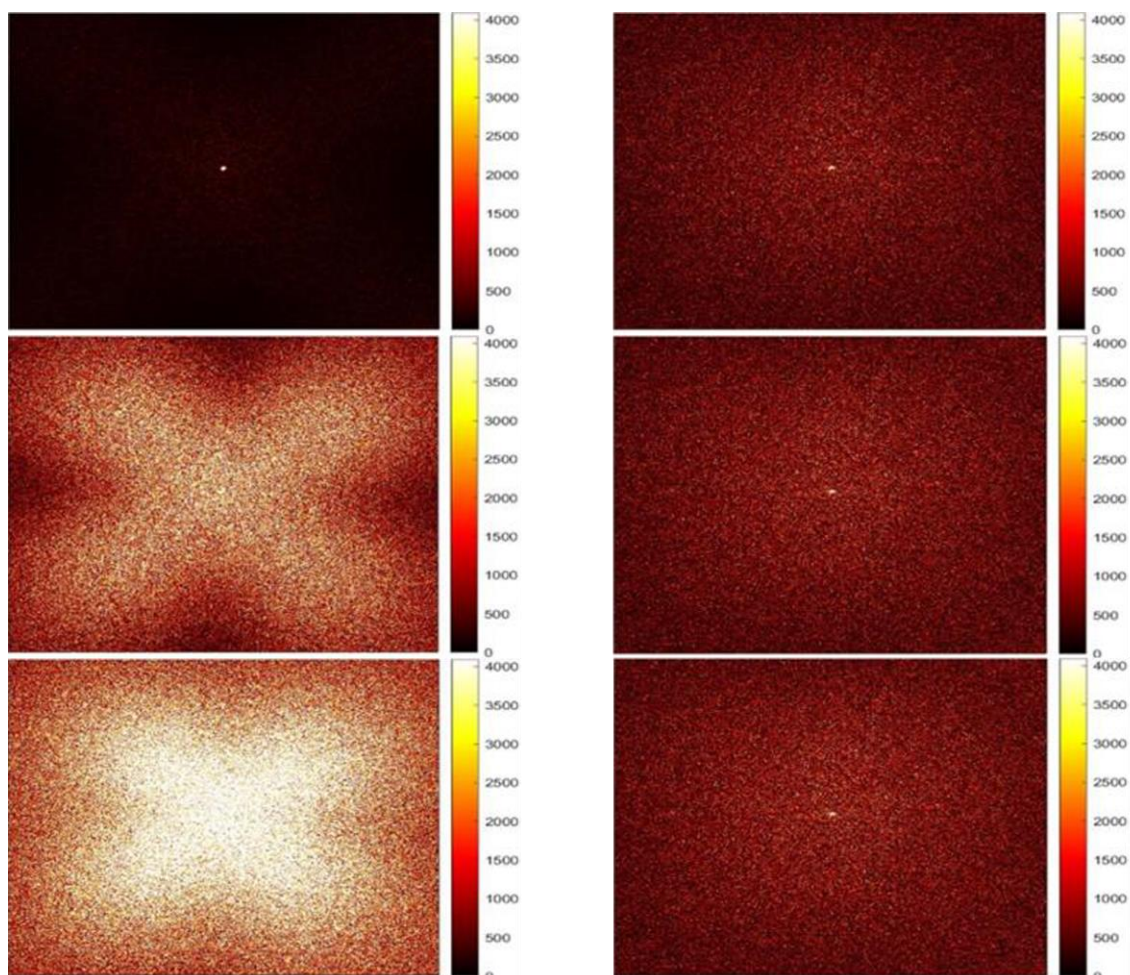


Abb. 4.4: Depolarisierte Lichtstreuung, aufgenommen während der Kristallisation einer reinen Polylactidprobe (L130) (linke Spalte) und während der Kristallisation einer L130-Probe, die mit 0,5% EBHS dotiert war (rechte Spalte). Die drei Streumuster sind jeweils von oben nach unten 1 min, 1,5 min und 2,5 min nach Start des Experimentes aufgenommen worden.

Um den Nachweis zu erbringen, dass die weiterentwickelte SALS-Anlage brauchbare und verlässliche Resultate liefert, wurden zunächst Auswertungen der reinen PLA-Probe so durchgeführt, wie in einer diesem Projekt vorausgegangenen Forschungsarbeit [16]. Mit Werten entlang der Diagonalen des zweidimensionalen Detektors (maximaler Bereich im Kleeblattmuster) wurden eindimensionale Streukurven als Streuintensität versus

Streuvektor q in Abhängigkeit der Kristallisationszeit ermittelt (Abb.5a). Sämtliche Streukurven wiesen erwartungsgemäß Maxima auf. Durch Kurvenanpassung wurden die Maxima der Streukurven und daraus der Radius der wachsenden Sphärolithe ermittelt. Die daraus resultierenden Wachstumskurven als Sphärolithradius versus Zeit sind in Abb.5b dargestellt. Die sich hieraus ergebenden Steigungen sind Wachstumsraten der Sphärolithe. Ein Vergleich der ermittelten Wachstumsrate bei einer Kristallisationstemperatur von 100 °C stimmt exzellent mit Literaturdaten überein (Abb.5c). Dies lässt nur den Schluss zu, dass die instrumentelle Weiterentwicklung zu keiner Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit des Instrumentes geführt hat.

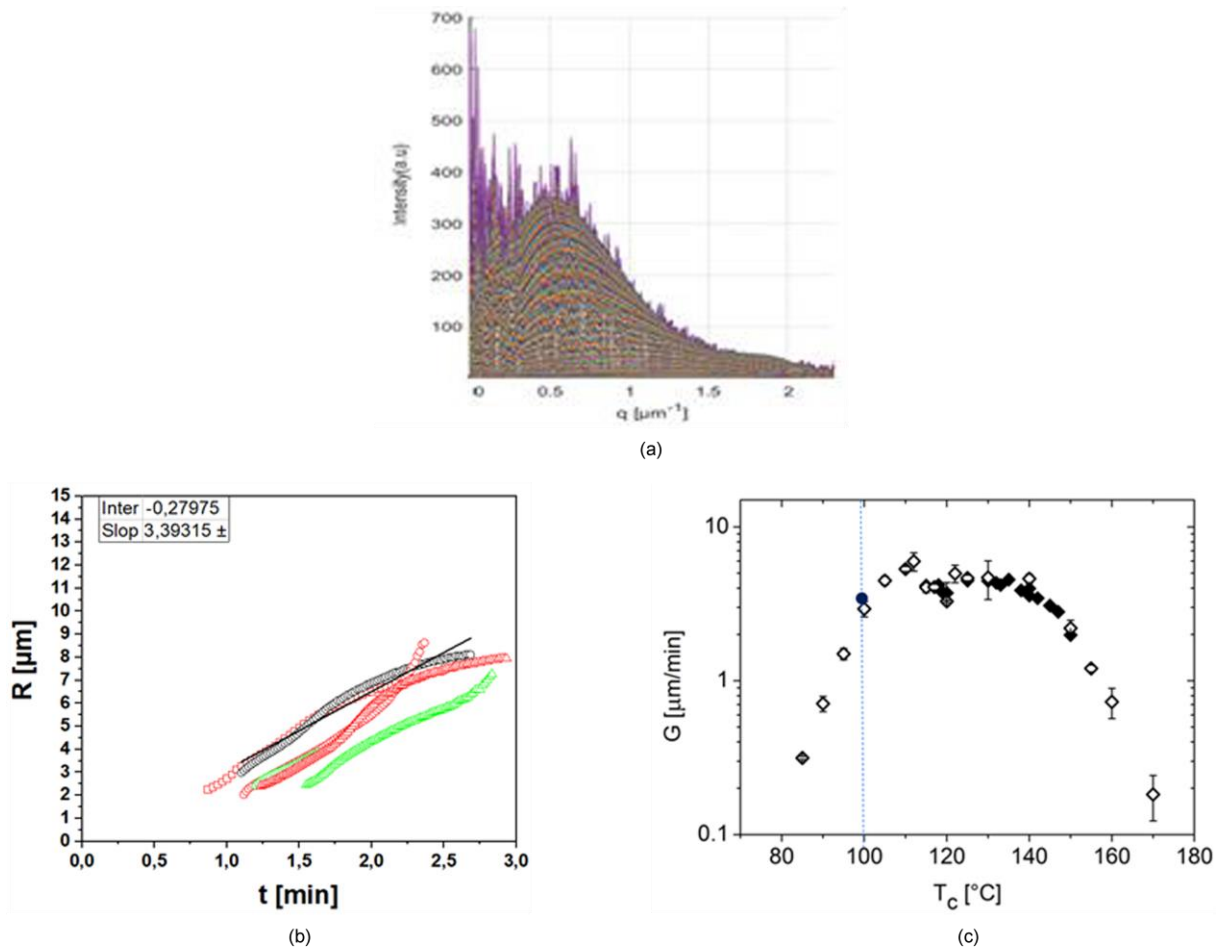


Abb 4.5: (a): Depolarisierte Streukurven aufgenommen unter einem Azimutwinkel von 45°. Glockenkurven deren Maximum mit zunehmender Zeit zu kleineren q -Werten wandert sind klar erkennbar. (b): Aus den q -Werten der Maxima lassen sich Sphärolithradien berechnen, die für mehrere Reproduktionen in Funktion der Kristallisationszeit dargestellt sind. (c): Ein beispielhaft durchgeführter linearer Fit an die schwarzen Datenpunkte ergibt eine Sphärolithwachstumsrate von 3,4 $\mu\text{m}/\text{min}$. Vergleich dieser Wachstumsrate mit Literaturwerten [16] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Bei den mit EBHS dotierten PLA-Proben ist eine solche Auswertung mangels Maxima nicht möglich. Um dennoch weitere Informationen aus diesen Streukurven zu gewinnen, werden die Streukurven als sogenannte Kratky-Auftragungen dargestellt und die Flächen (also Integrale) unter diesen Kurven bestimmt (Abb.6a).¹ Dieses Verfahren entspricht der Bestimmung der Porod'schen Invariante depolarisierter Lichtstreuung. Die Flächen unter den Kurven können als Maß für den Massenanteil der streuenden Sphärolithe (entsprechend einem kristallinen Anteil) aufgefasst werden und/oder als Maß für den Streukontrast eines zweiphasigen Systems betrachtet werden. Immerhin gelänge man unter Berücksichtigung des zweiten Ansatzes zu einer zwanglosen Interpretation der in vorangegangenen Abschnitten vorgeschlagenen größeren optischen Homogenität der additivierten Probe im Vergleich zum reinen PLA (Abb.6b). Diese ersten sehr vielversprechenden SALS-Experimente veranschaulichen das große Potenzial, welches in einer zukünftigen, detaillierteren Anwendung dieser Messtechnik im Hinblick auf die Entwicklung neuer, PLA-basierter Materialien mit interessanten optischen Eigenschaften steckt.

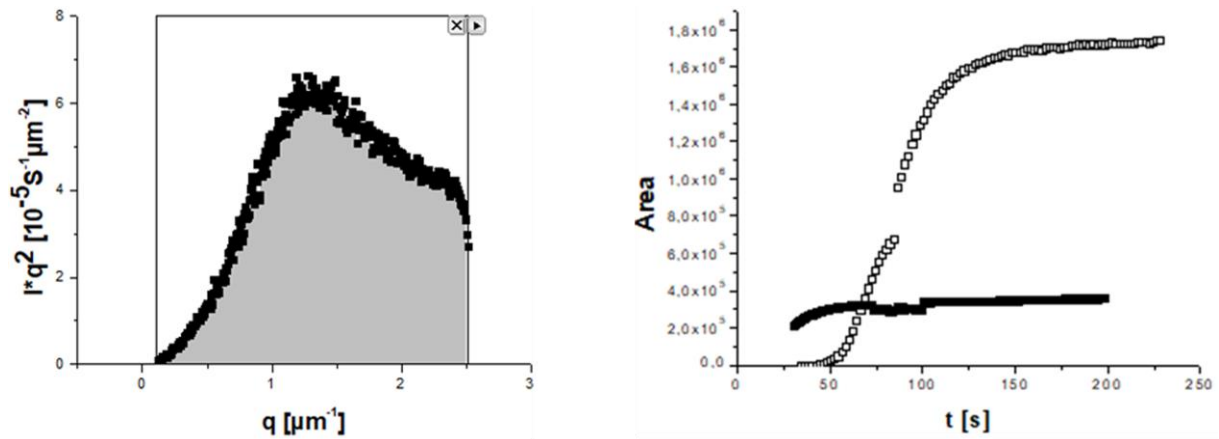


Abb.6. Anwendung des Konzepts der Porod-Invariante auf depolarisierte Lichtstreuung. Linke Grafik: Berechnung der Kratky-Auftragung aus einer jeden Streukurve durch Multiplikation der ursprünglichen Streukurve mit dem Betragsquadrat des Streuvektors. Rechte Grafik: Das Integral einer jeden Kratky-Auftragung aus der zweitauflösenden Verfolgung eines isothermen Kristallisationsvorgangs in Abhängigkeit der Zeit entsprechend einer zeitlichen Entwicklung der Porod-Invarianten.

Als Unterstützung der Arbeiten im Arbeitskreis von Prof. J. Meyer an der HSHL wurden folgende weitere Arbeiten an der Universität Paderborn durchgeführt.

Zur Klärung der Kristallinität von PLA-Proben wurden differenzkalorimetrische Messungen durchgeführt. Hierbei wurde durch einmaliges Aufschmelzen und anschließendes, rasches Abschrecken die thermische Vorgeschichte des Polylactids gelöscht. Anschließende anisotherme Messungen mit einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ zeigen, dass sowohl die klareren, getemperten Compounds als auch das eingetrübte reine PLA im semikristallinen Zustand vorliegen.

Zur photothermischen Alterung der entwickelten Materialformulierungen in AP5 an der HSHL wurden zusätzliche Alterungsplätze aufgebaut. Hierfür wurden weitere Bauteile benötigt. Die Universität Paderborn verfügt über eine Werkstatt und unterstützte die HSHL an dieser Stelle durch die Herstellung entsprechender Komponenten. Konkret wurden sieben Kupfer-Kühlkörper sowie dazu passende Teflon-Halter für eine Hochleistungs-LED gefräst. Außerdem wurden zwölf doppelwandige Edelstahlbecher mit Wasseranschlüssen versehen. Diese Bauteile formen zusammen eine wassergekühlte Reaktorkammer und ermöglichen die Materialien so zu temperieren, dass der Alterungsprozess bei Raumtemperatur untersucht werden kann.

1.5 Arbeitspaket 5: „Analyse optische Eigenschaften, Alterung“

Um die Lebensdauer der entwickelten PLA/Fettsäureamid Compounds abzuschätzen, wurden die Materialien für 5000 h in dedizierten Alterungsreaktoren bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt mit einer LED, die Strahlung mit einer Wellenlänge von 450 nm (blaues Licht) und einer Halbwertsbreite von 17 nm emittiert. Dies entspricht der kurzwelligeren Strahlung, die konventionelle LEDs bauartbedingt emittieren und die in Versuchen mit optischen Polymeren wie PC zu Materialversagen führt. In dem verwendeten Aufbau werden die Proben mit einer Bestrahlungsstärke von ca. 16 kW/m² bestrahlt [1]. Die Probenkammer wird stetig mit Wasser gekühlt um die Alterung durch elektromagnetische Bestrahlung von thermischen Einflüssen trennen zu können. Um die Alterung möglichst rasch ablaufen zu lassen und gleichzeitig die Kristallinität der Proben nicht zu beeinflussen, wurden die Materialien bei Temperaturen kurz unterhalb der Glasübergangstemperatur bestrahlt. Um die dafür geeignete Temperatur des Kühlmittels zu finden, wurde der Alterungsreaktor aktiviert und die Temperatur an einer Verbrauchsprobe mittels Thermografie kalibriert (siehe Abb. 5.1 a)). Die Ergebnisse sind in Abb. 5.1 b) dargestellt. Die mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperatur der Materialien (siehe Abb. 3.21) wurde als obere Grenztemperatur festgelegt, daher werden die Reaktoren 10 °C unterhalb dieser Temperatur, bei 47 °C betrieben, so dass die Kettenbeweglichkeit minimal sein sollte. Nach der Kalibration ist das Kühlmittel mit 40,4 °C zu temperieren. Aufgrund der in der Einstellung der Kühlthermostate nicht abbildbaren Genauigkeit werden die Reaktoren mit 40 °C Wassertemperatur temperiert. Die LEDs werden, wie in [1] beschrieben, mit 34 °C Kühlmitteltemperatur gekühlt um entstehende Wärme abzuleiten.

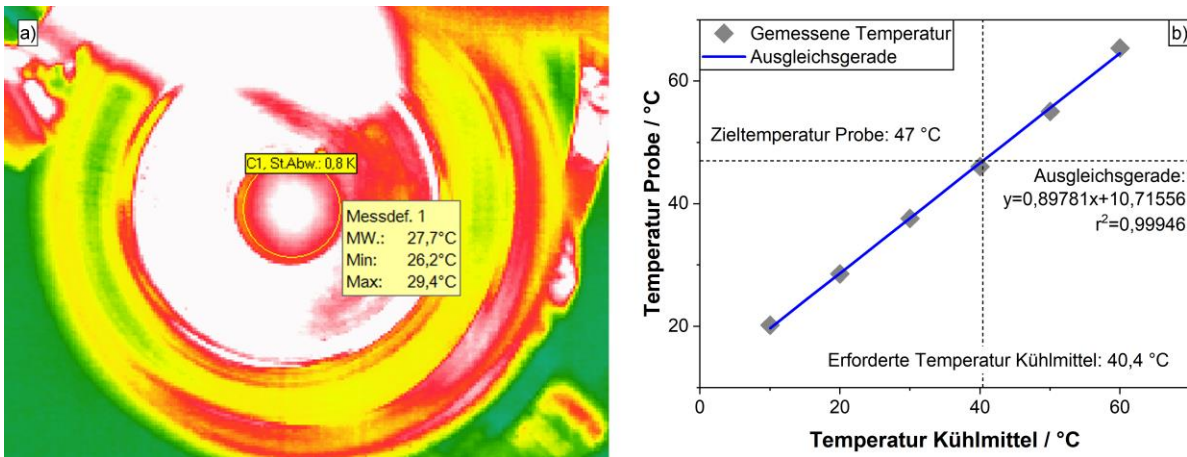


Abb. 5.1: Kalibration der Kühlmitteltemperatur um die Materialien bei 47 °C Proben­temperatur zu altern. a) thermografische Messung der Probe, b) Kalibrationsgerade der Proben­temperatur gegen die Temperatur des Kühlmittels. Um eine Proben­temperatur von 4 °C zu halten, muss das Kühlmittel auf etwa 40 °C temperiert werden.

Aus vorhergehenden Untersuchungen ist bekannt, dass das optische Polymer Polycarbonat in diesem Versuchsaufbau und bei 10 °C verringerter Proben­temperatur nach 5000 h deutliche Anzeichen von photothermischer Alterung zeigt. Die Transmission des Materials verringert sich im kurzwelligeren (blauen) Spektralbereich deutlich. Gleichzeitig haben Versuche mit PLA eine Aufhellung des Materials im kurzwelligeren Bereich des elektromagnetischen Spektrums gezeigt [17]. Ein unerwünschter Einfluss der Additive soll hier nun ausgeschlossen werden. Es werden je Compound sieben Proben unter den beschriebenen Bedingungen gealtert und zwischenzeitlich mit UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert.

Die, über alle sieben Proben gemittelten, gerichteten Transmissionsspektren sind in Abb. 5.2 a)-c) dargestellt. Bei reinem PLA ist eine deutliche Aufhellung der Proben im kurzwelligeren Spektralbereich erkennbar. Besonders in den ersten 1250 h erhöht sich die Transmission im Wellenlängenbereich 250-400 nm. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den vorherigen Versuchen [17]. Die Charakterisierung der Compounds mit Additiven zeigt ein analoges Verhalten. Die Transmission der Proben im Bereich von 250-400 nm erhöht sich in den ersten 1250 h. Ein negativer Effekt der Additive kann nicht festgestellt werden. Die durchschnittliche gerichtete Transmission über den gesamten sichtbaren Bereich ist in Abb. 5.2 d) im Verlauf der Alterung gegeben. Das Diagramm zeigt die anfänglich geringfügig kleinere Transmission der Compounds, im Vergleich mit den reinen PLA Proben. In den ersten 1250 h steigt die gerichtete Transmission und die PLA und PLAEBHS Proben gleichen sich an. Die Transmission der PLAEBHS Proben nimmt stärker zu als die von reinem PLA. Nach der anfänglichen Erhöhung ist ein leichter Rückgang bis 2750 h zu erkennen. Im Bereich 2750-5000 h steigt die gemittelte gerichtete Transmission wieder an. Die Schwankungen ab 1250 h gehen jedoch kaum über die beobachtete Streuung der Messwerte hinaus und werden daher als nicht signifikant betrachtet. Die Proben behalten die nach 1250 h leicht erhöhte Transmission bei.

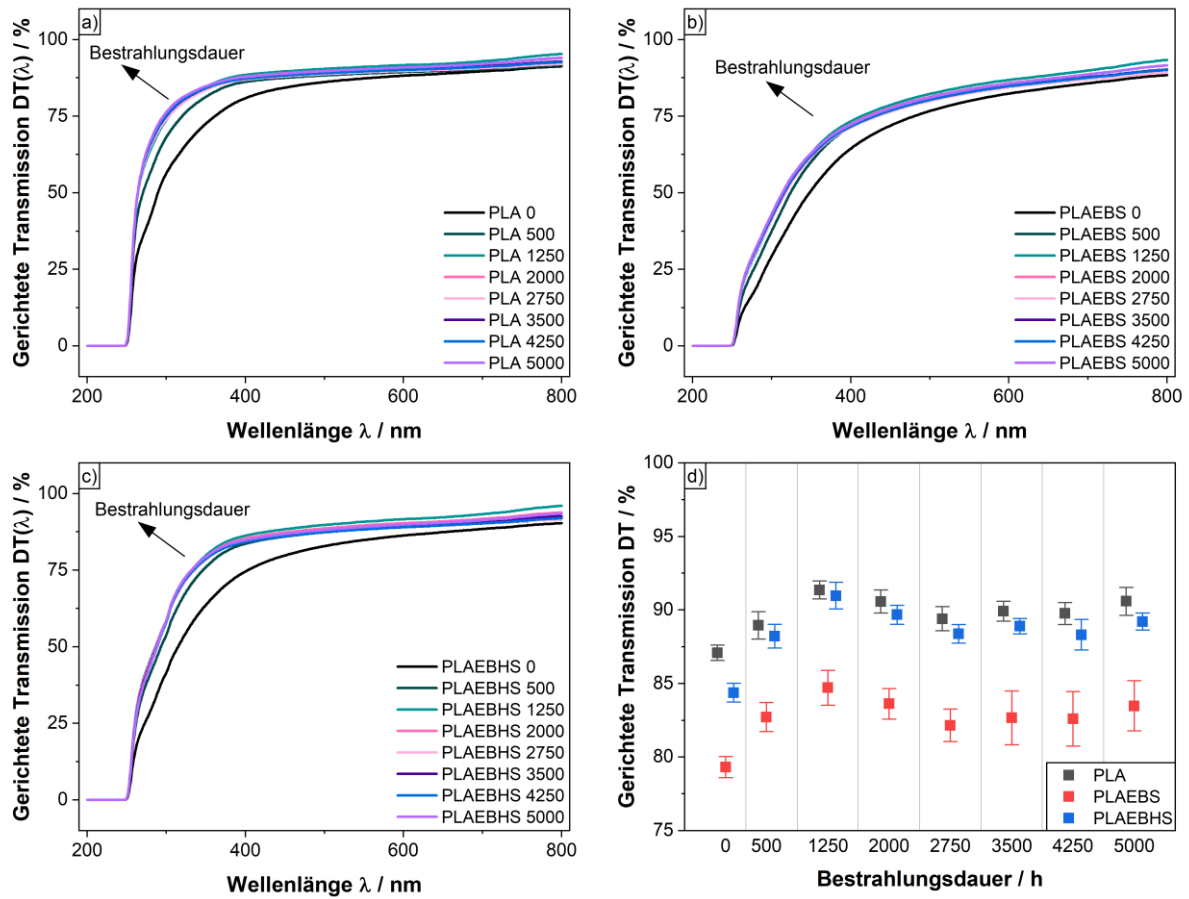


Abb. 5.2: Transmission von PLA, PLAEBES und PLAEBHS Proben im Verlauf der photothermischen Alterung mit 450 nm Bestrahlung (16 kW/m^2) bei $47 \text{ }^\circ\text{C}$ Probentemperatur. Transmissionsspektren von a) PLA, b) PLAEBES und c) PLAEBHS, sowie d) die mittlere gerichtete Transmission von sieben Proben je Material im sichtbaren Spektralbereich über die Alterungsdauer.

Ein wichtiges Maß für optische Materialien ist der Haze-Wert, welcher die Trübung der Materialien beschreibt. Dieser ergibt sich aus dem Anteil des transmittierten Lichts, das beim Austreten um mehr als 2° gestreut wird. Die HSHL besaß während der Projektlaufzeit kein normgerechtes Haze Messegerät, jedoch kann durch einen Vergleich von gerichteter und totaler Transmission ein Haze Wert bestimmt werden. Der Hersteller des UV/Vis-Messgeräts hat angegeben, dass auf diese Weise bestimmte Werte nahe an den Ergebnissen von Messungen nach DIN-Norm liegen.

Der Haze berechnet sich aus der Differenz der totalen Transmission und der gerichteten Transmission normiert auf die totale Transmission. Um das Ergebnis in pro Zent anzugeben, erfolgt noch eine Multiplikation mit 100 %. Die mittlere totale Transmission im sichtbaren Bereich ist in Abb. 5.3 a) angegeben. Zur Ermittlung des Haze, wurden gemessene gerichtete und totale Transmissionsspektren der Proben jeweils mit einander verrechnet. Erst dann folgt die Mittelung über die Gesamtzahl der Proben. Der Durchschnitt über den sichtbaren Spektralbereich der so erhaltenen Hazespektren ist in Abb. 5.2 b) angegeben. Während die totale Transmission in etwa dem Trend der gerichteten Transmission folgt, zeigen die Haze Werte keine signifikante Änderung über den Alterungszeitraum. Ein leichter Trend ist jedoch erkennbar: Der Haze der Proben nimmt über den Alterungszeitraum von 5000 h leicht ab. PLAEBHS Proben zeigen den größten Haze mit etwa 9 %. Der Haze von PLA und PLAEBHS liegt nah beieinander und unter 5 %, wobei sich der Haze von PLA in den ersten 500 h der von PLAEBHS annähert.

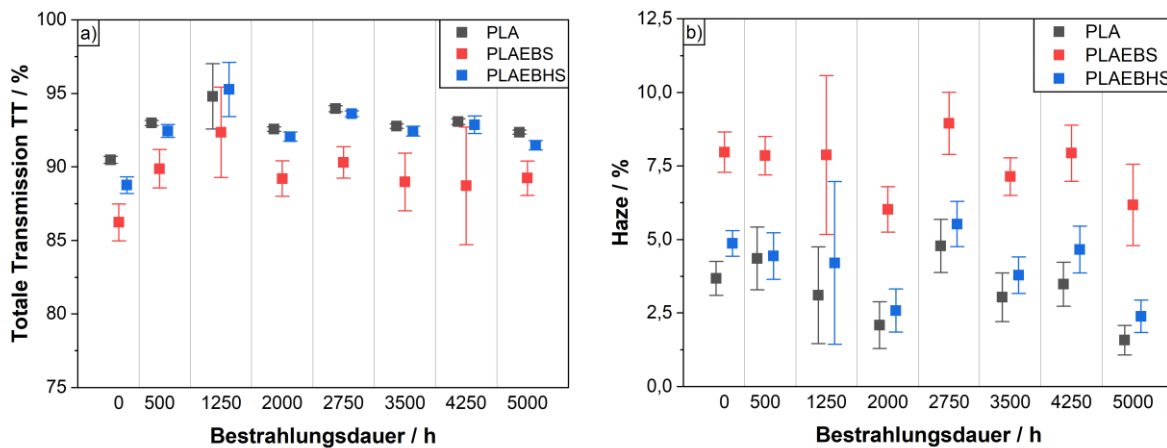


Abb. 5.3: a) gemittelte totale Transmission und b) Haze von je sieben PLA, PLAEBHS und PLAEBHS Proben im Verlauf der Alterungsdauer.

Parallel zu den Transmissionsmessungen wurde der Gelbwert der Proben in Reflexion gemessen (siehe Abb. 3.4 a). Dieser Wert ist von zentraler Bedeutung und zeigt besonders früh Zeichen von Alterung [18]. Ein höherer Gelbwert ist ein Anzeichen für einsetzende Alterungsprozesse und bedeutet gleichzeitig eine größere Absorption von blauer (kurzwelliger) Strahlung, was die Alterungsprozesse weiter beschleunigt. Der Prozess verstärkt sich demnach selbst.

Als „Gelbwert“ wurde im Projekt der b^* Wert der CIE $L^*a^*b^*$ Farbkordinaten genutzt, wobei L^* die Helligkeit, a^* die rote, bzw. grüne Färbung und b^* die bläuliche, bzw. gelbe Färbung angibt. Ein negativer b^* -Wert bedeutet blaue Färbung, während positive Werte eine Vergilbung anzeigen. Eine ideal weiße Fläche hat einen b^* Wert von 0. Aufgrund der Transparenz der Proben wurde in jeder Messung der Hintergrund mitgemessen und die erhaltenen Werte sind als qualitative Abweichung von der Hintergrundfarbe zu verstehen. Es wurde ein PTFE Probenhalter genutzt und der Gelbwert des Hintergrunds vor den Proben charakterisiert. Die angegebenen Hintergrund-Werte sind das Mittel aus je 5 Messungen. Die b^* Werte der Materialien sind über alle 7 Proben gemittelt und in Abb. 3.4 a) dargestellt. Anfänglich hatten die Proben einen b^* Wert von ca. 0 (PLA) 2 (PLAEBHS) und 4 (PLAEBHS). Nach den ersten 500 h im Alterungsreaktor sanken diese Werte auf -2 (PLA) -1,6 (PLAEBHS) und 0 (PLAEBHS) ab. Diese Werte bleiben über die gesamte Alterungsdauer nahezu konstant. Der Hintergrund hatte bei allen Messungen einen b^* von -2.6. Die Aufklärung in den kurzwelligigen Spektralbereichen zeigt sich auch im Gelbwert und die Proben zeigen eine leichte Verfärbung ins bläuliche.

Eine einsetzende Alterung des Materials bedeutet unter Anderem einen Kettenabbau auf molekularer Ebene. Um Aufschluss über die Kettenlänge des Materials zu gewinnen eignet sich Größenausschlusschromatographie (GPC). Die GPC wurde mit PMMA Standards kalibriert. Die PLA Proben wurden während des Alterns entnommen, in Schnappdeckelgläser gefüllt und in Aluminiumfolie gewickelt im Kühlschrank gelagert und nach Beendigung der Alterung alle zeitgleich gemessen. Das Laufmittel war Chloroform, die Proben wurden in einer Konzentration von 2 mg/ml gelöst. Die Messergebnisse sind in Abb.3.4 b)-d) dargestellt. Es zeigt sich eine konstante Abnahme des Molekulargewichts über die gesamte Alterungsdauer. Die Kettenlänge der PLA und PLAEBHS Proben verringert sich in 5000 h um 20 %, während die PLAEBHS Proben eine Reduktion um 17 % zeigen. Die Polydispersion der Proben nimmt in allen Materialien leicht zu, was für Photothermische Alterung typisch ist [19].

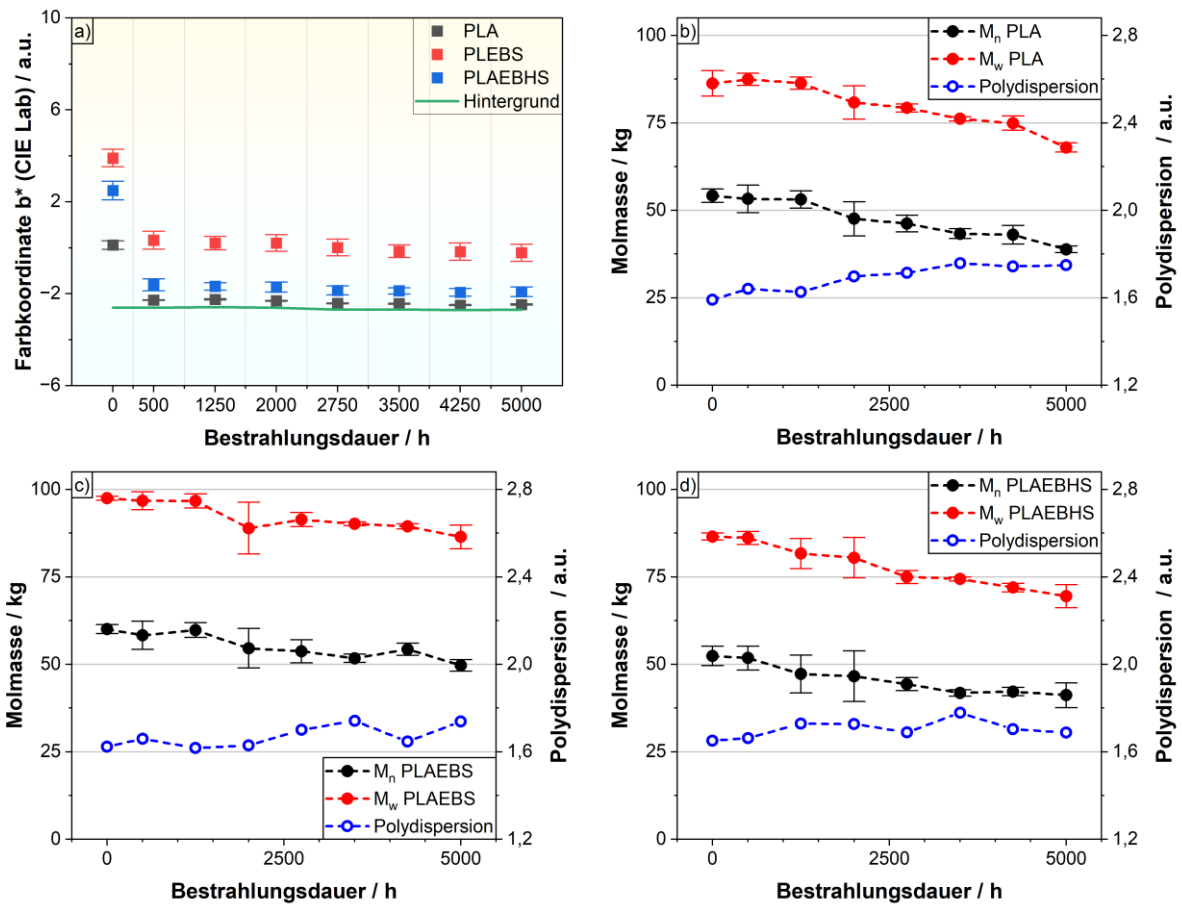


Abb. 5.4: a) Gelbwert der Compounds während der Alterungsdauer sowie Molekulargewicht von b) PLA, c) PLAEBHS und d) PLAEBHS, ebenfalls über die Alterungsdauer.

Nach Beendigung der Alterung wurden die Proben auf Veränderungen in ihrem thermischen Verhalten untersucht. Es wurden dynamisch differenzkalorimetrische (DSC) und thermogravimetrische (TGA) Messungen unter Stickstoff (50 ml/min) durchgeführt. Die DSC Messungen zeigen keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zu den Proben vor der Alterungsprozedur. Die Proben wurden bei 10 K/min aufgeschmolzen, 3 min bei 250 °C gehalten, und mit 50 K/min abgeschreckt. Anschließend erfolgte ein zweiter Heizvorgang: die Proben wurden erneut mit 10 K/min von 25 auf 250 °C erwärmt. Die Ergebnisse des zweiten Heizvorgangs sind in Abb. 3.5 a) dargestellt. Die Glasübergänge liegen alle im gleichen Bereich, wobei die Additive EBS und EBHS den Glasübergang leicht herabsetzen. Dies bleibt auch nach der Alterung bestehen. Ein Ähnliches Bild zeigt sich im Kristallisationsverhalten. Der Onset der Kristallisation der Compounds ist im Vergleich mit den reinen PLA Proben bei etwas niedriger Temperatur.

Der Masseverlust der Proben unter thermischen Einflüssen wurde mit TGA gemessen. Die Proben wurden von Raumtemperatur (25 °C) mit 10 K/min auf 600 °C erhitzt und durchgehend gewogen. Es hat sich gezeigt, dass alle Proben bei denselben Temperaturen an Gewicht verlieren. Die ersten 1 % Masseverlust war bei allen Proben nach etwa 30 min \pm 27 s, bzw. bei 315 \pm 5 °C erreicht. Nach 32:20 min \pm 12 s, bzw. bei einer Temperatur von 337 \pm 2 °C hatten die Proben 5 % ihrer Masse verloren. Ein 98 %-tiger Masseverlust war nach 37:36 min \pm 4 s bzw. bei 388 \pm 1 °C erreicht. Bei keiner der Proben blieb ein signifikanter Rückstand.

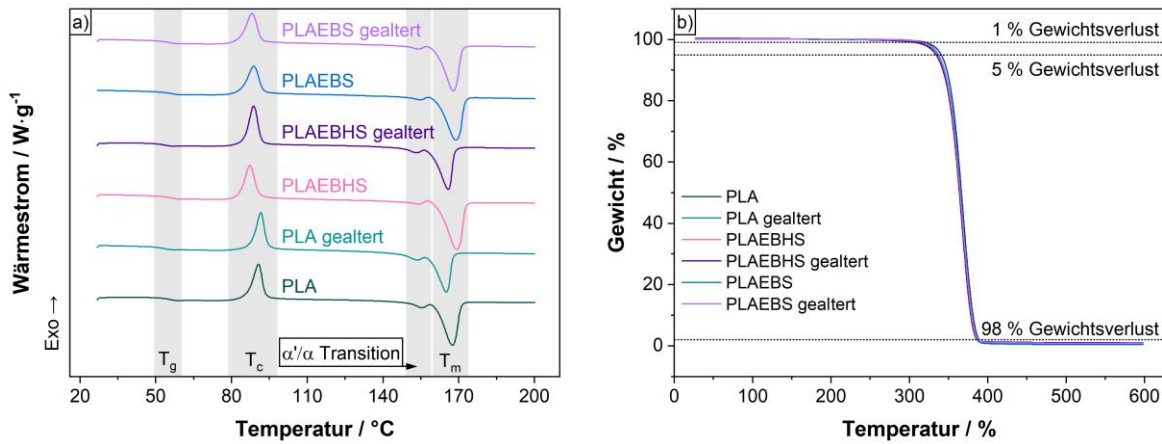


Abb. 5.5: Thermisches Verhalten der gealterten und ungealterten Compounds in: a) DSC Messungen und b) TGA Messungen

1.5.1 Alterung von PLA-Fasern

Zur Überprüfung des Alterungsverhaltens von Fasern wurde eine entsprechende Probe vom Projektpartner AMIBM an die HSHL übergeben, siehe Abb. 5.6. Die Fasermatte wurde in 4 Teile mit unterschiedlicher Geometrie geschnitten um die einzelnen Proben identifizieren zu können. Anschließend wurden die Fasern gealtert.



Abb. 5.6: Übergebene PLA-Faser Probe vom Projektpartner AMIBM an die HSHL

Aufgrund ihrer Struktur waren UV/Vis Messungen an den Fasern nicht möglich. Der Gelbwert wurde analog zu den oben beschriebenen Prozessen mit dem BYK Gerät gemessen und die Ergebnisse in Abb. 5.7 a) aufgetragen. Es zeigt sich eine anfängliche Verringerung der b^* Koordinate, was für eine eintretende bläuliche Verfärbung spricht. Die Ergebnisse liegen allerdings sehr nah beieinander. Die b^* Farbkoordinate des Hintergrunds ist in der Abbildung angegeben. Aufgrund der Beschaffenheit der Probe ist der Hintergrund in die Messung von Proben mit eingegangen.

Um die Degradation der Polymerketten in den Fasern zu klären wurden erneut GPC-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.7 b) dargestellt. Die Molare Masse der Proben verringert sich um ca. 6 % (gewichtsgemittelte Molmasse, M_w) bzw. 7 % (zahlengemittelte Molmasse, M_n). Die Dispersion verändert sich nicht signifikant.

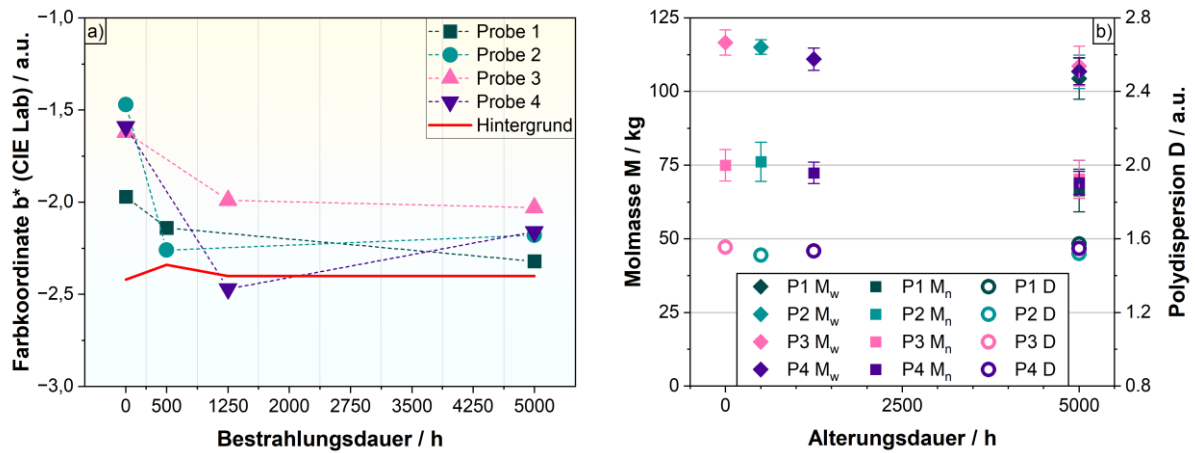


Abb. 5.7: a) gelbwerte der Fasern im Verlauf der Alterung. b) Molekulargewichte der Fasern im Alterungsverlauf.

1.6 Arbeitspaket 6 „Abbaubarkeit“

Die Proben wurden unter Kompostierungsbedingungen inkubiert, basierend auf der ISO 17556-Norm: „Kunststoffe – Bestimmung der Biodegradierbarkeit von Kunststoffen im Boden durch Messung des Sauerstoffbedarfs in einem Respirometer oder der Menge des produzierten Kohlendioxids“. Um zu bewerten, inwieweit Mikroorganismen im Boden Kunststoffe abbauen können, wurden Versuche bei 60 °C über einen Zeitraum von bis zu sechs Monaten durchgeführt. Die Temperatur wurde basierend auf den physikalischen Eigenschaften von PLA ($T_g \sim 55 \text{ °C}$) festgelegt. Der Grad der Biodegradation sollte als Prozentsatz der theoretischen Kohlenstoffumwandlung zu CO_2 ausgedrückt werden. Die Proben wurden in das SELUTEC Respirometer BSBdigi – 2.6.4 eingebracht. Jeder Reaktor des Respirometers enthielt eine Probenplatte (spritzgegossen und zuvor bei HSHL hergestellt), die mit 200 Gramm lokal beschafftem Boden bedeckt war. Durch Überwachung der Sauerstofffreisetzung wurde der Zersetzungsprozess bei 60 °C über einen Zeitraum von 62 Tagen verfolgt. Laut der ISO-Norm kann der Test bis zu 6 Monate dauern, je nach Fortschritt des Biodegradationsprozesses. Die Schlussfolgerungen können durch Überwachung des Sauerstoffverbrauchs in einem geschlossenen Respirometer oder der Menge des während des Abbauprozesses freigesetzten Kohlendioxids gezogen werden.

Abb. 6.1 zeigt den Sauerstoffverbrauch (O_2 in mg/L) im Verlauf der Zeit für die Proben L130EBHS0.5 und L130EBS0.5 sowie eine Boden-Kontrollprobe, gemessen gemäß der ISO 17556-Norm. Die Boden-Kontrollprobe wies einen konstanten und linearen Anstieg des Sauerstoffverbrauchs über den gesamten Testzeitraum auf, wie erwartet, was auf eine stabile mikrobielle Aktivität in der natürlichen Bodenmatrix hinweist. Diese Linie dient als Basislinie, um den zusätzlichen Sauerstoffbedarf, der durch die Biodegradation der getesteten Materialien entsteht, zu vergleichen. Die L130EBS0.5-Probe zeigte einen moderaten Anstieg des Sauerstoffverbrauchs, mit einem bemerkenswerten Plateau, das etwa Mitte März begann. Dies deutet darauf hin, dass das Material eine teilweise Biodegradation durchlief, jedoch in einem langsameren Tempo. Die Plateau-Phase könnte auf einen Rückgang des schnell verfügbaren, abbaubaren Inhalts oder auf eine mögliche Hemmung aufgrund struktureller oder zusammensetzungsbedingter Eigenschaften der Probe hinweisen.

Im Gegensatz dazu zeigte die L130EBHS0.5-Probe einen schnelleren und anhaltenderen Anstieg des Sauerstoffbedarfs, besonders auffällig nach Anfang März. Dieser Trend deutet auf eine verstärkte Biodegradationsaktivität und eine höhere mikrobielle Nutzung des Materials hin. Die verbesserte Abbauleistung dieser Probe könnte auf ihre strukturellen Eigenschaften zurückzuführen sein, wie etwa eine vergrößerte Oberfläche, reduzierte Kristallinität oder verbesserte Dispersion, die die mikrobielle Zugänglichkeit und den Abbau fördern können. Beide Materialien können unter diesen Bedingungen als biologisch abbaubar betrachtet werden; jedoch wies L130EBHS0.5 eine signifikant höhere Rate und Ausmaß der Biodegradation auf. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beide Proben Biodegradationsverhalten gemäß der ISO 17556-Norm zeigten, jedoch L130EBHS0.5 aufgrund seines verbesserten Sauerstoffbedarfsprofils vorteilhafter für Anwendungen zur Bodenbiodegradation ist. Die Tests werden jedoch fortgesetzt, bis die Proben vollständige Biodegradation erreichen oder nach Ablauf der 6 Monate, die gemäß der ISO-Norm als Obergrenze festgelegt sind.

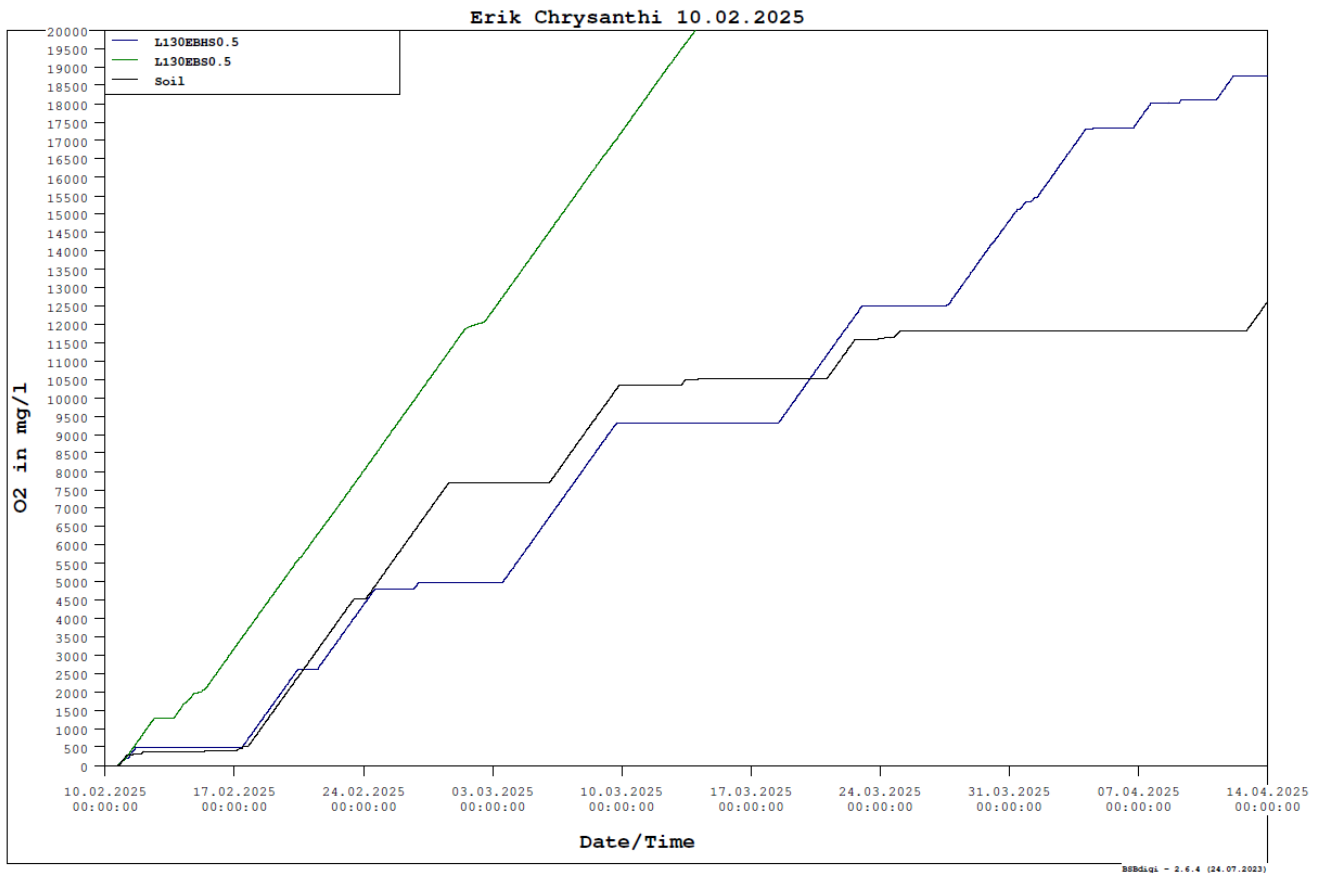


Abb. 6.1: Vom Respirometer erhaltene Daten, die den O₂-Verbrauch in mg/L von L130EBHS0.5, L130EBS0.5 und Boden als Referenz angeben.

2. Verwertung

a) Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen

keine

b) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Das Projekt war erfolgreich. Es konnten Klärmittel für PLA identifiziert werden, die auf einer Verkleinerung von Kristalliten im teilkristallinen PLA basieren. Diese Klärmittel sind Fettsäureamide. Die Kristallisation in Anwesenheit von Additiven wie EBHS wurde erfolgreich charakterisiert. Die bisherigen Ergebnisse zeigen vielversprechendes Potenzial für die Entwicklung neuer, optisch optimierter PLA-Materialien. Allerdings besteht weiterhin Forschungsbedarf, um wirtschaftlich sinnvollere Additive mit vergleichbarer oder verbesserter Wirkung zu identifizieren.

Der industrielle Projektpartner Busch und Müller hat bereits Interesse an einer Weiterführung der Arbeiten bekundet und wird sich aktiv an einem Anschlussprojekt beteiligen. Ziel ist es, die gewonnenen Erkenntnisse für die Entwicklung nachhaltiger Produkte zu nutzen und PLA-basierte Materialien mit verbesserten optischen Eigenschaften für industrielle Anwendungen marktfähig zu machen.

Abgesehen von der optischen Anwendung zeigen die Ergebnisse des WP1, dass das selbstverstärkte PLA ein höheres Elastizitätsmodul als reines PLA hat, was auch für andere Anwendungen wie Reisekoffer oder Verpackungen von Bedeutung sein könnte.

c) Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Das Projekt hat wertvolle wissenschaftliche Erkenntnisse über die Auswirkungen von Nanocellulosen und Fettsäureamiden als Additive auf die Kristallisation und die optischen Eigenschaften von PLA geliefert. Die entwickelten Analysemethoden, haben sich als effektive Werkzeuge zur Charakterisierung von Kristallstrukturen in Polymeren erwiesen.

Technisch eröffnet die verbesserte Kontrolle der Kristallisationsprozesse neue Möglichkeiten zur gezielten Modifikation von PLA-Materialien. Die Ergebnisse bilden eine solide Grundlage für weiterführende Forschungsarbeiten, insbesondere zur Identifikation alternativer, wirtschaftlich attraktiverer Additive.

Langfristig könnten die Erkenntnisse in zahlreiche optische Anwendungen und industrielle Produkte, besonders im Beleuchtungsbereich, einfließen. Die geplante Fortführung des Projekts in Kooperation mit industriellen Partnern unterstreicht das Potenzial für eine praxisnahe Umsetzung und eine erfolgreiche technologische Weiterentwicklung.

Die Entwicklung von PLA-sc in einer brauchbaren Form war schon immer eine Herausforderung, da das für die Herstellung dieser Kristalle erforderliche Glühen bei hohen Temperaturen auch die strukturelle Stabilität der PLA-Homokristalle zerstört. Die Ergebnisse des Schmelzelektrospinnens zeigen hier ein großes Potenzial, da bei diesem Ansatz durch die Anwendung von Wärme und einem elektrischen Feld der sc-PLA-Gehalt auf viel höhere Mengen als bei anderen Ansätzen erhöht werden konnte.

d) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die im Projekt PLANOM identifizierten Additive zeigen eine hervorragende Wirkung in PLA und es konnte ein Clarifier für den Biokunststoff identifiziert werden. Damit tritt PLA in Konkurrenz zu den etablierten Materialien wie PC oder PMMA. Außer PLA gibt es derzeit keine nachhaltige Option für optische Materialien hinsichtlich der Verwendung fossiler Rohstoffe sowie Kompostierbarkeit.

Während die aufgeführten Untersuchungen die Machbarkeit eines PLA Clarifiers zeigen gibt es weiterhin Optimierungsbedarf. Die Untersuchungen zeigen, dass die Temperaturbehandlung von zentraler Bedeutung ist. Gleichzeitig wurde noch keine Konzentrationsreihe mit den Fettsäureamiden durchgeführt. Die hier verwendeten Additive haben außerdem den Nachteil einer beschränkten Verfügbarkeit. Optimierung könnte in diesen Bereichen erfolgen. Die Temperaturbehandlung ist weiter anzupassen, während ein Einfluss der Additivkonzentration auf die erreichbaren optischen Eigenschaften naheliegt. Letztendlich steht der industriellen Anwendung aber der Preis der Fettsäureamide im Wege, weshalb Additive mit höherer Verfügbarkeit untersucht werden sollten. Besonders Metallseifen und andere Fettsäurederivate wie -Ester liegen hier aufgrund ihrer chemischen Verwandtschaft zu EBS und EBHS nahe. Außerdem sollten PLA Oligomere, anorganische Füllmittel sowie die Formulierung von Polymerblends mit weiteren Biokunststoffen untersucht werden. Es wurden bereits Gespräche mit potentiellen Industriepartnern geführt, die an einer Beteiligung im Anschlussprojekt ausdrücklich interessiert sind.

3. Erkenntnisse von Dritten

Die Verwendung von EBS und/oder EBHS zur Aufhellung von semikristallinen PLA Folien wird in folgenden Artikeln beschrieben

1. Chen X, Yao J, Yu J, Mi M, Xu Y, Bai H. Toward Heat-Resistant and Transparent Poly(l -lactide) by Tailoring Crystallization with an Aliphatic Amide as a Nucleating Agent. *Ind Eng Chem Res.* 2022;61(37): 13921-13928. doi:10.1021/acs.iecr.2c02811
2. Nam JY, Okamoto M, Okamoto H, Nakano M, Usuki A, Matsuda M. Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low-molecular weight aliphatic amide and polylactide. *Polymer.* 2006;47(4): 1340-1347. doi:10.1016/j.polymer.2005.12.066
3. Pluta M, Bojda J, Makowski T, et al. Significant modification of the surface morphology of polylactide (PLA) and PLA-halloysite nanocomposites in the presence of N,N'-ethylenebis(stearamide) upon thermal treatment. *Express Polym Lett.* 2020;14(12): 1155-1168. doi:10.3144/expresspolymlett.2020.94
4. Pluta M, Bojda J, Piorkowska E, Murariu M, Bonnaud L, Dubois P. The effect of halloysite nanotubes and N,N'- ethylenebis (stearamide) on the properties of polylactide nanocomposites with amorphous matrix. *Polymer Testing.* 2017;61: 35-45. doi:10.1016/j.polymeresting.2017.04.016
5. Saitou K, Yamaguchi M. Transparent poly(lactic acid) film crystallized by annealing beyond glass transition temperature. *J Polym Res.* 2020;27(4). doi:10.1007/s10965-020-02071-y

Eine Erhöhung der gerichteten Transmission in teilkristallinen Belnds mit PLA und verschiedenen Biokunststoffen semikristallinen wird in folgenden Artikeln beschrieben.

1. Aversa, C.; Barletta, M.; Koca, N. Processing PLA /P(3HB)(4HB) blends for the manufacture of highly transparent, gas barrier and fully bio-based films for compostable packaging applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 2023, 140 (13), e53669. doi: 10.1002/app.53669.
2. Macedo, M. A. de; Oliveira-Filho, E. R.; Taciro, M. K.; Piccoli, R. A. M.; Gomez, J. G. C.; Silva, L. F. Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) [P(3HB-co-4HB)] biotechnological production: challenges and opportunities. *Biomass Conv. Bioref.* 2022. doi: 10.1007/s13399-022-03500-2.
3. Shi, W.; Chen, Z. Mechanical, rheological, and crystallinity properties of polylactic acid/polyethylene glycol-polydimethylsiloxane copolymer blends by melt blending. *J. Appl. Polym. Sci.* 2023, 140 (4), e53346. doi: 10.1002/app.53346.

4. Saha, D.; Samal, S. K.; Biswal, M.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Preparation and characterization of poly(lactic acid)/poly(ethylene oxide) blend film: effects of poly(ethylene oxide) and poly(ethylene glycol) on the properties. *Polym. Int.* 2019, 68 (1), 164–172. doi: 10.1002/pi.5718.
5. Guo, X.; Liu, H.; Zhang, J.; Huang, J. Effects of Polyoxymethylene as a Polymeric Nucleating Agent on the Isothermal Crystallization and Visible Transmittance of Poly(lactic acid). *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53 (43), 16754–16762. doi: 10.1021/ie502104y (accessed 2022-09-13).

Eine hohe Transparenz wird für homogen verteilte Siliziumdioxid-Nanopartikel in Poly(lactid) Compounds berichtet. Die Partikel könnten ebenfalls als Keimbildner fungieren. Eine Untersuchung der Kristallisationseigenschaften hier erscheint möglicherweise zielführend.

1. Lai S-M, Chen J-R, Han J-L, Yu Y-F, Lai H-Y. Preparation and properties of melt-blended poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol)-modified silica nanocomposites. *J Appl Polym Sci.* 2013;130(1): 496-503. doi:10.1002/app.39183
2. Lv H, Song S, Sun S, Ren L, Zhang H. Enhanced properties of poly(lactic acid) with silica nanoparticles. *Polym Adv Technol.* 2016;27(9): 1156-1163. doi:10.1002/pat.3777
3. Ramji V, Vishnuvarthanan M. Influence of NiO Supported Silica Nanoparticles on Mechanical, Barrier, Optical and Antibacterial Properties of Poly(lactic acid) (PLA) Bio Nanocomposite Films for Food Packaging Applications. *SILICON.* 2022;14(2): 531-538. doi:10.1007/s12633-020-00839-x
4. Wen X. One-pot route to graft long-chain polymer onto silica nanoparticles and its application for high-performance poly(l-lactide) nanocomposites. *RSC Adv.* 2019;9(24): 13908-13915. doi:10.1039/c9ra01360a
5. Wen X, Lin Y, Han C, et al. Thermomechanical and optical properties of biodegradable poly(L-lactide)/silica nanocomposites by melt compounding. *J Appl Polym Sci.* 2009;114(6): 3379-3388. doi:10.1002/app.30896
6. Wu J-H, Kuo MC, Chen C-W. Physical properties and crystallization behavior of poly(lactide)/poly(methyl methacrylate)/silica composites. *J Appl Polym Sci.* 2015;132(32): n/a-n/a. doi:10.1002/app.42378

Die Verwendung von niedermolekularen PDLA Polymeren als Keimbildner wird hier beschrieben:

1. Jiang, Long; Shen, Tianfeng; Xu, Pengwu; Zhao, Xiyuan; Li, Xiaojie; Dong, Weifu et al. (2016): Crystallization modification of poly(lactide) by using nucleating agents and stereocomplexation. In: *e-Polymers* 16 (1), S. 1–13. DOI: 10.1515/epoly-2015-0179.

Mikroskopische Untersuchungen von PLA Compounds sind ebenfalls in der Literatur bekannt. Und werden zum Beispiel in den folgenden Artikeln beschrieben.

1. F. Foglia, A. de Meo, V. Iozzino, V. Volpe, R. Pantani, Isothermal crystallization of PLA Nucleation density and growth rates of α and α' phases, *Can J Chem Eng* 98 (2020) 1998–2007. <https://doi.org/10.1002/cjce.23818>.
2. M. Shahnooshi, A. Javadi, H. Nazockdast, K. Ottermann, V. Altstädt, Rheological rationalization of in situ nanofibrillar structure development: Tailoring of nanohybrid shish-kebab superstructures of poly(lactic acid) crystalline phase, *Polymer* 211 (2020) 123040. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123040>.
3. Q. Xing, R. Li, X. Zhang, X. Dong, D. Wang, L. Zhang, Tailoring crystallization behavior of poly(l-lactide) with a low molecular weight aliphatic amide, *Colloid Polym Sci* 293 (2015) 3573–3583. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3730-5>.
4. Q. Xing, X. Zhang, X. Dong, G. Liu, D. Wang, Low-molecular weight aliphatic amides as nucleating agents for poly(L-lactic acid): Conformation variation induced crystallization enhancement, *Polymer* 53 (2012) 2306–2314. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.034>.

Die Entstehung von Elektromagnetischen Absorptionsbanden im infraroten Bereich für PLA im semikristallinen Zustand wird in dem Folgenden Artikel beschrieben:

1. N.M. Praveena, P. Shaiju, R. Raj, E.B. Gowd, Infrared bands to distinguish amorphous, meso and crystalline phases of poly(lactide)s: Crystallization and phase transition pathways of amorphous, meso and co-crystal phases of poly(L-lactide) in the heating process, *Polymer* 240 (2022) 124495. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124495>.

4. Veröffentlichungen

1. M. Hemmerich, et al., Sustainable polymer optics: the bio-plastic PLA as an alternative to established optical plastics, Poster, MAKRO2022, 2022.
2. M. B. Kesting, et al., Poly(lactid) als nachhaltiges optisches Material - Eine Vorstellung des PLANOM Verbundprojekts, Talk, Campus Licht 2022, 2022.
3. M. B. Kesting, et al., Poly(lactid) als nachhaltiges optisches Material, in: *Lichttechnische Gesellschaft Österreichs et al. (Eds.), In: Lichttechnische Gesellschaft Österreichs, Deutsche Lichttechnische Gesellschaft e.V., European Lighting Expert Association (ELEA), Nederlandse Stichting voor Verlichtingskunde (NSVV), Schweizer Licht Gesellschaft SLG, LICHT2023 Tagungsband-Langfassungen: 25. Gemeinschaftstagung der lichttechnischen Gesellschaften Österreichs, Deutschlands, der*

- Niederlande und der Schweiz in Partnerschaft mit FILD und LUXLUMINA, 2023, 356 – 366. Kesting M, Tappe F, Saha S, et al. Polylactid als nachhaltiges optisches Material (PLANOM) [Poster]: Licht2023; 2023. doi: 10.13140/RG.2.2.35542.52802
4. M. B. Kesting, et al., Polylactid als nachhaltiges optisches Material, Talk, Licht2023, 2023.
 5. M. B. Kesting, et al., Polylactid als nachhaltiges optisches Material (PLANOM), Poster, Licht2023, 2023.
 6. M. B. Kesting, et al., Assessment of polylactide as optical material, Optical Materials: X, 24 (2024), 100360, <https://doi.org/10.1016/j.omx.2024.100360>.
 7. M. B. Kesting, et al., Towards Optical Quality PLA using Fatty Acid Amides as Clarifiers, eingereicht bei Biomacromolecules
 8. M. B. Kesting, et al., Entwicklung von PLA in optischer Qualität unter Verwendung von Fettsäureamiden als Clarifier. Eingereicht in: Lichttechnische Gesellschaft Österreichs, Deutsche Lichttechnische Gesellschaft e.V., European Lighting Expert Association, Nederlandse Stichting voor Verlichtingskunde, Schweizer Licht Gesellschaft SLG, eds. LICHT2025 Tagungsband-Langfassungen: 26.
 9. Enhancing Mechanical Strength and High Temperature Optical Transparency of Polylactic Acid (PLA) through Biobased Self-Reinforced Composites. Dornbirn Fiber Congress (Vortrag, Dornbirn, Österreich)
 10. Islands-in-the-sea bicomponent melt-spun stereocomplex PLA fibers. ADDITC (Poster - bester Posterpreis) (Stuttgart, DE)
 11. Optimizing melt-electrospinning conditions for stereocomplex PLA: An approach to biobased non-woven like fibers. Dornbirn Fiber Congress (Vortrag ist geplant)

Geplante peer-reviewed Veröffentlichungen:

1. Schmelz-Elektrospinnen von PLA-Stereokristallen und Prozessoptimierung (Paper ist 90% Fertig)
2. Zweikomponenten-Schmelzspinnen von PLA-sc
3. Selbstverstärkungseffekt von PLA-sc auf PLLA

Literatur

- [1] M. Hemmerich, et al., Advanced Test Setup for Accelerated Aging of Plastics by Visible LED Radiation, *Materials*, 13 (2020), 4261, <https://doi.org/10.3390/ma13194261>.
- [2] Q. Wang, et al., Structure and Properties of Polylactic Acid Biocomposite Films Reinforced with Cellulose Nanofibrils, *MOLECULES*, 25 (2020), <https://doi.org/10.3390/molecules25143306>.
- [3] Z. Wang, et al., Improvement of polylactic acid film properties through the addition of cellulose nanocrystals isolated from waste cotton cloth, *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES*, 129 (2019), 878 – 886, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.021>.
- [4] W. Liu, et al., Polylactic Acid (PLA)/Cellulose Nanowhiskers (CNWs) Composite Nanofibers: Microstructural and Properties Analysis, *J. Compos. Sci.*, 2 (2018), 4, <https://doi.org/10.3390/jcs2010004>.
- [5] R. Tanaka, et al., Cellulose nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO/NaClO/NaClO₂ systems in water at pH 4.8 or 6.8, *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES*, 51 (2012), 228 – 234, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.05.016>.
- [6] R. Karthika, et al., Nanocellulosic Materials for Papermaking and Paper Coating Industry, in: A. Barhoum (Eds.), In: Barhoum, A., Handbook of Nanocelluloses, Springer International Publishing, Cham, 2020, 1 – 34.
- [7] J. L. Orellana, et al., Mechanical and Optical Properties of Polylactic Acid Films Containing Surfactant-Modified Cellulose Nanocrystals, *JOURNAL OF NANOMATERIALS*, 2018 (2018), 1 – 12, <https://doi.org/10.1155/2018/7124260>.
- [8] S. Katz, Rodger P. Beatson, The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps, *Svensk papperstidning*, 87(6) (1984), 48 – 53.
- [9] M. Börjesson, G. Westman, Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties, in: M. Poletto, H. L. Ornaghi (Eds.), In: Poletto, M., Ornaghi, H. L., Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends, InTech, 2015.
- [10] E. Vatansever, et al., Polylactide cellulose-based nanocomposites, *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES*, 137 (2019), 912 – 938, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.205>.
- [11] S. Spinella, et al., Polylactide/cellulose nanocrystal nanocomposites: Efficient routes for nanofiber modification and effects of nanofiber chemistry on PLA reinforcement, *Polymer*, 65 (2015), 9 – 17, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.02.048>.
- [12] K.-i. Saitou, M. Yamaguchi, Transparent poly(lactic acid) film crystallized by annealing beyond glass transition temperature, *J Polym Res*, 27 (2020), 104, <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02071-y>.
- [13] X. Chen, et al., Toward Heat-Resistant and Transparent Poly(l-lactide) by Tailoring Crystallization with an Aliphatic Amide as a Nucleating Agent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 61 (2022), 13921 – 13928, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02811>.
- [14] H. Chen, et al., Thickness Dependence of Optical Transmittance of Transparent Wood: Chemical Modification Effects, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (2019), 35451 – 35457, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11816>.
- [15] N. M. Praveena, et al., Infrared bands to distinguish amorphous, meso and crystalline phases of poly(lactide)s: Crystallization and phase transition pathways of amorphous, meso and co-crystal phases of poly(L-lactide) in the heating process, *Polymer*, 240 (2022), 124495, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124495>.
- [16] N. Schmidt, et al., Phase Transformation Behavior of Polylactide Probed by Small Angle Light Scattering and Calorimetry, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 57 (2019), 1483 – 1495, <https://doi.org/10.1002/polb.24892>.
- [17] M. Hemmerich, et al., Photostability of polylactide with respect to blue LED radiation at very high irradiance and ambient temperature, *MATERIALS TODAY COMMUNICATIONS*, 31 (2022), 103307, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103307>.
- [18] K. Gandhi, et al., Acceleration parameters for polycarbonate under blue LED photo-thermal aging conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 164 (2019), 69 – 74, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.001>.
- [19] A. K. Rodriguez, et al., Effect of UV-aging on the mechanical and fracture behavior of low density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 180 (2020), 109185, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109185>.

ANHANG

Teilvorhaben 1: Materialentwicklung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit

1. Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Die Teilvorhaben 1 ist bei AMIBM e.V. durchgeführt. Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung von modifizierter PLA entweder mittels Selbstverstärkung oder Blends und Untersuchung der Abbaubarkeit des im Projekt entwickelten PLAs.

Das Hauptziel dieses Teilvorhabens besteht darin, die Trübung zu verhindern, die durch die Nachkristallisation von PLA verursacht wird. Dazu wurden verschiedene Ansätze identifiziert. Der erste Ansatz besteht in der Erzeugung sogenannter PLA-Stereokristalle (PLA-sc), entweder durch Schmelz-Elektrospinnen oder bikomponentiges Schmelzspinnen, die anschließend als Selbstverstärkung in PLA eingesetzt werden. Wenn diese PLA-sc in ausreichend feiner Verteilung in reinem PLA vorliegen, kann die Ausbildung großer Kristalle unterdrückt oder sogar die Kristallisation vollständig verhindert werden. Dadurch lässt sich die optische Stabilität auch bei höheren Temperaturen verbessern.

Ein zweiter Ansatz verfolgt die Verwendung geeigneter Polymerblends, um die Nachkristallisation gezielt zu hemmen. Der letzte Teil des Teilvorhabens umfasst die Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit der im Projekt entwickelten PLA-Materialien mit verbesserten optischen Eigenschaften.

2. Bearbeitete Arbeitspakete

2.1 Arbeitspaket 1: „Anpassung PLA“

Im Projekt wurden erfolgreich stereokomplexe PLA-Fasern (sc-PLA) mittels Schmelz-Elektrospinnen im Labormaßstab hergestellt und der Prozess optimiert. Eine anschließende thermische Behandlung bei 220 °C führte zu einem erhöhten Schmelzpunkt von 235 °C. Durch gezieltes Glühen konnte die Ausbildung von Homokristallen vollständig unterdrückt und die Bildung reiner Stereokristalle gefördert werden, was zu einer maximalen Kristallinität führte. Zur Entwicklung selbstverstärkter Verbundwerkstoffe wurden sowohl direkt eingesponnene Fasern als auch deren gemahlene Pulvervariante getestet. Bei der Verarbeitung mittels Mini-Compounder und Spritzgießen traten zunächst Entformungsprobleme auf. Untersuchungen zeigten, dass mit 10 Gew.-% sc-PLA-Fasern eine schnellere Trübung unter thermischer Belastung auftrat als bei reinen PLA-Proben, was auf einen Einfluss der Stereokomplexfasern auf die optische Stabilität hinweist. Die Pulverform zeigte aufgrund von Agglomeration eine reduzierte Lichtdurchlässigkeit, weshalb dieser Ansatz nicht weiterverfolgt wurde.

Für die Skalierung wurde eine Pilotanlage mit 600 Düsen eingesetzt, wobei eine optimierte Rezeptur aus 50 % PLLA und 50 % PDLA verwendet wurde. Die Herstellung größerer Polymermengen erfolgte mit einem Doppelschneckenextruder.

Im weiteren Verlauf wurde ein Zweikomponenten-Schmelzspinnverfahren etabliert, bei dem Fasern mit Insel-im-Meer-Struktur produziert wurden (PLLA als Matrix, PDLA als Inseln). Diese Struktur führte zur gezielten Ausbildung von Stereokomplexen an der Grenzfläche. Die so hergestellten Fasern wurden in Anteilen von 5 % und 10 % in PLA-Matrix eingebracht und mittels Spritzgießen und Pressen verarbeitet.

2.2 Arbeitspaket 2: „Blends“

B4Plastics entwickelte das biobasierte amorphe Polymer GalX zur Verwendung in PLA-Blend-Systemen. Insgesamt wurden drei verschiedene Typen von GalX synthetisiert und getestet. Mit dem DSM-Mini-Compounder und einer Mikro-Spritzgießmaschine wurden Proben mit GalX-Anteilen von 1, 3, 5 und 7 Gew.-% hergestellt. Es zeigte sich jedoch, dass die mechanischen Eigenschaften der PLA-GalX-Blends unzureichend waren. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften wurde das Molekulargewicht von GalX erhöht.

In Bezug auf die optischen Eigenschaften waren nur die Proben mit 1 Gew.-% GalX klar und transparent, während höhere Konzentrationen zu gelblichen und undurchsichtigen Proben führten. Die thermische Alterung der 1 %-Proben bei 65 °C zeigte, dass die Kristallisation in diesen Blends schneller einsetzte als bei reinem PLA L130, was zu einer rascheren Trübung führte.

Der Einsatz von GalX als amorphes Biopolymer beruhte auf Literaturergebnissen, in denen ein ähnlicher Ansatz mit PMMA (fossil basiert) erfolgreich war. In diesen Studien wurden die Mischungen jedoch mittels Lösungsmittelguss hergestellt, wodurch eine bessere molekulare Vermischung erzielt wurde. Um diesen Unterschied zu untersuchen, wurden PLA-GalX-Blends (1 %) auch im Lösungsmittelgussverfahren hergestellt, mit reinem PLA L130 und PMMA als Referenzmaterialien.

Die resultierenden Folien wurden auf optische Defekte wie Trübungen, Schlieren und Phasenseparation geprüft.

2.3 Arbeitspaket 6: „Abbaubarkeit“

Die Biodegradationstests wurden gemäß ISO 17556 durchgeführt, um die biologische Abbaubarkeit von PLA und seinen Additiv-Blends zu bewerten. Dabei wurden reines PLA sowie PLA mit 0,5 Gew.-% EBS bzw. 0,5 Gew.-% EBHS getestet. Alle Materialien erwiesen sich als biologisch abbaubar, jedoch führten die Zusätze EBS und EBHS zu einer Verlangsamung des Abbauprozesses.

3. Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 2

Im Rahmen des Projekts wurde ein neuartiger Prozess zur Herstellung von stereokomplexen Polymilchsäure-Fasern (sc-PLA) durch Schmelz-Elektrospinnen und Zweikomponenten-Schmelzspinnen entwickelt und erfolgreich im Labormaßstab sowie auf einer Pilotanlage umgesetzt. Die thermische Nachbehandlung der hergestellten sc-PLA-Fasern bei 220 °C führte zu einem erhöhten Schmelzpunkt von 235 °C und einer vollständigen Umwandlung zu reinen Stereokristallen, was eine maximale Kristallinität ermöglichte. Das Upscaling gelang mit einer 600-Düsen-Anlage und einer optimierten Rezeptur bestehend aus gleichen Anteilen von PLLA und PDLA.

Parallel dazu wurden auf Basis der hergestellten Fasern verschiedene selbstverstärkte PLA-Verbundwerkstoffe entwickelt. Erste Ansätze mit elektrogenesponnenen Fasern und deren gemahlenem Pulver zeigten Einschränkungen hinsichtlich optischer Klarheit aufgrund von Agglomeration in der Matrix. Bessere Ergebnisse konnten mit bikomponentigen, schmelzgesponnenen Fasern erzielt werden, bei denen stereokomplexe Kristalle gezielt an den Grenzflächen einer Insel-im-Meer-Struktur gebildet wurden. Zwar wurde die erwartete optische Transparenz nicht erreicht, jedoch führten diese Verstärkungsfasern zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls der hergestellten Proben.

Darüber hinaus wurde das biobasierte amorphe Polymer GalX in verschiedenen Zusammensetzungen mit PLA getestet, um eine verbesserte optische Stabilität und kristallisationshemmende Wirkung zu erzielen. Es zeigte sich jedoch, dass GalX und PLA nicht mischbar sind, was sowohl bei thermischer Verarbeitung als auch beim Lösungsmittelguss durch Phasentrennung und Trübung der Proben belegt wurde. Höhere GalX-Gehalte führten zu Eintrübung und Gelbfärbung der Proben, während nur die 1-Gew.-%-Mischungen transparent blieben. Auch bei diesen zeigte sich eine schnellere Kristallisation im Vergleich zu reinem PLA.

Zum Abschluss wurden Biodegradationstests nach ISO 17556 durchgeführt. Dabei bestätigte sich, dass alle getesteten PLA-Proben, auch mit geringen Mengen an EBS oder EBHS als Additive, biologisch abbaubar sind. Die Additive führten jedoch zu einer leichten Verzögerung des Abbaus. Insgesamt liefert das Projekt wichtige Erkenntnisse zur Herstellung und Verarbeitung von stereokomplexen PLA-Fasern und ihrer Anwendung in nachhaltigen Verbundwerkstoffen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Teilvorhaben 2: „Additivierung und Analyse optischer Eigenschaften“

1. Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Das Teilvorhaben an der Hochschule Hamm-Lippstadt hat zwei Ziele und Aufgabenbereiche, diese sind: 1. Additivierung Das Kristallisationsverhalten von PLA soll durch Additivierung mit kristalliner Nanocellulose (CNC) in geeigneter Weise eingestellt werden. Nanocellulose wird in die PLA-Kunststoffformulierung eingebracht, um das Kristallisationsverhalten in geeigneter Weise zu beeinflussen. Ideal wäre die vollständige Kristallisation des PLA unter ausschließlicher Bildung nanoskaliger Kristallite. Die Compounds sollen vollständig aus biologisch abbaubaren Komponenten bestehen. Je nach Erfolg dieser Strategie, sollen bei Bedarf andere biobasierte Additive eingesetzt werden. Dies können z.B. Oligolactide oder das Stearamid (EBS) und seine Derivate (EBHS) sein. 2. Analyse optischer Eigenschaften, Alterung Materialien aus den eigenen Arbeitspaketen und denen des Partners AMIBM werden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und der prognostizierten Lebensdauer bewertet. Dezierte Apparaturen werden zur Untersuchung der Lebensdauer der Materialien eingesetzt, insbesondere die (auch simultane) Belastung durch erhöhte Temperaturen und intensive kurzwellige optische Strahlung (vor allem blaues Licht) werden untersucht. Die Untersuchungen geben Aufschluss über die Einsatzbarkeit der Materialien im realen Anwendungsfall und mögliche Anwendungsbereiche. Die Materialien werden vor, während und nach den Alterungsversuchen mit Hilfe spektroskopischer und kalorimetrischer Methoden, Größenausschlusschromatographie (GPC), Mikroskopie sowie mechanischer Tests charakterisiert. Die Untersuchungen ermöglichen so Materialoptimierungen und ggf. gezielte Anpassung der Zusammensetzung.

2. Bearbeitete Arbeitspakete

2.1 Arbeitspaket 1: „Additivierung Nanocellulose“

Ziel der Arbeitspaket 3 war es, biobasierte Additive auf Basis natürlicher Verbindungen zu verwenden, um gezielt die Eigenschaften von PLA zu beeinflussen. Der Fokus lag auf der Einstellung des Kristallisationsverhaltens – entweder durch vollständige Unterdrückung oder durch die Erzeugung nanoskaliger Kristallite, um die optische Transparenz zu verbessern. Auch die Erhöhung der Erweichungstemperatur wurde untersucht, spielte jedoch eine untergeordnete Rolle.

Polysaccharide, insbesondere Cellulose und ihre Derivate, waren aufgrund ihrer Vielfalt und Verfügbarkeit von besonderem Interesse. Besonders nanoskalige Formen wie nanokristalline Cellulose (CNC) standen im Mittelpunkt, da sie sich aufgrund ihrer Struktur, Größe und Kristallinität als gut geeignet erwiesen. Da CNC jedoch eine geringe Grenzflächenhaftung zu PLA zeigte, waren Modifikationen oder der Einsatz von Haftvermittlern erforderlich.

Die Auswahl und Kombination verschiedener Additive ermöglichte eine fein justierbare Kontrolle der PLA-Kristallisation – mit dem Ziel, entweder ein amorphes, transparentes Material oder ein gleichmäßiges, lichtstreuarmes Gefüge aus Nanokristalliten zu erzeugen.

2.2 Arbeitspaket 5: „Analyse optischen Eigenschaften, Alterung“

Im Rahmen des Arbeitspaket 5 wurden Materialien aus den Arbeitspaketen 1, 2 und 3 hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften sowie ihrer prognostizierten Lebensdauer untersucht. Die Arbeiten erfolgten in Kooperation zwischen AMIBM (für AP1 und AP2) und der Universität Paderborn (AP4). Ziel war es, die Eignung der entwickelten Materialien für reale Anwendungsbedingungen zu bewerten und mögliche Optimierungspotenziale zu identifizieren.

Zur Ermittlung der Lebensdauer kamen speziell konzipierte Prüfaufbauten zum Einsatz, die die Materialien gezielt thermischer Belastung sowie kurzweiliger optischer Strahlung, insbesondere blauem Licht, aussetzten. Diese Alterungsversuche ermöglichten Rückschlüsse auf die Stabilität der Materialien unter praxisnahen Bedingungen. Die Herstellung geeigneter Prüfkörper erfolgte dabei über Spritzgussverfahren.

Die Materialien wurden vor, während und nach der Alterung eingehend charakterisiert. Zum Einsatz kamen spektroskopische und kalorimetrische Verfahren, Chromatographie, Mikroskopie sowie mechanische Prüfmethoden. Analysiert wurden unter anderem Transparenz, chemische Veränderungen durch Photooxidation, Molekulargewichtsverteilungen, thermische Übergänge, photochemische Reaktionen sowie mechanische Kennwerte. Die mikroskopische Untersuchung ergänzte die Analyse der Materialstruktur auf Mikro- und Nanoskala.

Im Fokus der Untersuchungen standen die Lebensdauer unter realen Einsatzbedingungen, die zugrunde liegenden Abbaumechanismen sowie der Einfluss der Materialzusammensetzung auf optische und mechanische Eigenschaften. Die gewonnenen Daten dienten sowohl der Bewertung als auch der gezielten Weiterentwicklung der Materialien. Die optischen Eigenschaften wurden anhand definierter Zielgrößen (vgl. Tabelle 1) bewertet. Als Ziel für die Alterungsbeständigkeit galt, mindestens die Lebensdauer von Polycarbonat- (PC) und Polymethylmethacrylat-Proben (PMMA) zu erreichen oder zu übertreffen.

3. Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 2

Im Rahmen des AP3 „Additivierung Nanocellulose“ wurde untersucht, ob verschiedene Additive zur Verbesserung der optischen Eigenschaften von PLA geeignet sind. Der Einsatz von Cellulosen erwies sich dabei als ungeeignet, da diese aufgrund ihrer Synthese in Wasser dispergiert sind, während PLA trocken verarbeitet werden muss, um Degradation zu vermeiden. Beim Trocknungsvorgang neigen die Cellulosen zur Agglomeration, was die Verwendung in optischen Anwendungen unbrauchbar macht. Auch ethanolische Dispersionen wurden getestet, wobei ein lösemittelbasiertes Compounding mit in Ethanol dispergierten Cellulosen zwar erfolgreich war, jedoch während der Verarbeitung zu Braunverfärbungen führte. Zudem absorbieren die so hergestellten Compounds stark im kurzweiligen (blauen) Spektralbereich, was zu ausgeprägter photothermischer Alterung führen würde. Eine klärende Wirkung der Cellulosen konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden, weshalb dieser Ansatz nicht weiterverfolgt wurde.

Ein weiterer untersuchter Zusatzstoff war ADK STAB NA-21, ein von ADEKA empfohlener Keimbildner, der typischerweise in Polypropylen eingesetzt wird. Trotz positiver Aussagen des Herstellers über dessen Wirkung in PLA zeigte sich in Compoundingversuchen, dass Einschlüsse auftraten und Temperaturbehandlungen keine Verringerung der Eintrübung bewirkten. Auch dieser Ansatz wurde daher verworfen.

Ebenfalls ohne Erfolg verlief der Einsatz von kurzkettigen PDLA-Polymeren (Luminy D070), die im Rahmen einer studentischen Arbeit identifiziert wurden. Obwohl PDLA als Keimbildner in PLLA wirkt und eine klärende

Wirkung durch vermehrte Keimbildung erhofft wurde, konnte auch hier keine Reduktion der Eintrübung durch Temperaturbehandlungen erreicht werden.

Dagegen zeigten die Additive N,N'-Ethylenbis-(stearamid) (EBS) und N,N'-ethylenbis-(12-hydroxystearamid) (EBHS) vielversprechende Ergebnisse. Durch ein Pulvermischverfahren konnten optisch homogene PLA-Proben hergestellt werden. Die Additive wirken als Keimbildner und verändern das Kristallwachstum, wodurch die Proben weniger stark eintrüben. Bei Spritzgussproben mit 0,5 Gewichtsprozent EBS bzw. EBHS und anschließender Temperaturbehandlung (65 °C, 75 °C, 100 °C) wurde eine deutlich höhere gerichtete Transmission festgestellt – insbesondere bei niedrigeren Temperaturen. So erreichte PLA mit EBHS nach 64 Stunden bei 65 °C eine Transmission von über 63 %, während reines PLA bei 0 % lag. Untersuchungen zeigten zudem, dass die Additive eine schnellere Kristallisation in kleineren, geordneteren Strukturen bewirken, ohne die Kristallform (α' -Kristalle) zu verändern. Die optischen Eigenschaften der Proben blieben auch bei 80 °C stabil. Damit stellen EBS und EBHS eine geeignete Additivierungsstrategie zur Verbesserung der optischen Eigenschaften von PLA dar.

Im Rahmen des AP5 „Analyse optische Eigenschaften, Alterung“ wurde die Alterung von PLA, PLAEBBS und PLAEBHS über 5000 Stunden in dedizierten Alterungsapparaturen untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich die optische Transmission der Proben während der Alterungsversuche nicht verschlechtert. Die eingesetzten Additive EBS und EBHS beschleunigen den Kettenabbau im PLA nicht. In allen untersuchten Materialien stiegen die gerichtete sowie die totale Transmission in den ersten 1250 Stunden der Alterung um mindestens 5 %. Besonders im kurzwelligen Bereich der Spektren war eine Zunahme der Transmission zu beobachten. Die Trübung zeigte nach den ersten 1250 Stunden keine signifikante Veränderung mehr. Ebenso nahm die Vergilbung der Materialien in dieser Anfangsphase ab und blieb anschließend konstant. Das Molekulargewicht verringerte sich im reinen PLA sowie in PLAEBHS um etwa 20 %, in PLAEBBS lediglich um 10 %, wobei die Abnahme kontinuierlich verlief. Hinsichtlich des thermischen Verhaltens konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen gealterten und ungealterten Proben festgestellt werden.

Auch elektrogesponnene PLA-Fasern zeigten in den Alterungstests ein Verhalten, das dem der Spritzgussproben entspricht. Die Vergilbung der Fasern nahm ebenfalls in den ersten 1250 Stunden ab und stabilisierte sich anschließend. Das Molekulargewicht sank im Verlauf der Alterung um etwa 6–7 %. Aufgrund der Beschaffenheit der Fasern konnte jedoch keine Charakterisierung mittels UV/Vis-Spektrometrie oder thermischer Methoden durchgeführt werden.

Teilvorhaben 3: „Strukturanalyse“

1. Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Das vorliegende Teilvorhaben befasst sich mit zwei Arbeitsschwerpunkten. Es werden die Polymeren, in erster Linie Polylactide sowie die einzusetzenden Zuschlagsstoffe sofern sie polymeren oder kolloidalen Charakter haben, mittels Vielwinkellichtstreuung und Fraunhoferbeugung analysiert. Die Analytik mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung und Fraunhoferbeugung ergibt die molare Masse sowie die Größe der polymeren und kolloidalen Teilchen und erlaubt somit Aussagen über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Zusammenhang mit dem späteren Materialeinsatz zu treffen. Der zweite und auch umfangreichere Arbeitsschwerpunkt umfasst die Untersuchung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens der von den Kooperationspartnern entwickelten, polylactidbasierten Materialien. Im Fokus steht dabei die Fragestellung, inwiefern zugesetzte Additive oder eine Bestrahlung der Proben das Kristallisationsverhalten hinsichtlich der angestrebten optischen Eigenschaften des Materials verbessern. Die Arbeiten werden vor allem mit einer eigens für den Zweck gebauten und im Verlauf der Arbeiten noch weiter zu optimierenden Kleinwinkellichtstreuungsanlage durchgeführt und erlauben eine Untersuchung des Kristallwachstums bzw. des Aufschmelzvorgangs von Kristallen, also genau der Vorgänge die die optischen Eigenschaften ganz wesentlich mitbestimmen. Flankierende Röntgenstreuung soll gegebenenfalls die kristalline Phase der Materialien identifizieren.

2. Bearbeitete Arbeitspakete

2.1 Arbeitspaket 4: Strukturanalyse

Das Arbeitspaket 4 (AP4) „Strukturanalyse“ verfolgt zwei zentrale Teilziele: Zum einen die Charakterisierung der eingesetzten Komponenten – PLA-Proben, polymere Additive sowie kristalline Nanocellulose (CNC) – im Hinblick auf Struktur-Wirkungs-Beziehungen in den angestrebten Materialien; zum anderen die Untersuchung morphologischer Veränderungen während Aufschmelz- und Kristallisationsvorgängen in PLA mit Additiven sowie in polymeren Blends, einschließlich der Morphologie dieser Materialien im Endzustand. Im Gegensatz zu den übrigen Arbeitspaketen übernimmt AP4 eine Querschnittsfunktion und ist somit eng mit allen anderen Arbeitspaketen verbunden.

Die beteiligten Partner in diesem Arbeitspaket sind die Hochschule Hamm-Lippstadt (HSHL, insbesondere AP5), das AMIBM (AP1 und AP2) sowie die PTS. Zur Charakterisierung der Polymere und kolloidalen Zuschlagsstoffe kommen verschiedene lichtstreibasierte und streuphysikalische Methoden zum Einsatz. Mit Hilfe statischer und dynamischer Lichtstreuung (SLS/DLS) sowie Fraunhofer-Beugung werden molekulare Parameter und Teilcheneigenschaften der Ausgangsstoffe bestimmt. Darüber hinaus ermöglicht eine Kleinwinkellichtstreuungsanlage (SALS) morphologische Untersuchungen sowohl an den hergestellten Materialien als auch zeitaufgelöst während Phasenumwandlungsprozessen.

Die statische Lichtstreuung dient zur Bestimmung der gewichtsmittleren Molmasse sowie des z-mittleren Trägheitsradienquadrats von Polymeren und CNC, sofern letztere in Flüssigkeit dispergierbar sind. Parallel durchgeführte dynamische Lichtstremessungen liefern den z-gemittelten Diffusionskoeffizienten und daraus abgeleitet die hydrodynamisch effektiven Radien einschließlich der Verteilung diffusiver Moden. Die kombinierte SLS/DLS-Methode ergänzt klassische GPC-Messungen insbesondere zur Bestimmung von Verzweigungsgraden vernetzter Polymere und trägt zur Analyse der Abbaucharakteristika der Materialien bei.

Im Bereich 1 μm bis 100 μm wird die Fraunhofer-Beugung zur Charakterisierung von Teilchengrößen genutzt. Mit SALS lassen sich kristalline Strukturen und deren zeitlich aufgelöste Veränderungen bei Kristallisation oder Aufschmelzen erfassen. Zusätzlich liefert SALS Informationen über morphologische Inhomogenitäten in Kunststoffen, etwa über kristalline versus amorphe Bereiche in reinem PLA oder die Verteilung von Komponenten in Blends – mit dem Ziel, diese mit optischen und mechanischen Eigenschaften in Beziehung zu setzen.

Für besonders detaillierte Analysen werden Messungen mittels Neutronen- (SANS) und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) an Großforschungseinrichtungen durchgeführt. SANS ermöglicht durch gezielte Kontrastvariation – beispielsweise durch (Teil-)Deuterierung von Additiven oder Blendkomponenten – die Analyse von Gestalt und räumlicher Verteilung der Additive im Kunststoff, sowohl in Schmelze als auch im Festkörper. SAXS wiederum erlaubt die Untersuchung morphologischer Inhomogenitäten bei ausreichend hohem Streukontrast, darunter die Kristallinität verstärkender Fasern, die kristalline Struktur des PLA sowie die zeitliche Entwicklung dieser Eigenschaften während Kristallisation und Schmelzprozessen.

Die Erreichung des Teilziels wird fortlaufend überprüft, indem die im Rahmen von AP4 gewonnenen Ergebnisse mit den Eigenschaftsveränderungen und Resultaten aus den anderen Arbeitspaketen korreliert und hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bewertet werden.

3. Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 3

Im Teilvorhaben 3 der Universität Paderborn lag der Schwerpunkt auf der Unterstützung der analytischen Arbeiten der Partner sowie auf der Weiterentwicklung und dem Einsatz einer Kleinwinkellichtstreuanlage (SALS) zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens PLA-basierter Materialien.

Die SALS-Anlage wurde auf Basis praktischer Messerfahrungen umfassend optimiert. Neben dem Austausch der Primärlichtquelle (He-Ne-Laser) wurden Maßnahmen zur Reduktion störender Beugungsringe implementiert, etwa durch zusätzliche Blenden sowie den Vorschlag eines optischen Doppellinsensystems. Zur Verbesserung der Detektionssicherheit bei hoher Streuintensität wurde das vorhandene Filtersystem um einen zusätzlichen Filter mit hoher optischer Dichte ($OD = 6$) ergänzt. Dies ermöglichte einen erweiterten Dynamikbereich und reduzierte Pixelausfälle durch Sättigung. Die Weiterentwicklungen führten zu stabileren Messbedingungen, insbesondere bei zeitaufgelösten Experimenten.

Begleitend wurde die in MATLAB entwickelte GUI zur SALS-Datenauswertung funktional erweitert und deutlich beschleunigt. Die Zeit zur Erstellung eindimensionaler Streukurven sank von 35 auf 2–3 Sekunden. Maskierung übersättigter Pixel sowie Dunkelstrom- und Hintergrundkorrektur wurden automatisiert integriert. Die Software ist als stand-alone-Anwendung portabel einsetzbar.

Wissenschaftlich konnte gezeigt werden, dass Additive wie EBS und EBHS das Kristallisationsverhalten von PLA-Proben deutlich verändern. SALS-Messungen belegten eine reduzierte Trübung durch vermutlich kleinere, homogener verteilte kristalline Bereiche. Während reine PLA-Proben ein für Sphärolithwachstum typisches anisotropes Streubild zeigten, zeigten additivierte Proben rotationssymmetrische Muster. Eine quantitative Auswertung mittels Sphärolithwachstumsraten war für reine PLA-Proben möglich und bestätigte bekannte Literaturdaten. Für additivierte Proben wurden alternativ Kratky-Plots mit Flächenintegration genutzt, um Aussagen zur Streuintensität und möglichen kristallinen Anteilen abzuleiten.

Ergänzend wurden DSC-Messungen durchgeführt, um die Kristallinität verschiedener PLA-Compounds zu charakterisieren. Alle Proben, auch die weniger getrübbten Compounds, lagen im teilkristallinen Zustand vor.