

Gefördert durch:



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

## Schlussbericht Teil 1: Kurzbericht

zum Teilprojekt des Fraunhofer IMWS

<b>Verbundprojekt:</b>	Erforschung des Einsatzes von biobasierten Glycerinderivaten als Weichmacher in polymeren Werkstoffen; TP3: Erforschung des Einsatzes von biobasierten Glycerinderivaten als Weichmacher in Thermoplastwerkstoffen
<b>Kurztitel:</b>	TP3 BioZ „BioCerine“
<b>Projektpartner:</b>	GLACONCHEMIE GmbH, Merseburg Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg Fraunhofer IMWS, Halle
<b>Förderkennzeichen:</b>	03WIR5310C
<b>Zuwendungsempfänger:</b>	Fraunhofer-Gesellschaft e.V. Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen (Fraunhofer IMWS)
<b>Bewilligungszeitraum:</b>	01.09.2023 - 31.08.2025
<b>Verfasser des Berichts:</b>	Dr. Michael Busch, Projektleiter
<b>Datum:</b>	28.02.2026
<b>IMWS- Berichtsnummer:</b>	005/2026

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Wissenschaftlich-technischer Stand, an den angeknüpft wurde .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Ablauf des Vorhabens .....</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....</b>	<b>4</b>

## **1 Aufgabenstellung**

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung biobasierter Weichmacher, die gegenüber dem Stand der Technik eine vollständig regenerative Rohstoffquelle und ein verbessertes Migrationsverhalten in thermoplastischen und elastomeren Biopolymeren aufweisen. Es werden verbesserte Verarbeitbarkeit und Dauergebrauchseigenschaften dieser Werkstoffe angestrebt. Als neue Weichmacher sollten mit Alkoholen auf Basis von biobasiertem Glycerin veresterte, ungesättigte Fettsäuren, deren Doppelbindungen anschließend epoxidiert werden, entwickelt werden. Durch Variation des eingesetzten Alkohols, des Sättigungsgrades der Fettsäurezusammensetzung oder durch Modifizierung der Doppelbindungen der Fettsäuren sollen die Polarität und das Migrationsverhalten gezielt beeinflusst werden. Die beim Projektpartner Glaconchemie entwickelten biobasierten Weichmacher sollen in Biopolymere (thermoplastische: Fraunhofer IMWS; elastomere: PSM) eingearbeitet und die sich ergebenden Eigenschaften untersucht werden.

## **2 Wissenschaftlich-technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

Der Einsatz von Weichmachern auf der Basis pflanzlicher Öle und alternativer Füllstoffe ist derzeit im Fokus der Forschung und Entwicklung. Durch chemische Modifikationen können die Verträglichkeit mit dem Polymer und die Eigenschaften der Endprodukte beeinflusst werden. Aktuell sind bereits epoxidierte Pflanzenöle (z. B. ESBO), die durch Epoxidierung mit Wasserstoffperoxid als nicht-toxische Weichmacher und Stabilisatoren für PVC hergestellt werden, im Einsatz. Diese Weichmacher sind jedoch in ihren Eigenschaften den gängigen Phthalaten nicht ebenbürtig, sie weisen beispielsweise ein hohes Migrationsverhalten auf. Wegen ihrer lipophilen Eigenschaften werden sie von fetthaltigen Lebensmitteln leicht extrahiert und sind daher in den meisten Ländern nur für indirekten Lebensmittelkontakt (z. B. in Dichtmassen von Deckeln) zugelassen. Für den Einsatz in Verpackungsanwendungen aussichtsreiche biobasierte und bioabbaubare Thermoplaste wie thermoplastische Stärke, PLA und PHB weisen eine hohe Steifigkeit und Sprödigkeit auf und sind damit für den Einsatz biobasierter Weichmacher prädestiniert.

## **3 Ablauf des Vorhabens**

Da die Bereitstellung von Weichmacher-Materialmustern essenziell für das Teilvorhaben war, erfolgte eine enge Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Glaconchemie, dem Entwickler der neuen, glyzerinbasierten Weichmacher. Mit dem Projektpartner PSM, der Materialmuster für Elastomere ebenfalls von der Glaconchemie erhielt, erfolgte ein reger Erfahrungsaustausch, ebenso mit den projektbegleitenden Partnern Exipnos GmbH und Folienwerk Wolfen GmbH. Für die Bestimmung von Referenzkennwerten haben die beiden projektbegleitenden

Unternehmen zunächst praxisrelevante Produkte (Formteile und Folien) bereitgestellt. Das Unternehmen Exipnos hat zu fortgeschrittener Projektlaufzeit Spritzguss-Verarbeitungsversuche mit den im Vorhaben entwickelten Spritzguss-Materialrezepturen durchgeführt. Da das Folienwerk Wolfen nur über Folien-Produktionsanlagen verfügt, deren Einsatz die Bereitstellung mehrerer Tonnen Material erfordert hätte, erfolgten die Extrusionsversuche mit den im Vorhaben entwickelten Materialrezepturen beim Projektpartner PSM auf einer geeigneten Technikums-Folienanlage.

Ein Austausch der erzielten Ergebnisse zwischen den Partnern erfolgte im Rahmen regelmäßig stattfindender Projekttreffen.

#### **4 Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Mischungen aus biobasierten Thermoplasten (bio-PLA, bio-TPS, bio-PHA) und den vom Projektpartner Glaconchemie entwickelten Weichmachern auf Basis von mit Fettsäuren veresterten Glycerin-Säure-Ketalen, die anschließend noch epoxidiert werden, sowie kommerziell erhältlichen Weichmachern zum Vergleich wurden im Labormaßstab hergestellt und deren Eigenschaften bestimmt. Es zeigte sich, dass in den biobasierten Thermoplasten mit den entwickelten Fettsäure-Ketal-Weichmachern kein mit den kommerziellen Weichmachern vergleichbarer Effekt erzielt werden konnte. Mit den Fettsäure-Ketal-Weichmachern hingegen ließ sich die Fließfähigkeit stärker verbessern als mit den kommerziellen Weichmachern, ohne dabei die mechanischen Eigenschaften nennenswert zu beeinflussen.

Die Möglichkeit des Up-Scalings der Herstellung mittels kontinuierlichen Schmelzemischens in einem Doppelschneckenextruder vom Labormaßstab (etwa 1 kg/h) in den Technikumsmaßstab (etwa 10 kg/h) wurde demonstriert. Mit den hergestellten Mustermaterialien wurden Folien extrudiert und Formteile gespritzt.

Die wissenschaftliche Zusammenarbeit erfolgte ausschließlich innerhalb des Projektkonsortiums, eine Zusammenarbeit mit anderen Stellen fand nicht statt.

Gefördert durch:



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

## Schlussbericht Teil 2: Eingehende Darstellung

### Teilprojekt des Fraunhofer IMWS

<b>Verbundprojekt:</b>	Erforschung des Einsatzes von biobasierten Glycerinderivaten als Weichmacher in polymeren Werkstoffen; TP3: Erforschung des Einsatzes von biobasierten Glycerinderivaten als Weichmacher in Thermoplastwerkstoffen
<b>Kurztitel:</b>	TP3 BioZ „BioCerine“
<b>Projektpartner:</b>	GLACONCHEMIE GmbH, Merseburg Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg Fraunhofer IMWS, Halle
<b>Förderkennzeichen:</b>	03WIR5310C
<b>Zuwendungsempfänger:</b>	Fraunhofer-Gesellschaft e.V. Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen (IMWS)
<b>Bewilligungszeitraum:</b>	01.09.2023 - 31.08.2025
<b>Verfasser des Berichts:</b>	Dr. Michael Busch, Projektleiter
<b>Datum:</b>	28.02.2026
<b>IMWS- Berichtsnummer:</b>	005/2026

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Erzielte Ergebnisse</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises</b> .....	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit</b> .....	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans</b> .....	<b>28</b>
<b>5</b>	<b>Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen</b> .....	<b>29</b>
<b>6</b>	<b>Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NKBF</b> .....	<b>30</b>

## 1 Erzielte Ergebnisse

Die Arbeiten wurden entsprechend der im Projektantrag definierten Arbeitspakete durchgeführt. Der nachfolgende Bericht beschreibt ausschließlich die am Fraunhofer IMWS bzw. am Pilotanlagenzentrum Fraunhofer PAZ als Teilbereich des Fraunhofer IMWS durchgeführten Arbeiten und erzielten Ergebnisse.

### **AP1: Entwicklung von Bio-Thermoplastwerkstoffen im Labormaßstab**

Gegenstand des AP1 waren die Auswahl der zu untersuchenden Materialien, Voruntersuchungen mit einem Labor-Knetter, die Herstellung von Compounds mit einem Labor-Doppelschneckenextruder und die Charakterisierung der hergestellten Rezepturen. Für die Versuche wurde das Labor-Messsystem Polylab OS der Firma ThermoFisher Scientific eingesetzt, das sowohl den Batch-Betrieb mit einem Labor-Messknetter (Abb. 1) als auch den kontinuierlichen Betrieb mit einem Labor-Doppelschneckenextruder (Abb. 2), Schneckendurchmesser 16 mm, L/D=40, gestattete.



Abb. 1: Polylab OS mit Messknetter (links) und Doppelschneckenextruder (rechts)

Für die weiteren Untersuchungen wurde das bei der Compoundierung mit dem Labor-Knetter anfallende Material mit einer Mühle zu einem groben Pulver vermahlen. Das bei der Compoundierung mit dem Labor-Doppelschneckenextruder hergestellte Material wurde mit einer Stranggranulierung zu einem gleichmäßigen Granulat verarbeitet. Der Doppelschneckenextruder wurde auch zur Herstellung von Folien verwendet. Hierfür wurden anstelle der

Düsenleiste und des Stranggranulators eine Flachdüse (Breite 100 mm) und ein Folienkalandrier an den Extruder angeschlossen.

Weichmacher in Thermoplasten verändern deren Eigenschaften: Tendenziell werden die Steifigkeit, die Festigkeit und die Wärmeformbeständigkeit kleiner, die Bruchdehnung und die Schlagzähigkeit größer. Zur Bestimmung dieser Kennwerte wurden geeignete Prüfkörper aus den hergestellten Compounds angefertigt. Für die Herstellung spritzgegossener Prüfkörper aus den im Knetzer hergestellten geringen Materialmengen (Größenordnung 50 g) wurde eine Kolbenspritzgießmaschine Minijet II (Abb. 2) des Herstellers Thermo Fisher Scientific verwendet. Mit dieser Maschine wurden vorzugsweise Zugprüfkörper vom Typ 1 BA (DIN EN ISO 527) und Rechteck-Prüfkörper 80 mm x 10 mm x 4 mm gespritzt.

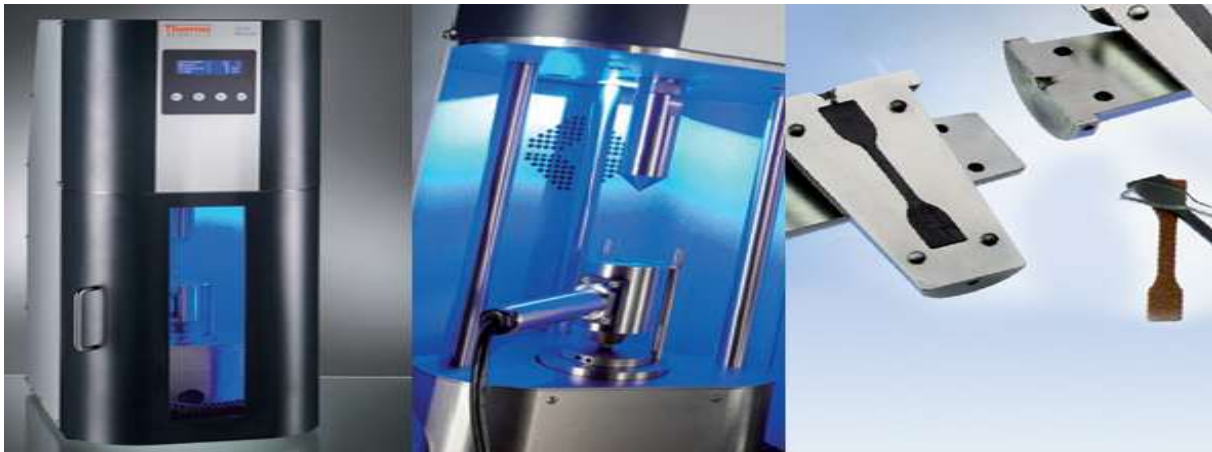


Abb. 2: Minijet II (links und Mitte) und Formteil-Werkzeuge (rechts)

Für die Herstellung von Normprüfkörpern vom Typ 1A (DIN EN ISO 527), die sowohl für die Zug- und die Schlagprüfung als auch die Wärmeformbeständigkeitsprüfung verwendet werden können, wurde eine konventionelle Spritzgießmaschine der Firma Arburg mit einer Schließkraft von 50 t verwendet. Für Migrationsversuche nach DIN EN ISO 177 wurden 1 mm dicke Platten der Größe 50 mm x 50 mm aus dem weichmacherhaltigen Material sowie 1 mm dicke Platten der Größe 60 mm x 60 mm aus dem Material ohne Weichmacher mit einer Heißpresse der Firma Rucks hergestellt.

### 1.1 Modellrezepturen und sondierende Voruntersuchungen

Aufgaben des AP1.1 waren die Versuchsplanung für die Herstellung von Mischungen aus thermoplastischen Biopolymeren (TPS, PHB, PLA) und den biobasierten Glycerinderivaten. In Abstimmung mit den assoziierten Partnern Exipnos GmbH und Folienwerk Wolfen GmbH, die die entwickelten Compounds testen sollten, sollten die Auswahl von Materialien und Rezepturen für Spritzgussanwendungen (Exipnos GmbH) und Extrusionsanwendungen

(Folienwerk Wolfen GmbH) erfolgen. Für die Auswahl der Materialien waren Vorversuche mit einem Labor-Knetter vorgesehen.

Für Thermoplaste hat der Projektpartner Glaconchemie die beiden Weichmacher Oleosoft 2401 (nachfolgend „O2401“ genannt) und Oleosoft 2402 („O2402“) entwickelt und Muster-mengen von wenigen 100 ml bereitgestellt. Mit den Biopolymeren TPS, PHB und PLA erfolgten Kneterversuche zur Identifizierung geeigneter Polymer/Weichmacher-Varianten. Der Knetter gestattet die Erfassung verschiedener Verfahrensparameter, unter anderem des Drehmoments, welches Auskunft über das Verarbeitungsverhalten beim Kneten liefert. Für die Versuche standen 2 unterschiedlich große Knetkammern zur Verfügung, eine kleine Knetkammer mit 69 ccm und eine große Knetkammer mit 310 ccm Kammervolumen. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Mengen O2401 und O2402 erfolgten die Versuche mit der kleinen Knetkammer. Im Ergebnis lagen pro Kneterversuch etwa 50 g Compound-Material für die Herstellung von Mini-Prüfkörpern vor.

### Versuche mit thermoplastischer Stärke TPS

Zunächst erfolgte ein Versuch zur Herstellung von TPS ohne Weichmacherzugabe. Hierfür wurden 43 g Stärke und 7 g Glycerin in die Knetkammer gegeben und ohne Unterbrechung (in einem Schritt) 10 Minuten lang geknetet (Abb. 3).

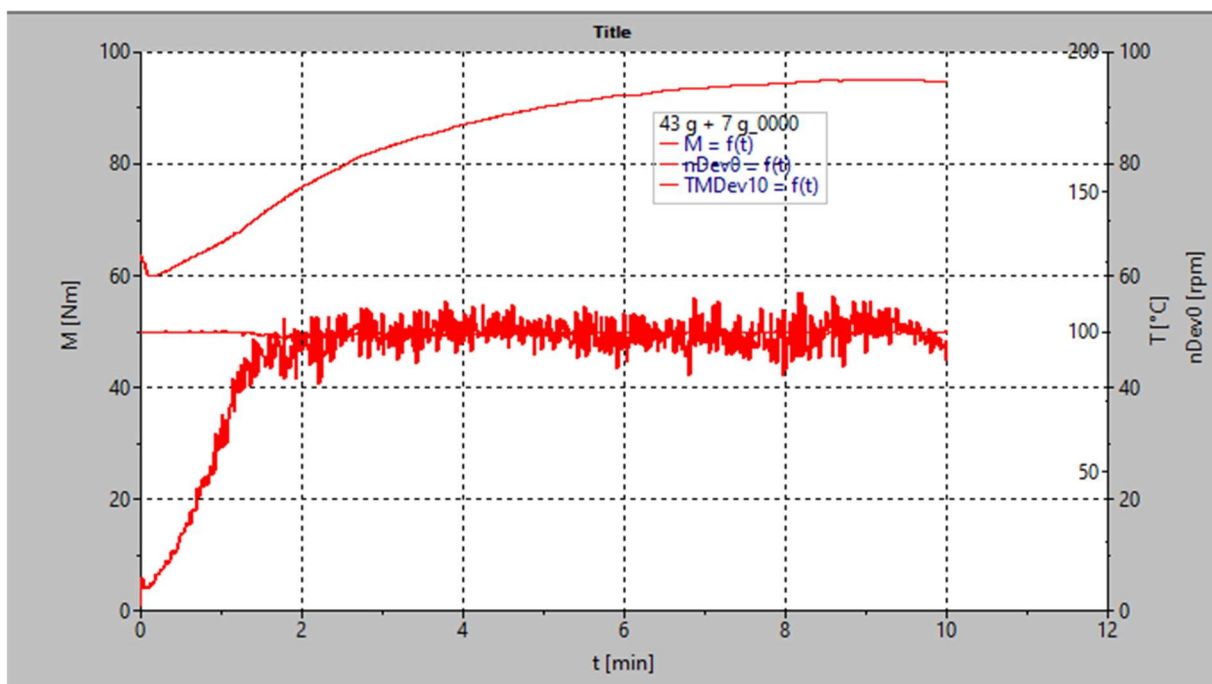


Abb. 3: Knetter-Drehmomentenverlauf des reinen TPS-Materials

Die oszillierende Kurve in Abb. 3 zeigt das Drehmoment beim Kneten als Funktion der Knetdauer. Man sieht, dass der Mischprozess nach etwa 2 Minuten abgeschlossen ist, danach treten keine nennenswerten Veränderungen im Drehmoment mehr auf. Das dem Knetzer nach dem Abkühlen entnommene Material sah homogen aus und wies eine teigartige, zähe Konsistenz auf.

Danach erfolgte ein Versuch mit TPS und dem Weichmacher O2401. Hierzu wurde in einem ersten Schritt das TPS aus Stärke und Glycerin wie oben beschrieben hergestellt. Nach 2 Minuten wurden 2,5 g O2401 in den Knetzer (Abb. 4) gegeben, was einem Anteil von etwa 4,8 % am Compound entspricht. Hierfür musste der Knetzer angehalten und nach der Zugabe des Weichmachers wieder angefahren werden. Durch diesen Betrieb in zwei Schritten kam es zu einem unstetigen Kurvenverlauf im Diagramm, da das Drehmoment beim Wiederaufstarten bei einem niedrigen Wert nahe 0 Nm und die Kurvenaufzeichnung bei der Zeit 0 min starteten.

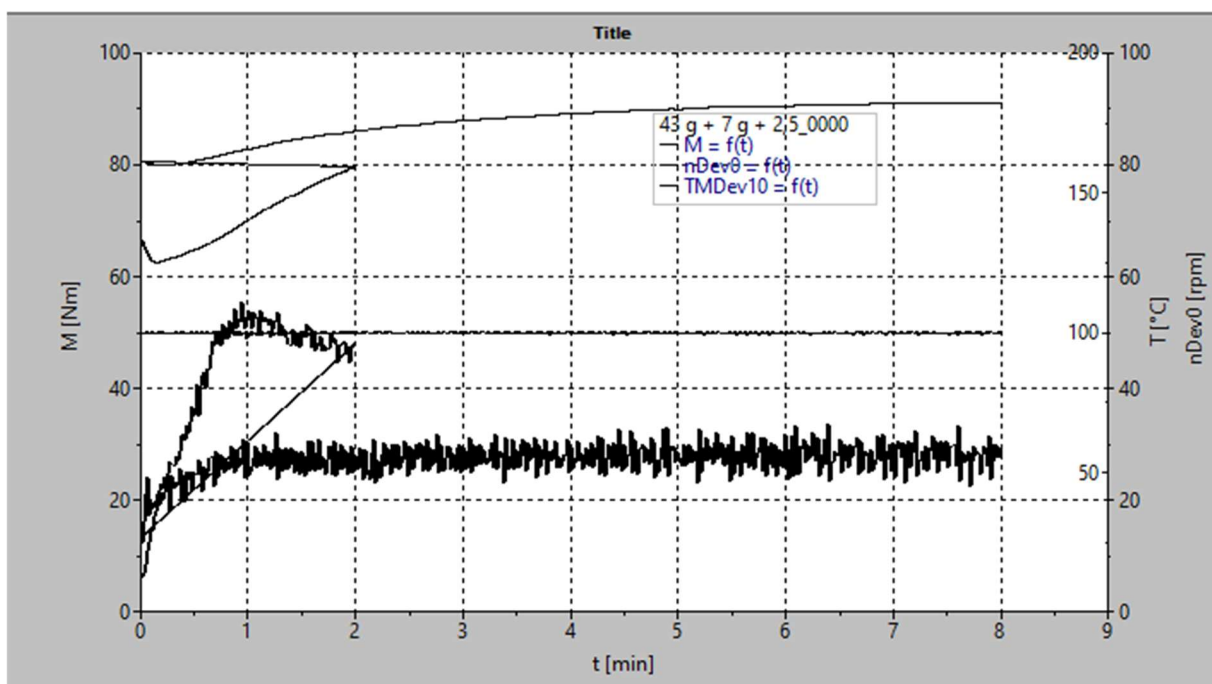


Abb. 4: Knetzer-Drehmomentenverlauf des TPS/Weichmacher-Materials mit 4,8 % O2401

Dem Diagramm (Abb. 4) ist zu entnehmen, dass das Drehmoment bereits etwa 1 Minute nach der Zugabe des Weichmachers einen nahezu konstanten Wert annimmt. Zur Sicherheit wurde der Knetprozess nach der Zugabe des Weichmachers dennoch insgesamt 8 Minuten lang betrieben. Das dem Knetzer nach dem Abkühlen entnommene Material sah homogen aus und wies eine teigartige, zähe Konsistenz auf. Optisch und haptisch war kein Unterschied zum Versuch mit dem reinen TPS festzustellen.

Danach erfolgte ein Versuch mit TPS und einem höheren Anteil des Weichmachers O2401. Wieder wurden in einem ersten Schritt das TPS aus Stärke und Glycerin hergestellt und nach 2 Minuten der Knetter angehalten und 5 g O2401 in den Knetter (Abb. 5) gegeben, was einem Anteil von etwa 9,1 % am Compound entspricht.

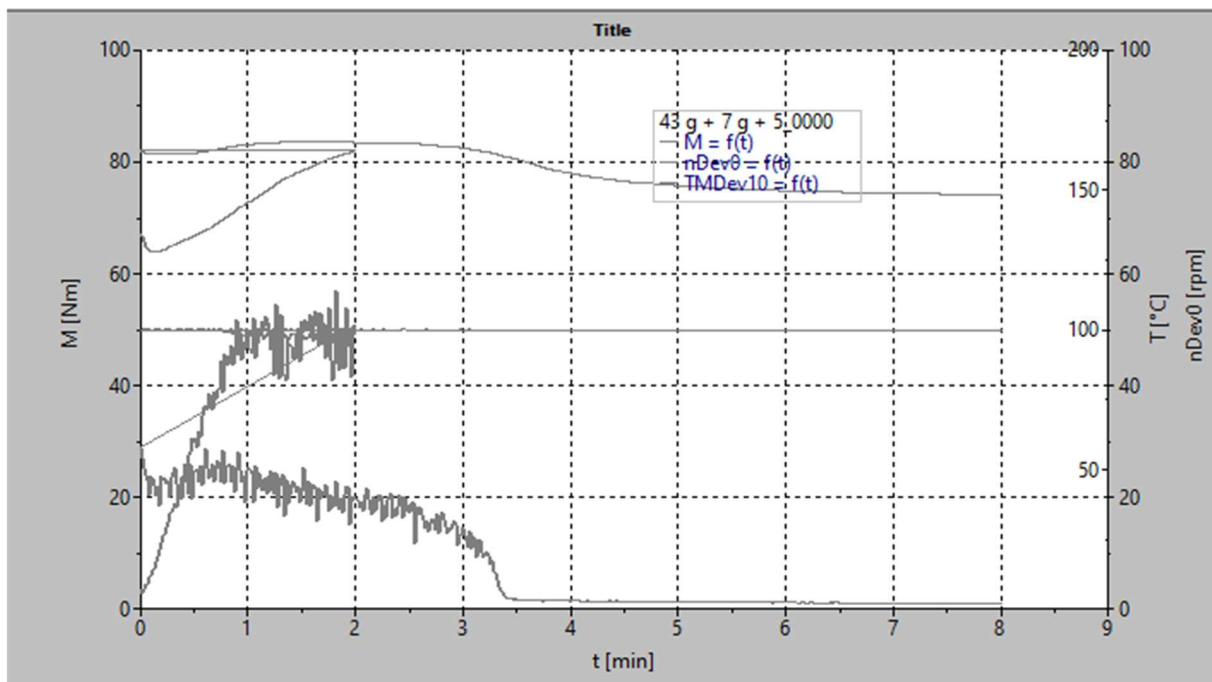


Abb. 5: Knetter-Drehmomentenverlauf des TPS/Weichmacher-Materials mit 9,1 % O2401

Im Unterschied zum Versuch mit 4,8 % O2401 fiel das Drehmoment nach etwa 3,3 Minuten stark ab. Während des Versuches traten geringe Mengen des Weichmachers aus dem Knetter aus. Das geknetete Material sah inhomogen aus, es fühlte sich krümelig an und wies keine Zähigkeit auf, was offensichtlich auf eine unzureichende Einarbeitung des Weichmachers in das TPS zurückzuführen war.

Um eine bessere Einarbeitung des Weichmachers zu erreichen, erfolgte ein weiterer Versuch, in dem die 5 g Weichmacher in 2 Schritten zu jeweils 2,5 g zugegeben wurden. Das Ergebnis war allerdings dasselbe. Die unzureichende Einarbeitung des Weichmachers war nicht verfahrenstechnisch bedingt, sondern offenbar auf eine Unverträglichkeit zurückzuführen.

Zur Absicherung dieses Ergebnisses wurde ein weiterer Versuch mit einem noch höheren Weichmacheranteil von etwa 16,7 % (Abb. 6) durchgeführt. Der Versuch führte zu keinem anderen Ergebnis wie der Versuch mit 9,1 % Weichmacher.

Danach erfolgten Versuche mit dem zweiten vom Projektpartner zur Verfügung gestellten Weichmacher O2402, die jedoch qualitativ zu demselben Ergebnis führten wie die Versuche mit dem O2401. Zum Vergleich wurden abschließend noch analoge Versuche mit ESBO durchgeführt, die jedoch ein vergleichbares Ergebnis erbrachten.

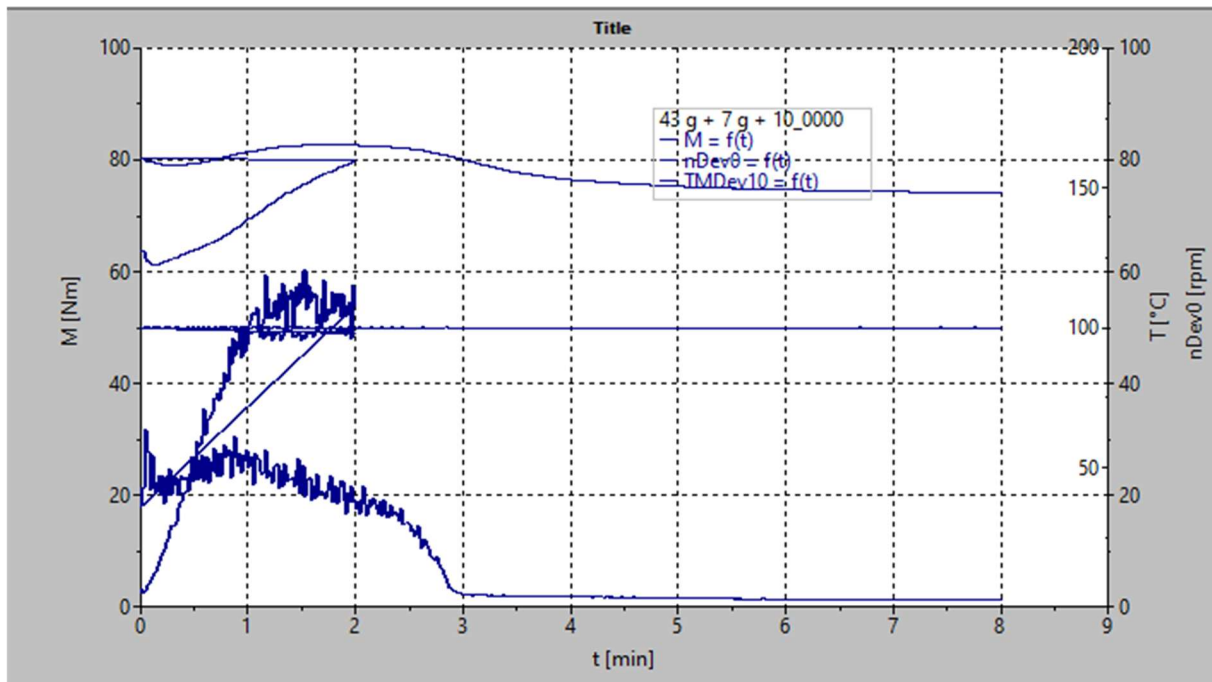


Abb. 6: Knetter-Drehmomentenverlauf des TPS/Weichmacher-Materials mit 16,7 % O2401

Die Ergebnisse passen zu dem in der Fachliteratur beschriebenen Befund, dass die Zugabe von epoxidierten Pflanzenölen wie ESBO zu TPS zwar zu einer Verringerung der Viskosität führt, aufgrund der Unverträglichkeit jedoch nur maximal 5 % der Pflanzenöle zugegeben werden dürfen (z. B. EP 3 511 373 A1 „Thermoplastische Stärke“ der Firma Agrana). Die vom Projektpartner Glaconchemie bereitgestellten Weichmacher O2401 und O2402 weisen im TPS offenbar eine vergleichbare Unverträglichkeit wie ESBO auf.

Aufgrund der hohen Viskosität sowohl ohne als auch mit 5 % Weichmacher ließ sich das TPS-Material weder spritzen noch pressen, so dass keine Prüfkörper hergestellt werden konnten. Angesichts dessen wurde TPS aus dem weiteren Versuchsprogramm ausgeschlossen.

### Versuche mit PHB

Für PHB ist in der Literatur der erfolgreiche Einsatz von ESBO und TBC (Tributylcitrat) als Weichmacher beschrieben, daher wurden diese beiden sowie die beiden Weichmacher O2401 und O2402 vom Projektpartner Glaconchemie für die Versuche ausgewählt. Die

Knetter-Versuche erfolgten wie beim TPS in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde das Polymer plastifiziert, im zweiten Schritt der Weichmacher zugegeben. Es wurden 3 % und 6 % Weichmacher eingesetzt. Alle Weichmacher ließen sich unproblematisch in das PHB einarbeiten. Ein Austritt von Weichmacher wie bei den TPS-Versuchen wurde nicht beobachtet. Das Compound-Material wirkte homogen.

Versuchsnummer	Materialzusammensetzung
Knetter_534 - SG-PK	PHB + 3% ESBO
Knetter_535 - SG-PK	PHB + 6% ESBO
Knetter_536 - SG-PK	PHB + 3% Oleosoft 2401
Knetter_537 - SG-PK	PHB + 6% Oleosoft 2401
Knetter_538 - SG-PK	PHB + 3% Oleosoft 2402
Knetter_539 - SG-PK	PHB + 6% Oleosoft 2402
Knetter_540 - SG-PK	PHB + 3% TBC
Knetter_541 - SG-PK	PHB + 6% TBC

Tab. 1: Rezepturen der PHB/Weichmacher-Compounds

Die getesteten Rezepturen sind in Tabelle 1 dargestellt. Keiner der Weichmacher zeigt einen nennenswerten Einfluss auf die Bruchdehnung und den E-Modul. Nur die Bruchfestigkeit verringerte sich bei allen Varianten mit Weichmacher deutlich. Angesichts dieses Ergebnisses sowie aufgrund der eher geringen praktischen Bedeutung von PHB wurden keine weiteren Versuche mit PHB geplant.

### Versuche mit PLA

Für PLA ist in der Literatur der erfolgreiche Einsatz von PEG, ESBO, epoxidiertem Leinöl und TBC als Weichmacher beschrieben. Daher wurden diese Materialien, die beiden Muster O2401 und O2402 vom Projektpartner Glaconchemie sowie zwei weitere Muster (Edenol 2178 und Edenol 2192), die ein interessiertes Unternehmen, das vom Projekt Kenntnis erhalten hatte, bereitgestellt hat, verwendet. Die Knetter-Versuche erfolgten wie beim TPS in den beiden Schritten Plastifizierung und Weichmacher-Einarbeitung.

Die Versuche erfolgten mit einem PLA-Copolymer (nachfolgend „PLA-C“ genannt). Zunächst wurden 3 % und 6 % der Weichmacher ESBO, O2401, O2402 und TBC getestet. Alle Weichmacher ließen sich unproblematisch in das PLA-C einarbeiten, das resultierende Compound-Material wirkte homogen. Eine deutliche Zunahme der Bruchdehnung zeigte sich nur beim ESBO. Danach wurden mit 10 % Anteil die bereits genannten Weichmacher sowie PEG1500, PEG4000, epoxidiertes Leinöl und die beiden oben beschriebenen Edenol-Typen erprobt. Einen deutlichen Einfluss auf die Bruchdehnung zeigten PEG1500, ESBO und epoxidiertes Leinöl. Die verwendeten Rezepturen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Ergänzend erfolgten Versuche mit einem PLA-Homopolymer (nachfolgend „PLA-H“ genannt), um zu ermitteln, welchen Einfluss die PLA-Type Einfluss auf die Wirkung der Weichmacher O2401 und O2402 vom Projektpartner Glaconchemie hat. Alle Weichmacher ließen sich unproblematisch in das PLA-H einarbeiten, alle Compound-Varianten wirkten homogen. Die verwendeten Rezepturen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Versuchsnummer	Materialzusammensetzung
Ausgangsmaterial	PLA-C
Kneter_508 - SG-PK	PLA-C + 3% ESBO
Kneter_509 - SG-PK	PLA-C + 6% ESBO
Kneter_512 - SG-PK	PLA-C + 3% Oleosoft 2401
Kneter_513 - SG-PK	PLA-C + 6% Oleosoft 2401
Kneter_514 - SG-PK	PLA-C + 3% Oleosoft 2402
Kneter_515 - SG-PK	PLA-C + 6% Oleosoft 2402
Kneter_520 - SG-PK	PLA-C + 3% TBC
Kneter_521 - SG-PK	PLA-C + 6% TBC
Kneter_504 - SG-PK	PLA-C + 10% PEG1500
Kneter_505 - SG-PK	PLA-C + 10 % PEG4000
Kneter_506 - SG-PK	PLA-C + 10 % ESBO
Kneter_507 - SG-PK	PLA-C + 10 % ep. Leinöl
Kneter_510 - SG-PK	PLA-C + 10 % Oleosoft 2401
Kneter_511 - SG-PK	PLA-C + 10 % Oleosoft 2402
Kneter_516 - SG-PK	PLA-C + 10 % Edenol 2178
Kneter_517 - SG-PK	PLA-C + 10 % Edenol 2192
Kneter_518 - SG-PK	PLA-C + 10 % Tributylcitrat

Tab. 2: Rezepturen der PLA-C/Weichmacher-Compounds

Anders als beim PLA-C zeigte der Einsatz von 10 % O2402 beim PLA-H eine deutliche Erhöhung der Bruchdehnung, die jedoch immer noch deutlich geringer war als mit 10 % ESBO beim 3251D. Während die Bruchdehnung beim 3251D mit 10 % O2402 etwa genauso groß war wie mit 10 % O2401, war sie beim L175 mit 10 % O2402 deutlich größer.

Versuchsnummer	Materialzusammensetzung
Ausgangsmaterial	PLA-H
Kneter_584 - SG-PK	PLA-H + 5 % Oleosoft 2401
Kneter_585 - SG-PK	PLA-H + 10 % Oleosoft 2401
Kneter_519 - SG-PK	PLA-H + 10 % Oleosoft 2402

Tab. 3: Rezepturen der PLA-H/Weichmacher-Compounds

Der besseren Anschaulichkeit halber sind in der Abb. 7 für O2401, O2402 und epoxidiertes Leinöl die kompletten Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zugversuche dargestellt. Die Bruchdehnungen weisen teilweise große Streuungen auf, was vor allem auf eine unzureichende Verteilung des Weichmachers (siehe REM-Untersuchungen in AP1.4) zurückzuführen sein dürfte.

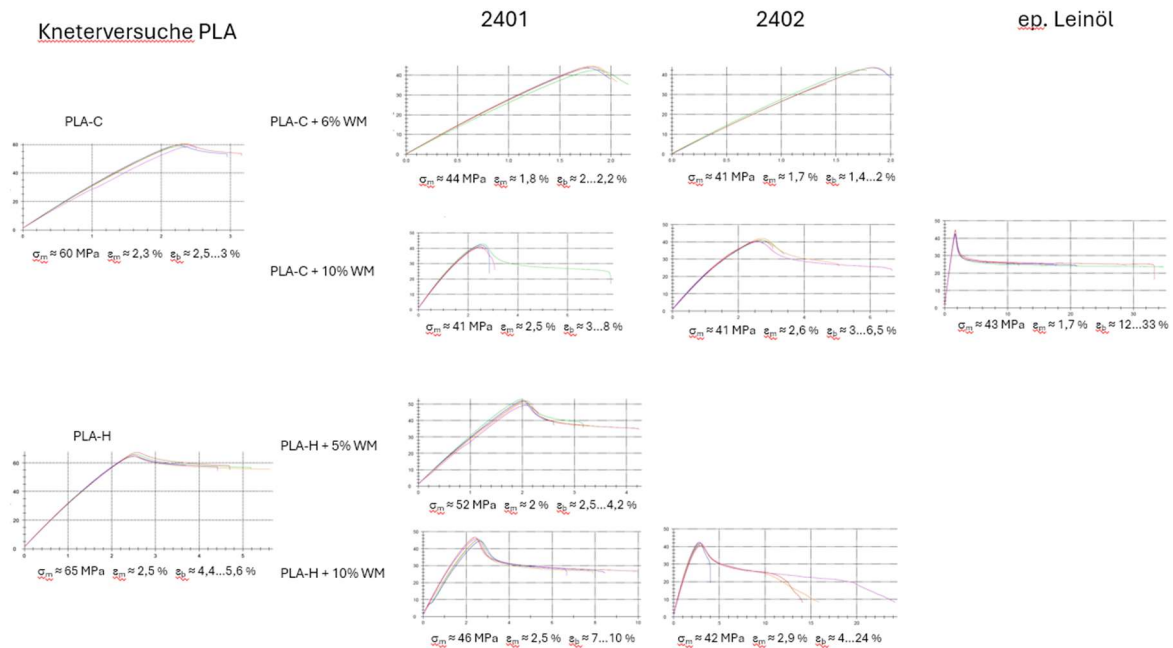


Abb. 7: Zugversuchs-Spannungs-Dehnungs-Kurven von im Knetzer hergestellten PLA/Weichmacher-Compounds

Einen schnellen Vergleich aller Ergebnisse gestatten die Darstellungen in Abbn. 8 und 9. Dargestellt sind der E-Modul (E/52 ist der durch 52 geteilte E-Modul), die maximale Spannung, die Bruchspannung, die Dehnung am Spannungsmaximum und die Bruchdehnung (PLA-C: Abb. 8, PLA-H: Abb. 9).

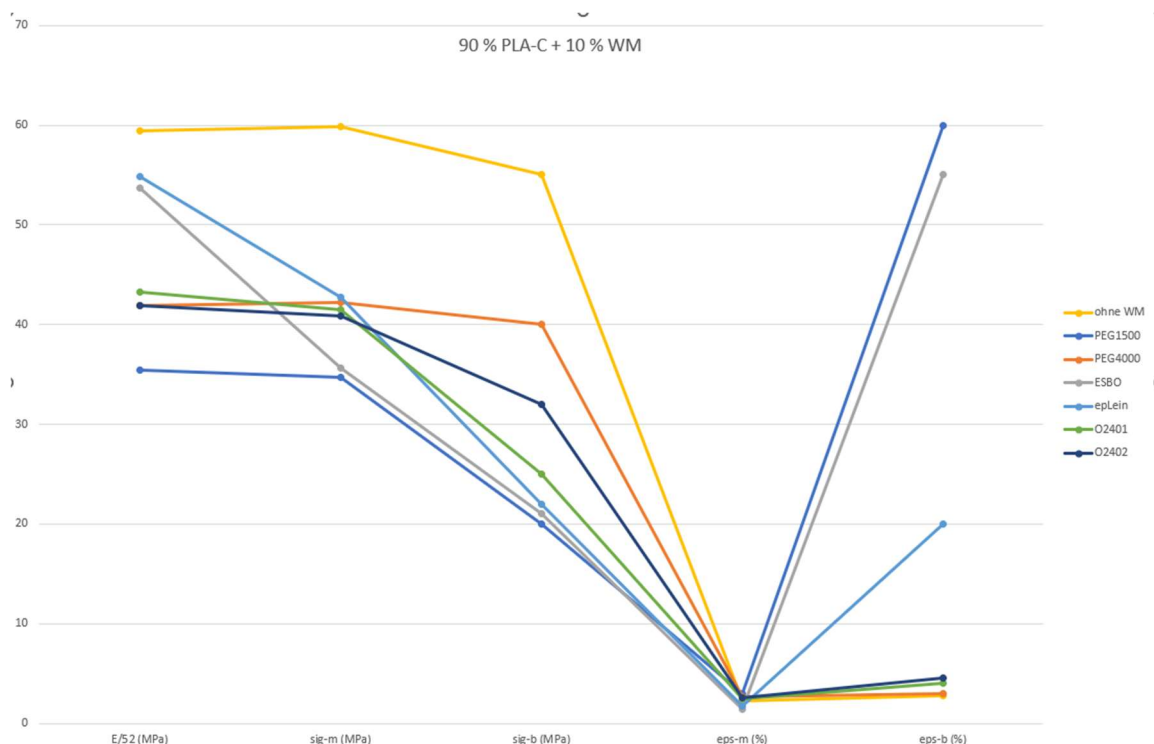


Abb. 8: Darstellung ausgewählter Zug-Kennwerte von im Knetzer hergestellten PLA-C/Weichmacher-Compounds

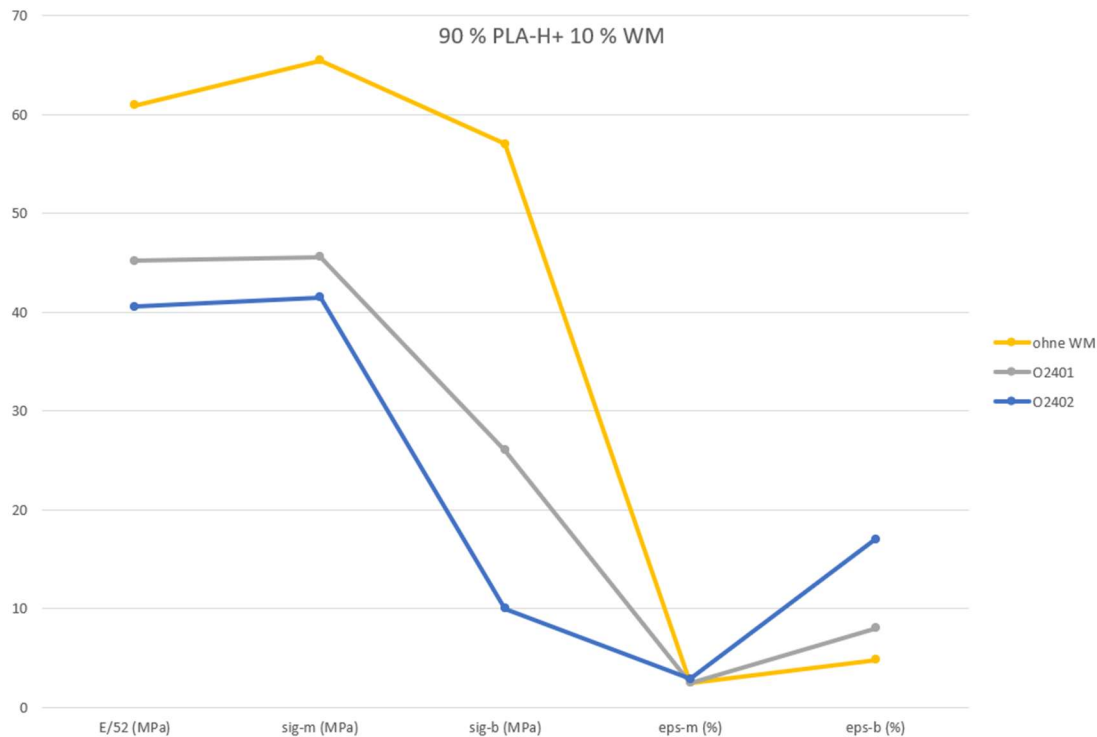


Abb. 9: Darstellung ausgewählter Zug-Kennwerte von im Knetzer hergestellten PLA-H/Weichmacher-Compounds

Abb. 8 zeigt für das PLA-C einen starken Einfluss aller erprobten Weichmacher auf den E-Modul, die maximale Spannung und die Bruchspannung, die mit den Weichmachern deutlich verringert werden. Die Dehnung am Spannungsmaximum hingegen wird von keinem Weichmacher nennenswert verändert. Die Bruchdehnung wird nur von PEG1500 und ESBO stark erhöht, epoxidiertes Leinöl führt zu einer moderaten Erhöhung, alle anderen Weichmacher führen zu keiner nennenswerten Erhöhung. Abb. 9 zeigt, dass das O2402 beim PLA-H einen deutlich größeren Einfluss auf die Bruchdehnung hat als das O2401. Daher wurde O2402 für die weiteren Versuche favorisiert.

## 1.2 Parameterstudien zur Mischungsherstellung mit einem Doppelschneckenextruder

Aufgaben des AP1.2 waren Compoundierversuche mit einem Doppelschneckenextruder im Labormaßstab (1-2 kg/h Durchsatz), um die in AP1.1 definierten Versuchsmaterialien herzustellen und das Verarbeitungsverhalten zu erforschen. Hierfür sollten Durchsatzversuche zur Flüssigdosierung der biobasierten Glycerinderivate erfolgen. Hinsichtlich der Untersuchung der Mischwirkung und Verträglichkeit der Stoffsysteme war die Variation von Schneckenprofil und Versuchsparametern bei der Doppelschneckencompoundierung vorgesehen.

Eine Herausforderung bei der Dosierung der flüssigen Weichmacher ist die kontaminationsfreie Übertragung der Flüssigkeit mit hoher Präzision. Bei den angestrebten Durchsätzen des Laborextruders von 1-2 kg/h und Weichmacher-Anteilen um die 10 % muss der Durchsatz der Dosierpumpe im Bereich 0,01-0,5 kg/h liegen. Für die Dosierung der flüssigen Weichmacher wurde eine Peristaltikpumpe verwendet. Bei einer Peristaltikpumpe wird die Flüssigkeit durch einen flexiblen Schlauch bewegt, der zyklisch mechanisch verformt wird. Da die Flüssigkeit im Schlauch eingeschlossen verbleibt, ist das Kontaminationsrisiko des Produkts sowie der Pumpenkomponenten gering. In der Regel genügt es, die Schläuche nach der Benutzung zu reinigen oder gegebenenfalls zu ersetzen. Da Peristaltikpumpen einfach aufgebaut sind und Komponenten nur selten ersetzt werden müssen, sind sie kostengünstig in der Anschaffung und im Betrieb. Mit der Peristaltikpumpe wurden zunächst Dosierversuche mit den unterschiedlichen Weichmachern durchgeführt und die entsprechenden Dosierkurven als Grundlage für die Pumpeneinstellung bei der Compoundierung ermittelt.

Eine weitere Herausforderung ist der Eintrag der Flüssigkeit in den Extruder. Da die Peristaltikpumpe ohne Gegendruck betrieben werden muss, konnte der Schlauch nicht fest an ein Extruderelement angeschlossen werden. Stattdessen wurde der von der Pumpe kommende Schlauch über einem oben offenen Zylinderelement positioniert, so dass der flüssige Weichmacher frei aus dem Schlauch in den Extruder fließen konnte. Bei dieser Anordnung musste für jede Materialvariante sichergestellt werden, dass der Weichmacher im Extruder weggeführt wird und sich nicht in dem offenen Zylinderelement aufstaut. In einer Reihe von Versuchen wurde hierfür eine geeignete Schneckenkonfiguration ermittelt. Eine weitere Herausforderung war die homogene Einarbeitung des flüssigen Weichmachers in die hochviskose Polymerschmelze, die ebenfalls über eine geeignete Schneckenkonfiguration erreicht wurde.

Aufgrund ihrer hohen Viskosität eignet sich PLA-H für die Extrusion und ist für den Spritzguss nicht gut geeignet. Da der Einsatz von Weichmachern zu einer erheblichen Viskositätserniedrigung der Polymerschmelze führt, wurde das PLA-H auch für die Spritzgießversuche eingesetzt, entsprechende Compounds für den Spritzguss wurden entwickelt.

Das PLA-H weist eine hohe Kristallinität auf, die eine hohe Wärmeformbeständigkeit bewirkt. Um die Geschwindigkeit der Kristallisation, die in der Praxis durch eine hinreichend lange Haltezeit in einem heißen Werkzeug erreicht wird, zu erhöhen, wird das PLA-H mit Additiven versehen, die als Kristallisationskeime fungieren. Im Vorhaben wurde dem PLA-H hierfür eine geringe Menge eines feinteiligen Talkums zugegeben. Aus praktischen Gründen wurde das Talkum nicht separat in den Extruder dosiert, sondern im Vorfeld auf das PLA-Granulat aufgetrommelt.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse wurden für die Compounds als Weichmacher PEG1500, ESBO und O2402 als die vom Projektpartner Glaconchemie entwickelte Variante, die in den bisherigen Versuchen die bessere weichmachende Wirkung zeigte, verwendet.

Die Compounds wurden über eine Düsenleiste aus dem Extruder ausgetragen und mit einer Stranggranulierung zu Granulat verarbeitet. Für die Bewertung der Eigenschaften wurden aus den Compound-Granulaten Prüfkörper mit der Arburg-Spritzgießmaschine gespritzt und Folien mit dem Laborextruder PTW16 extrudiert. Für die Migrationsversuche wurden Platten mit einer Rucks-Heißpresse hergestellt. Alle Compounds sind im AP1.4 in Tabelle 5 beschrieben.

### 1.3 Untersuchungen zur Morphologieausbildung und zum Migrationsverhalten

Im AP1.3 sollten die in AP1.2 hergestellten Versuchsmaterialien mittels Spritzgusses und Extrusion zu Normprüfkörpern bzw. Folien-Halbzeugen verarbeitet werden. Im Anschluss sollte die morphologische Charakterisierung mit Elektronenmikroskopie zur Bewertung der Homogenität der compoundierten Bio-Thermoplastwerkstoffe erfolgen. Untersuchungen zum Migrationsverhalten der Weichmacher an hergestellten Prüfkörpern waren vorgesehen.

#### Migrationstests

Die Migrationstests erfolgten in Anlehnung an die DIN EN ISO 177. Der verwendete Messaufbau ist schematisch in Abb. 10 dargestellt.

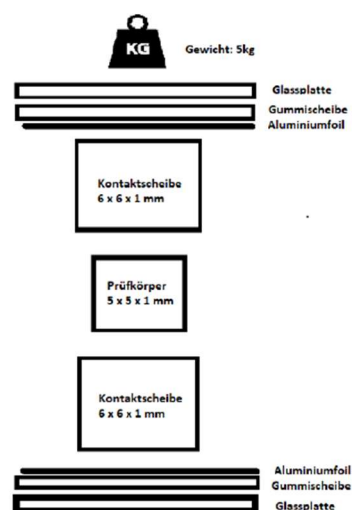


Abb. 10: Darstellung der Messanordnung bei den Migrationstests

Der Migrationstest erfolgte als 10-Tage-Messung im Wärmeschrank bei 70 °C. Es wurden 3 Compound-Varianten aus dem PLA-H mit jeweils 10 % PEG1500, 10 % ESBO und 10 % O2402 als Weichmacher getestet. Die Ergebnisse enthält Tabelle 4.

Materialsystem	Masseverlust (%)
PLA-H + 10 % PEG	0,81
PLA-H + 10 % ESBO	0,29
PLA-H + 10 % O2402	0,28

Tab. 4: Rezepturen und Masseverlust im Migrationstest

Die beiden Weichmacher O2402 und ESBO weisen ein vergleichbares Migrationsverhalten auf, während das PEG1500 fast dreimal so stark migriert wie ESBO und O2402.

ESBO ist eine beliebte Alternative für Phthalate, da es möglicherweise nicht krebserregend und erbgutschädigend ist (toxikologische Risiken sind nicht auszuschließen). Der Grenzwert SML („specific migration limit“) für fette Lebensmittel liegt derzeit bei 60 mg pro kg Produkt. Die festgestellte Migrationsrate von 0,29 % würde bei einem Lebensmittel-Tray aus PLA + 10 % ESBO mit einem angenommenen Tray-Gewicht von 100 g bei 70 °C einer Migration von 290 mg ESBO entsprechen und läge rein rechnerisch deutlich über dem Grenzwert. Hieraus lässt sich allerdings nicht ableiten, ob der Grenzwert auch in einem Kilogramm Produkt, auf das er ja bezogen ist, überschritten würde.

### REM-Untersuchungen

Um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableiten zu können, erfolgten rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen an spritzgegossenen Prüfkörpern der in AP1.2 mit einem Doppelschneckenextruder hergestellten Materialvarianten. Konkret erfolgten REM-Aufnahmen an den folgenden Materialvarianten:

- PLA-H + Talkum
- PLA-H + Talkum + 5 % O2402
- PLA-H + Talkum + 5 % ESBO
- PLA-H + Talkum + 10 % O2402
- PLA-H + Talkum + 10 % ESBO

Für die REM-Untersuchungen wurden Kryobruchflächen durch Brechen der zuvor in Stickstoff gelegten Prüfkörper erzeugt. Vor den REM-Untersuchungen wurden die Oberflächen der REM-Proben mit einer dünnen Schicht aus Palladium versehen.

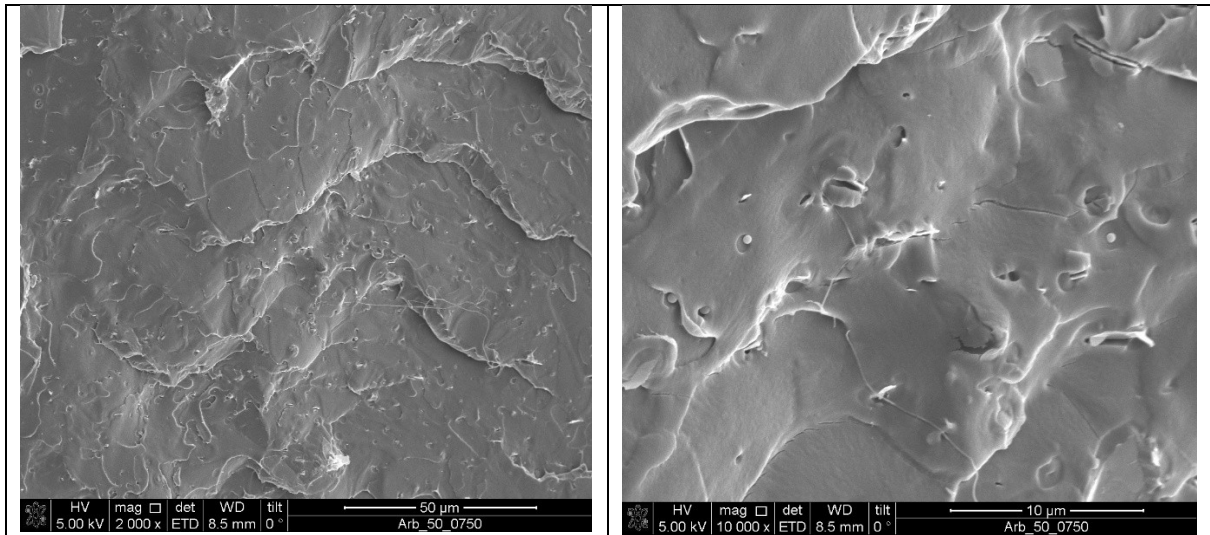


Abb. 10: REM-Aufnahme der Kryobruchfläche des Compounds PLA-H + Talkum

Abb. 10 der Materialvariante PLA-H + Talkum zeigt eine relativ glatte Bruchfläche, die auf ein sprödes Versagen hinweist. Im rechten Bild sind vereinzelt Talkum-Partikel mit Abmessungen im Bereich um 1 Mikrometer zu erkennen. Eine quantitative Auswertung zeigt, dass die sichtbare Anzahl der Partikel in der Bruchfläche einer Größenordnung von 1 % Talkum entspricht, was mit dem tatsächlichen Masseanteil im Compound hinreichend korrespondiert.

Abb. 11 der Materialvariante PLA-H + Talkum + 5 % O2402 weist ähnlich glatte Bruchfläche auf wie PLA-H + Talkum in Abb. 10, was ein ähnliches Bruchverhalten wie beim PLA-H + Talkum erwarten lässt.

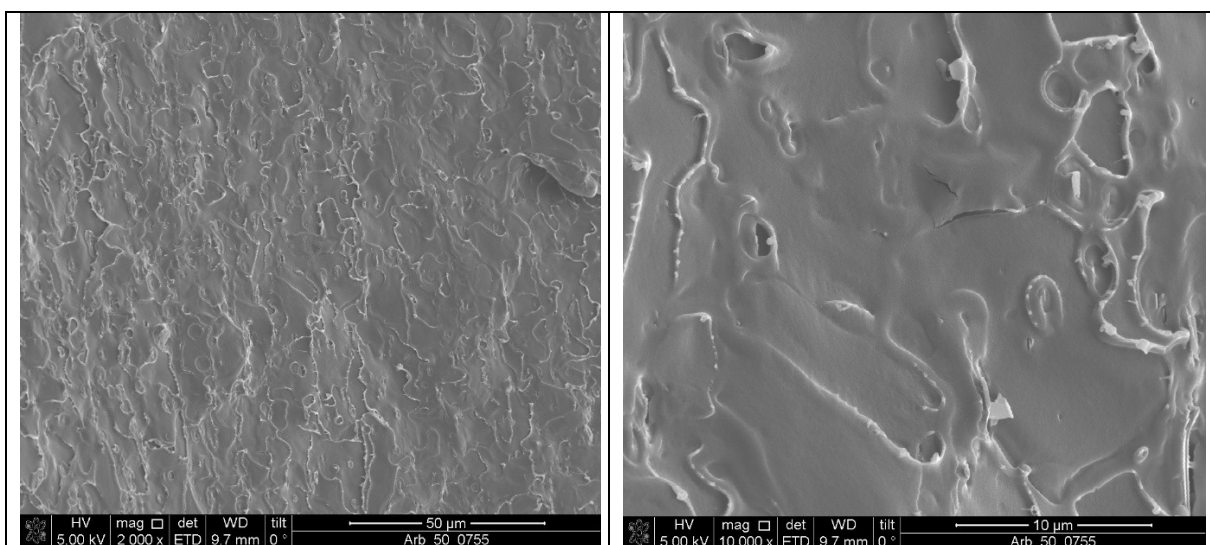


Abb. 11: REM-Aufnahme der Kryobruchfläche des Compounds PLA-H + Talkum + 5 % O2402

Hinweise darauf, wo der flüssige Weichmacher O2402 im Polymer verblieben ist, sind im REM nicht zu erkennen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das O2402 sich molekular zwischen die Ketten des PLA eingelagert hat. Hierfür spräche, dass Glycerin-basierte Ketale eine gute Löslichkeit aufweisen (Moity et. al. 2015: Glycerol Acetals and Ketals as Bio-based Solvents; DOI:10.1039/c4gc02377c). Allerdings zeigen die mechanischen Prüfergebnisse in AP1.4 nur einen geringen weichmachenden Effekt des O2402, was eher nicht für diese Variante spricht. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass das O2402 mit dem Polymer unverträglich ist und sich im Polymer in größeren zusammenhängenden Bereichen aufhält, die jedoch auf der Bruchfläche durch die Kryo-Präparation und die anschließende REM-Untersuchung entfernt wurden.

Abb. 12 der Materialvariante PLA-H + Talkum + 5 % ESBO unterscheidet sich deutlich von der Abb. 10 und der Abb. 11. Es sind zahlreiche Hohlräume zu erkennen, die Bruchfläche wirkt rauer, was auf ein zäheres Versagen als beim PLA-H + Talkum hindeutet. Dieser Befund wird durch die mechanischen Prüfergebnisse in AP1.4, die einen starken weichmachenden Effekt der ESBO-Varianten zeigen, bestätigt.

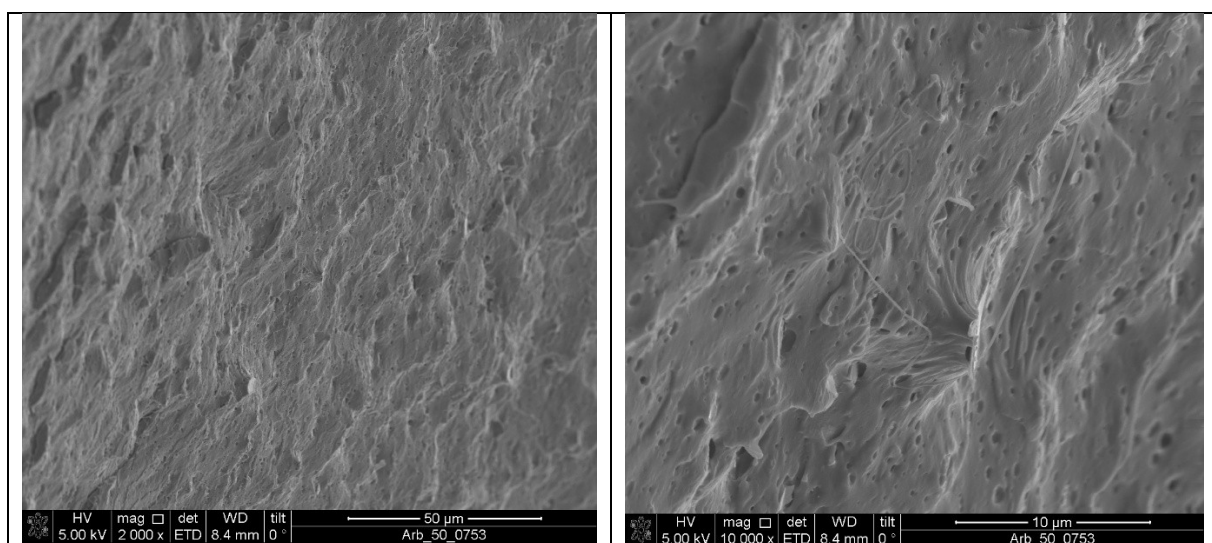


Abb. 12: REM-Aufnahme der Kryobruchfläche des Compounds PLA-H + Talkum + 5 % ESBO

Eine mögliche Interpretation für den Umstand, dass in der Abb. 12 im Wesentlichen nur leere Hohlräume zu sehen sind, ist, dass sich das flüssige ESBO in kleinen, feinverteilten Hohlräumen befindet und auf der Bruchfläche durch die Kryo-Präparation und die anschließende REM-Untersuchung entfernt wurde, so dass die leeren Hohlräume auf der Bruchfläche zurückgeblieben sind. Eine quantitative Bildauswertung der Variante mit 5 % ESBO ergibt Hohlräumdurchmesser im Bereich von 100 ... 500 nm und eine mittlere Hohlräumgröße von etwa 350 nm. Der ebenfalls bestimmten Hohlräumanteil entspricht einem Masseanteil des darin angenommenen ESBO an der Gesamtmasse von 2 ... 4 %, was bedeuten würde, dass

der Hauptteil der zugegebenen 5 % ESBO in Form runder Kügelchen feinverteilt im Material vorliegt und allenfalls ein geringer Anteil an ESBO molekular im Polymer verteilt wäre.

Die REM-Aufnahmen der Materialvarianten PLA-H + Talkum + 10 % O2402 (Abb. 13) bzw. 10 % ESBO (Abb. 14) ähneln denen mit 5 % der jeweiligen Weichmacher. Im Unterschied zu 5 % sind bei 10 % ESBO neben den kleinen Hohlräumen auch einige größere Hohlräume im Material vorhanden. Mögliche Ursache hierfür könnte eine unzureichende Einarbeitung der größeren Menge an ESBO, die die Viskosität des Materials stärker herabsetzt als dies mit den 5 % ESBO der Fall war, sein: Möglicherweise hat die Schnecke bei für die 10 % ESBO nicht mehr genug Scherung geliefert.

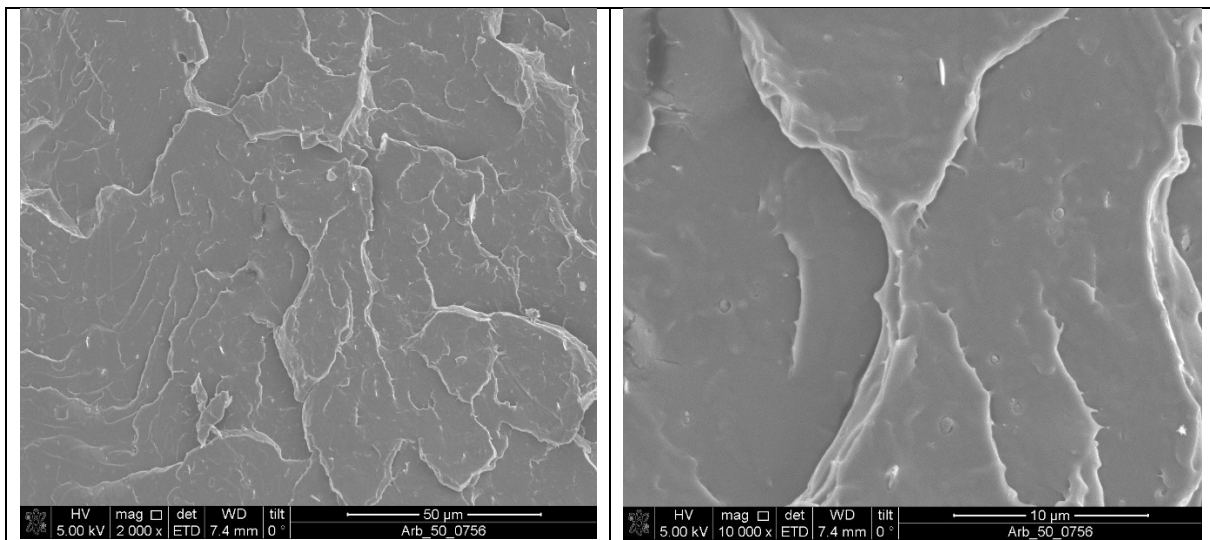


Abb. 13: REM-Aufnahme der Kryobruchfläche des Compounds PLA-H + Talkum + 10 % O2402

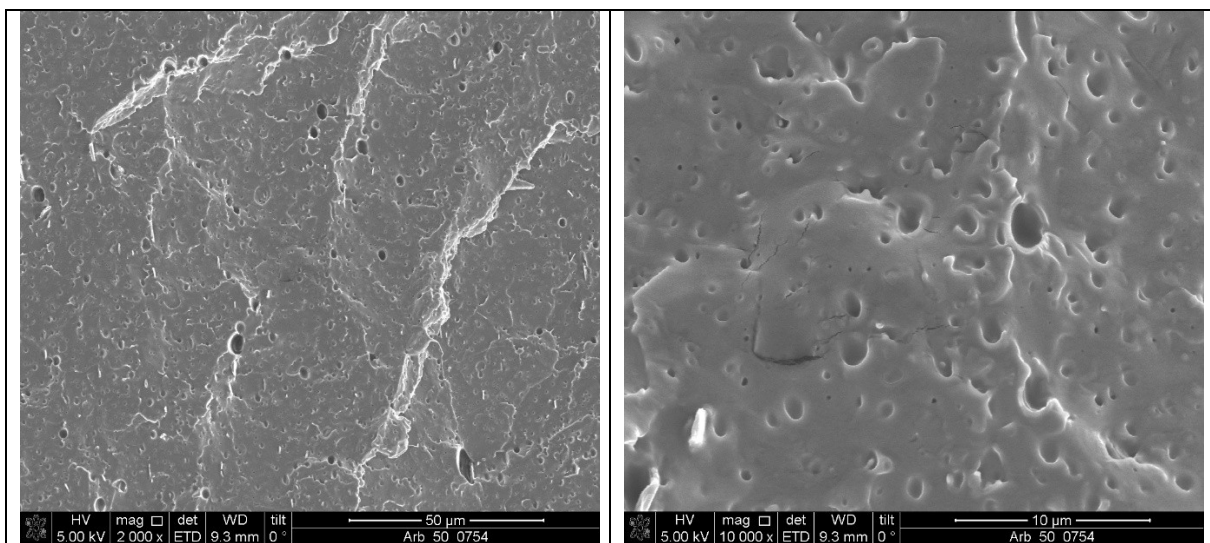


Abb. 14: REM-Aufnahme der Kryobruchfläche des Compounds PLA-H + Talkum + 10 % ESBO

Zur Absicherung der Ergebnisse wurden zusätzlich noch die beiden Materialvarianten PLA-C + 10 % PEG1500 (Abb. 15) sowie PLA-C + 10 % ESBO (Abb. 16) aus den Versuchen mit dem Laborkneter in AP1.1 im REM untersucht.

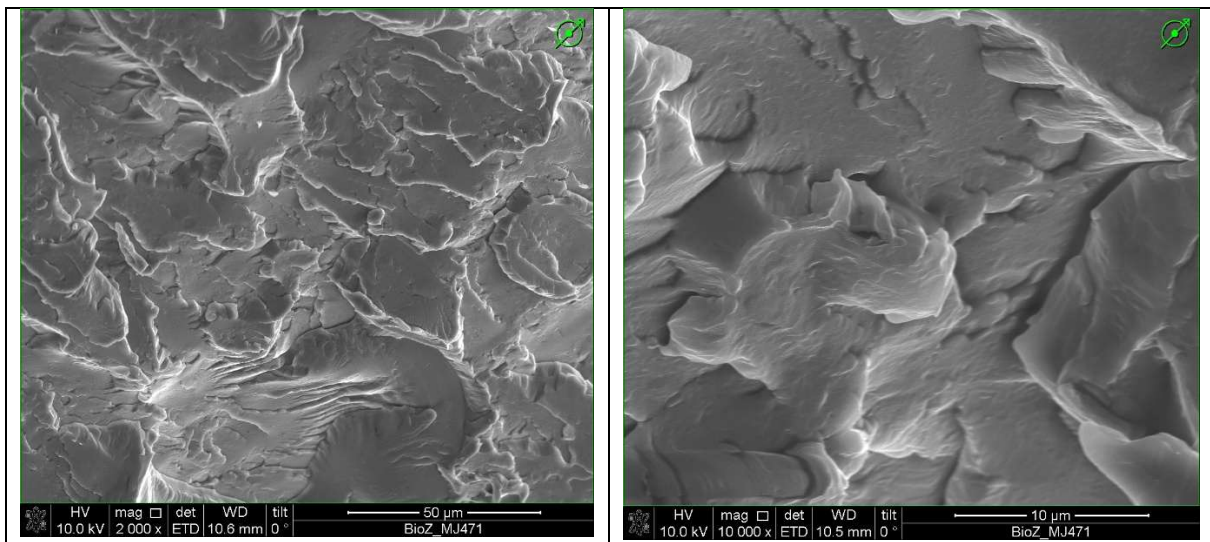


Abb. 15: REM-Aufnahme der Kryobruchfläche des Compounds PLA-C + 10 % PEG

In Abb. 15 der Materialvariante PLA-C + 10 % PEG sind keine PEG-Bereiche zu erkennen. Die Oberfläche wirkt rau, was auf ein zäheres Versagen hindeutet. Dieser Befund korrespondiert mit den mechanischen Prüfergebnissen in AP1.1, die einen starken weichmachenden Effekt der PEG1500-Varianten zeigten.

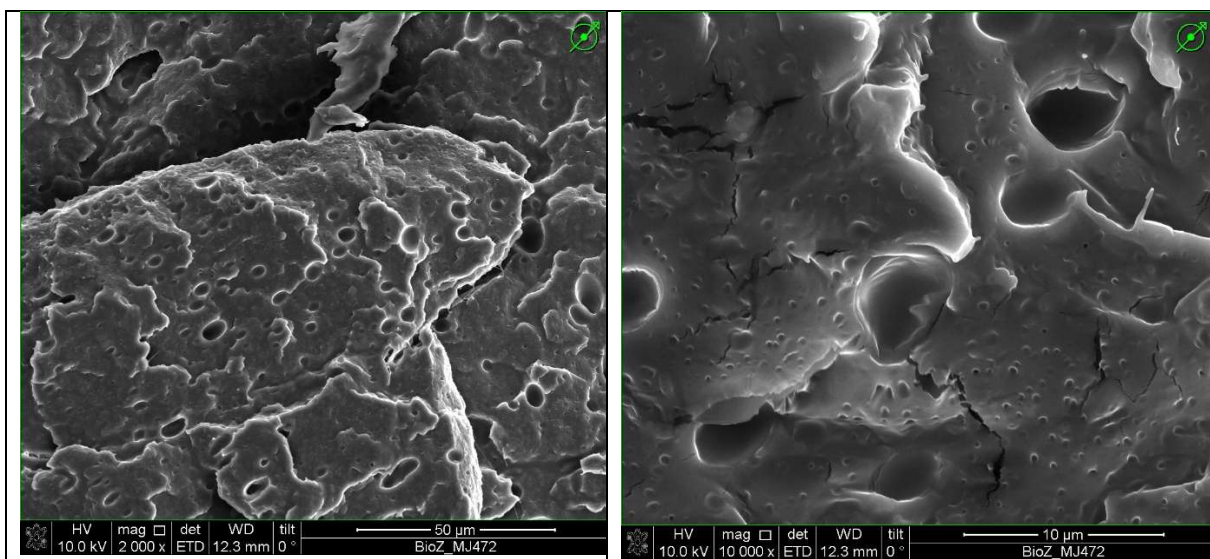


Abb. 16: REM-Aufnahme der Kryobruchfläche des Compounds PLA-C + 10 % ESBO

Abb. 16 der Materialvariante PLA-C + 10 % ESBO lässt wie auch bereits beim PLA-H zahlreiche Hohlräume zu sehen. Wie bei der Materialvariante PLA-H + Talkum + 10 % ESBO sind

auch hier größere Hohlräume neben zahlreichen sehr kleinen Hohlräumen zu erkennen. Als Ursache für die größeren Hohlräume wird auch hier der zu geringe Scherenergie-Eintrag des Kneters in das Material angenommen.

Hohlräume wurden nur in den Materialvarianten mit ESBO gefunden. Sofern die Annahme zutrifft, dass die vorgefundenen, feinverteilten, kugelförmigen Hohlräume im Nanometerbereich vom ESBO herrühren, würde das auf eine hinreichende Verträglichkeit des eigentlich mit dem PLA unverträglichen Pflanzenöl hinweisen, die wahrscheinlich durch die Epoxidgruppen im ESBO zustande kommt. So wird in der Literatur darauf hingewiesen, dass ESBO aufgrund der Oxiranringe im PLA wirksamer ist als SBO (Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z., Ind. Crop. Prod. 2002, 15, 247). Der Befund würde dann allerdings auch bedeuten, dass das ESBO kaum in der Lage ist, molekular zwischen die Molekülketten des PLA zu gelangen.

#### 1.4 Entwicklung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Aufgaben des AP1.4 waren die Bestimmung der Gebrauchseigenschaften der in AP1.3 hergestellten Prüfkörper, konkret der mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften, sowie die Erarbeitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Ziel war es, Aussagen zur optimalen Konzentration an biobasierten Glycerinderivaten zu erlangen.

Die mit Labor-Doppelschneckenextruder im AP1.2 auf der Basis von PLA-H + Talkum hergestellten Materialvarianten sowohl für Spritzguss-Prüfkörper als auch für extrudierte Folien sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Versuchsnummer	Materialzusammensetzung
Ausgangsmaterial - SG-PK	PLA-H
PTW16_411 - SG-PK	PLA-H + Talkum
PTW16_412 - SG-PK	PLA-H + Talkum + 5% PEG1500
PTW16_413 - SG-PK	PLA-H + Talkum + 10% PEG1500
PTW16_414 - SG-PK	PLA-H + Talkum + 5% ESBO
PTW16_415 - SG-PK	PLA-H + Talkum + 10% ESBO
PTW16_416 - SG-PK	PLA-H + Talkum + 5% Oleosoft 2402
PTW16_417 - SG-PK	PLA-H + Talkum + 10% Oleosoft 2402
PTW16_425 - Folie	PLA-H
PTW16_424 - Folie	PTW16_411
PTW16_423 - Folie	PTW16_412
PTW16_422 - Folie	PTW16_413
PTW16_421 - Folie	PTW16_414
PTW16_420 - Folie	PTW16_415
PTW16_419 - Folie	PTW16_416
PTW16_418 - Folie	PTW16_417

Tab. 5: Rezepturvarianten der PLA-H/Weichmacher-Compounds

Die Untersuchungen zeigen, dass das Oleosoft für PLA als Weichmacher nicht geeignet ist. Klarer Favorit sowohl bei den spritzgegossenen Prüfkörpern als auch bei den extrudierten Folien ist das ESBO. Die morphologischen Untersuchungen geben Rückschlüsse auf eine diskrete Verteilung des ESBO im PLA in kugelförmigen Hohlräumen. Die nanoskalige

Phasenverteilung des ESBO lässt den Schluss zu, dass ESBO eine hinreichende Verträglichkeit mit dem PLA aufweist. Da das ESBO offenbar nur unwesentlich zwischen die Moleküle des PLA gelangt, ist unklar, woraus die guten weichmachenden Eigenschaften resultieren.

Das vom Projektpartner Glaconchemie entwickelte Oleosoft 2402 reduziert die Viskosität stärker als ESBO (Tab. 6), beeinflusst jedoch die mechanischen Kennwerte weniger stark.

Materialsystem	MVR (ml/10Min)
PLA-H	3,5
PLA-H + 10 % PEG	13,8
PLA-H + 10 % ESBO	6
PLA-H + 10 % <u>Oleosoft 2402</u>	9,6

Tab. 6: Rezepturen und Schmelzevolumenraten (190 °C / 2,16 kg) von PLA-H/Weichmacher-Compounds

Angesichts dessen ist für das Oleosoft 2402 ein möglicher Einsatz als Additiv zur Fließverbesserung vorstellbar. Als Fließverbesserer werden derzeit unter anderem Ester, z. B. Diethylhexyladipat (DEHA), eingesetzt. Wegen seiner guten Öl- und Fettlöslichkeit migriert DEHA in fetthaltige Lebensmittel, was bei Lebensmittelverpackungen Probleme bereitet. Daher werden schlecht migrierende Additive als Alternative gesucht. Für einen möglichen Einsatz als alternativer Fließverbesserer müssen neben dem Migrationsverhalten deren Toxizität und Umweltverträglichkeit geprüft werden, was jedoch nicht Gegenstand des Vorhabens war.

## **AP2: Upscaling in den Technikumsmaßstab**

Gegenstand des AP2 waren das Upscaling der im AP1 entwickelten Materialsysteme vom Labormaßstab in den Technikumsmaßstab sowie die Durchführung von Anwendungstests (Spritzguss, Folienextrusion) bei den Kooperationspartnern.

Wie im AP1 wurde für die Compoundierung ein Doppelschneckenextruder eingesetzt. Am Fraunhofer IMWS stehen unterschiedlich große Extruder der Firma KraussMaffei Berstorff vom Typ ZE25 und ZE40 (siehe Abbildung) zur Verfügung. Für die herzustellenden, vergleichsweise geringen Materialmengen wurde ein Extruder vom Typ ZE25A-UTX verwendet.

Die Dosierung der bei Raumtemperatur flüssigen Weichmacher erfolgte mit der Peristaltik-Dosierpumpe, die bereits bei den Versuchen im AP1.2 zur Anwendung kam.

Die Granulierung des compoundierten Materials erfolgte mit einem Unterwassergranuliersystem.

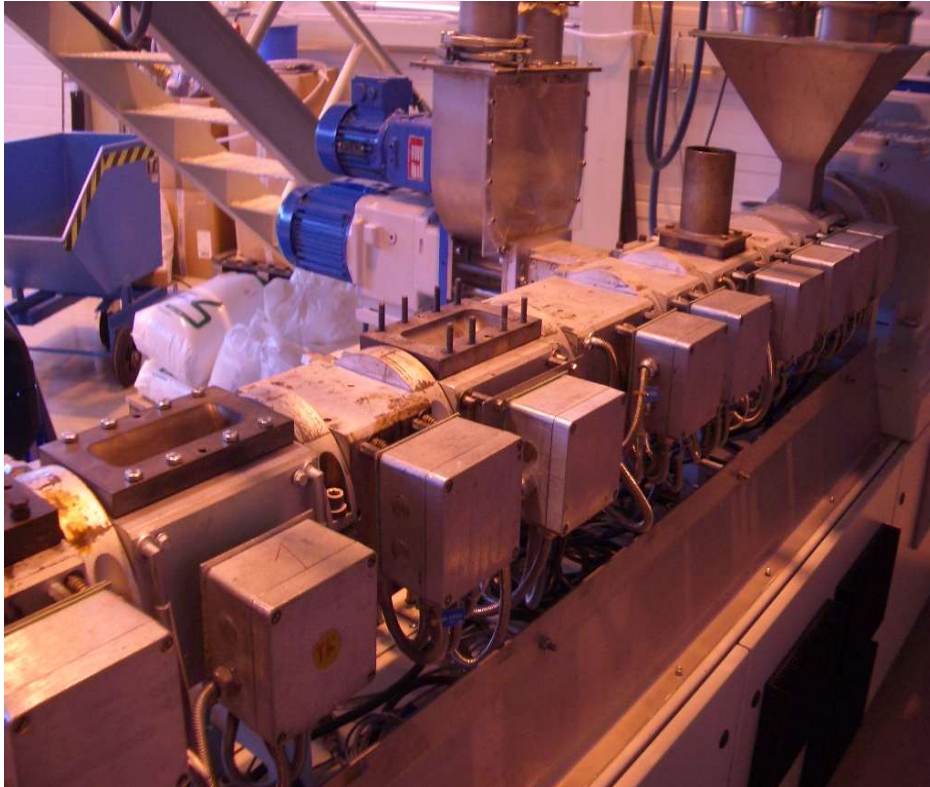


Abb. 17: Technikums-Doppelschneckenextruder am Fraunhofer IMWS

Für die anwendungstechnischen Versuche ausreichende Mengen an Granulat wurden den Projektpartnern Exipnos für den Formteil-Spritzguss und PSM für die Folienextrusion übergeben.

### 2.1 Herstellung von größeren Mengen mit industriellen Doppelschneckenextrudern

Aufgabe des AP2.1 war die Bereitstellung von Versuchsmaterialien mittels Doppelschnecken-compoundierung im industriellen Maßstab mit 50-100 kg/h Durchsatz auf Basis der in AP1 gewonnenen Erkenntnisse. Mit den hergestellten Versuchsmaterialien sollten in AP2.2 Anwendungstests bei den assoziierten Partnern Exipnos GmbH und Folienwerk Wolfen GmbH erfolgen.

Für die Folienextrusion wurden die beiden folgenden Materialvarianten compounding:

- PLA-H + Talkum + 6 % ESBO + 2 % Oleosoft 2402
- PLA-H/PBS-Blend (20 % PBS)

Für den Spritzguss wurden die beiden folgenden Materialvarianten compounding:

- PLA-H + Talkum + 2 % ESBO + 6 % Oleosoft 2402

- PLA-H/PBS-Blend (20 % PBS) + 8 % ESBO

Für die Bewertung der Eigenschaften wurden aus den Compound-Granulaten sowohl Prüfkörper vom Typ 1A für Zugversuche, Charpy-Prüfungen und die Wärmeformbeständigkeit gespritzt als auch Folien-Prüfkörper vom Typ 2 (ISO 527-3) für Zugversuche sowie vom Typ 3 (ISO 8256) für Schlag- und vom Typ 1 (ISO 8256) für Kerbschlagzugversuche aus den beim Projektpartner PSM hergestellten Folien ausgestanzt. Die untersuchten Varianten sind in Tab. 7 angegeben.

Versuchsnummer	Materialzusammensetzung
ZE25_2002 - SG-PK (Becher/Exipnos)	PLA-H + Talkum + 6% Oleosoft 2402 + 2% ESBO
ZE25_2003 - SG-PK (Becher/Exipnos)	PLA-H + Talkum + 8% ESBO
ZE25_2001 - Folien (PSM) 0,2 mm -> PK längs	PLA-H + Talkum + 2% Oleosoft 2402 + 6% ESBO
ZE25_2001 - Folien (PSM) 0,2 mm -> PK quer	PLA-H + Talkum + 2% Oleosoft 2402 + 6% ESBO
ZE25_2004 - Folien (PSM) 0,2 mm -> PK längs	80% PLA-H + 20% PBS
ZE25_2004 - Folien (PSM) 0,2 mm -> PK quer	80% PLA-H + 20% PBS

Tab. 7: Rezepturvarianten PLA-H/Weichmacher-Compounds und PLA/PBS-Blend

Für die Folien aus dem Material ZE25\_2001 und ZE25\_2004 entspricht in der Tabelle 7 die jeweils erste Zeile der Folien-Prüfkörperentnahme in Extrusionsrichtung und die zweite Zeile der Entnahme quer zur Extrusionsrichtung.

## 2.2 Anwendungstests mit Kooperationspartnern

Im AP2.2 sollten Verarbeitungsversuche in der Folienherstellung mit dem assoziierten Partner Folienwerk Wolfen GmbH und Verarbeitungsversuche im Spritzguss mit dem assoziierten Partner Exipnos GmbH erfolgen. Im Fokus stand dabei das Verarbeitungsverhalten der Versuchsmaterialien auf Industrieanlagen. Da das Folienwerk Wolfen nur über Folien-Produktionsanlagen verfügt, deren Einsatz die Bereitstellung mehrerer Tonnen Material erfordert hätte, erfolgten die Extrusionsversuche mit den im Vorhaben entwickelten Materialrezepturen beim Projektpartner PSM auf einer geeigneten Technikums-Folienanlage.



Abb. 18: Beim Projektpartner Exipnos spritzgegossene Becher aus PLA-Compounds

Das bereitgestellte Material ließ sich problemlos verarbeiten. Abb. 18 zeigt beim Projektpartner Exipnos aus den hergestellten Mustermaterialien gespritzte Becher.

Das Blend-System aus PLA und dem Biopolymer Polybutylensuccinat (PBS) wurde als mögliche Alternative zu einem weichgemachten PLA zusätzlich entwickelt. Die Spritzversuche beim Projektpartner Exipnos haben gezeigt, dass die für eine Verarbeitung im Spritzguss erforderliche Fließfähigkeit des PLA/PBS-Blends durch die Zugabe von 8 % ESBO erreicht werden konnte. Die Zugabe des der im Vorhaben vom Projektpartner Glaconchemie entwickelten Glycerin-Säure-Ketal-Esters Oleosoft 2402 war nicht möglich, da für die erforderlichen größeren Compound-Mengen zu wenig Mustermaterial zur Verfügung stand. Die Versuche mit dem Laborextruder hatten aber bereits gezeigt, dass die Fließfähigkeit mit dem O2402 besser ist als mit derselben Menge ESBO, so dass der mit ESBO erzielte positive Befund auf O2402 übertragen werden kann.

Für die Bestimmung der Referenz-Eigenschaften hat der Projektpartner Folienwerk Wolfen aus seinem Portfolio mehrere PLA-Folien bereitgestellt (Tab. 8), an denen die mechanischen Eigenschaften bestimmt wurden. Laut Angabe des Projektpartners sollten sich die Folien vor allem in ihrer Sprödigkeit unterscheiden.

Versuchsnummer	Materialzusammensetzung
FWW-Folie "spröd" 0,4 mm -> PK längs	PLA-Folie A4 Refnr 190046
FWW-Folie "spröd" 0,4 mm -> PK quer	PLA-Folie A4 Refnr 190046
FWW-Folie "mittel" 0,18 mm -> PK längs	PLA-Folie A4 Refnr 243394
FWW-Folie "mittel" 0,18 mm -> PK quer	PLA-Folie A4 Refnr 243394
FWW-Folie "zäh" 0,4 mm -> PK längs	PLA-Folie A4 Refnr 242079
FWW-Folie "zäh" 0,4 mm -> PK quer	PLA-Folie A4 Refnr 242079

Tab. 8: Rezepturen von PLA-Folienmustern vom Projektpartner Folienwerk Wolfen

Die Messungen an den Folien ergaben, dass das Ranking der im quasistatischen Zugversuch gemessenen Bruchdehnungswerte dem vom Folienwerk angegebenen Ranking entspricht. Die im dynamischen Kerbschlag-Zugversuch gemessenen Werte hingegen liefern ein abweichendes Ranking.

Das PLA-Homopolymer wurde mit einer geringen Menge eines feinteiligen Talkums als Kristallisationskeime versehen, um die Geschwindigkeit der Kristallisation und dadurch die Wärmeformbeständigkeit zu erhöhen. Zum Nachweis des Einflusses des Talkums auf die Kristallisationsgeschwindigkeit wurden Prüfkörper aus den in Tabelle 9 dargestellten Materialien in das 100 °C heiße Werkzeug gespritzt und über einen Zeitraum von 40 s bei dieser Temperatur

gehalten. An den Prüfkörpern wurde die Wärmeformbeständigkeit (HDT/B) bestimmt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 9.

Der direkte Vergleich des PLA-H ohne Talkum und mit Talkum zeigt eine deutliche Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit. Dieser Effekt ist auch bei der Probe mit den Weichmachern zu beobachten. Jedoch fällt die Erhöhung mit den Weichmachern deutlich geringer aus als ohne Weichmacher. Der stärkste Effekt stellt sich allerdings bei der Probe aus dem Blendmaterial ein. Offenbar wirkt das PBS im PLA als effektiver Kristallisationskeim.

Materialsystem	HDT/B (°C) TWZ = 25 °C; 40 s	HDT/B (°C) TWZ = 100 °C; 40 s
PLA-H	55,5	57,3
PLA-H + Talkum	55,2	89,3
PLA-H + Talkum + 6%O2402 + 2%ESBO	50,5	65
PLA-H + 20%PBS	54,1	105,6

Tab. 9: Rezepturen und Wärmeformbeständigkeiten von PLA-Compounds

Für Anwendungen mit gewünschter hoher Wärmeformbeständigkeit müssen die Rezeptur und die Verarbeitungsparameter optimiert werden.

Im Ergebnis konnte gezeigt werden, dass die Zähigkeit von PLA durch die Zugabe von Weichmachern sowie durch Blenden mit PBS bis auf ein für Anwendungen ausreichendes Niveau erhöht werden kann.

Die mit biobasierten Glycerinderivaten erreichbaren Viskositätsreduzierungen lassen diese als Additive zur Fließverbesserung in Betracht kommen.

Das für die Entwicklung neuer Materialsysteme mit anwendungsspezifischen Eigenschaften auf Basis von PLA erforderliche Handwerkszeug steht bereit und kann gemeinsam mit interessierten Kooperationspartnern umgesetzt werden.

## 2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

- Position 0813 Material	€ 1603,24
- Position 0823 FE-Fremdleistungen	€ 0
- Position 0837 Personalkosten	€ 213.158,48
- Position 0838 Reisekosten	€ 108,50
- Position 0847 vorhabenspezifische Abschreibungen	€ 0
- Position 0848 AfA sonstige	€ 0
- Position 0850 sonstige unmittelbare Vorhabenkosten	€ 0
- Position 0856 Kosten innerbetrieblicher Leistungen	€ 0
- Position 0860 Verwaltungskosten	€ 0
<b>Summe</b>	<b>€ 214.870,22</b>

### **3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die Ziele wurden erreicht, die durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen, der Umfang der geleisteten Arbeiten entsprach der ursprünglichen Planung.

Alle durchgeführten Arbeiten dienten unmittelbar dem Erreichen der Vorhabensziele.

#### **4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Mit dem erfolgreich durchgeführten Verbundvorhaben hat das Fraunhofer IMWS umfangreiche Erkenntnisse zur Entwicklung und Bewertung von PLA-Compounds mit Weichmachern hinzugewonnen. Die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Qualität des Compound-Materials wurden ermittelt und systematische Erkenntnisse zur Verfahrensgestaltung der Compoundieranlage gewonnen. Die gewonnenen Erkenntnisse bilden die Basis für nachfolgende Entwicklungsprojekte.

Die Verfügbarkeit einer Compoundieranlage am Fraunhofer PAZ im Technikumsmaßstab ermöglicht es, nach dem Abschluss des Vorhabens größere Mustermengen maßgeschneiderter Compounds bereitzustellen, was eine hervorragende Voraussetzung für eine Projekt- und Kundenakquise darstellt. Compounds aus Biopolymeren stellen vor dem Hintergrund der sich ständig intensivierenden Umweltdiskussion eine hochinteressante Alternative zu erdöl-basierten Kunststoffen dar. Für interessierte Unternehmen, die mit Mustern anwendungstechnische Tests durchführen und eine Markteinführung vorbereiten wollen, können am Fraunhofer PAZ ausreichende Mengen an Material für Tests und zur Erprobung einer Markteinführung hergestellt werden. Die im Technikumsmaßstab vorhandene Compoundieranlage gestattet eine sicherere Beurteilung für eine spätere Produktion und mindert so die Risiken auf dem Weg in den Markt. Die im Vorhaben gewonnenen Erkenntnisse unterstützen Interessenten bei der schnellen Überführung in industrielle Anwendungen.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden dazu beitragen, die Attraktivität des Fraunhofer IMWS als Forschungs- und Entwicklungspartner für künftige Vorhaben zu erhöhen. Die erzielten Projektergebnisse werden gemeinsam mit den Partnern sowie in Abstimmung auch allein auf internationalen und nationalen Messen und Fachveranstaltungen in den nächsten Jahren kommuniziert. Durch diese Maßnahmen wird die Fähigkeit der beteiligten Partner demonstriert, innovative Forschungsvorhaben durchzuführen.

## **5 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Während der Durchführung des Vorhabens ist dem ZE auf dem Gebiet kein relevanter technischer Fortschritt bekannt geworden.

## **6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NKBF**

Über diesen Abschlussbericht hinaus ist die Publikation der wesentlichen Ergebnisse in einer verbreiteten Zeitschrift der Kunststoffbranche und/oder auf einer Konferenz geplant.