

Regionales unternehmerisches Bündnis zum Aufbau von Wertschöpfungsketten für
technische Biokunststoffe in Mitteldeutschland „RUBIO“

Kurzbericht (Teil 1 des Abschlussberichtes)

zum Vorhaben

VP2: „Polykondensationsverfahren für bio-basierte PBS-Polymere“

TP2.1: „Synthese applikationsangepasster PBS-Typen“

Akronym

„RUBIO-2-1“

FKZ 03RU1U022A, Projektlaufzeit 01.09.2021 - 31.12.2024

im Rahmen des Förderprogramms „RUBIN -Regionale unternehmerische Bündnisse für
Innovation „des Bundesministeriums für Bildung und Forschung

Antragsteller

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V.
Hansastraße 27c
80686 München

Teilprojektleiter

Dr. Ulrich Wendler
Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP

Der aliphatische Polyester Polybutylensuccinat (PBS) besitzt aufgrund seiner thermischen und mechanischen Basiseigenschaften ein breites potenzielles Anwendungsfeld, das in etwa dem der Polyolefine entspricht. Dieses reicht von Vlies- und Textilwerkstoffen über Spritzgussbauteile, Tiefziehartikel bis hin zu klassischen Folienanwendungen.

Jede dieser Endanwendungen erfordert sowohl ein spezielles Verarbeitungsverhalten des Kunststoffes als auch die Erfüllung des für das Endprodukt geforderten Eigenschaftsprofils. Wie für klassische Polymere auch müssen diese Differenzierungen über in ihrer Molmasse und Molmassenverteilung, Kettenarchitektur und ggf auch ihrer chemischen Zusammensetzung unterschiedliche PBS-Typen abgebildet werden. Auf dem europäischen Markt waren zu Projektbeginn nur drei teilbiobasierte PBS-Typen von PTTMCC unter dem Namen BioPBS™ verfügbar. Das PBS-Homopolymer firmiert hier unter FZ71 (Spritzgusstyp, MFI ca. 22g/10min) und FZ91 (Folientyp, MFI ca. 5g/10min), das PBSA-Copolymer unter FD92 (Folientyp, MFI ca. 4g/10min). Um zu erkennen, dass dies für eine Abdeckung der vielfältigen Anforderungen des Marktes nicht ausreichend ist, muss man nicht einmal auf die langjährig etablierten petrobasierten Polymere mit ihren unzähligen Spezial-Typen schauen. Es genügt zu konstatieren, dass NatureWorks, der weltgrößte PLA-Hersteller, über 25 unterschiedliche PLA-Grades mit verschiedenen Verarbeitungs- und Materialeigenschaften anbietet. Vor diesem Hintergrund zielte das Verbundvorhaben auf die Erarbeitung umfassenden materialeitigen und technologischen Know-Hows, welches mittelfristig die kommerzielle Bereitstellung einer adäquaten Anzahl applikationsangepasster PBS-Typen ermöglicht. In drei Themenfeldern wurden wertvolle Erkenntnisse erarbeitet, die in der Zukunft die Basis für innovative Lösungen und die breitere Anwendung von PBS in verschiedenen Anwendungsfeldern schaffen werden. Die wesentlichen Entwicklungen in diesen Themenfeldern sind nachfolgend dargestellt:

1. Einfluss von aus der Fermentation resultierenden Verunreinigungen der Ausgangsstoffe auf den Syntheseprozess und die Produkteigenschaften

Rohstoffe für Polymerisationsreaktionen müssen über eine hohe Reinheit verfügen, um hochmolekulare, nicht verfärbte Polymere herstellen zu können. Klassisch wird dies über eine Spezifikation des Rohstoffes gesichert. Bei einer neuen Herstellungsrouten sind relevante Verunreinigungen aber häufig nicht bekannt und daher auch nicht spezifiziert. Im Projekt wurden Alkali-Ionen als wesentliche molmassensenkende Verunreinigung der Bernsteinsäure aus dem Fermentationsprozess identifiziert. Um hochmolekulares PBS erzeugen zu können, sollten < 2ppm Alkalimetallionen in der Bernsteinsäure enthalten sein. Zusätzlich gibt es offenbar eine verfärbungsinduzierende Verunreinigung aus dem Fermentationsprozess, die jedoch noch nicht identifiziert werden konnte. Hier wären spurenanalytische Untersuchungen erforderlich. Einen Ausweg bieten zunächst Testpolymerisationen im Labormaßstab, die das Verfärbungspotenzial der jeweiligen Bernsteinsäurecharge abbilden.

2. Entwicklung eines umfassenderen Verständnisses für die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von PBS(X)-(Co)Polymeren

Während der Herstellung von Polyestern wie PBS entstehen zyklische Oligomere, die unerwünschte Effekte wie Oberflächenbeläge und Verarbeitungsprobleme verursachen können. Diese können effektiv durch Extraktion mit Lösungsmitteln THF (Nebenprodukt der

PBS-Synthese) reduziert werden, wobei unter Verarbeitungsbedingungen keine Rückbildung der Oligomere erfolgt.

Während der Synthese von PBS entstehen unter bestimmten Bedingungen butenyl-terminierte Ketten. Diese sorgen bereits während der Synthese, vor allem jedoch unter Verarbeitungsbedingungen für eine mit der Verweilzeit zunehmende Langkettenverzweigung. Durch eine Synthese mit geringer Scherung, minimierter thermischer Belastung oder auch die Zugabe geeigneter Antioxidantien lässt sich dies weitgehend vermeiden, wodurch die Verarbeitungssicherheit von PBS verbessert wird.

Die gezielte Langkettenverzweigung von PBS mittels multifunktionaler Comonomere wie Trimethylolpropan oder Erythritol erhöht Schmelzeviskosität und -stabilität des Polymers, was insbesondere für Anwendungen wie Folien, tiefgezogene Produkte und Schäume vorteilhaft ist. Es werden nur sehr geringe Comonomeranteile von weniger als 1mol% benötigt. Der Einsatz von Endcappern verhindert die Bildung von Vernetzungen und Gelanteilen, ohne die rheologischen Eigenschaften wesentlich zu beeinträchtigen.

Reaktivextrusion mit Peroxiden ist eine Route zu gezielt langkettenverzweigten PBS-Typen, die bei Verarbeitungstemperatur einen MFI < 1g/10min aufweisen und im Blasformverfahren verarbeitet werden können. Hierfür wurden geeignete Bedingungen erarbeitet. Auch für eine Absenkung der Molmasse (Erhöhung des MFI) wurde ein Reaktivextrusionsprozess entwickelt.

3. Design eines kontinuierlichen-Synthese-Verfahrens für die Polyestersynthese sowie die Errichtung der Anlage und Inbetriebnahme

Im Projekt wurde eine innovative Anlage für einen nachhaltigen Polyesterprozess designt, die Reaktoren und die notwendigen Ansatzbehälter konstruiert sowie alle notwendigen peripheren Ausrüstungen geplant. Parallel dazu verlief die Planung im Bereich EMSR.

Die Anlage wurde als „modulare Reaktorkaskade“ mit vier liegenden Reaktoren und zwei Ansatzbehältern ausgelegt. Variable Rührsysteme, verstellbare Wehre und eine modulare Bauweise ermöglichen die Einstellung von „unterschiedlichen Strömungsregimen“ (von stark rückvermischend bis nahezu laminar) und Verweilzeiten, um sowohl lineare als auch definiert verzweigte PBS-Typen zu erzeugen.

Aufgrund der inhaltlichen Nähe zum TP2.2 wurden zur besseren Übersichtlichkeit die durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse in dem dortigen Abschlussbericht beschrieben.

Aufgrund von Lieferschwierigkeiten (die letzten Apparate wurden erst im August 2025 geliefert) steht die Fertigstellung und Inbetriebnahme leider noch aus.

Ablauf des Vorhabens und Zusammenarbeit mit anderen Verbundprojekten

Bis auf die Verzögerungen bei der Realisierung des Aufbaus der kontinuierlichen Anlage lief das Projekt reibungslos und im Zeitplan.

Erwähnenswert ist die gute Zusammenarbeit und hervorragende Kommunikation mit dem Verbundprojekt 4. Materialtechnische Anforderungen wie MFI und Schmelzefestigkeiten aus den unterschiedlichen Verarbeitungsprozessen konnten in den meisten Fällen schnell und unbürokratisch auch in größeren Produktmustern realisiert werden.