Institut für Polymerforschung Dresden e. V.

Abteilung Fadenbildung

01069 Dresden
Hohe Straße 6

Tel.: (0351) 4658-301/302
Fax: (0351) 4658-219
e-mail: probey@ipfdd.de
e-mail: schmack@ipfdd.de
internet: http://www.ipfdd.de

Abschlussbericht

zum Verbundprojekt zwischen

dem IKT Stuttgart,
dem IPF Dresden und
dem STFI Chemnitz

„Generierung von Spinnvliesstoffen aus neuartigen, biologisch abbaubaren PLA-Homo- und Copolymeren sowie aus PLA-Blends“

Teilvorhaben II

„Schmelzspinnen von Fäden auf Basis neuartiger, biologisch abbaubarer PLA-Homo- und Copolymerer“

Auftraggeber: Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR)
Hofplatz 1
18276 Gülzow

FNR-Förderkennzeichen: 00N R012

Vertragsdatum: 14.06.2000
Vertragsdauer: 01.09.2000 - 31.08.2002

Berichtszeitraum: 01.09.2000 - 31.08.2002

IPF-Bearbeiter:	wiss. Mitarbeiterin	Frau A. Christiani	15.09.2000 - 31.08.2001
	wiss. Mitarbeiter	Herr G. Friedel	01.09.2001 - 31.12.2001
	wiss. Mitarbeiter	Herr Dr. G. Opitz	01.01.2002 - 31.08.2002
	techn. Mitarbeiter	Herr A. Korwitz	01.11.2000 - 30.04.2002
	techn. Mitarbeiter	Herr A. Korwitz	01.07.2002 - 31.08.2002
	stud. Hilfskraft	Herr K. Schomburg	01.09.2000 - 31.08.2001
	stud. Hilfskraft	Herr T. Weber	18.02.2002 - 31.08.2002

IPF-Projektleiter: Prof. Dr. R. Beyreuther
Dr. G. Schmack

Dresden, den 10.09.2002

Inhaltsverzeichnis

I. ZIELE 3

1 AUFGABENSTELLUNG 3

1.1 Wissenschaftlich-technische Ziele 3

1.2 Voraussetzungen für die Vorhabensausführung 3

1.3 Planung und Ablauf 4

2 STAND DER TECHNIK 5

3 ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN 6

II. ERGEBNISSE 7

1 WISSENSCHAFTLICHE ERGEBNISSE 7

1.1 Schmelzspinnen von PLA-Homopolymeren 7

1.1.1 Übersicht der Ausgangsstoffe 7
1.1.2 Charakterisierung der Ausgangspolymere 8
1.1.2.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA) 8
1.1.2.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 9
1.1.2.3 Rheologische Untersuchungen 11
1.1.2.4 NMR-Spektroskopie 12
1.1.3 Schmelzspinn-Experimente 15
1.1.3.1 Verfahrenstechnische Aspekte 15
1.1.3.2 Molmassenreduktion im Spinnprozess 16
1.1.3.3 Einfluss des Spinnprozesses auf die Stereoregularität des PLA 17
1.1.4 Charakterisierung der PLA-Fäden 19
1.1.4.1 Kristallinität und molekulare Orientierung 19
1.1.4.2 Textilphysikalische Eigenschaften 20

1.2 Schmelzspinnen von PLA-PEG-Blockcopolymeren 23

1.2.1 Übersicht der Ausgangsstoffe 23
1.2.2 Charakterisierung der Ausgangspolymere 24
1.2.2.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA) 24
1.2.2.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 26
1.2.2.3 Rheologische Untersuchungen 26
1.2.2.4 ^{1}H-NMR-Spektroskopie 27
1.2.2.5 Hydrophilie der PLA-PEG-Blockcopolymere 29
1.2.3 Schmelzspinn-Experimente 30
1.2.3.1 Verfahrenstechnische Aspekte 30
1.2.3.2 Molmassenreduktion im Spinnprozess 31
1.2.4 Charakterisierung der PLA-PEG-Fäden 32
1.2.4.1 Kristallinität und molekulare Orientierung 32
1.2.4.2 Textilphysikalische Eigenschaften 33

1.3 Schmelzspinnen von PLA/TPS-Blends ... 35
1.4 Schmelzspinnen von PLA/(Co-) Polyester-Blends ... 37
1.4.1 Vorhaben ... 37
1.4.2 Übersicht der Ausgangspolymere ... 37
1.4.3 Charakterisierung der Ausgangspolymere ... 38
1.4.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA) ... 38
1.4.3.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC) ... 38
1.4.3.3 Rheologische Untersuchungen ... 39
1.4.4 Schmelzspinn-Experimente ... 42
1.4.4.1 Verfahrenstechnische Aspekte ... 42
1.4.4.2 Rezepturen ... 42
1.4.4.3 Molmassenreduktion im Spinnprozess ... 43
1.4.5 Charakterisierung der PLA/(Co-) Polyesterblends ... 44
1.4.5.1 Thermische Eigenschaften ... 44
1.4.5.2 Rheologisches Verhalten ... 45
1.4.6 Charakterisierung der PLA/(Co-)Polyesterblend-Fäden ... 47
1.4.6.1 Kristallinität und molekulare Orientierung ... 47
1.4.6.2 Textilphysikalische Eigenschaften ... 48
1.5 Vergleichende Untersuchungen ... 50
1.5.1 Messung des Schrumpfvermögens ... 50
1.6 Methodisches ... 52
1.6.1 Analytische Methoden ... 52
1.6.1.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA) ... 52
1.6.1.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC) ... 52
1.6.1.3 Dynamisch Rheologische Messungen ... 52
1.6.1.4 Lösungsviskosimetrie ... 53
1.6.1.5 Größenausschluß-Chromatographie (SEC) ... 53
1.6.1.6 ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie ... 53
1.6.1.7 Zugprüfung ... 53
1.6.1.8 Schalllaufzeitmessung ... 54
1.6.1.9 Doppelbrechung ... 54
1.6.1.10 Bestimmung des Kochschrumpfes ... 54
1.6.2 Schmelzspinnverfahren ... 54
1.6.2.1 Kolbenspinn-Apparatur ... 54
1.6.2.2 Laborschmelzspinnanlage ... 55

2 VERWERTUNG ... 57

3 ERKENNTNISSE VON DRITTEN ... 59

4 ERFOLGTE UND GEPLANTE VERÖFFENTLICHUNGEN ... 61

5 KURZFASSUNG ... 62

6 LITERATUR ... 66

7 DANKSAGUNG ... 68

I. Ziele

1 AUFGABENSTELLUNG

1.1 Wissenschaftlich-technische Ziele

Im Rahmen des Forschungsvorhabens zur Erarbeitung werkstoff-, verfahrens-, anlagen- und anwendungstechnischer Grundlagen der Generierung von Spinnvliesstoffen aus neuartigen, biologisch abbaubaren PLA-Homo- und Copolymeren sowie aus PLA-Blends und deren Erprobung im Pilotmaßstab sollte innerhalb des zweiten Entwicklungsschwerpunktes am IPF Dresden die Fadenbildung im Schmelzspinnprozess der im ersten Forschungsschwerpunkt generierten innovativen PLA-Polymere analysiert werden. In systematischen Schmelzspinnexperimenten im Schnellspinnbereich oberhalb 3000 m/min wurden stoffspezifische Spinnparameter ermittelt, die eine Übertragung auf den Spinnvliesprozess im dritten Arbeitsschwerpunkt ermöglichen sollten. Die prozessparameterabhängigen Eigenschaften der schmelzgesponnenen Fäden waren hinsichtlich des strukturellen Aufbaus der Polymere und der textilphysikalischen Kennwerte zu bestimmen. Davon waren Hinweise für eine weitere Optimierung der Materialeigenschaften zu erwarten.

1.2 Voraussetzungen für die Vorhabensausführung

Einen Schwerpunkt der Arbeiten am IPF Dresden bilden seit vielen Jahren experimentelle Untersuchungen zu Schmelzspinnprozessen im Hochgeschwindigkeitsbereich bis 6000 m/min und theoretische Arbeiten zu deren mathematisch/physikalischer Modellierung.

Die Arbeiten umfassen Untersuchungen zum Spinnverhalten und den Grenzen der Spinnsicherheit verschiedener thermoplastischer Polymere (Polyamide, Polyester, Polyolefine, flüssigkristalline Polymere, biotechnologisch hergestellte Polymere) sowie die Optimierung der Spinnparameter zur Erzielung definierter Filamenteigenschaften für spezielle Einsatzfelder.

Erste Untersuchungen von den am IKT Stuttgart generierten, neuartigen PLA-Polymeren ließen erkennen, dass diese Polymere zu Filamenten mit praxisrelevanten textilphysikalischen Eigenschaften schmelzspinnbar sind. Die Spinnfähigkeit der Polymere im Schnellspinnprozess ist eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung der PLA-Fäden im low-price Sektor und im Spinnvliesprozess. Die kostengünstige Herstellung der Fäden und der Spinnvliese bietet die Chance für deren breite Anwendung, insbesondere auch außerhalb der bisher praktizierten medizinischen Anwendungen.

Systematische Spinnexperimente mit PLA-Copolymeren und PLA-Blends sollten der Erweiterung des Eigenschaftsprofiles der PLA-Fäden und damit des Anwendungsbereiches dienen.

Die technischen Ausrüstungen am IPF Dresden bildeten eine wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Bearbeitung der projektbezogenen Aufgaben. Für die Experimente zur Untersuchung des Spinnverhaltens stand eine industrienah ausgerüstete Schmelzspinnanlage bestehend aus folgenden Komponenten zur Verfügung:

- Einschnecken- oder Doppelschneckenextruder (alternativ)
- klimatisierbarer Spinnschacht
- Galetten-Abzugseinrichtung mit maximaler Geschwindigkeit von 6000 m/min
- Schnellwickler für Abzugsgeschwindigkeiten von 2000 bis 6000 m/min

Entsprechende Analysenmethoden zur strukturellen, thermischen und rheologischen Charakterisierung der Ausgangspolymere sowie zur strukturellen und textilphysikalischen Charakterisierung der Fäden standen innerhalb des Institutes zur Verfügung.

1.3 Planung und Ablauf

Entsprechend den im Projektantrag vom August 1999 dargestellten IPF-Arbeitsschritten wurden zuerst die apparativ bedingten Spinnparameter, wie Konfiguration der Spinnanlage, Schneckengeometrie der Extruder, Düsengeometrien und -anordnungen für die Verarbeitung von PLA-Polymeren prinzipiell eingerichtet. Die Spinnparameter, wie Extruder- bzw. Schmelzetemperaturen, Durchsatz und Abzugsgeschwindigkeit wurden dann unter Beachtung der vorher ermittelten thermischen und rheologischen Eigenschaften für das jeweilige Polymer optimiert.

Auf diese Weise wurden die am IKT Stuttgart generierten Polylactide und zum Vergleich kommerzielle PLA-Polymere hinsichtlich der Verarbeitbarkeit im Schmelzspinnprozess untersucht. Bei gegebener Spinnbarkeit wurde der Einfluss der Spinnparameter auf die strukturellen und textilphysikalischen Eigenschaften der Filamente untersucht.

Die strukturbedingten Unterschiede im Verarbeitungsverhalten der verschiedenen Polymerprovenienzen lieferten Hinweise für weitere Optimierungen der Synthese der Polymere. Des weiteren dienten die im Schnellspinnprozess ermittelten optimalen Verfahrensparameter als geeignete Startparameter für die Untersuchungen zur Herstellung von Spinnvliesen.

2 STAND DER TECHNIK

Die Verwendung des biotechnologisch aus Pflanzenstärke oder Zucker hergestellten und thermoplastisch verarbeitbaren Polylactids bietet die Möglichkeit, den Weg der Entsorgung von Kunststoffen durch Kompostierung zu realisieren. Die Rohstoffbasis der jährlich nachwachsenden Rohstoffe trägt gleichzeitig zu einem ökologisch gewünschten CO_2-neutralen Stoffkreislauf bei. Darüber hinaus ermöglichen die stofflichen Eigenschaften des Polylactids insbesondere die Hydrophilie in textilen Anwendungen vorteilhafte Gebrauchswerteigenschaften, wie zum Beispiel Haptik, Wasserdampfdurchlässigkeit u.a..

Die Herstellung von Fäden auf der Basis von Polylactiden bzw. entsprechenden Copolyestern erfolgte nach dem Stand der Technik in Schmelz- und Lösungsspinnprozessen mit nachgeschalteter Verstreckung der Fäden für medizinische und medizinisch-technische Anwendungen [1, 2]. In diesen Spinnprozessen werden hochfeste und hochmodulige Fäden in pharmazeutischer Qualität generiert. Die geringe Produktivität dieser Technologien, die nur Spinngeschwindigkeiten von wenigen Metern pro Minute erlaubten und die hohe Reinheit der Ausgangspolymere verhinderten aus wirtschaftlichen Gründen einen Einsatz von PLA-Fäden und nachfolgende textile Anwendungen außerhalb der Medizin.

Die Verarbeitung von PLA-Homopolymeren im Schmelzspinnprozess war Gegenstand einiger Forschungs- und Entwicklungsstudien [in 2]. Im Schnellspinnbereich gibt es relativ wenige Arbeiten [3, 4, 14, 29]. Von Mezghani [3, 4] wurden in einem Saugluftverfahren PLA-Fäden hergestellt. Der Einfluss der Spinngeschwindigkeit auf die Fadenmorphologie und die daraus resultierenden Eigenschaften wurde dabei vergleichend zur Verarbeitung im Trockenspinnprozess beschrieben. Untersuchungen zum Einfluss molekularer Parameter ergaben optimale Werte bei 1 % D-Milchsäureeinheiten und niedriger Polydispersität. Beispiele für die Herstellung von Fäden und Vliesstoffen aus Homo-PLA wurden von den meisten PLA-erzeugenden Firmen (Shimadzu Corp.: Lacty®, Mitsui Toatsu: Lacea®, Cargill Dow Polymers LLC: EcoPLA®) gegeben [5, 6, 7].

Die Modifizierung der Eigenschaften des überwiegend harten und spröden Polylactids, besonders der mechanischen Eigenschaften wurde durch das Zumischen von Additiven, anderen Polymeren und durch Copolymerisation angestrebt. Der E-Modul des reinen PLA in Form von Spritzgusskörpern (3,8 GPa) kann durch niedermolekulare Weichmacher, wie Polyethylenglycol, Glucosemonoester, Fettsäure-Monoglyceride oder Citronensäureester gesenkt werden [8, 9, 10]. Polymerblends aus PLA und einem biologisch abbaubaren, aliphatischen Polyester werden in [11] beschrieben, wobei die Dehnbarkeit der entsprechenden Folien mit wachsendem Anteil an aliphatischen Polyester erhöht wurde. Copolyester, die aus L-Lactid und ε-Caprolacton synthetisiert wurden, sind als amorphe Polymere weich und zäh [12, 13].

Die Verarbeitung von PLA-Copolymeren im Schmelzspinnprozess bzw. die Herstellung modifizierter PLA-Fäden durch das Verspinnen von PLA-haltigen Polymerblends war bis zum Beginn der Projektbearbeitung nicht beschrieben worden. Es stand daher die Aufgabe, den Schmelzspinnprozess an geeignete, modifizierte PLA-Polymere anzupassen, um so PLA-Fäden mit unterschiedlichen Eigenschaften herzustellen und die technologischen Voraussetzungen für die Verarbeitung im Spinnvliesprozess zu schaffen.

3 ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN

Das IPF bearbeitete innerhalb des Verbundprojektes das Teilvorhaben II. Dem Arbeitsplan entsprechend wurden PLA-Polymere verschiedener Provenienz vom Vertragspartner IKT Stuttgart geliefert und diese nach chemischer und physikalischer Charakterisierung auf ihre Schnellspinnfähigkeit getestet. Gemäß der Planung des Projektes wurden Beobachtungen und Ergebnisse an das IKT Stuttgart berichtet, um Einfluss auf weitere Optimierungen der Polymersynthese nehmen zu können. Die in den Spinnexperimenten optimierten Verfahrensparameter wurden an den Vertragspartner STFI Chemnitz übergeben, um dort die Auswahl geeigneter Prozessparameter für den Spinnvliesprozess zu erleichtern.

Spezielle analytische Untersuchungen, wie die thermische Analyse (TGA, DSC), die NMR-Spektroskopie, die gelchromatografische Molmassenbestimmung der Ausgangspolymere und die textilphysikalische Charakterisierung der Fäden erfolgten in Zusammenarbeit mit anderen Abteilungen innerhalb des IPF Dresden e.V.. Die rheologischen Messungen und alle anderen Charakterisierungen wurden innerhalb der Abteilung Fadenbildung des IPF ausgeführt.

II. ERGEBNISSE

1 WISSENSCHAFTLICHE ERGEBNISSE

1.1 Schmelzspinnen von PLA-Homopolymeren

1.1.1 Übersicht der Ausgangsstoffe

Die Experimente zum Schmelzspinnen wurden mit PLA-Homopolymeren, die unter verschiedenen Bedingungen durch reaktive Extrusion hergestellt worden waren oder kommerziell verfügbar sind, durchgeführt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht über die in den Schmelzspinnversuchen eingesetzten PLA-Homopolymere verschiedener Provenienz

Probe	**Anteil an D-Lactid [%]**	**Herstellung**
PLA-1	meso 8	durch Reaktivextrusion generiertes PLA-Polymer [14]
PLA-2	3	durch Reaktivextrusion generiertes PLA
PLA-3	3	kommerzielles PLA-Homopolymer
PLA-4	5	kommerzielles PLA-Homopolymer
PLA-5	1	kommerzielles PLA-Homopolymer
PLA-6	< 1	durch Reaktivextrusion generiertes PLA-Homopolymer, Gemisch der Chargen He044b, He045c, He045d, He046c, He046d

Die Proben PLA-1, PLA-2 und PLA-6 wurden am IKT Stuttgart mittels reaktiver Extrusion hergestellt. Die kommerziellen PLA-Homopolymere sind von verschiedenen Herstellern zur Verfügung gestellte Verarbeitungsmuster.

Die Probe PLA-6 stellt ein Gemisch mehrerer Chargen geringer Größe des mittels reaktiver Extrusion generierten Polylactids dar, um eine für die Verarbeitung auf der industrienahen Laborspinnanlage minimale Substanzmenge (ca. 5 kg) zu erhalten. Die einzelnen Chargen wurden mit gleicher Rezeptur und gleich eingestellten Parametern allerdings zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellt. Ein Vergleich der Lösungsviskositäten (Tabelle 2) macht deutlich, dass die Chargen hinsichtlich der Molmasse und anderer die Lösungsviskosität beein-

flussenden Charakteristika zumindest sehr ähnlich sind und ein Mischen deshalb berechtigt ist.

Tabelle 2: Vergleich der relativen Viskositäten der Homo-PLA - Chargen, die zum PLA-6 gemischt wurden
Lösungsmittel: Phenol/Tetrachlorethan (2:1), 25 ° C, Konzentration: 0,25 g/dl

Charge	**Masse [g]**	**Relative Viskosität**
He044b	1920	1,22
He 045c	611	1,18
He 045d	1556	1,19
He 046c	1670	1,22
He 046d	575	1,20

1.1.2 Charakterisierung der Ausgangspolymere

1.1.2.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermische Stabilität von Polymeren bei der Verarbeitungstemperatur ist eine grundsätzliche Voraussetzung für den Schmelzspinnprozess.

Bei den Verarbeitungstemperaturen von 180 - 250 ° C sind die kommerziellen Produkte (PLA-3, -4, -5) und das durch reaktive Extrusion generierte PLA-6 entsprechend der thermogravimetrischen Analyse stabil, d.h. der Masseverlust ist geringer als 1 % (siehe Abb. 1). Aus den Proben PLA-1 und PLA-2 entweichen oberhalb von 150 ° C merkliche Mengen flüchtiger Substanzen, was die Verarbeitbarkeit drastisch beeinträchtigt. Entsprechend dieser Beobachtung wurde bei der Herstellung weiterer PLA-Proben durch reaktive Extrusion ein Reinigungsschritt, bei dem Restmonomere im Vakuum bei 120 ° C absublimiert werden, nachgeschaltet. Im Ergebnis dessen ist die ebenfalls durch reaktive Extrusion hergestellte Probe PLA-6 bei den Verarbeitungstemperaturen thermisch stabil.

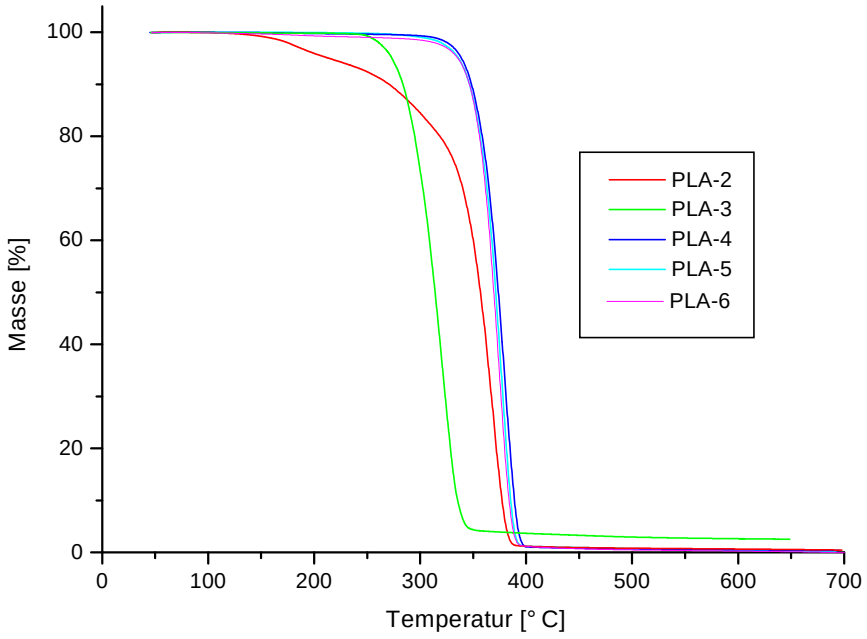


Abb. 1: Scans der thermisch gravimetrischen Analyse der einzelnen PLA-Provenienzen

1.1.2.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Polymerkettenlänge, die niedermolekularen Bestandteile und die Stereoregularität der PLA-Provenienzen bestimmen das Kristallisationsverhalten der einzelnen PLA-Typen. Die Scans der DSC-Analyse sind in Abb. 2 dargestellt. Während die Proben PLA-1 und PLA-2 als amorphe Granulate vorlagen, (die exothermen und die endothermen Peakflächen der Probe PLA-2 ergänzen sich zu Null), sind die Proben PLA-3, PLA-4, PLA-5 und PLA-6 partiell kristallin und unterscheiden sich nur in der Lage der Schmelzpeakmaxima und dem Kristallisationsgrad, ausgedrückt durch die Schmelzenthalpien.

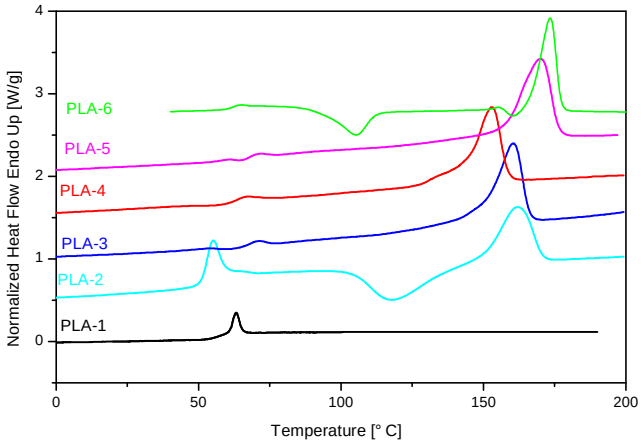


Abb. 2: DSC-Scans der untersuchten PLA-Homopolymere

Die Schmelzenthalpie von 100 % kristallinem PLLA wird in der Literatur [15] mit 93.6 J/g angegeben, so dass sich aus den gemessenen Schmelzenthalpien für die Proben PLA-3, PLA-4, PLA-5 und PLA-6 Kristallinitätsgrade zwischen 33 - 44 % (Tabelle 3) ergeben. Die Differenzen in den Temperaturen der Schmelzpeakmaxima können auf unterschiedliche Anteile an D-Lactid in den Granulatprovenienzen zurückgeführt werden. Prinzipiell kann eine Korrelation zwischen der Schmelztemperatur (Peakmaxima), dem Anteil an D-Lactid und dem Kristallisationsgrad hergestellt werden [16]. Das PLA-6 ist entsprechend der höchsten Schmelztemperatur die Probe der höchsten Stereoregularität, allerdings ist der kristalline Anteil, der auch durch andere Parameter beeinflusst wird, niedrig im Vergleich zu den kommerziellen PLA-Proben. Charakteristisch für das PLA-2 und in untergeordnetem Maße für die Probe PLA-1 ist der endotherme Peak im Bereich von 60° C, der durch die Sublimation von Lactid hervorgerufen wird und auf eine noch nicht vollständig abgeschlossene Polymerreaktion hinweist. Erst nach der Sublimation des Lactid-Restes im Verlaufe des Aufheizens im DSC kristallisiert das Granulat PLA-2, so dass sich ein relativ hohes Schmelzpeakmaximum ergibt, das auf einen geringen D-Anteil schließen lässt.

Tabelle 3: Thermische und rheologische Eigenschaften der Polylactide Aktivierungsenergie des viskosen Fließens (E_A), Schmelzviskosität (η_1) bei einer Frequenz von 2,5 rad/s und 190 ° C, Schmelzviskosität (η_{Sp}) bei der Spinntemperatur (T_{Sp}), viskositätsmittlere Molmasse (M_V), Molmassenverteilung (M_w/M_n), Glasübergangstemperatur (T_G), Schmelztemperatur (T_M), Kristallinität (α), Zersetzungstemperatur (T_Z)

Polymer	**E_A [kJ/mol]**	**η_1 [Pa*s]**	**T_{Sp} [° C]**	**η_{Sp} [Pa*s]**	**M_V [g/mol]**	**M_w/M_n**	**T_G [° C]**	**T_M [° C]**	**α [%]**	**T_Z [° C]**
PLA-1	100	601	185	798	205000	2,2	57	-	0	<200
PLA-2	169	1415	205	357	365000	7,7	52	162	0	156
PLA-3	97	777	195	593	305000	5,3	61	161	40	254
PLA-4	61	2604	240	559	410000	2,6	62	153	35	313
PLA-5	63	2167	240	438	405000	2,4	67	170	42	313
PLA-6	70	82	190	82	165000		61	173	33	250

1.1.2.3 Rheologische Untersuchungen

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der komplexen Schmelzviskositäten η^* der PLA-Provenienzen, bestimmt bei 190° C, als Funktion der Scherfrequenz ω. Die Scans wurden von höheren zu niederen Frequenzen aufgenommen, um das strukturviskose Verhalten in höheren Scherbereichen deutlich von möglichen Polymerveränderungen während der Messung trennen zu können.

Während die Schmelzen der kommerziellen PLA-Typen: PLA-3, PLA-4 und PLA-5 im Bereich niedriger Scherfrequenzen im wesentlichen ein Newton'sches Verhalten zeigen, weichen die komplexen Viskositätsfunktionen des PLA-1 und PLA-2 davon ab und weisen damit auf strukturelle Veränderungen der Proben während der Messzeit hin. Die Viskosität des PLA-6 ist zu niedrig für eine rauschfreie Messung.

Die unterschiedliche Lage der komplexen Viskositätsfunktionen der einzelnen PLA-Provenienzen zeigt deutliche Viskositätsunterschiede in den Ausgangsproben, die im wesentlichen mit den jeweiligen mittleren Molmassen korrelieren.

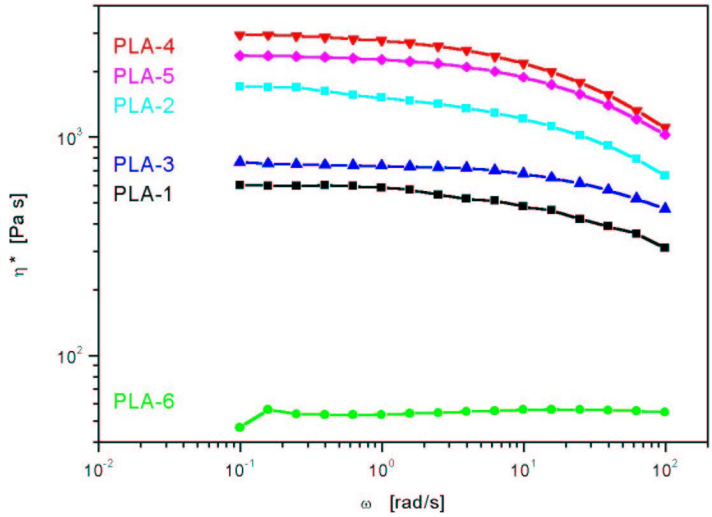


Abb. 3: Abhängigkeit der Schmelzviskositäten η* der PLA-Provenienzen, gemessen bei 190° C als Funktion der Scherfrequenz ω

Aus den Temperaturabhängigkeiten der Nullscherviskositäten wurden die Aktivierungsenergien des viskosen Fließens der PLA-Polymere berechnet und in Tabelle 3 zusammengefasst. In Übereinstimmung mit der vergleichsweise engen Molmassenverteilung des PLA-4, PLA-5 und des PLA-6 sind die Werte der Aktivierungsenergie am geringsten. Die Aktivierungsenergien der Proben PLA-1 und PLA-3 sind im Vergleich dazu nur wenig, der Wert für das PLA-2 ist sehr stark erhöht, was mit dessen deutlich breiteren Molmassenverteilung korreliert.

1.1.2.4 NMR - Spektroskopie

Um die Differenzen im Strukturaufbau zwischen den einzelnen PLA-Provenienzen charakterisieren und mögliche Veränderungen während des Spinnprozesses aufzeigen zu können, wurden ^{1}H-NMR - Spektren und in ausgewählten Beispielen ^{13}C-NMR - Spektren aufgenommen. Diese Aussagen sind deshalb von großem Interesse, weil die Fragestellung nach der minimalen Reinheit der Polymere als notwendige Voraussetzung für das Spinnverhalten im Schnellspinnbereich diskutiert werden muss. Sowohl die ^{1}H-NMR- als auch die ^{13}C-NMR - Spektren sind sensitiv auf Änderungen der Taktizität, wie in der Literatur [17, 18, 19] dargestellt wurde.

Die ^{1}H-NMR - Spektren der Polylactide zeigen zwei Hauptsignale, ein Dublett bei 1,58 ppm (Methylprotonen) und ein Quartett bei 5,2 ppm (Methinproton) (Abb. 4). Die ^{1}H-NMR -

Spektren der kommerziellen Produkte, PLA-3, PLA-4 und PLA-5 zeigen kaum Unterschiede und sind entsprechend der NMR-Untersuchungen sehr reine Substanzen. In den ^{1}H-NMR - Spektren des PLA-2 und des PLA-6 finden sich zusätzliche Signale bei 1,47 - 1,51 ppm (Dublett mit weiterer Aufspaltung) und bei 4,3 - 4,4 ppm (Quartett), die nach [20] dem Methylproton bzw. dem Methinproton von Milchsäure-Endgruppen zugeordnet werden. Entsprechend der Signalintensitäten sind im PLA-2 etwa 9 % und im PLA-6 ca. 1 % der Protonen den Endgruppen Oligomerer zugehörig.

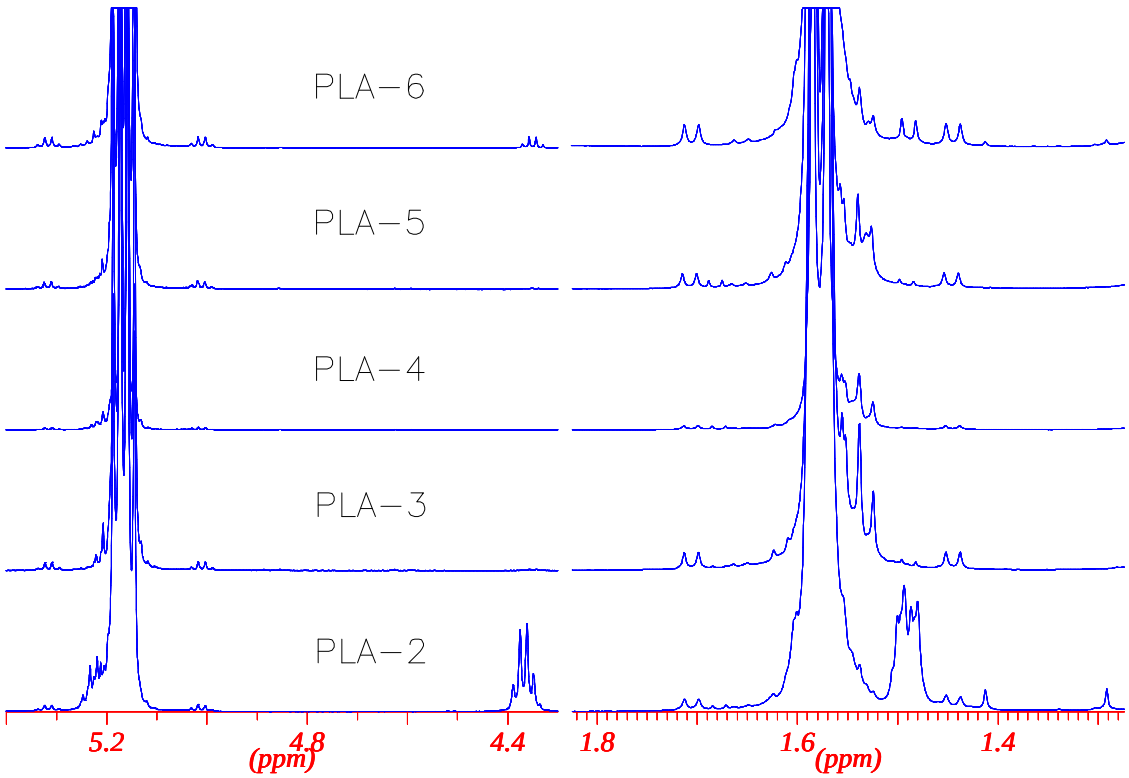


Abb. 4: ^{1}H-NMR-Spektren der PLA-Homopolymere unterschiedlicher Provenienz

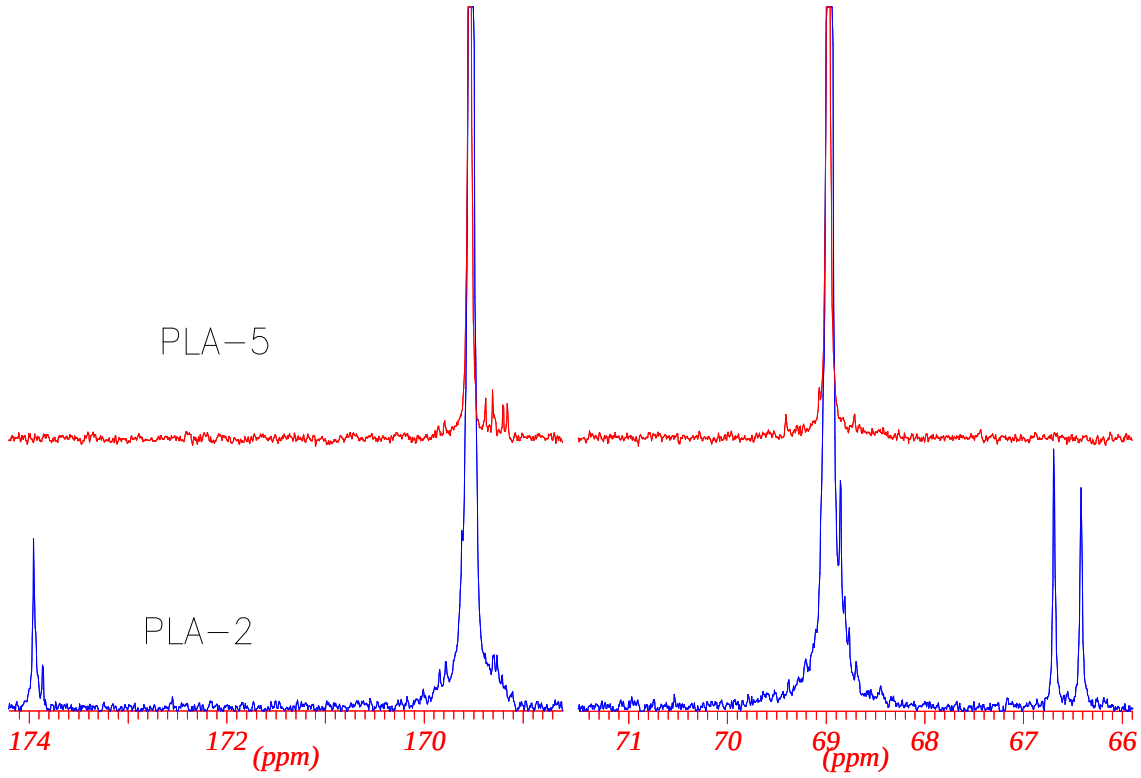


Abb. 5: Vergleich der ^{13}C-NMR-Signale der Carbonyl- und Methinkohlenstoffe zweier PLA-Provenienzen

Dementsprechend enthält das ^{13}C-Spektrum des PLA-2 (Abb. 5) neben den Hauptsignalen [17, 18, 19]

Methyl-C:	16 ... 18 ppm
Methin-C:	68,9 ... 69,5 ppm
Carbonyl-C:	169,0 ... 169,7 ppm

zahlreiche kleine Signale, (integriert etwa 9 % des gesamten detektierten Kohlenstoffs), die durch Oligomere der Milchsäure verursacht werden.

Beide PLA-Polymere sind hoch isotaktisch, was anhand der Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe 169,4 - 169,6 ppm und der Methin-Kohlenstoff-Signale 68,9 - 69,1 ppm deutlich wird. Signale syndiotaktischer Sequenzen bei < 169,4 ppm für Carbonyl-C und > 69,1 ppm für Methin-C fehlen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum sind die Signale syndiotaktischer Tetraden bei $\delta >$ 5,20 ppm sehr klein.

Entsprechend der Empfindlichkeit der NMR-Methode wurden in den untersuchten PLA-Proben PLA-2, -3, -4, -5, -6 nur ein geringer Anteil syndiotaktischen Sequenzen detektiert, so dass diese Provenienzen im wesentlichen auf Poly(L-lactid) basieren. Die mittels reaktiver

Extrusion hergestellten Typen: PLA-2 und PLA-6 enthalten merkliche Mengen von Oligomeren.

Eine Korrelation der mit DSC gemessenen Schmelzpeakmaxima der PLA-Proben mit den konfigurationssensitiven Signalen der NMR-Spektren war bei diesen beiden Typen nicht möglich.

1.1.3 Schmelzspinnexperimente

1.1.3.1 Verfahrenstechnische Aspekte

Die Schmelzspinnexperimente wurden an der mit einem Einschneckenextruder industrienah ausgerüsteten Laborspinnanlage ausgeführt. Anhand der bestimmten Schmelzviskositäten, deren Temperaturabhängigkeit und der mittels TGA ermittelten Zersetzungstemperaturen wurden die Temperaturen der Extruderzonen für den Spinnextruder abgeleitet. Es wurde auf eine Schmelzeviskosität im Bereich von etwa 500 Pa*s (Tabelle 3) orientiert, wobei bei der dafür erforderlichen Temperatur das Material thermisch stabil sein muss. Eine Ausnahme stellt das PLA-6 dar, dessen extrem niedrige Schmelzviskosität durch Temperatursenkung wegen der beginnenden Kristallisation nicht in den gewünschten Bereich erhöht werden kann .

Die PLA-Provenienzen, PLA-1, PLA-3, PLA-4 und PLA-5 ließen sich im vorgesehenen Schnellspinnbereich bis 4000 m/min problemlos verspinnen, teilweise wurden sogar Spinngeschwindigkeiten bis 5500 m/min erreicht (PLA-5). Das PLA-2 konnte im angegebenen Geschwindigkeitsbereich nur kurzzeitig auf Galetten aufgewunden werden.

Die optimalen Verfahrensparameter des Schmelzspinnprozesses bei der Verarbeitung des PLA-3, die auch die Grundlage für die Spinnvliesherstellung beim Projektpartner STFI Chemnitz bildeten, sind im folgenden zusammengestellt:

- Einschneckenextruder mit Kurzkompressionsschnecke D = 18 mm, L = 25 x D
  Temperaturprofil 190 – 210 – 230 ° C
- Düsenpaket mit
  - 2 Doppelsiebe, Maschenweite 40 µm
  - Düsenplatte (∅ 52 mm) mit 12 Kapillaren
  - Kapillare D = 0,3 mm, L = 0,6 mm
  - Temperatur 240 ° C
- Durchsatz 0,9 g - 2,4 g/min pro Kapillare
- Schachtlänge 4,8 m
- Blasluft θ = 15 ° C, relative Luftfeuchte 60 %
- Abzugsgeschwindigkeit 2000 - 5500 m/min

Die Verarbeitung des PLA-6 gelang trotz Variation der technologischen Parameter,

- Durchsatzvariation von 11 - 19 g/min bei minimalem Abzug von 2000 m/min
- Variation der Schmelzetemperatur 190 - 240 ° C in Schritten von 10 K
- Verwendung eines zylindrischen Präparationsfingers mit minimaler Reibungsfläche zum Faden
- Einsatz der reinen Ölkomponente zur Präparation, um Reibung am Faden zu minimieren
- mit und ohne Blasluft zur Abkühlung der Filamente

nicht. Die aus der Spinndüse austretende Schmelze ist zwar bei der niedrigen Viskosität verzugsfähig, erstarrt aber beim Abkühlen schnell. Der entstehende Faden ist dann außerordentlich spröde und hat nur eine sehr geringe Festigkeit. Aufgrund der nur geringen Spinngeschwindigkeit sind die auf den Faden in der Fadenbildungszone aufgebrachten Kräfte zu gering, um eine gerichtete, den Faden verstärkende Kristallisation zu initiieren. In der Schmelze kristallisieren dagegen schnell große Sphärolithe, die das Material verspröden lassen.

1.1.3.2 Molmassenreduktion im Spinnprozess

In Tabelle 4 wurden die Intrinsicviskositäten der Granulate und der Spinnwirren der PLA-Proben als Maß für die Molmassen zusammengestellt. Die Gegenüberstellung zeigt, dass mit Ausnahme von PLA-2, die PLA-Provenienzen während des Spinnprozesses einem gewissen Abbau in der Größenordnung bis zu 10 % unterliegen, was dem Verhalten anderer PLA-Spinnpolymere entspricht [3]. Ein zunehmender Abbau der Molmasse mit steigender Verarbeitungstemperatur wird, wie erwartet, am Beispiel des PLA-5 gezeigt. Eine Sonderstellung nimmt auch hier das PLA-2 ein, wie der Anstieg der Viskosität der Spinnwirre gegenüber dem Granulat zeigt, was auf eine Erhöhung der mittleren Molmasse des Materials infolge einer Nachpolymerisation während der Schmelzeverarbeitung hinweist.

Tabelle 4: Einfluss der Schmelzspinnverarbeitung auf die Intrinsicviskosität [η] der PLA-Homopolymere

Probe	**[η] [dl/g]**	
	Granulat	**Wirre**
PLA-1	1,01	0,91
PLA-2	1,55	1,71
PLA-3	1,35	1,27
PLA-4	1,69	1,52
PLA-5	1,67	190 ° C: 1,61 210 ° C: 1,63 220 ° C: 1,60 230 ° C: 1,44 240 ° C: 1,35
PLA-6	0,85	0,64

1.1.3.3 Einfluss des Spinnprozesses auf die Stereoregularität des PLA

Eine signifikante Änderung der Stereoregularität der untersuchten PLA-Provenienzen durch den Schmelzspinnprozess bei Spinntemperaturen bis 240 ° C kann anhand der NMR-Messungen (Abb. 6) nicht festgestellt werden. In den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren werden keine signifikanten Unterschiede gefunden. Die Signalintensitäten in den Spektrenbereichen der syndiotaktischen Sequenzen sind auch in den Fäden unverändert niedrig.

PLA fremde Signale des PLA-2 werden durch die Schmelzeverarbeitung sowohl im ^{1}H- als auch im ^{13}C-NMR-Spektrum verringert (Abb. 7). In Übereinstimmung mit der Erhöhung der Lösungsviskosität durch die Schmelzeverarbeitung (Tabelle 4) wird der Oligomerenanteil verringert, entweder durch Nachkondensation oder Sublimation.

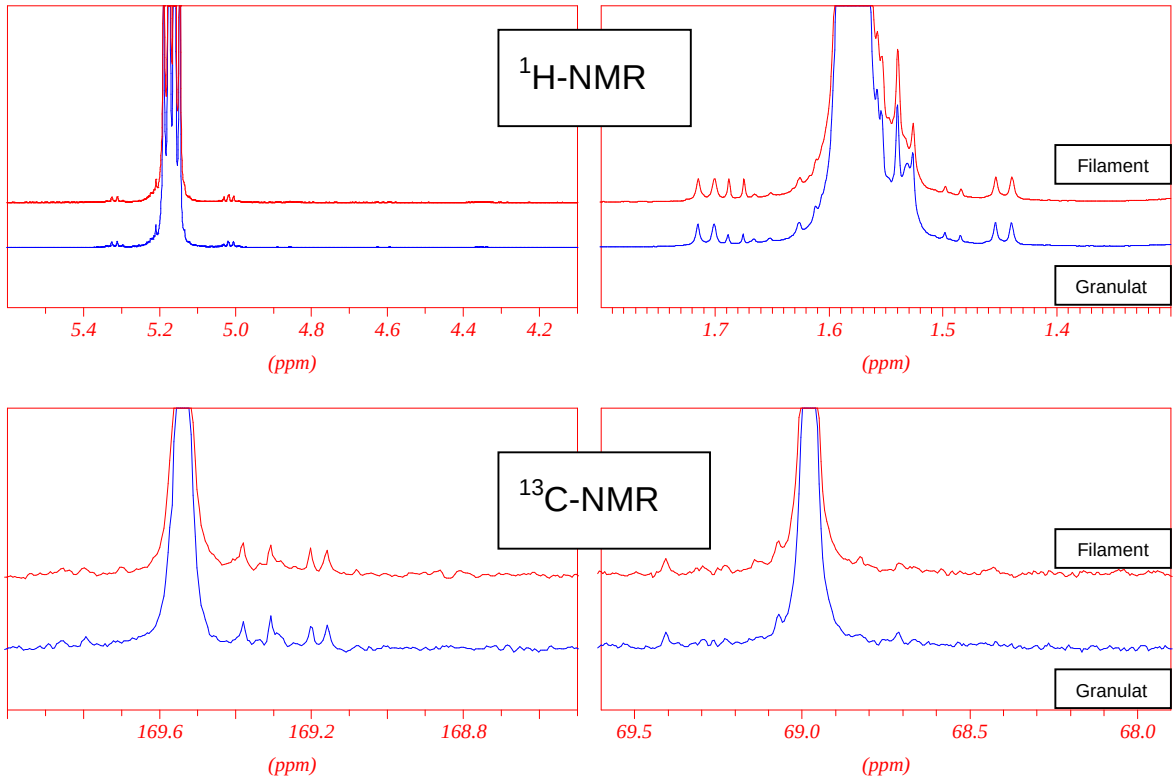


Abb. 6: Vergleich der konfigurationssensitiven Bereiche der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren des PLA-5 vor und nach der Schmelzeverarbeitung

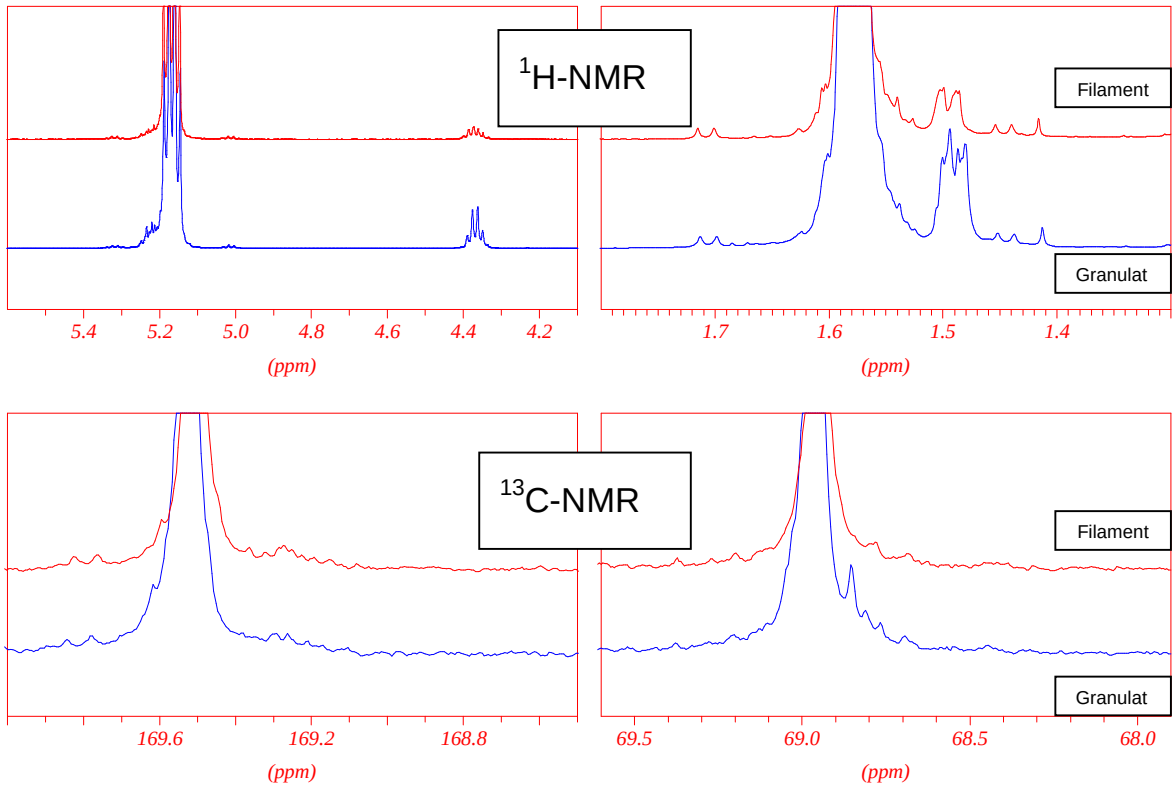


Abb. 7: Vergleich der konfigurationssensitiven Bereiche der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren des PLA-2 vor und nach der Schmelzeverarbeitung

1.1.4 Charakterisierung der PLA-Fäden

1.1.4.1 Kristallinität und molekulare Orientierung

Der Einfluss der Spinngeschwindigkeit auf die Kristallinität der Fäden und die molekulare Orientierung auch in den amorphen Anteilen der Fäden wird an Hand der mittels DSC gemessenen Schmelzenthalpien und der polarisationsmikroskopisch ermittelten Doppelbrechungen (Δn) der Filamente deutlich (Abb. 8 und 9).

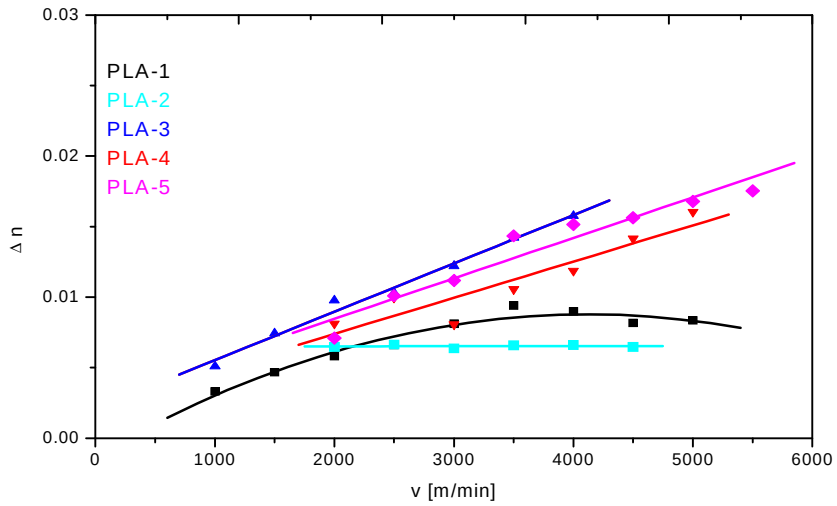


Abb. 8: Doppelbrechung (Δn) der PLA-Provenienzen in Abhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit (v)

Die Kristallisationsneigung der PLA-Provenienzen in Abhängigkeit von den gewählten Spinngeschwindigkeiten lässt sich aus den Peakflächen der Kaltkristallisation ableiten. Außer den Fäden, PLA-2, verschiebt sich der Beginn der Kaltkristallisation mit steigender Spinngeschwindigkeit zu tieferen Temperaturen. Außerdem nimmt der kristalline Anteil, der durch Nachkristallisation während des Aufheizvorgangs im DSC gebildet wird, mit steigender Spinngeschwindigkeit ab, d. h. die während des Spinnprozesses auf den Faden aufgebrachte Spinnspannung führt zu einer spannungsinduzierten Kristallisation in den Filamenten. Diese Kristallisation lässt sich durch die Ausbildung des zweiten Peakmaximums belegen.

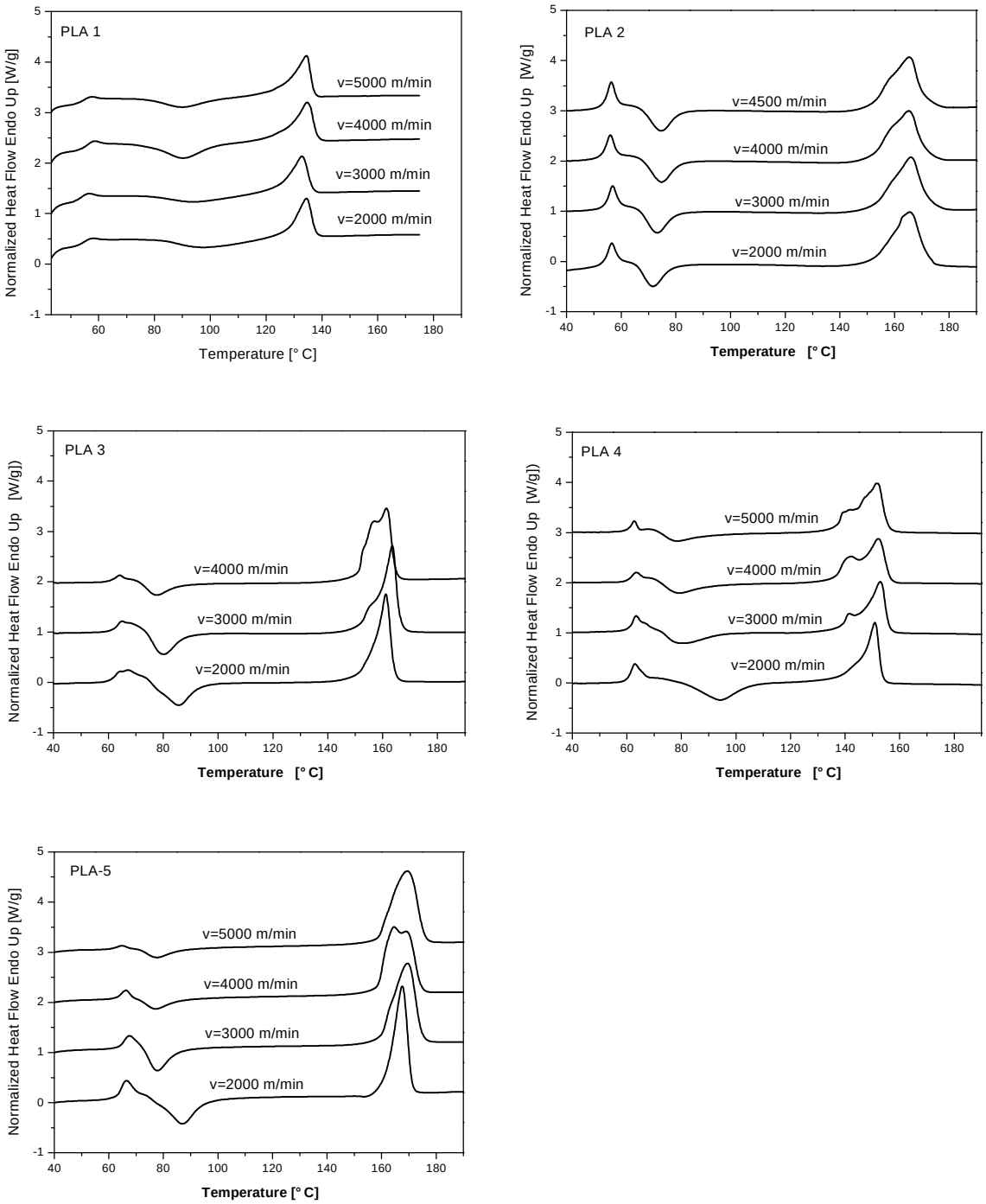


Abb. 9: DSC-Scans der Fäden der einzelnen PLA-Provenienzen bei verschiedenen Spinngeschwindigkeiten

1.1.4.2 Textilphysikalische Eigenschaften

Die an den Fäden mittels Zugprüfung gemessenen textilphysikalischen Kennwerte: E-Modul, maximale Festigkeit und Reißdehnung wurden in den Abbildungen 10, 11, 12 für die unterschiedlichen PLA-Homopolymere in Abhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit dargestellt.

Prinzipiell zeigen PLA-Proben mit den höheren Molmasse, der engeren Molmassenverteilung und den geringeren Anteilen an D-konfigurierten - Einheiten die höchsten E-Modul- und Festigkeitswerte. Dementsprechend weisen die Fäden aus PLA-4 und PLA-5 die höchsten E-Moduli und Zugfestigkeiten auf. Dabei sind die Fäden beider Provenienzen im Spinngeschwindigkeitsbereich von 2000 bis 4500 m/min ähnlich, oberhalb dieser Geschwindigkeit haben Fäden aus dem PLA-4 eine etwas geringere Festigkeit und E-Modul als die entsprechenden Fäden aus dem PLA-5; offensichtlich bedingt durch den höheren Anteil an D-Lactid im PLA-4. Die deutlich niedrigere Molmasse und breitere Molmassenverteilung des PLA-3 verhindert die Spinnfähigkeit des Materials bei Geschwindigkeiten oberhalb von 4000 m/min.

Die Zugfestigkeiten und E-Moduli der Fäden aus PLA-3, -4 und -5 wachsen infolge zunehmender molekularer Orientierung in den Filamenten mit zunehmender Spinngeschwindigkeit, wie es bei zahlreichen teilkristallinen Polymeren der Fall ist. Demgegenüber weisen Fäden aus PLA-1 und -2 verminderte Festigkeiten auf, wenn sie bei höherer Spinngeschwindigkeit gesponnen wurden.

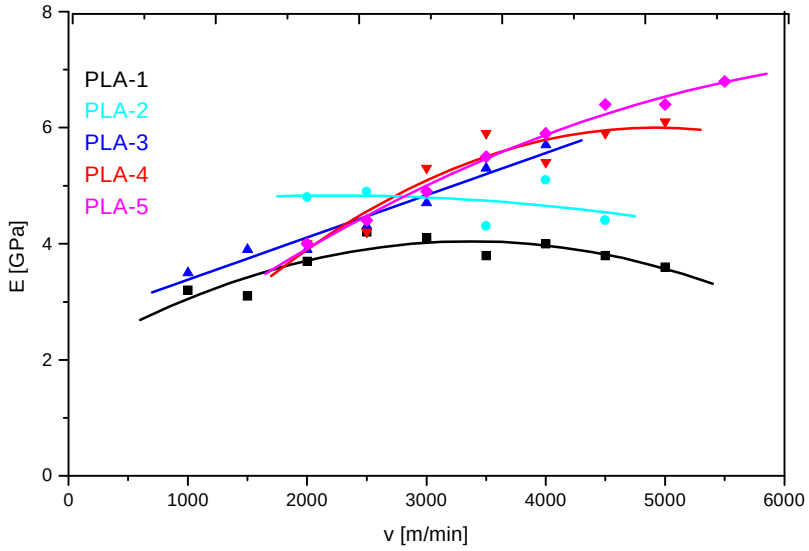


Abb. 10: E-Moduli (E) der PLA-Proben in Abhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit. (v)

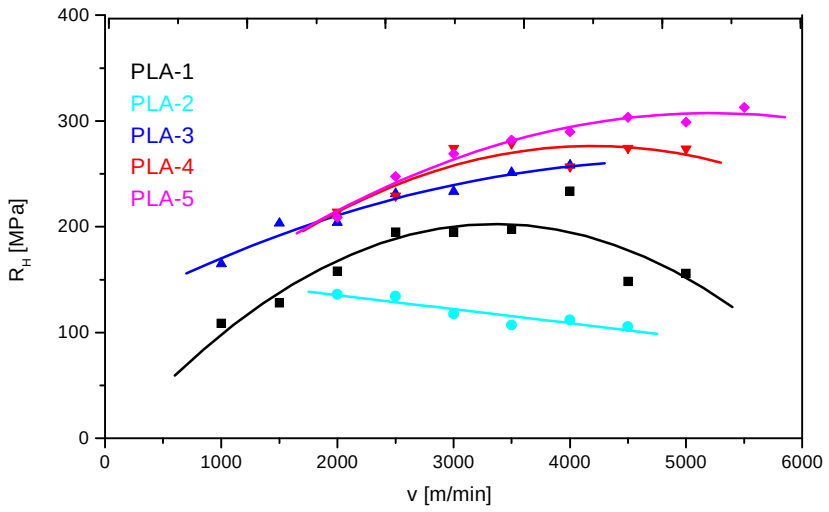


Abb. 11: Maximale Festigkeiten (R_H) der PLA-Proben in Abhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit (v)

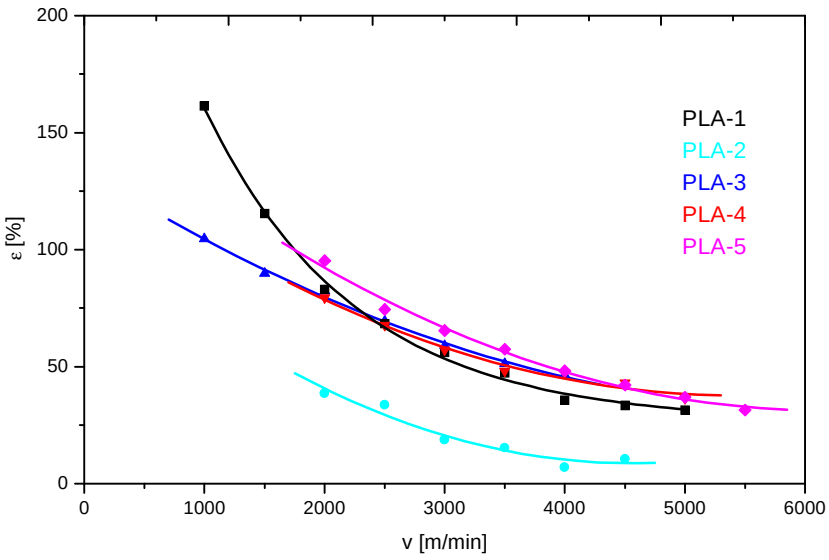


Abb. 12: Reißdehnungen (ε_H) der PLA-Proben in Abhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit (v)

1.2 Schmelzspinnen von PLA-PEG-Blockcopolymeren

Die innerhalb des Projektes hergestellten PLA- Homopolymer-Fäden sind durch eine hohe Festigkeit, verbunden mit einem hohen Elastizitätsmodul und geringer Dehnbarkeit charakterisiert. Entsprechend dieser Fasereigenschaften sind die aus diesen Materialien hergestellten Spinnvliese hart und steif.

Weitere Untersuchungen hatten zum Ziel, ein modifiziertes PLA zu generieren, das die Herstellung von Fäden und Spinnvliesen mit variablen Eigenschaften erlaubt. In dem Poly(L-lactid) / Polyethylenglycol-Blockcopolymer (PLA-PEG) sind Blöcke von Polyethylenglycol als innerer Weichmacher kovalent an das PLA gebunden.

Die am IKT Stuttgart generierten PLA-PEG-Blockcopolymere wurden hinsichtlich der für die Spinnbarkeit relevanten thermischen und strukturellen Eigenschaften charakterisiert, um potentiell geeignete Proben für Schmelzspinnversuche mit hoher Geschwindigkeit (> 3000 m/min) auszuwählen. Die ersponnenen Fäden wurden dann strukturell und textilphysikalisch charakterisiert.

1.2.1 Übersicht der Ausgangsstoffe

Eine Übersicht über die durch reaktive Extrusion generierten PLA-PEG-Blockopolymere, die uns in drei Serien vom IKT Stuttgart zur Verfügung gestellt worden waren, ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

Zeitlich differenziert wurden uns drei Serien PLA-Blockcopolymere in der Reihenfolge PLA-PEG-5, -6, -7, PLA-PEG-1, -2, -3, -4 und PLA-PEG-8, -9, -10 geliefert. Entsprechend des Erkenntnisfortschritts in der Projektbearbeitung unterscheiden sich die Polymere der drei Gruppen drastisch in ihren Eigenschaften.

Für das Schmelzspinnen wurden die Chargen PLA-PEG-1 und PLA-PEG-2 gemischt und mit He040c bezeichnet; als He039b wurde nur die bei 120 °C getrocknete Charge PLA-PEG-3 verarbeitet. Ebenso wurden die Chargen Ki08, Ki09, Ki10 gemischt und bilden das Spinngranulat PLA-PEG-8.

Tabelle 5: Übersicht zu den untersuchten PLA-PEG-Blockcopolymeren

Probe	Material	Merkmale
PLA-PEG-1	PLA-PEG 3-10000*) (He040c)	getrocknet 120 ° C, synthetisiert 20.02.02
PLA-PEG-2	PLA-PEG 3-10000 (He040c)	getrocknet 120 ° C, synthetisiert 20.02.02, mit Graphtolschwarz BLN verunreinigt
PLA-PEG-3	PLA-PEG 3-10000 (He039b)	getrocknet 120 ° C, synthetisiert 19.02.02
PLA-PEG-4	PLA-PEG 3-10000 (He039b)	getrocknet Raumtemp., synthetisiert 19.02.02 (nur analyt. Vergleich)
PLA-PEG-5	PLA-PEG 2-6000	ungetrocknet, synthetisiert Anfang 2001
PLA-PEG--6	PLA-PEG 5-6000	ungetrocknet, synthetisiert Anfang 2001
PLA-PEG-7	PLA-PEG 2-10000	ungetrocknet, synthetisiert Anfang 2001
PLA-PEG-8	PLA-PEG 5-10000 (Ki08 + Ki09 + Ki10)	synthetisiert Juni 2002

*) PLA-PEG x-y: Polymer mit x Gew.% PEG mit einer Molmasse von y

1.2.2 Charakterisierung der Ausgangspolymere

1.2.2.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Produkte der ersten Lieferung (PLA-PEG-5, -6, -7) zersetzen sich bereits bei Temperaturen oberhalb von 100 ° C und zeigen bei 200 ° C einen Masseverlust von 4 bis 10 %. Die Sublimate konnten mittels IR-Spektroskopie als die zur Synthese eingesetzten Lactide identifiziert werden. Eine Verarbeitung dieser Proben im Schmelzspinnprozess war bei einem derart hohen Anteil flüchtiger Substanzen nicht möglich. Eine Zersetzung des hochmolekularen PLA unter diesen Bedingungen wird ausgeschlossen, da im Vakuumtrockenschrank behandelte Proben (120 ° C, 16 h) bis 200 ° C in der thermogravimetrischen Analyse fast keinen Masseverlust erleiden (Abb. 13).

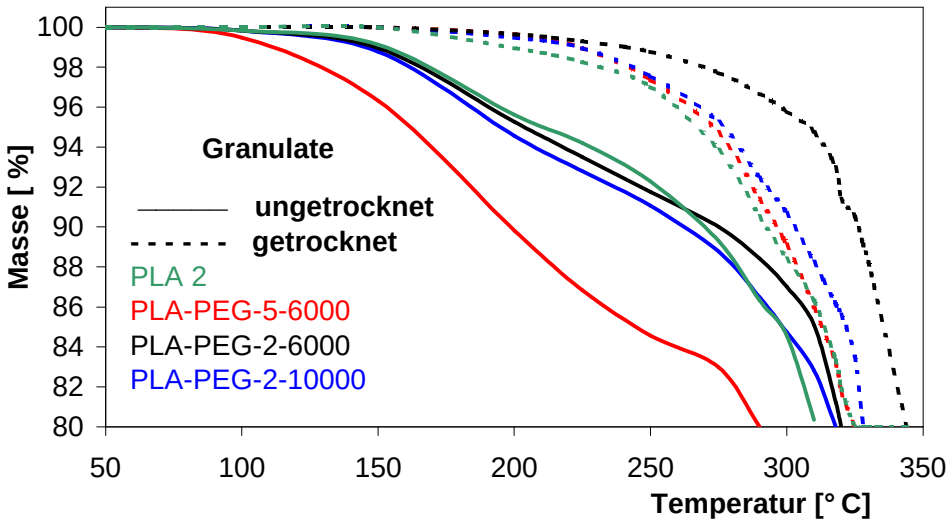


Abb. 13: Thermogravimetrische Analyse der durch reaktive Extrusion generierten PLA-PEG-Blockcopolymere, Vergleich der unbehandelten mit den bei 120 ° C, 16 h im Vakuum getrockneten Proben

Die Produkte der zweiten und dritten Lieferserie PLA-PEG-1, -2, -3 und Ki 08, 09, 10 wurden entsprechend im Vakuumtrockenschrank nachbehandelt und sind demnach in der TGA bis über 250 ° C thermisch stabil (Abb. 14), bei 300 ° C beträgt der Masseverlust max. 5 %. Die ungereinigte Vergleichsprobe PLA-PEG-4 ist erwartungsgemäß thermisch instabil; es wird ein Masseverlust bei Temperaturen von < 200 ° C gemessen.

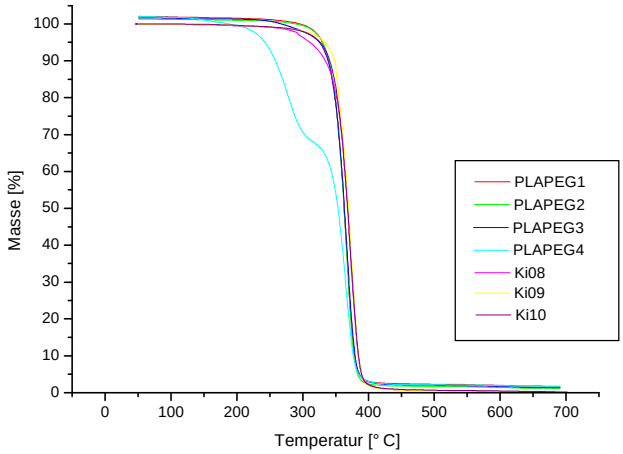


Abb. 14: DSC-scans der im Vakuum getrockneten PLA-PEG - Blockcopolymere

Damit wurde gezeigt, dass mit der angewandten Trocknungsmethode die niedermolekularen Anteile nahezu vollständig entfernt werden, was eine wesentliche Voraussetzung für die Verarbeitbarkeit im Schmelzspinnprozess darstellt.

1.2.2.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Zur DSC-Untersuchung wurden die Proben mit 20 K/min von -60 auf 220 ° C aufgeheizt, abgekühlt und erneut aufgeheizt.

Zwischen 53 und 56 ° C wird der Glasübergang der Polymere PLA-PEG-1 bis -3 mit einer einheitlichen Änderung der spezifischen Wärmekapazität von 0,5 J/g*K beobachtet (Tabelle 6). Damit ist der Glasübergang im Vergleich zum PLA-Homopolymeren (PLA-5) zu etwas niedrigeren Temperaturen verschoben, offensichtlich infolge des Weichmachers "PEG-Blöcke".

Die niedermolekularen Bestandteile von PLA-PEG-4 verringern die Glasübergangstemperatur deutlich auf 49 ° C.

Tabelle 6: Ergebnisse der DSC-Messungen an den am IKT Stuttgart generierten PLA-PEG-Proben im Vergleich zum Homopolymer PLA-5

Probe	**T_G [° C]**	**Δc_p [J/g*K]**	**T_M [° C]**	**$\Delta_M H$ [J/g]**
PLA-5	67	0,53	170	42
PLA-PEG-1	53	0,49	172	48
PLA-PEG-2	55	0,49	174	50
PLA-PEG-3	53	0,49	172	48
PLA-PEG-4	49	0,50	170	45

1.2.2.3 Rheologische Untersuchungen

Die Schmelzviskositäten der PLA-PEG-Proben sind in dem für das Schmelzspinnen des PLA üblichen Temperaturbereich niedriger als die des vergleichsweise in das Diagramm eingezeichneten PLA-5 (Abb. 15). Die Probe PLA-PEG-2 zeigt eine deutlich stärkere Abhängigkeit der Schmelzviskosität von der Temperatur, d.h. die Aktivierungsenergie des viskosen

Fließens ist höher, auf eine breitere Molekulargewichtsverteilung hinweist. Die geringste Schmelzviskosität weist das PLA-PEG-8 auf.

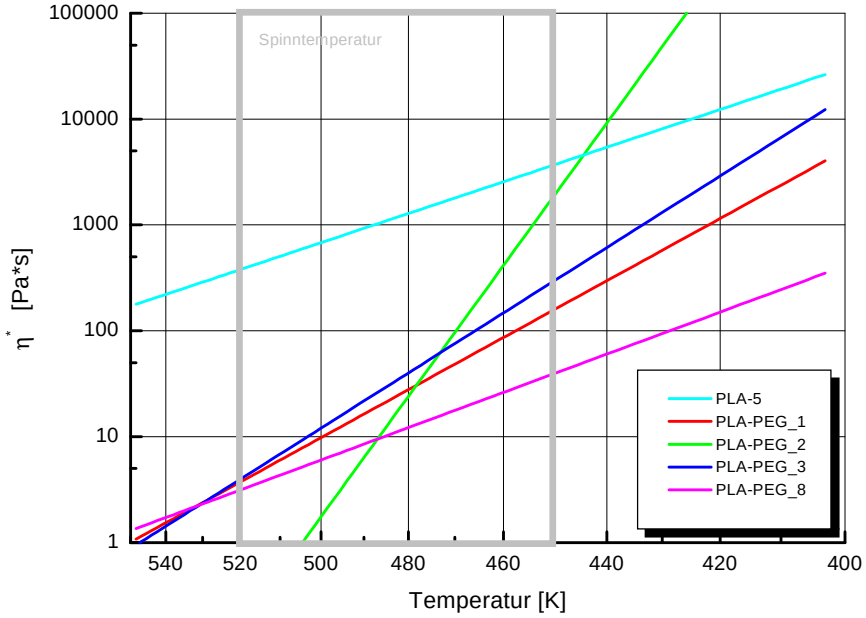


Abb. 15: Temperaturabhängigkeit der Schmelzviskositäten der PLA-PEG-Blockcopolymere im Vergleich zum kommerziellen PLA-5

1.2.2.4 ^{1}H-NMR - Spektroskopie

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des ungereinigten, durch reaktive Extrusion hergestellten PLA-PEG-4 zeigt neben den Hauptsignalen des PLA (C**H$_3$** – 1.55 ppm, C**H** – 5.18 ppm) und des PEG (C**H$_2$** - 3.62 ppm) eine Vielzahl kleinerer Signale (Abb. 16).

Das Material enthält noch Anteile des zur Polymerisation eingesetzten Lactids, wie anhand der Signale bei 5.03 ppm (Quartett des Methin-H) und bei 1.66 ppm (Dublett der Methylprotonen) deutlich wird [22]. Die kleinen (Dublett-) Signale bei 1.70 ppm und 1.47 ppm sind die ^{13}C-Satelliten des Hauptsignals der Methylprotonen.

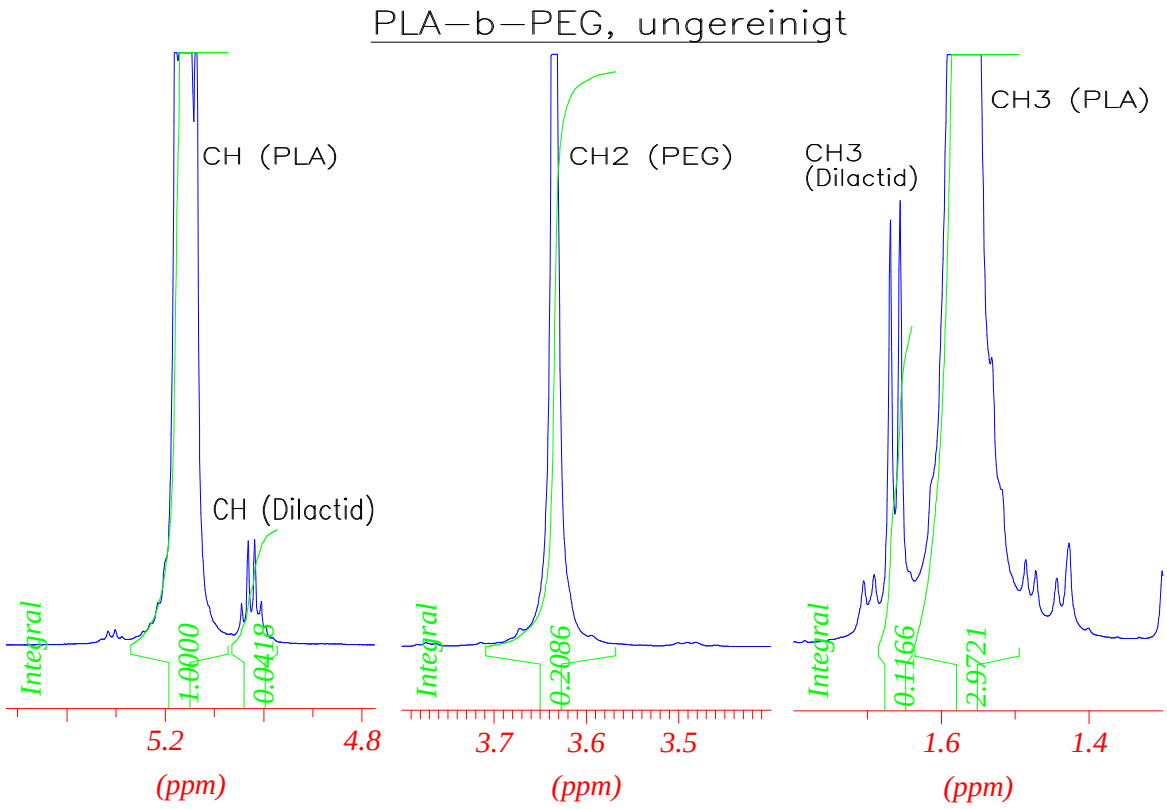


Abb. 16: ^{1}H-NMR – Spektrum des ungereinigten PLA-PEG-4

Die Spektren von PLA-PEG-1, -2, -3, beispielhaft wurde das Spektrum von PLA-PEG-1 in Abb. 17 dargestellt, sind identisch und bestätigen die Aussage der TGA-Messungen, dass mit der Trocknungsmethode das Lactid durch Sublimation oder durch Oligomerisierung nahezu vollständig entfernt wird. Die Signale des Lactids sind fast völlig verschwunden und ein neues Signal, ein Quartett bei 4.35 ppm, das nach [20] dem Methinproton von Lactylendgruppen von Oligomeren zugeordnet wird, ist sichtbar. Der Anteil der Oligomeren ist vergleichsweise gering, < 1 %; deren Einfluss auf die Spinnbarkeit muss geprüft werden.

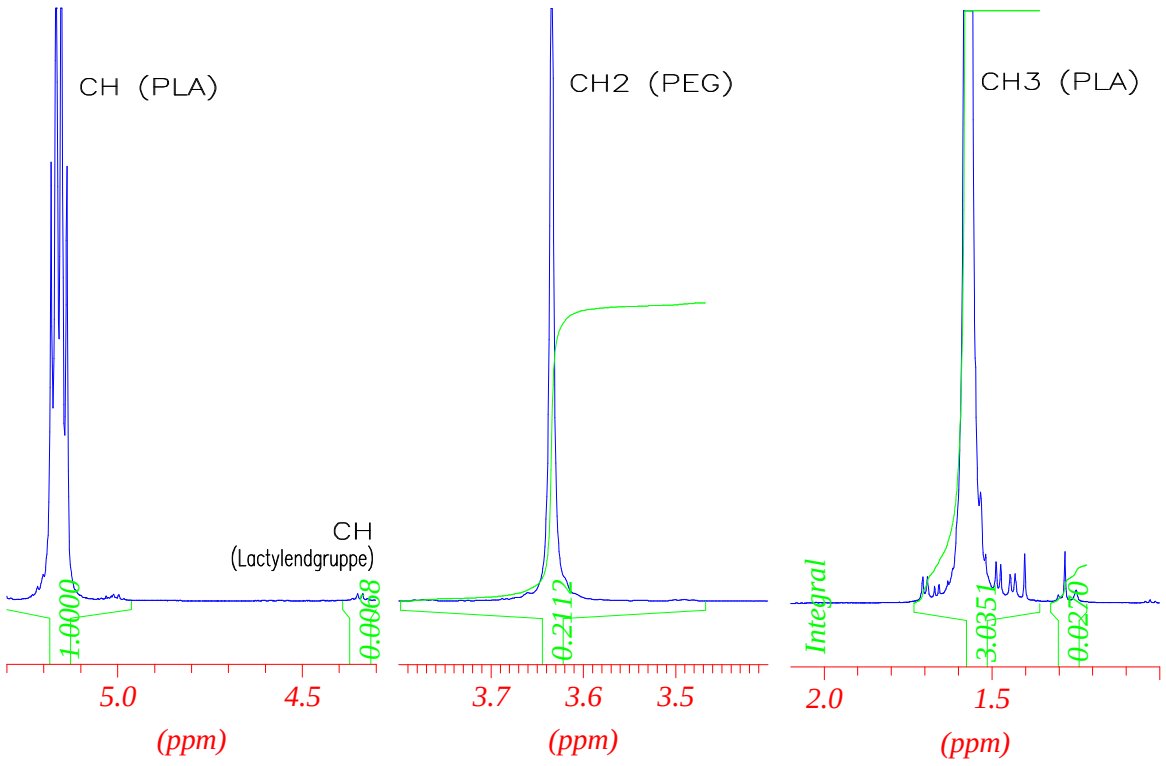


Abb. 17: ^{1}H-NMR – Spektrum des PLA-PEG-1

1.2.2.5 Hydrophilie der PLA-PEG-Blockcopolymere

Der PEG-Anteil in dem Copolymer erhöht die Hydrophilie und damit das Wasserbindevermögen des Materials im Vergleich zum reinen PLA, wie einfache Lagerungsversuche mit den Granulaten zeigen konnten (Tabelle 7).

Es wird deutlich, dass der Wassergehalt des Copolymers unter Trocknungsbedingungen (120 °C) höher ist und das Granulat nach der Trocknung in der Laboratmosphäre größere Wassermengen bindet. Größere Anteile an PEG im Polymeren (PLA-PEG-8) erhöhen die Menge des gebundenen Wassers.

Tabelle 7: Vergleich der Wasseraufnahmekapazität von PLA und PLA-PEG, Messung des Wassergehaltes durch Ausheizen bei 120 ° C und KF-Titration der austretenden Gase

Probe	**Konditionierung**	**Wassergehalt [%]**
PLA-PEG-3	24 h, 120 ° C	0,096
	24 h, Laboratmosphäre	0,392
	48 h, Laboratmosphäre	0,411
PLA-PEG-8	48 h Laboratmosphäre	0,572
PLA-5	24 h, 120 ° C	0,018
	48 h, Laboratmosphäre	0,100

1.2.3 Schmelzspinn-Experimente

1.2.3.1 Verfahrenstechnische Aspekte

Für die Realisierung der Fadenbildung auf der Schnellspinnanlage mit Einschneckenextruder wurden nach entsprechenden Vorversuchen folgende technologischen Parameter eingestellt:

- Temperaturprofil: 190 – 209 – 231 – 240 – 239 ° C
  Schmelztemperatur: 245 ° C
- Präparation: 100 % Silikonöl zur Reduzierung der Reibung zwischen Faden und Präparationsfinger
- Einsatz eines zylindrischen Präparationsfingers, der die Reibung zum Faden reduziert
- Abzug über das mittlere Galettenduo und Spinnverzug um 5 %
- minimaler Durchsatz bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 2000 m/min 19,8 g/min
- maximale Abzugsgeschwindigkeit 3500 m/min

Die hergestellten Fäden aus dem Material He039b haben eine geringe Festigkeit und zeigen ein sehr sprödes Verhalten. Die Bedingungen des Abzuges, besonders die Präparation sind daher so gestaltet wurden, dass der Abzug mit möglichst geringen Kräften erfolgt und der bereits verfestigte Faden minimal belastet wird. Daher wurde reines Silikonöl zur Präparation (sonst Ca-stearat / Silikonöldispersion) und ein spezieller Präparationsfinger mit geringer Reibungsfläche eingesetzt. Andernfalls spaltete der Faden in zahlreiche Fibrillen auf. Die

mangelnde Festigkeit des Fadens begrenzt auch die maximale Spinngeschwindigkeit. Oberhalb von 3500 m/min werden die Fäden infolge des Nachlängens von der Spule abgeschleudert. Beim Abzug des Fadens wird eine Nachlängung des Fadens unterhalb der Fadenbildungszone beobachtet, was einen Spinnverzug des Fadens zwischen Galettenduo und Spule notwendig macht. Ursache des "Nachlängens" kann eine Nachkristallisation des Fadens beim Abkühlen sein.

Bei der Verarbeitung des Materials He040c konnte nur wenige Minuten ein Faden mit minimaler Geschwindigkeit (2000 m/min) abgezogen werden, wobei dieser zahlreiche Filamentbrüche enthält. Die verminderte Spinnbarkeit dieses Materials liegt wahrscheinlich in der größeren molekularen Heterogenität, wie sie anhand der rheologischen Daten gezeigt wurde, begründet.

1.2.3.2 Molmassenreduktion im Spinnprozess

Ein direkter Zusammenhang besteht zwischen dem Wassergehalt des zu verarbeitenden Granulates und dem Ausmaß des hydrolytischen Abbaus des PLA im Spinnprozess. Als Maß für die Molmasse der Polymere ist in Tabelle 8 die Intrinsicviskosität des Polymers dargestellt. Beide Granulate wurden unter gleichen Bedingungen, 10 h bei 100 ° C im Vakuum, getrocknet, aufgrund der unterschiedlichen Hydrophilie ist jedoch der Restwassergehalt verschieden. Die Verarbeitung des PLA-PEG-Blockcopolymers mit einem hohen Wassergehalt bedingt eine Reduzierung der Intrinsicviskosität von 23 %, dagegen wird die Viskosität des PLA-5 durch die Verarbeitung nicht signifikant reduziert. Die Lösungsviskositäten der PLA-PEG-Blockcopolymere sind generell deutlich niedriger als die des PLA-5, was in Übereinstimmung mit den geringeren Schmelzeviskositäten im wesentlichen auf eine niedrigere Molmasse zurückzuführen ist.

Tabelle 8: Vergleich der Intrinsicviskositäten der Granulate und der Spinnwirren von Homo-PLA und dem PLA-PEG

Material	**Granulat**		**Wirre**
	Feuchte [ppm]	$\eta_{intrinsic}$ **[dl/g]**	$\eta_{intrinsic}$ **[dl/g]**
PLA-5	24	1,71	1,69
He039b	180	1,02	0,78

1.2.4 Charakterisierung der PLA-PEG-Fäden

1.2.4.1 Kristallinität und molekulare Orientierung

Die Doppelbrechung der Filamente aus PLA-PEG ist drastisch kleiner und damit auch nur mit größerer Unsicherheit bestimmbar als die Vergleichswerte der PLA-5-Filamente (Abb. 18). Die molekulare Orientierung in den Filamenten ist bei den realisierten Spinngeschwindigkeiten gering.

Die Schmelzenthalpie der Fäden (Tabelle 9) ist im Vergleich zu der der unverstreckten aber thermisch gleich behandelten Wirre erhöht, was einen Anteil spannungsinduzierter Kristallisation in den Fäden anzeigt. Der Einfluss der Spinngeschwindigkeit im untersuchten Bereich auf die Kristallisation ist jedoch marginal, der Kristallinitätsgrad steigt von 11 % in den bei 2000 m/min hergestellten Filamenten auf 14,5 % bei 3500 m/min.

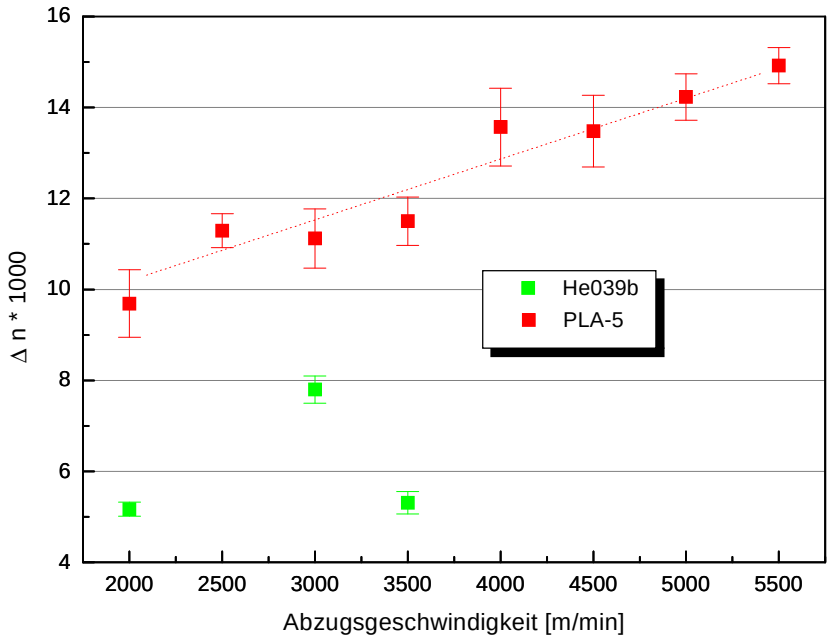


Abb. 18: Doppelbrechung der PLA-PEG - Filamente in Abhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit im Vergleich zu den Filamenten aus PLA-5

Die molekulare Orientierung in den amorphen Bereichen der PLA-PEG-Filamente und der kristalline Anteil sind vergleichsweise gering, wie die gemessenen Doppelbrechungen und Schmelzenthalpien und vor allem deren Unabhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit, zei-

gen. Offensichtlich werden höhere Orientierungen des PLA durch die Wirkung der PEG-Anteile verhindert, der Effekt weichmachender Additive auf molekularer Ebene.

Tabelle 9: Schmelzenthalpien von PLA-PEG-Filamenten (He 039b) in Abhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit

v_{Spinn} [m/min]	Schmelzpeak [° C]	$\Delta_M H$ [J/g]
0	173,1	46,3
2000	171,2	51,4
3000	170,7	52,2
3500	171,2	53,0

1.2.4.2 Textilphysikalische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Fäden wurden nach 72-stündiger Konditionierung bei 50 %iger relativer Luftfeuchte in Zugversuchen gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die Festigkeit der PLA-PEG-Fäden ist geringer und die Bruchdehnung höher als die der PLA-Fäden, wenn sie bei gleicher Abzugsgeschwindigkeit hergestellt wurden, was der erwarteten Wirkung des Weichmachers PEG entspricht. Ein Einfluss auf die E-Moduli der Fäden wurde nicht beobachtet.

Tabelle 10: Ergebnisse der Zugversuche an PLA-PEG-Fäden nach Konditionierung bei 50 % relativer Luftfeuchte im Vergleich zu Homo-PLA-Fäden

PLA-PEG	v_{Abzug} [m/min]	E_t [GPa]	R_H [MPa]	ε_{Bruch} [%]
He039b	2000	4,7	127	116
He039b	3000	5,5	195	66
He040c	2000	4,6	93	90
PLA-5	2000	4,6	246	70
PLA-5	3000	5,5	267	55

Die Wirksamkeit des PEG hängt infolge seiner ausgeprägten Hydrophilie stark vom Wassergehalt im Polymeren ab. Zum Vergleich wurden die E-Moduli der Fäden, die aus den Messungen der Schalllaufzeit berechnet wurden, in Tabelle 11 zusammengestellt. Nach diesen Messungen ist der E-Modul der PLA-PEG-Fäden niedriger als der der PLA-Fäden. Der E-Modul wird im Falle der PLA-PEG-Fäden weiter reduziert, wenn diese für nur 10 Minuten im Wasser lagerten. Die PLA – Fäden bleiben bei dieser Behandlung unverändert.

Des weiteren wurden in den Vorversuchen zur Entfernung der Präparation deutliche Unterschiede der Fäden im Verhalten gegenüber Aceton beobachtet. Während reine PLA-Fäden bei kurzer Einwirkung von Aceton unverändert bleiben, verhärten die PLA-PEG – Fäden sehr schnell und brechen bei geringer mechanischer Belastung. Offensichtlich wird mit dem Aceton Wasser und damit der Weichmacher für das PEG herausgewaschen, was zum Versprödeden des Gesamtmaterials führt.

Tabelle 11: E-Moduli, ermittelt aus Schalllaufzeitmessungen an PLA- und PLA-PEG – Fäden nach Lagerung bei Raumklima und nach 10minütiger Wässerung

	Material	**v_{Spinn} [m/min]**	**E_{Schall} (Raumklima) [GPa]**	**E_{Schall} (gewässert) [GPa]**	**Abnahme [%]**
Opi-29	He039b (PLA-PEG)	2000	4,35	4,19	3,7
Opi-30	He039b (PLA-PEG)	3000	4,80	4,72	1,7
Opi-32	He040c (PLA-PEG)	2000	4,32	4,10	5,1
Opi-21	PLA-5 (Homo-PLA)	2000	5,27	5,34	0
Opi-23	PLA-5 (Homo-PLA)	3000	6,02	6,06	0

1.3 Schmelzspinnen von PLA / TPS-Blends

Die Blends aus Polylactid und thermoplastischer Stärke (PLA/TPS-Blend) wurden am IKT Stuttgart in Extrusionsprozessen generiert. Anschließend wurde am IPF deren Verarbeitungsfähigkeit im Schmelzspinnprozess untersucht. Dazu wurden die Blends der Zusammensetzung

PLA/TPS 5-Gly25	... 95 % PLA3 + 5 % TPS,	die 25 % Glycerin enthält
PLA/TPS 5-Gly30	... 95 % PLA3 + 5 % TPS,	die 30 % Glycerin enthält
PLA/TPS10-Gly30	... 90 % PLA3 + 10 % TPS,	die 30 % Glycerin enthält

in ihren thermischen und rheologischen Eigenschaften charakterisiert und aufgrund der geringen Materialmenge mit der Kolbenspinnapparatur verarbeitet.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen und der dynamisch rheologischen Untersuchungen sind in Tabelle 12 im Vergleich zur reinen Matrixsubstanz (PLA-3) zusammengefasst. Im Bereich niedriger TPS-Anteile von 5 % ergeben sich bezüglich der thermischen Eigenschaften kaum Differenzen zum reinen PLA-3. Die rheologischen Eigenschaften unterscheiden sich dagegen gravierend.

Die Schmelzviskositäten der PLA/TPS-Blends sind bei 170 ° C niedriger als die Viskosität des reinen PLA. Dabei ist für die Erniedrigung der Gesamtanteil an TPS im Blend entscheidend, nicht die Variation des Glycerinanteils (vgl. PLA/TPS 5-Glyc25 und PLA/TPS 5-Gly30). Offensichtlich wird der Umfang des hydrolytischen Abbaus im Compoundierprozess mit dem Doppelschneckenextruder durch die mit der TPS eingebrachten Wassermenge bestimmt.

Bei den Spinnexperimenten wurden entsprechend der bei gleicher Temperatur verschiedenen Schmelzeviskositäten und Aktivierungsenergien die Spinntemperaturen derart gewählt, dass die Viskositäten der Schmelzen im Spinnprozess ca. 500 Pa*s betrugen. Keines der PLA/TPS-Blends konnte im Schmelzspinnprozess verarbeitet werden; die aus der Düse austretende Schmelze war nicht verzugsfähig, und der erstarrte Faden konnte wegen seiner geringen Festigkeit nicht aufgewunden werden. Große Agglomerate oder Blasen infolge verdampften Wassers werden in der lichtmikroskopischen Untersuchung der fadenförmigen Produkte sichtbar und verdeutlichen die Inhomogenität des Materials (Abb. 19).

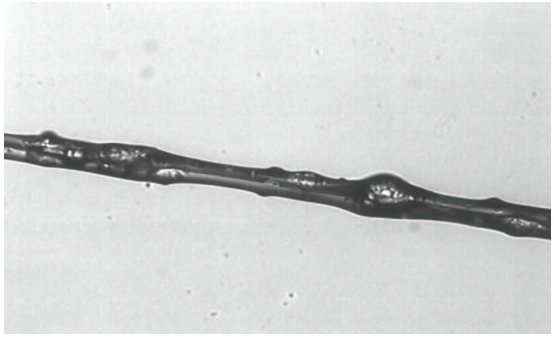
Tabelle 12: Thermische und rheologische Eigenschaften der PLA/TPS-Blends im Vergleich mit dem reinen Matrixmaterial (PLA-3)

Zersetzungstemperatur (T_Z),Aktivierungsenergien des viskosen Fließens (E_A), Scherviskositäten (η_1) bei 2.5 rad/s, 170° C, Schmelzeviskositäten (η_{Sp}) bei der Schmelzspinntemperatur (T_{Sp}), Glasübergangstemperatur (T_G), Schmelztemperatur (T_M), Kristallinität (α)

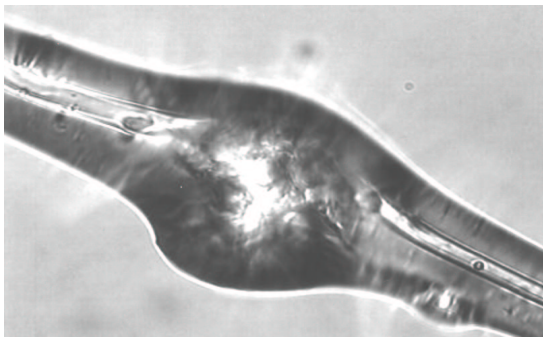
Polymer	**T_Z [° C]**	**E_A [kJ/mol]**	**η_1 [Pa*s]**	**T_{Sp} [° C]**	**η_{Sp} [Pa*s]**	**T_G [° C]**	**T_M [° C]**	**α [%]**
PLA-3	254	97	2422	197	534	61	161	40
PLA/TPS 5-Gly25	258	116	978	180	488	58	159	0
PLA/TPS 5-Gly30	203	101	997	180	544	58	159	0
PLA/TPS10-Gly30	178	193	642	172	507	59	160	0

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Herstellung von Fäden aus diesen PLA/TPS-Blends durch Schmelzspinnen wegen nachfolgend genannten prinzipiellen Gründen nicht möglich ist und nicht weiter verfolgt wurde.

- Die durch TGA ermittelte Zersetzungstemperatur ist relativ niedrig und liegt nahe der Verarbeitungstemperatur, so dass bei der zusätzlichen mechanischen Belastung des Materials im Spinnprozess eine partielle Zersetzung beobachtet werden kann.
- Die Phasenmorphologie dieser Blends ist infolge der mangelnden Kompatibilität der Komponenten sehr grob strukturiert; die Größe der dispergierten Teilchen erreicht die Dimension des Fadendurchmessers.
- Der hydrolytische Abbau der Polymere durch den hohen Wasseranteil in der TPS beeinträchtigt die Verarbeitungs- und Produkteigenschaften.



a 10 fach



b 50 fach

Abb. 19: Fadenförmiges Produkt aus PLA/TPS10-Gly30, d = 39 µm, v_{Abzug} = 1000 m/min

1.4 Schmelzspinnen von PLA / (Co-) Polyester-Blends

1.4.1 Vorhaben

Für eine den Projektzielen entsprechende Herstellung von Filamenten bzw. Spinnvliesen mit einem breiten Eigenschaftsspektrum unter Verwendung von PLA-Polymeren wurde ein weiterer Weg zur Modifizierung des PLA verfolgt. Diese Arbeiten umfassten das Schmelzspinnen von Polymerblends, bestehend aus PLA und anderen biologisch abbaubaren Polyestern bzw. Copolyestern. Diese (Co-) Polyester sind kommerziell verfügbar und zeichnen sich als Folien oder Formkörper durch eine hohe Flexibilität und Dehnbarkeit aus. Es wurde daher angenommen, daß diese Eigenschaften partiell auf die PLA-Blends übertragen werden. Der am IPF vorhandene Kenntnisstand und die verfügbare Technik ermöglichten eine Compoundierung der Blends online im Schmelzspinnprozess, wodurch vorteilhafterweise eine doppelte Extrusion des PLA mit entsprechender Reduzierung der Molmasse und daraus resultierender Verschlechterung der Spinnbarkeit vermieden wurde.

1.4.2 Übersicht der Ausgangspolymere

Zur Herstellung von modifizierten PLA-Fäden mit einstellbaren Eigenschaften durch Blendbildung mit anderen biologisch abbaubaren (Co-) Polyestern wurden folgende Materialien eingesetzt (Tabelle 13).

Tabelle 13: Ausgangspolymere zur Generierung PLA/Polyesterblend-Fäden

	Substanzname	**Handelsname**
PLA	Poly (L-lactid)	PLA-5
(Co-)Polyester	Polybutylenadipat-co-terephthalat	EastarBio (PTAT3)
	Polybutylenadipat-co-terephthalat mit LKV*)	Ecoflex SBX 7000
	Polybutylensuccinat mit LKV	Bionolle #1903
	Polybutylensuccinat	Bionolle #1001
	Polybutylenadipat-co-succinat	Bionolle #3001

*) Langkettenverzweigung

Das PLA-5 wurde wegen seiner nachgewiesenen Eignung zur Verarbeitung im Schmelzspinnprozess als einheitliche Polylactid-Komponente in den Untersuchungen zur Herstellung der Blends gewählt. Die prinzipielle Eignung der Polyester als Blendkomponente im Prozess zur Herstellung der PLA/Polyester-Fäden wurde in Voruntersuchungen anhand der thermischen und rheologischen Eigenschaften geprüft.

1.4.3 Charakterisierung der Ausgangspolymere

1.4.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Entsprechend der TGA sind alle untersuchten biologisch abbaubaren Polyester bis mindestens 300 °C thermisch stabil (Abb. 20); eine wesentliche Voraussetzung für die Eignung zum Schmelzspinnen.

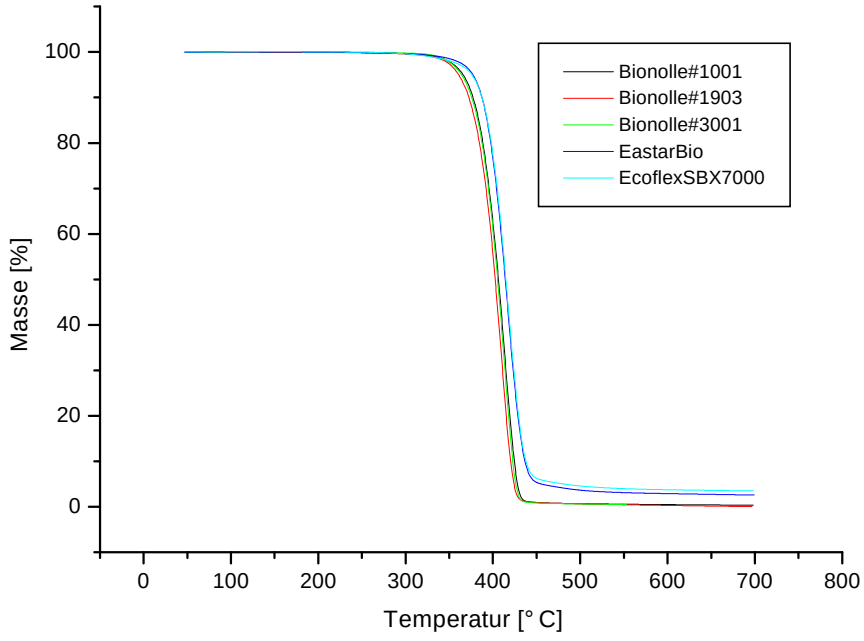


Abb. 20: Untersuchungen der thermischen Stabilität der biologisch abbaubaren Polyester mittels TGA

1.4.3.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen erfolgten im dreistufigen Verfahren Heizen-Kühlen-Heizen im Temperaturbereich von -60 bis 220 °C bei Heiz- und Kühlraten von 20 K/min.

Die Polyester zeigen die für teilkristalline Polymere typischen Erscheinungen (Tabelle 14). Die Glasübergänge erfolgen bei sehr niedrigen Temperaturen (-27 - -42° C). Die Polymere schmelzen bei ca. 100 °C und damit bei deutlich niedrigeren Temperaturen als das PLA-5. Den niedrigsten Schmelzpunkt mit 90 °C hat das Bionolle #3001.

Tabelle 14: Resultate der DSC-Untersuchungen an biologisch abbaubaren Polyestern

	PLA-5	**Ecoflex SBX7000**	**EastarBio**	**Bionolle #3001**	**Bionolle #1001**	**Bionolle #1903**
T_G [° C]	62	-27	-33	-42	-32	-31
T_M [° C]	166	123	111, 104	90	100, 112	104, 113
$T_{Kristall.}$ [° C]		49	53	53	84	89

Beim Abkühlen kristallisieren die Polymere partiell. Die Kristallisationstemperaturen der Polybutylensuccinate (Bionolle#1001, #1903) sind am höchsten.

Entsprechend der thermischen Eigenschaften der (Co-)Polyester sollten diese zur Modifizierung des PLA durch Blendbildung und eine anschließende Verarbeitung im Schmelzspinnprozess geeignet sein.

1.4.3.3 Rheologische Untersuchungen

Das Erstarrungsverhalten der Polymere im Fadenbildungsprozess wird auch durch die Abhängigkeit der Schmelzviskosität von der Temperatur beeinflusst.

Beim Abkühlen der Polyesterschmelzen zeichnen sich die aliphatischen (Co-)Polyester (Bionolle-Typen) durch ein schnelles Erstarren innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls aus (Abb. 21). Die Schmelzen des Polybutylensuccinats (Bionolle #1001, #1903) erstarren bei ca. 100 ° C, des Polybutylenadipat-co-succinats (Bionolle #3001) bei ca. 60 ° C. Die Schmelzviskositäten der aliphatisch/aromatischen Copolyester Ecoflex und EastarBio erhöhen sich dagegen allmählich beim Abkühlen von 100 bis 50 ° C.

Des weiteren wurden die komplexen Schmelzviskositäten in Abhängigkeit von der Scherrate bei zwei Temperaturen gemessen. Beispielhaft sind die Ergebnisse bei 180 ° C in Abb. 22 dargestellt.

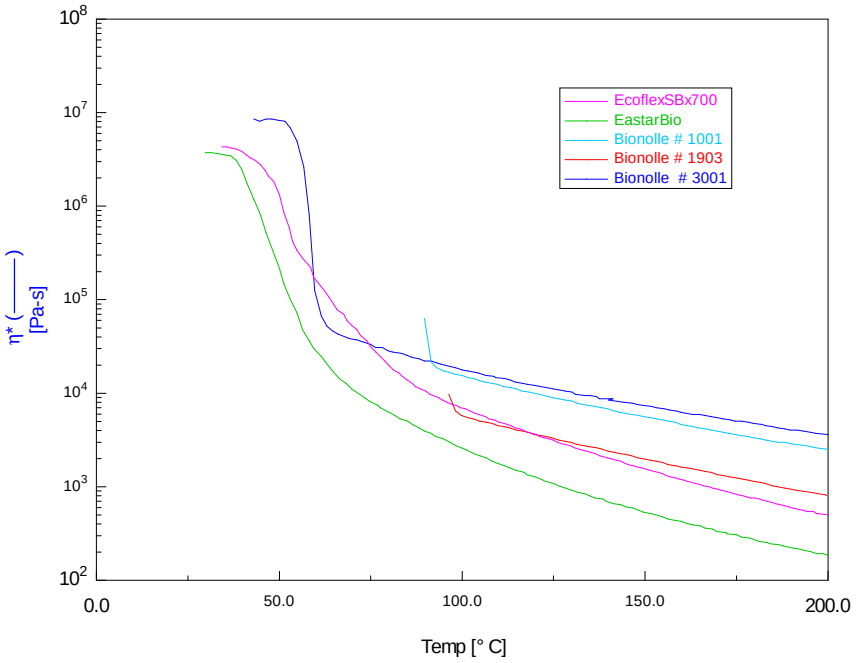


Abb. 21: Temperaturabhängigkeit der komplexen Schmelzviskosität der biologisch abbaubaren Polyester bei einer Frequenz von 1 rad/s

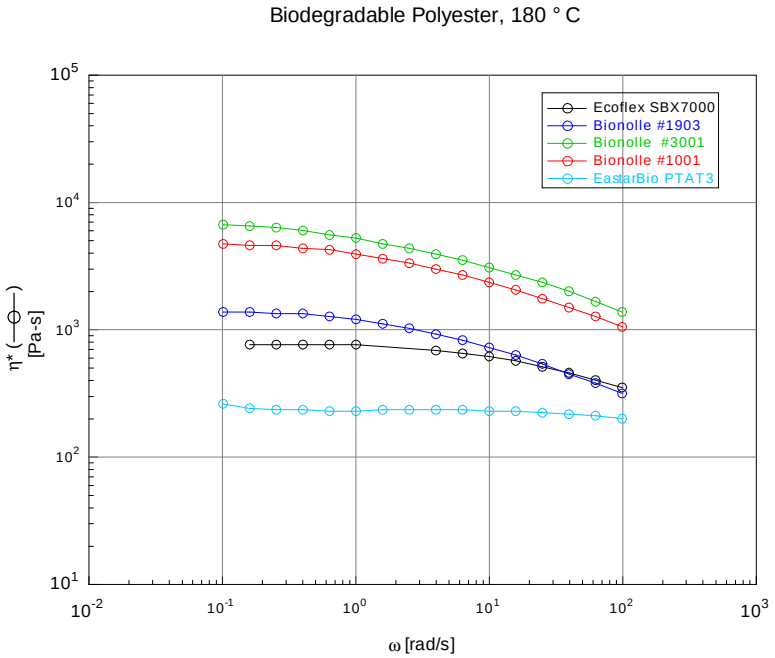


Abb. 22: Messung der komplexen Schmelzviskositäten der biologisch abbaubaren Copolyester bei variabler Frequenz, Temperatur = 180 ° C

Die Abhängigkeiten der Schmelzviskositäten von der Frequenz zeigen, dass die Proben innerhalb der Messzeit stabil sind. Aus den extrapolierten Nullscherviskositäten bei 180 und 200 °C wurden entsprechend der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergien des viskosen Fließens berechnet und damit die Schmelzeviskositäten in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt (Abb. 23).

Im gesamten für das Schmelzspinnen geeigneten Temperaturbereich liegen die Schmelzviskositäten des Bionolle #3001 und #1001 weit oberhalb der Viskosität des PLA-5 und der anderen Polymeren. Die Darstellung einer feinteiligen Blendmorphologie und die Ausprägung einer vorteilhaften fibrillären Struktur der dispergierten Phase im Spinnprozess erfordert jedoch, dass die Schmelzviskosität der dispergierten Phase geringer ist als die der Matrix [23]. Die Polyester EastarBio PTAT3, Ecoflex SBX 7000 und das Bionolle #1903 erfüllen diese Bedingung, während die Bionolle-Typen #1001 und #3001 als Blendkomponente ungeeignet sind.

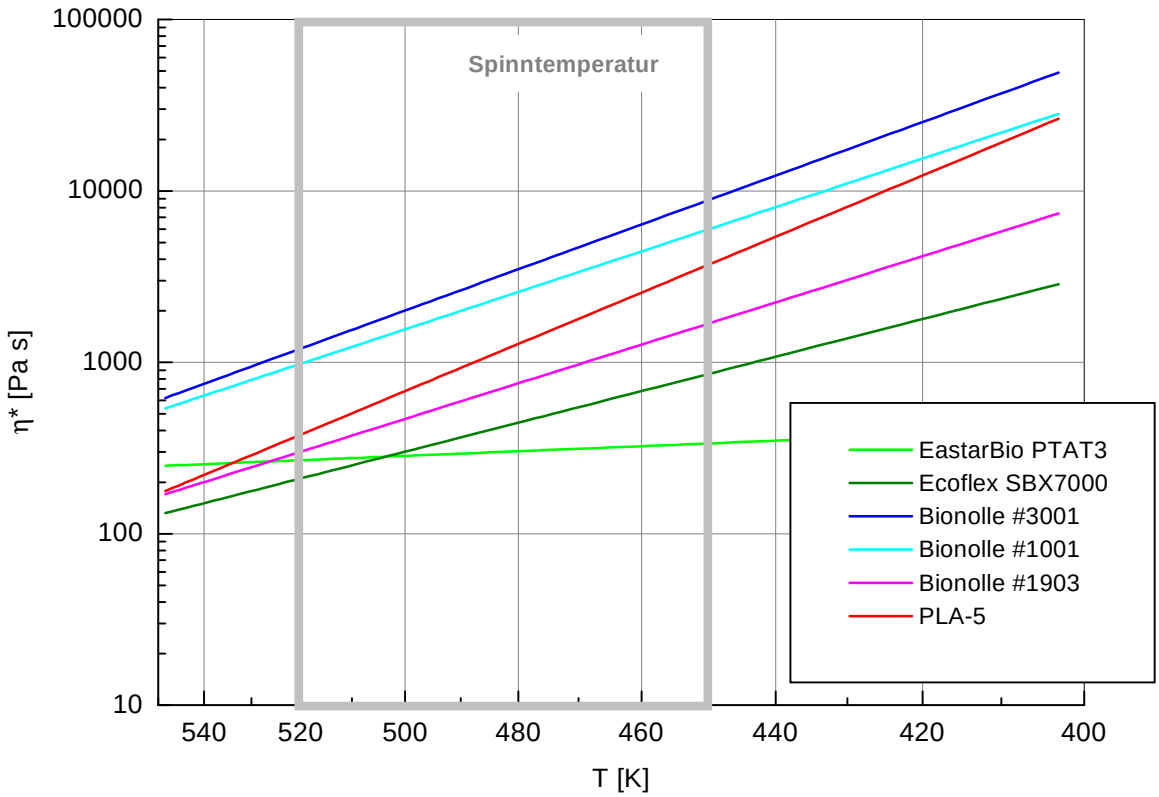


Abb. 23: Die Temperaturabhängigkeit der Nullscherviskositäten der biologisch abbaubaren (Co-) Polyester

1.4.4 Schmelzspinnexperimente

1.4.4.1 Verfahrenstechnische Aspekte

Die Generierung von modifizierten PLA-Fäden aus PLA / (Co-)Polyester-Blends erfolgte mit einem am IPF Dresden entwickelten, innovativen einstufigen Verfahren zur in-situ Mischung mit einem in den Schmelzspinnprozess online integrierten Doppelschneckenextruder. Das heißt, die Ausgangspolymere, das PLA-5 und eines der Polyester wurden in einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder compoundiert und direkt dem Spinnkopf, zugeführt.

Für die Realisierung der Fadenbildung wurden nach entsprechenden Vorversuchen folgende technologischen Parameter eingestellt:

- Temperaturprofil für die Verarbeitung der Rezeptur PLA/Polyester = 9 : 1
  200-206–210–210–210-220–220–230–230 ° C, $\theta_{Schmelze}$ = 236 ... 239 ° C
- Temperaturprofil für die Verarbeitung der Rezeptur PLA/Polyester = 7 : 3
  210-210-220-230-230-220-220-220-223 ° C, $\theta_{Schmelze}$ = 224 ... 226 ° C
- Schneckengeometrie: Einzug – 5 Knetzonen durch Förderelemente getrennt – Entspannung – Druckaufbau – Austrag in Spinnpumpe
- Extruderdrehzahl = 100 min^{-1}
- Präparationsflüssigkeit: Silastol 5054/1 + Silastol 5055 = 4 : 1
- direkter Abzug auf Spule mit Schnellwickler

Das Ziel der Spinnversuche war die Maximierung der Abzugsgeschwindigkeit bei der die Stabilität des Prozesses noch gewährleistet war.

1.4.4.2 Rezepturen

Alle PLA/(Co-)Polyesterblends mit einem Polyesteranteil von 10 % konnten im unteren bzw. mittleren Geschwindigkeitsbereich des Schnellspinnens versponnen werden (Tabelle 15). Mit erzielten Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 3500 m/min sollten die PLA-Blends mit jeweils 10 % Ecoflex SBX7000 bzw. mit dem Bionolle #1903 auch für eine Verarbeitung im Spinnvliesprozess geeignet sein.

Die Verarbeitbarkeit der Materialien ist unter den Bedingungen drastisch schlechter, wenn das Blend 30 % eines Polyesters enthält. Nur die PLA/Bionolle #1903-Mischung mit 30 % Bionolle #1903 konnte bei relativ geringer Abzugsgeschwindigkeit zu Fäden versponnen

werden. Starkes Pulsieren wurde beim Abzug der Fäden beobachtet. Die Verzugsfähigkeit der Schmelze war unzureichend und konnte auch durch eine Variation der Spinnparameter

Extruderdrehzahl 60 ... 200 min^{-1}

Schmelzetemperatur 190 ... 250 ° C

nicht verbessert werden.

Tabelle 15: Einschätzung der Spinnbarkeit der PLA/(Co-)Polyesterblends anhand der maximalen Abzugsgeschwindigkeit und des Titers des Fadens bestehend aus 12 Filamenten

Rezeptur	**PLA-5 [%]**	**(Co-)Polyester**	**-anteil [%]**	**max. v_{Abzug} [m/min]**	**bei Titer [tex]**
A	90	EastarBio PTAT3	10	3000	5,7
B	70	EastarBio PTAT3	30	---	---
C	90	Ecoflex SBX7000	10	3500	5,4
E	70	Ecoflex SBX7000	30	---	---
D	90	Bionolle #1903	10	4500	5,6
F	70	Bionolle #1903	30	2500	8,3

1.4.4.3 Molmassenreduktion im Spinnprozess

Ein Vergleich der Intrinsicviskositäten der Polymere bzw. Polymermischungen im Ausgangszustand mit den schmelzeverarbeiteten Materialien (Wirren) ist in Tabelle 16 dargestellt. Die Viskositäten der Wirren sind stets niedriger als die der entsprechenden Ausgangsgranulate, bedingt durch den thermischen Abbau der Polymere während der Schmelzeverarbeitung.

Die Intrinsicviskosität des zum Vergleich aufgeführten reinen PLA-5 ist höher als die der Polymerblends und wird durch die Schmelzeverarbeitung nicht reduziert, was unabhängig von der Extruderart ist; d.h. es konnte gezeigt werden, dass der Polymerabbau bei einer Verarbeitung mit diesem Doppelschneckenextruder trotz der höheren mechanischen Belastung nicht wesentlich verschieden ist von dem im Einschneckenextruder.

Tabelle 16: Vergleich der Intrinsicviskositäten der Ausgangspolymere mit den entsprechenden Wirren

Lösungsmittel: Phenol / Tetrachlorethan = 2 : 1, 25 ° C

Polymerblend	**Zusammensetzung**	**Grenzviskosität [dl/g]**	
		Granulat	**Wirre**
PLA-5	100 : 0	1,71	1,69 1,70*)
PLA / PTAT3	90 : 10	1,61	1,41
	70 : 30	1,43	1,34
PLA / Bionolle #1903	90 : 10	1,54	1,48
	70 : 30	1,59	1,51
PLA / Ecoflex SBX7000	90 : 10	1,58	1,44
	70 : 30	1,59	1,37

*) verarbeitet mit Einschneckenextruder

1.4.5 Charakterisierung der PLA / (Co-) Polyesterblends

1.4.5.1 Thermische Eigenschaften

Die im online Compoundierungs-/Schmelzspinnprozess hergestellten PLA/Polyesterblends und die Ausgangsgranulate der jeweiligen Blendkomponente wurden mittels DSC untersucht, um den Mischungszustand der Polymere zu charakterisieren.

In Tabelle 17 sind die charakteristischen Werte der DSC-Scans: Glasübergangstemperatur, Kaltkristallisations- und Schmelztemperaturen der Ausgangsgranulate (PLA und der entsprechenden Copolyester) und deren Mischungen gegenübergestellt. Die Ausgangsgranulate sind teilkristallin, so dass jeweils ein Glasübergangsbereich und ein Schmelzbereich zu beobachten sind. Bei den Scans der Blends läßt sich der Einfluß der Copolyester-Blendkomponente auf die thermischen Eigenschaften des PLA nachweisen. Es tritt eine Verschiebung der Kaltkristallisation des PLA Peaks um 3 K nach niedrigeren Temperaturen und eine Schmelzpunktdepression bzw. eine Aufspaltung bei den PLA Schmelzpeaks auf.

Tabelle 17: Thermische Eigenschaften der PLA/(Co-)Polyesterblends und deren reine Bestandteile, bestimmt mit DSC
Glasübergangstemperatur (T_G), Temperatur der Kaltkristallisation (T_{KK}), Schmelztemperatur (T_M)

Polymer	**Massever-hältnis**	**T_G [° C]**	**T_{KK} [° C]**	**T_M [° C]**
PLA-5	100 / 0	62	121	166
PLA/PTAT3	90 / 10	60	114	162/167*)
	70 / 30	60	115	163
	0 / 100	-33	---	104/111*)
PLA/Ecoflex	90 / 10	60	114	163
	70 / 30	60	114	163
	0 / 100	-27	---	123
PLA/Bionolle #1903	90 / 10	59	115	163/168*)
	70 / 30	60	113	163/167*)
	0 / 100	-31	---	104/113*)

*) Doppelpeak

1.4.5.2 Rheologisches Verhalten

Die rheologischen Untersuchungen erfolgten an den Spinnwirren der Blends, um den Einfluss der Blendbildung im Doppelschneckenextruder auf die Schmelzerheologie verfolgen zu können. Die Werte sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Die komplexen Schmelzviskositäten wurden bei 180 und 200° C an Hand der Frequenz- bzw. Temperatursweeps bestimmt. Interessant für die Temperatursweeps der Blends ist die ausgeprägte Anstiegsänderung im Glasübergangsbereich. Gegenüber dem reinen PLA sind die Glasübergangstemperaturen um etwa 3 K erniedrigt, was mit den DSC-Messungen übereinstimmt.

Die Nullscherviskositäten der Polymerblends (Tabelle 18) sind bei 200 ° C signifikant höher als die der einzelnen Blendkomponenten und steigen mit wachsendem Anteil der Blendkomponenten an. Dies weist auf erhebliche Strukturänderungen in der Schmelze in Form von Insel-Matrix Strukturen infolge von Unverträglichkeiten hin.

Tabelle 18: Einfluss der Blendkomponenten und deren Anteil im PLA/Polyesterblend auf die rheologisch ermittelte Glasübergangstemperatur ($T_{G,rheo}$) und die Nullscherviskosität der Schmelzemischung

Polymerblend	**Polyesteranteil [%]**	**$T_{G, rheo}$ [° C]**	**η_0 (200° C) [Pa·s]**
PLA-5	0	69	1341
PLA/Bionolle#1903	10	67	1700
	30	66	4134
PLA/Ecoflex SBX7000	10	67	1764
	30	67	3272
PLA/PTAT3	10	68	1368
	30	67	3601
Bionolle#1903	100	97	897
Ecoflex SBX7000	100	56*)	513
PTAT3	100	66*)	310

*) unscharf

Die Glaübergangstemperatur des PLA wird durch die Polyester in den Polymerblends geringfügig gesenkt (Tabelle 18), was mit den beobachteten Änderungen in den DSC-Messungen übereinstimmt.

Die Nullscherviskositäten der Polymerblends sind bei 200 ° C signifikant höher als die des reinen PLA und steigen mit wachsendem Anteil an Polyester, obwohl die Viskositäten der reinen Polyester drastisch niedriger sind.

1.4.6 Charakterisierung der PLA/ (Co-)Polyesterblend-Fäden

1.4.6.1 Kristallinität und molekulare Orientierung

Die Höhe der Doppelbrechung der Filamente ist ein Maß für den molekularen Ordnungszustand, der während des Spinnprozesses im Filament erzielt wurde. Die Doppelbrechung der PLA-Filamente wächst stetig mit der Spinngeschwindigkeit, wobei ein besonders großer Anstieg zwischen 3500 und 4000 m/min zu verzeichnen ist (Abb. 24).

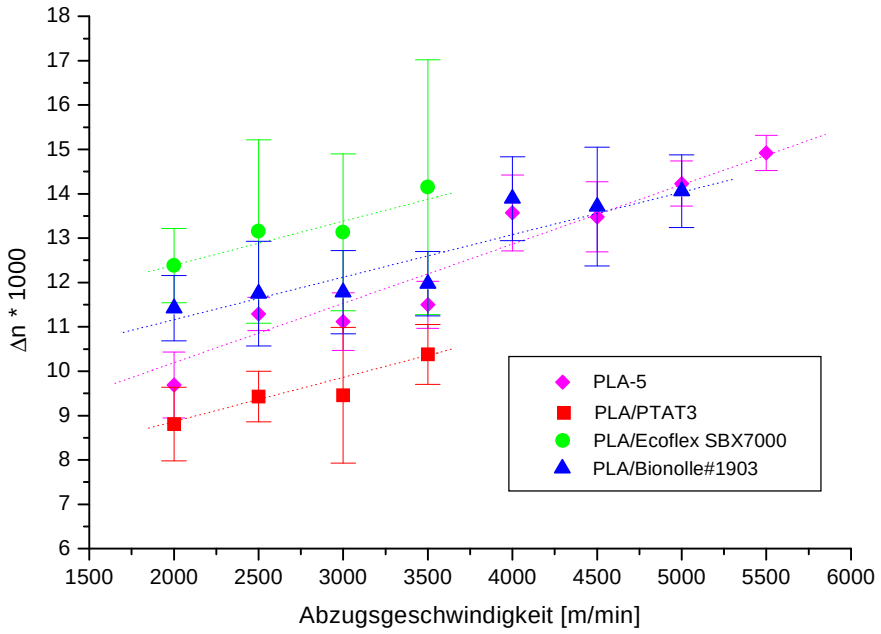


Abb. 24: Doppelbrechung der Filamente aus PLA und PLA/Polyesterblends (10 % Polyester) in Abhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit

Eine ähnliche Abhängigkeit weist die Doppelbrechung der Filamente aus dem Blend PLA/Bionolle #1903 auf. Bei den übrigen Materialien ist die Zunahme der Doppelbrechung mit der Spinngeschwindigkeit weniger ausgeprägt, die Vertrauensintervalle der Messwerte sind deutlich größer und die Materialien konnten nur bis 3500 m/min versponnen werden.

Im Spinnprozess wird durch den Verzug der Polymerschmelze neben der oben beschriebenen molekularen Orientierung innerhalb der amorphen Bereiche eine verstärkte Kristallisation initiiert, die wesentlich das Eigenschaftsprofil der Fäden bestimmt.

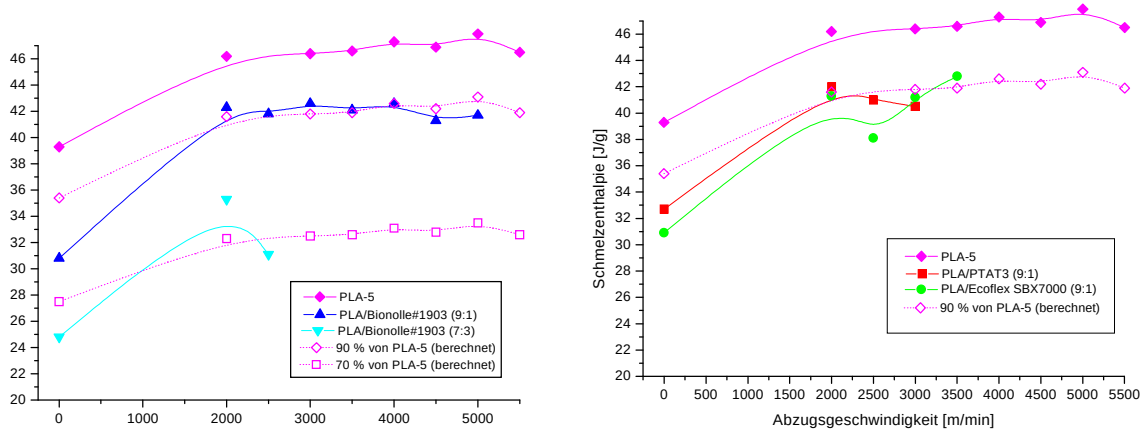


Abb. 25: Die Schmelzenthalpien der PLA/Polyesterblend-Filamente in Abhängigkeit der Spinngeschwindigkeit

Aus diesem Grund ist die Schmelzenthalpie der Filamente höher als die der nicht verstreckten Wirre (Abb. 25).

Die höchste Schmelzenthalpie und damit den höchsten Kristallinitätsgrad bezüglich des Gesamtmaterials weisen die reinen PLA-Fäden auf. Die Kristallinität der Fäden ist gegenüber der Wirre um ca. 17 % erhöht und unabhängig von der Spinngeschwindigkeit. Um den Einfluss der Blendkomponenten auf den Kristallinitätsgrad des PLA-Anteils (der Polyesteranteil in den Blends ist amorph) einzuschätzen, muss der verminderte Anteil an PLA im Gesamtmaterial berücksichtigt werden. Die Kristallinität in den Wirren der PLA/(Co-) Polyesterblends ist stets niedriger als es der PLA-Anteil erwarten lässt. Im Spinnprozess wird jedoch die Kristallinität um ca. 35 % erhöht und erreicht Werte, die dem PLA-Anteil entsprechen.

Das heißt, die dem PLA zugemischten Polyester haben keinen Einfluss auf den kristallinen Anteil im PLA im Blend, die dehnungsinduzierte Kristallisation des PLA im Spinnprozess wird durch die Polyester-Komponente nicht beeinflusst.

1.4.6.2 Textilphysikalische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Fäden werden von den Eigenschaften des Ausgangspolymers determiniert und wesentlich von den Spinnbedingungen beeinflusst. In Abb. 26 sind die Festigkeit und der E-Modul in Abhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit dargestellt. Die Festigkeiten der PLA/Polyesterblend-Fäden sind im gesamten Geschwindigkeitsbereich niedriger als die der reinen PLA-Fäden, wobei die Unterschiede zwischen den verschiedenen Blends nicht signifikant sind. Die Festigkeiten aller Blends steigen mit der Abzugsgeschwindigkeit leicht an. Im Geschwindigkeitsbereich von 3500 bis

5000 m/min ist die Festigkeitszunahme der PLA-Fäden und der PLA/Bionolle-Fäden besonders groß.

Der E-Modul der PLA-Fäden wächst mit zunehmender Spinngeschwindigkeit und wird bei ca. 5000 m/min maximal. Es wurde in der Literatur [3] beschrieben, dass der Festigkeitszunahme infolge der dehnungsinduzierten Kristallisation bei steigender Spinngeschwindigkeit die gleichzeitige Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit entgegen wirkt. Die Erhöhung des E-Moduls durch eine steigende Spinngeschwindigkeit ist bei den Ecoflex- und besonders bei den Bionolle-haltigen Fäden zu höheren Geschwindigkeiten verschoben, so dass der E-Modul bei gleicher Spinngeschwindigkeit durch den Zusatz der (Co-)Polyester gesenkt wird.

Die Bruchdehnung der Fäden (Abb. 27) wird infolge der zunehmenden Orientierung der Fäden bei steigender Spinngeschwindigkeit reduziert. Die Bruchdehnung der reinen PLA-Fäden ist generell höher als die der Fäden aus den Blends, was auf die größere Homogenität des reinen PLA zurückgeführt wird.

Bei Herstellung von Spinnvliesen haben die Festigkeiten und Dehnbarkeiten der Einzelfäden aufgrund der Vliesbildung und dessen Nachbearbeitung keinen wesentlichen Einfluss auf die Vlieseigenschaften; der E-Modul der Einzelfäden bestimmt jedoch im hohen Maße die Flexibilität des Vlieses.

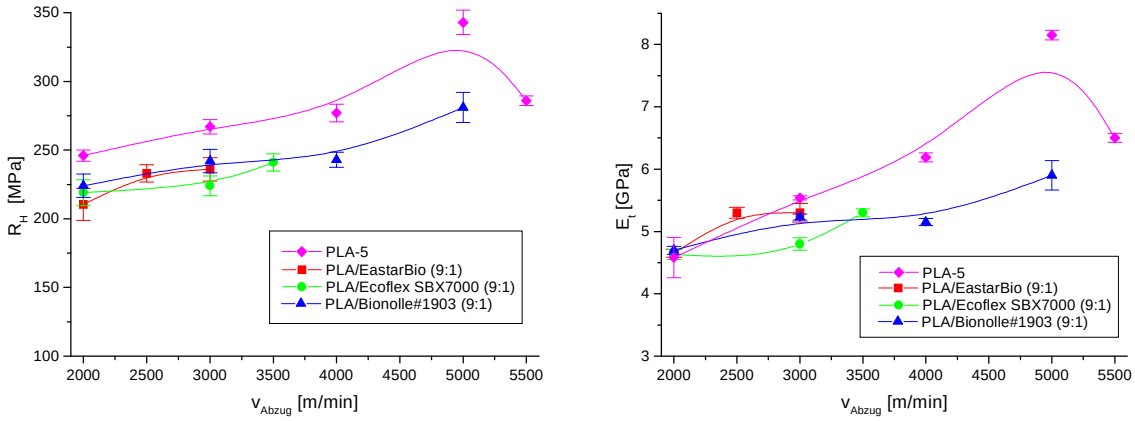


Abb. 26: Festigkeit und E-Modul von PLA- und PLA/(Co-)Polyesterblend - Fäden in Abhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit

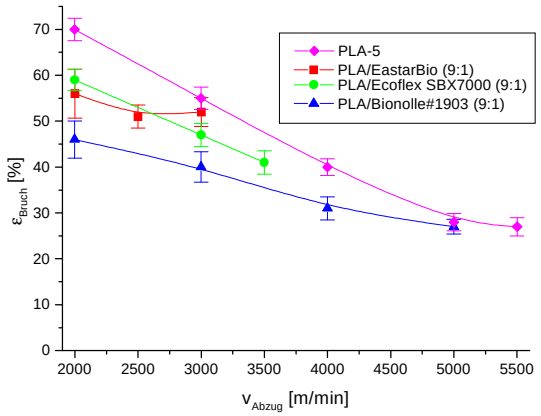


Abb. 27: Bruchdehnung von PLA- und PLA/(Co-)Polyesterblend-Fäden in Abhängigkeit von der Spinngeschwindigkeit

1.5 Vergleichende Untersuchungen

1.5.1 Messung des Schrumpfvermögens

Verarbeitungsversuche des Polylactids im Spinnvliesprozess hatten zum Ergebnis, dass der Schrumpf der Fäden bei Erwärmung oberhalb des Glasübergangs zu einem unakzeptablen Seitenschrumpf des Vlieses führte und so den Einsatz von Heißverfestigungs-Verfahren bei der Spinnvliesherstellung verhindert. Daraus folgend wurde der Einfluss der Polymermodifizierungen, d.h. der Copolymere und der PLA-Blends auf das Schrumpfvermögen geprüft. Da die Abzugsgeschwindigkeit das Schrumpfvermögen beeinflusst, üblicherweise wird es mit wachsender Geschwindigkeit reduziert, wurden Fäden, die bei gleicher Geschwindigkeit ersponnen wurden, verglichen (Tabelle 19).

Tabelle 19: Vergleichende Messungen des Kochschrumpfes an Fäden, hergestellt aus PLA unterschiedlicher Provenienz

Material	**v_{Abzug} [m/min]**	**Schrumpf [%]**
PLA-5	2000	18,6
PLA-5	3000	13,4
He039b	2000	n.b.
He039b	3000	ca. 40
PLA/Bionolle (9:1)	2000	12,0
PLA/Bionolle (7:3)	2000	21,6

n.b. ... nicht bestimmbar, da Fadenfestigkeit drastisch gesenkt wird

Der Schrumpf der PLA-5 – Fäden wird bereits bei einer Erhöhung der Spinngeschwindigkeit von 2000 auf 3000 m/min signifikant reduziert. Deutlich höhere Geschwindigkeiten für den Abzug der Filamente werden im Spinnvliesprozess nicht erzielt (max. 3500 m/min), so dass eine weitere Reduzierung des Schrumpfes durch höhere Abzugsgeschwindigkeiten im Spinnvliesprozess nicht möglich ist. Der Schrumpf der aus dem PLA-PEG-Blockcopolymeren ersponnenen Fäden ist sehr hoch. Zusätzlich ist das Material gegenüber Wasser empfindlich, so dass es bei den Untersuchungsbedingungen zersetzt wird. Ein gegenüber den reinen PLA-Fäden verringerter Schrumpf wird nur bei den Fäden, die aus dem PLA/Bionolle-Blend mit einem Bionolle-Anteil von 10 %, beobachtet. Höhere Bionolle-Anteile dagegen verstärken das Schrumpfvermögen.

1.6 Methodisches

1.6.1 Analytische Methoden

1.6.1.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermische Stabilität der Polymere wurde mit einem PERKIN ELMER Thermogravimetrie-System in einer N_2-Atmosphäre im Temperaturbereich von 30 bis 700 ° C bei einer Heizrate von 10 K/min untersucht.

1.6.1.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe wurden DSC-Messungen im Temperaturbereich von –60 bis 250 ° C bei einer Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeit von 20 K/min und einem Messzyklus Heizen/Kühlen/Heizen durchgeführt.

Die Bestimmung der Kristallinität der schmelzgesponnenen Fäden erfolgte durch DSC-Messung im Bereich von 40 bis 200 ° C bei einer Heizgeschwindigkeit von 20 K/min.

Aus den DSC-Scans wurden die Glasumwandlungs- (T_G), Kristallisations- (T_K) und Schmelztemperaturen (T_M) sowie die entsprechenden Enthalpien ermittelt.

1.6.1.3 Dynamisch Rheologische Messungen

Die oszillierenden rheologischen Messungen an den Schmelzen vorher getrockneter Polymerproben wurden mit einem Rotationsviskosimeter (ARES, Rheometric Scientific, Inc.), ausgestattet mit einer Platte/Platte-Messeinrichtung (∅ 25 mm, Spalt 2 mm), in einer N_2-Atmosphäre ausgeführt. Die komplexe Schmelzviskosität wurde einerseits bei zwei konstanten Temperaturen in Abhängigkeit der Frequenz (10^{-1} - 10^{2} rad/s) und andererseits beim Abkühlen der Schmelze von 200 ° C mit einer Kühlgeschwindigkeit von 5 K/min und einer konstanten Frequenz von 1 rad/s bestimmt. Aus den Messungen konnten die Nullscherviskositäten, die Aktivierungsenergien des viskosen Fließens, die jeweiligen Verlust- (G'') und Speichermoduli (G') und die Glasübergangstemperaturen bestimmt werden.

1.6.1.4 Lösungsviskosimetrie

Zur Bestimmung der Grenzviskositäten der Polymere vor und nach dem Spinnprozess wurden die Proben im Lösungsmittelgemisch Phenol/Tetrachlorethan = 2 : 1 aufgelöst und die relativen Viskositäten mit einem UBBELOHDE Kapillarviskosimeter (Schott-Geräte GmbH, Hofheim a. Ts., Germany) bei 25 ° C gemessen. Die Grenzviskositäten ergeben sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität durch Extrapolation der Abhängigkeit $(\eta_{rel}-1)/c$ über c, für $c \rightarrow 0$.

1.6.1.5 Größenausschluß-Chromatographie (SEC)

Die SEC wurde mit dem Gerätesystem PL GPC220 HPLC der Fa. Polymer Laboratories, UK ausgerüstet mit RI-Detektoren durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit 1,2,4-Trichlorbenzen als Lösungsmittel und dem Trennsäulensatz 4 PL MIXED A bei 25 ° C.

Die Molmassenmittelwerte wurden unter Verwendung einer mit Polyethylen bekannter Molmassenverteilung aufgestellten Kalibrierbeziehung.

1.6.1.6 ^{1}H- und ^{13}C-NMR - Spektroskopie

Die NMR-Untersuchungen an den Polylactiden erfolgten in Lösung mit einem FT-NMR – Spektrometer DRX-500 der Fa. Bruker. Die ^{1}H-Spektren wurden bei 500,13 MHz, die ^{13}C-Spektren bei 125,75 MHz aufgenommen. $CDCl_3$ diente als Lösungsmittel, lock-Substanz und interner Standard mit δ (^{1}H) = 7,26 ppm, δ (^{13}C) = 77,0 ppm.

1.6.1.7 Zugprüfung

Die Kraft-/Dehnungs-Messungen an den Fäden wurden an einer Zwick Zugprüfmaschine Z010 (Zwick GmbH & Co., Ulm), entsprechend der DIN EN ISO 5079 an jeweils 10 Einzelproben durchgeführt. Der Elastizitätsmodul, die Festigkeit, die physikalische Bruchspannung und die Bruchdehnung wurden unter Verwendung des experimentell ermittelten Titers der Fäden berechnet.

Die angegebenen Fehlerbereiche entsprechen den Vertrauensintervallen

$$\bar{x} \pm t_{1-(\alpha/2);f} * \frac{s}{\sqrt{n}}$$

bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 %, die aus 10 Wiederholungsversuchen der Messungen resultieren.

1.6.1.8 Schalllaufzeitmessung

Eine schnelle Methode zur vergleichenden Bestimmung der E-Moduli von Fäden bietet die Messung der Schalllaufzeit. Mit dem Dynamischen Modul Tester DMT-1 der Fa. Lawson-Hemphill Inc., USA wird die Schalllaufzeit (t) entlang eines gespannten Fadens in Abhängigkeit der Lauflänge (l) gemessen und unter Verwendung der Materialdichte (ρ = 1,25 g/cm^3) der E-Modul nach

$$E = \rho * \left(\frac{l}{t}\right)^2$$

berechnet.

1.6.1.9 Doppelbrechung

Die Doppelbrechungswerte der Filamente wurde mit dem Durchlicht-Polarisationsmikroskop, Polmi A, ausgestattet mit einem Messkompensator nach Ehringhaus, bestimmt. Die Filamente wurden dazu in Glycerin eingebettet.

1.6.1.10 Bestimmung des Kochschrumpfes

Das Schrumpfvermögen der Fäden bei Erwärmung wurde anhand der Längenänderung von Fadenproben nach 30 min Behandlung in siedendem Wasser entsprechend der DIN 53866-T02-79 bestimmt.

1.6.2 Schmelzspinnverfahren

1.6.2.1 Kolbenspinn-Apparatur

Erste grundlegende Erfahrungen zur Spinnfähigkeit der am IKT Stuttgart generierten PLA-Proben wurden durch Vorversuche mit der Kolbenspinn-Apparatur (Eigenbau IPF), die das Verspinnen sehr kleiner Probenmengen erlaubt, erlangt. Die Granulate wurden in einen Kolben von etwa 10 cm^3 Fassungsvermögen kalt unter einer N_2-Schutzgasatmosphäre einge-

füllt, auf die entsprechende Spinntemperatur aufgeheizt, 5 min temperiert und mit variierenden Spinngeschwindigkeiten versponnen. Wicklerauslegungsbedingt betrug die maximale Abzugsgeschwindigkeit 1200 m/min. Die Versuche wurden mit folgenden konstanten Parametern ausgeführt: Durchsatz 0,4 cm^3/min; Düsenbohrungsdurchmesser = 0,3 mm; Länge/Durchmesser der Bohrung = 2, Spinnweg = 1 m. Die Spinntemperaturen wurden zwischen 190 und 210 ° C variiert.

1.6.2.2 Laborschmelzspinnanlage

Die Fäden wurden an der Laborschmelzspinnanlage (Abb. 28) des IPF hergestellt. Die Anlage besteht aus einem Spinnextruder (Schneckendurchmesser 18 mm) mit Spinnpumpe und Düsenpaket, einem klimatisierten Spinnschacht, drei beheizbaren Galettenduos und einem Hochgeschwindigkeitswickler bis zu 6000 m/min. Das Düsenpaket enthielt zur Schmelzefiltration 2 Doppelsiebe. Es wurde eine Düsenplatte mit 12 Bohrungen zur Erspinnung von 12 Filamenten verwendet. Die Düsenbohrungsdurchmesser betrugen jeweils 0,3 mm bei einer Bohrungslänge von 0,6 mm. Die Filamente wurden nach Verlassen des Spinnschachtes mit einer nicht wäßrigen Präparation (Silastol) beauflagt und bei Abzugsgeschwindigkeiten zwischen 2000 - 5000 m/min mit Hilfe eines Hochgeschwindigkeitswicklers auf Spulen aufgewunden. Alternativ kann auch ein gleichlaufende Doppelschneckenextruder (D = 18, L/D = 40) mit zwei gravimetrischen Dosierwaagen eingesetzt werden.

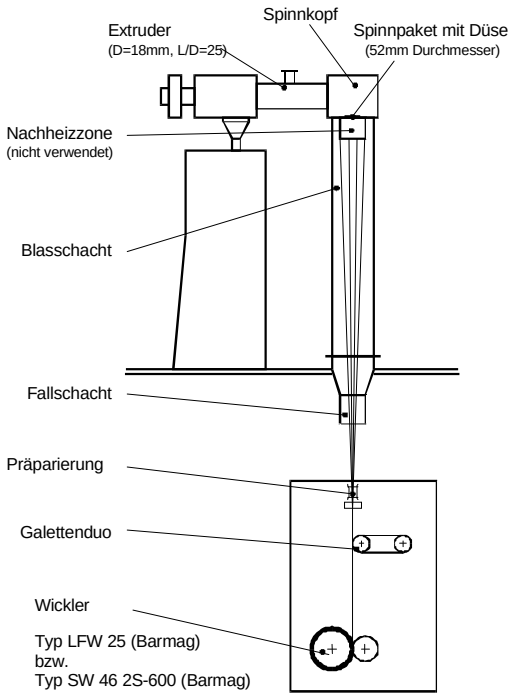


Abb. 28: Laborspinnanlage des IPF

Die Spinnversuche wurden bei einem Massedruck von ca. 50 bar vor der Spinnpumpe durchgeführt. Der Faden wurde mit einer nicht wässrigen Präparationsflüssigkeit, Silastol®, benetzt.

Die Granulate wurden unmittelbar vor ihrer Verarbeitung bei 100 °C, 16 h im Vakuum getrocknet, unter N_2 aufbewahrt und im geschlossenen System in den Einschneckenextruder dosiert. Das Material wurde als spinnfähig eingestuft, wenn der Spinnprozess mindestens 5 min ohne Fadenbruch ablief.

Die Parameter, die zur Stabilisierung des Spinnprozesses variiert wurden, sind

- Extrudertemperatur
- Massedurchsatz
- Präparation
- Abzug über ein unbeheiztes Galettenduo und Veränderung des Spinnverzuges

2 VERWERTUNG

- Im Teilprojekt 2 wurde die Zielstellung, Möglichkeiten und Grenzen der Schmelzspinnfähigkeit von

  - PLA-Homopolymeren
  - PLA-Copolymeren und
  - PLA-Blends

  im Hochgeschwindigkeitsbereich > 3000 m/min zu bestimmen, im Wesentlichen erfüllt.

- Damit wurde die Zielstellung, Spinnparameter für den Prozess der Spinnvliesgenerierung, der eine Schmelzspinnfähigkeit bei ca. 3000 m/min voraussetzt, dem Projektpartner STFI Chemnitz zur Verfügung zu stellen, erreicht.

- Als Einschränkung muss jedoch angemerkt werden, dass wesentliche Aussagen zur Spinnfähigkeit in diesem Spinngeschwindigkeitsbereich neben den am IKT Stuttgart über Reaktivextrusion hergestellten PLA-Granulaten an Hand verschiedener kommerzieller PLA-Granulate gewonnen wurden.

- Von den PLA-Blockcopolymeren auf Basis von PEG, die vom IKT Stuttgart über eine Reaktivextrusion generiert wurden, war nur ein Granulat im Schnellspinnbereich bei Spinngeschwindigkeiten von ca. 3000 m/min schmelzspinnfähig.

- Mit diesem Granulat ist es erstmalig gelungen, in einem Schnellspinnprozess Fäden auf Basis von PLA-PEG-Blockcopolymeren herzustellen, die sich gegenüber PLA-Homopolymeren durch eine höhere Flexibilität und höheres Feuchtigkeitsbindevermögen auszeichnen.

- Einschränkend muß jedoch vermerkt werden, dass die Bestätigung der gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des PLA-PEG-Blockcopolymeren im Spinnvliesprozess nicht erfolgen konnte, da das IKT dem STFI keine Granulate auf Basis von PLA-PEG-Blockcopolymeren in ausreichender Menge (50 kg Maßstab) zur Verfügung stellen konnte.

- Vom IKT wurden dem IPF gemäß des Projektauftrages außerdem PLA-Blends mit der Blendkomponente, thermoplastische Stärke (PLA/TPS), in verschiedenen Konzentrationen zur Verfügung gestellt. Diese Blends waren auf Grund des Eigenschaftsprofiles der TPS nicht schmelzspinnfähig. Hierzu ist generell zu bemerken, dass sich die nach dem gegenwärtigen Stand der Stärkeverarbeitung herstellbare TPS nicht als Blendkomponente für Spinnpolymere eignet.

- Aus diesem Grund wurde am IPF eigenständig und zusätzlich zum Projektumfang in einem neuen innovativen online Schmelzspinnprozess eine Kopplung von Blendbildung und Schnellspinnen realisiert.
- Als Blendkomponenten wurden **vorerst** kommerziell verfügbare, biologisch abbaubare Copolyester genutzt und PLA-Blendfäden mit einem breiten Eigenschaftsspektrum ersponnen.
- Weiterführende Untersuchungen zur Blendgenerierung und zur Beeinflussung der Phasenmorphologie sind notwendig, um die Chancen, die diese Fäden bzw. Spinnvliese bezüglich neuer mechanischer Eigenschaften und angepasster Abbaukinetik bieten, voll ausschöpfen zu können.
- Die erzielten Ergebnisse des Gesamtprojektes haben Möglichkeiten aufgezeigt, schmelzgesponnene PLA-Fäden zur Herstellung von Spinnvliesen für breite technische Anwendungen zu generieren, die vor allem im Bereich der Verpackungsmaterialien, Hygieneartikel und in der Land- und Forstwirtschaft zur Bodenbedeckung zu sehen.
- Auf Grund der vom IKT nur in geringen Mengen und teils nur eingeschränkter Spinnfähigkeit zur Verfügung gestellten Versuchsgranulate, ist eine Weiterführung der Arbeiten dringend zu empfehlen, um die erfolgversprechenden Ansätze bezüglich der PLA-PEG – Blockcopolymere und PLA-Blends, die sich im Schnellspinnprozess gezeigt haben, mit anderen biologisch abbaubaren (Co-) Polyestern zu vertiefen und auf den Spinnvliesprozess übertragen zu können.

3 ERKENNTNISSE VON DRITTEN

Der Fortschritt auf dem Gebiet der Entwicklung und Anwendung von Polylactid-Polymeren war im Projektzeitraum geprägt von der Überführung der Entwicklungsergebnisse in industrielle Verfahren und zunehmender Anwendung der Materialien in kommerziellen Produkten. Die Cargill Dow LLC hat die Inbetriebnahme der ersten world scale-Anlage zur Herstellung von Polylactiden mit einer Kapazität von 140000 t/a nach der von ihr entwickelten NatureWorks™ -Technologie für Ende des Jahres 2001 bzw. für Anfang 2002 angekündigt [24, 25, 26]. Die Verwendung des Materials als Fäden und deren textile Folgeprodukte, bzw. die direkte Herstellung von "nonwovens" werden als primäres Anwendungsgebiet genannt. Spinnversuche bestätigten die gute Prozessfähigkeit des Materials und die Möglichkeit Mono- und Multifilamente sowie Bikomponenten-Fasern für verschiedene Anwendungen, wie Decken, Teppiche, Sportkleidung u.a. herstellen zu können [27]. Die anwendungstechnische Entwicklung entsprechender Produkte und deren Kommerzialisierung wird von Cargill Dow LLC mit zahlreichen Partnern (z.B. Fiber Innovation Technology, Inc.; Kuraray Unique, Inc.; Kanebo Ltd.; Unifi, Inc.) vorangetrieben.

Der Einfluss der molekularen Struktur der PLA-Polymere auf die Prozessfähigkeit im Schmelzspinn- bzw. Spinn-/Streckprozess und auf die Eigenschaften der resultierenden Fäden wurde von verschiedenen Forschergruppen untersucht. In [28] wird gezeigt, dass die Festigkeiten von schmelzgesponnenen und anschließend verstreckten Fäden nur wenig von der Molmasse des PLLA (Bereich 260.000 - 500.000) abhängig sind aber von den Verarbeitungsbedingungen (Verstreckparameter) bestimmt werden. Ein zunehmender Anteil an D-Lactid in einem überwiegend L-konfigurierten PLA verringert die maximale Abzugsgeschwindigkeit, wobei ein PLA mit 3 % D-Lactid mit einer maximalen Abzugsgeschwindigkeit 10000 m/min zu Fäden mit einer Zugfestigkeit von 570 MPa und einem E-Modul von 5,9 GPa versponnen wurde [29]. Ein PLA mit mehr als 10 % D-Lactid, das bei maximal 8000 m/min versponnen wurde, führte zu vollkommen amorphen Fäden mit einer Zugfestigkeit von 300 MPa und einem E-Modul von 4 GPa.

Zahlreiche veröffentlichte Arbeiten im Projektzeitraum beschäftigen sich mit der Modifizierung des Polylactids durch Copolymerisation und Blendbildung. Eine Schmelze aus Poly(L-lactid) kristallisiert gleichmäßiger und mit reduzierter Größe der Sphärolithe, wenn der Schmelze eine geringe Menge Poly(D-Lactid) zugesetzt wird [30]. Die Bildung des bei höherer Temperatur kristallisierenden 1:1-Stereokomplexes aus PLLA und PDLA wirkt als effektives Nukleierungsmittel. Weichmacher, wie Polyethylenglycol 400 oder Oligolactide vermindern die Glasübergangstemperatur und erhöhen die Flexibilität des PLA [31]. Die Herstellung von PLA-Blends mit thermoplastischer Stärke wird in [32] beschrieben und festgestellt, dass

die Zugfestigkeiten und die Dehnbarkeiten der Materialien mit 40 % Stärke drastisch reduziert sind gegenüber dem reinen PLA. Diese Reduzierung der mechanischen Kennwerte wird durch Zusatz von Methylendiphenyldiisocyanat als reaktives Additiv verhindert [33].

Die Herstellung von PLA-Polymeren mit maßgeschneiderten Eigenschaften hinsichtlich der Hydrophilie, Mischbarkeit und Kristallinität wird durch die Synthese von Poly(L-lactid)-Polyethylenglycol-Multiblock-Copolymere mit variablen Blocklängen möglich [34].

4 ERFOLGTE UND GEPLANTE VERÖFFENTLICHUNGEN

G. Schmack, B. Tändler, R. Vogel, R. Beyreuther, S. Jacobsen, H. G. Fritz

J. Appl. Polymer Sci. 73 (1999) 14, 2785-2797

Biodegradable fibers of Poly (L-Lactide) produced by high-speed melt spinning and spin-drawing

G. Schmack, D. Jehnichen, R. Vogel, B. Tändler, R. Beyreuther, S. Jacobsen, H.-G. Fritz;
J. Biotechnology, 86 [2001] 151-160

"Biodegradable fibres spun from poly(lactide) generated by reactive extrusion"

G. Schmack; B. Tändler, R. Vogel, H. Komber, L. Häußler, D. Voigt, S. Weinmann,

H.-G. Fritz;
"High-speed Melt Spinning of Various Grades of Polylactides"
in Vorbereitung

5 KURZFASSUNG

- Im Rahmen des Verbundprojektes:

  "Generierung von Spinnvliesstoffen aus neuartigen, biologisch abbaubaren PLA-Homo- und Copolymeren sowie aus PLA-Blends"

  war es die Aufgabe des IPF, innerhalb des zweiten Entwicklungsschwerpunktes die Möglichkeiten und Grenzen der Schmelzspinnfähigkeit der im ersten Entwicklungsschwerpunkt generierten

  - PLA-Homopolymeren
  - PLA-Copolymeren und
  - PLA-Blends

  im Hochgeschwindigkeitsbereich > 3000 m/min zu bestimmen, um stoffspezifische Verfahrensparameter auf den Spinnvliesprozess, der Inhalt des dritten Entwicklungsschwerpunktes war, übertragen zu können.

- Voraussetzung für die Spinnversuche war eine Charakterisierung der thermischen und rheologischen Eigenschaften der Ausgangspolymere, die sich über den unterschiedlichen strukturellen Aufbau, bezüglich des Gehaltes an Stereoisomeren, von Co- und Blendkomponenten, der Höhe des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung ergaben.

- Folgende Analysenmethoden wurden benutzt:

  Thermogravimetrie (TGA)

  Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

  Dynamisch Mechanische Messungen (DMA)

  Size-Exclusion-Chromatographie (SEC)

  ^{1}H und ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopie (NMR).

- Die Untersuchungen zum Schnellspinnen erfolgten auf der Laborschmelzspinnanlage des IPF Dresden im Spinngeschwindigkeitsbereich von 2000 - 5500 m/min. Einige Vorversuche mit kleinen Granulatmengen (50 g) wurden mit einer am IPF entwickelten Kolbenspinnapparatur ausgeführt.

- Der struktureller Einfluss der Ausgangspolymere und der Einfluss der Spinnbedingungen auf die Fadeneigenschaften wurden durch die Bestimmung von:

  Kristallinitätsgrad

  Orientierung (Doppelbrechung)

  Textilphyikalischer Eigenschaften (E-Modul, Dehnung, Festigkeit) und

  Schrumpf

  ermittelt.

- Im ersten Untersuchungskomplex wurden **PLA-Homopolymere**, die beim Projektpartner IKT Stuttgart mittels reaktiver Extrusion hergestellt wurden, auf ihre Schmelzspinnfähigkeit getestet. Zum Vergleich wurden kommerziell verfügbare PLA-Granulate herangezogen.

- Die PLA-Homopolymere unterschieden sich bezüglich ihrer Struktur im Anteil D-konfigurierter Monomereinheiten, der Molmasse und deren Verteilung, was verschiedene thermische und rheologische Eigenschaften zur Folge hatte.

- Die PLA-Homopolymere wurden im vorgesehenen Geschwindigkeitsbereich versponnen, zum Teil wurden Geschwindigkeiten bis 5500 m/min erreicht. Von den durch Reaktivextrusion hergestellten PLA-Homopolymeren war nur eines eingeschränkt und ein weiteres nicht spinnbar, so dass wesentliche Aussagen zur Spinnfähigkeit von PLA-Homopolymeren neben den über Reaktivextrusion hergestellten PLA-Granulaten an Hand verschiedener kommerzieller PLA-Granulate gewonnen wurden.

- Als grundsätzliche Voraussetzungen für die Spinnfähigkeit der PLA-Granulate wurden die Grenzen der thermischen Stabilität und der Schmelzviskosität ermittelt. Die thermische Stabilität war bei den kommerziellen PLA-Provenienzen gegeben. Bei den mittels Reaktivextrusion generierten Proben wurde sie durch einen zusätzlichen Reinigungsschritt zur Abtrennung nicht umgesetzter Ausgangsstoffe erzielt. Die Werte der Schmelzviskosität in der Düse lagen im Bereich zwischen 300 und 500 Pa*s.

- Die höchsten Spinngeschwindigkeiten wurden mit dem kommerziellen Homopolymer PLA-5 erzielt. PLA-5 wies eine hohe thermische Stabilität bis 313° C, eine Schmelzviskosität von 438 Pa s, die höchste Stereoregularität und eine geringe Polydispersität aus. Fäden aus diesem Material, konnten bis zu Abzugsgeschwindigkeit von 5500 m/min ersponnen werden. Es wurden E-Moduli von 7 GPa und maximale Festigkeiten von 300 MPa bei Bruchdehnungen von ca. 30 % erreicht.

- Die optimierten Spinnparameter der PLA-Homopolymere bildeten die Grundlage für die Herstellung von Spinnvliesen beim Projektpartner STFI Chemnitz.
- Aus einem mittels reaktiver Extrusion generierten **PLA-PEG-Copolymer** konnten bei Geschwindigkeiten bis zu 3500 m/min Fäden hergestellt werden, deren Eigenschaften sich gegenüber den Homo-PLA-Fäden durch einen niedrigeren E-Modul und eine erhöhte Hydrophilie auszeichnen, die jedoch eine etwas verminderte Festigkeit aufweisen.
- Damit ist es erstmalig gelungen, in einem Schnellspinnprozess Fäden auf Basis von PLA-PEG-Blockcopolymeren herzustellen, die gegenüber PLA-Homopolymeren eine höhere Flexibilität und ein höheres Feuchtigkeitsbindevermögen zeigen, was auf die PEG-Sequenzen und deren Weichmacherwirkung zurückgeführt werden kann.
- Auf Grund der ermittelten Fadeneigenschaften stellen diese PLA-PEG-Copolymere sehr interessante Ausgangspolymere zur Herstellung von PLA-Spinnvliesen dar. Der niedrige E-Modul und die Hydrophilie lassen ein weiches Vlies mit einem hohen Wasserbindevermögen erwarten. Die verminderte Festigkeit des Einzelfadens kann bei der Vliesverfestigung ausgeglichen werden.
- Vom IKT wurden dem IPF gemäß des Projektauftrages **PLA-Blends** mit der Blendkomponente, thermoplastische Stärke (PLA/TPS), in verschiedenen Konzentrationen zur Verfügung gestellt. Diese Blends waren auf Grund des Eigenschaftsprofiles der TPS nicht schmelzspinnfähig. Nach dem gegenwärtigen Stand der Stärkeverarbeitung ist TPS als Blendkomponente für Spinnpolymere nicht eignet.
- Aus diesem Grund wurde am IPF eigenständig und zusätzlich zum Projektumfang in einem neuen innovativen online Schmelzspinnprozess mit einem Doppelschneckenextruder eine Kopplung von Blendbildung und Schnellspinnen realisiert.
- Als Blendkomponenten wurden **vorerst** kommerziell verfügbare, biologisch abbaubare Copolyester genutzt. Aus einem Vergleich der rheologischen und thermischen Eigenschaften der als Blendpartner möglichen biologisch abbaubaren Polymere wurden PTAT3, Ecoflex und Bionolle als Blendkomponenten für das PLA-5 gewählt. Die Spinnfähigkeit der Polymerblends mit einem Mischungsanteil von 10 % wurde im Geschwindigkeitsbereich von 2000- 4000 m/min nachgewiesen, wobei diese, gemessen an der maximal möglichen Abzugsgeschwindigkeit, in der Reihenfolge

PLA/Bionolle > PLA/Ecoflex > PLA/PTAT3

abnimmt. Mit einem Polyesteranteil von 30 % ist nur das Blend PLA/Bionolle verspinnbar.

- Weiterführende Untersuchungen zur Blendgenerierung und zur Beeinflussung der Phasenmorphologie sind notwendig, um die Chancen, die diese Fäden bzw. Spinnvliese bezüglich neuer mechanischer Eigenschaften und angepasster Abbaukinetik bieten, voll ausschöpfen zu können.
- Die erzielten Ergebnisse des Gesamtprojektes haben Möglichkeiten aufgezeigt, schmelzgesponnene PLA-Fäden zur Herstellung von Spinnvliesen für breite technische Anwendungen zu generieren, die vor allem im Bereich der Verpackungsmaterialien, Hygieneartikel und in der Land- und Forstwirtschaft zur Bodenbedeckung zu sehen sind.
- Die Herstellung von Fäden aus PLA-Homo- und Copolymeren und PLA-Blends wurde in einem Schmelzspinnprozess im Bereich hoher Abzugsgeschwindigkeiten realisiert, wenn die Ausgangspolymere definierte strukturelle, thermische und rheologische Eigenschaften aufwiesen. Fäden aus PLA-Homopolymeren sind sehr fest und steif, was zu entsprechend harten Vliesen im führt. Mit der Generierung von Fäden aus PLA-Copolymeren und aus PLA-Blends wurden zwei Wege aufgezeigt, die Fadeneigenschaften so zu modifizieren, dass die Herstellung entsprechender Spinnvliese mit einer höheren Flexibilität und einem höheren Wasserbindevermögen ermöglicht werden kann.
- Auf Grund der vom IKT nur in geringen Mengen und teils nur eingeschränkter Spinnfähigkeit zur Verfügung gestellten Versuchsgranulate, ist eine Weiterführung der Arbeiten dringend zu empfehlen. Die erfolgversprechenden Ansätze bezüglich der PLA-PEG-Blockcopolymere und PLA-Blends mit anderen biologisch abbaubaren (Co-) Polyestern, die sich im Schnellspinnprozess gezeigt haben, könnten damit vertieft und auf den Spinnvliesprozess übertragen werden.

6 LITERATUR

[1] J. Pennings, H. Dijstra, A. J. Pennings;
Polymer, 34 [1993] 5, 942 – 951

[2] L. Fambri, A. Pegoetti, R. Renner, S. D. Incardona, C. Migliaresi;
Polymer, 38 [1997] 1, 79 – 85

[3] K. Mezghani, J. E. Spruiell;
J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 36 [1998] 1005 – 1012

[4] K. Mezghani, J. E. Spruiell;
The Fiber Society, 1997 Fall General Technical Conference, 20-22 Oct 1997, Knoxville, Tennessee

[5] N. N.;
Techtex Forum, [1997] 6, 145

[6] N. N.;
Technische Textilien, 41 [1998] 2, 42

[7] M. Matsui;
Chem. Fibers Intern., 46 [1996] 318 – 319

[8] S. Jacobsen, H.-G. Fritz;
15. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium, 05./06.03.1997 Stuttgart

[9] S. Jacobsen, H.-G. Fritz;
Polym. Eng. Sci., 39 [1999] 1303 – 1310

[10] L. V. Labrecque, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross, S. P. McCarthy;
J. Appl. Polym. Sci., 66 [1997] 1507 – 1513

[11] X. Liu, M. Dever, N. Fair, R. S. Benson;
J. Environ. Polym. Degrad., 5 [1997] 225 – 235

[12] T. Karjalainen, M. Hiljanen-Vainio, M. Maliln, J. Seppälä;
J. Appl. Polym. Sci., 59 [1996] 1299 – 1304

[13] M. Malin, M. Hiljanen-Vainio, T. Karjalainen, J. Seppälä;
J. Appl. Polym. Sci., 59 [1996] 1289 – 1298

[14] G. Schmack, B. Tändler, R. Vogel, R. Beyreuther, S. Jacobsen, H.-G. Fritz;
J. Appl. Polym. Sci., 73 [1999] 2785 – 2797

[15] B. Kalb, A. J. Pennings;
Polymer, 21 [1980] 607

[16] M. Dartee;
"Polylactic Acid", Fifth Conference Biodegradable Polymers 1998, 11./12.02.1998 Würzburg, D1-9

[17] M. Bero, J. Kasperczyk, Z. J. Jedlinski;
Makromol. Chem., 191 [1990] 2287-2296

[18] H. R. Kricheldorf, C. Boettcher;
J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem., A 30 [1993] 441-448

[19] H. R. Kricheldorf, C. Boettcher;
Polymer, 33 [1992] 2817-2824

[20] W. M. Stevels, A. Bernard, P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. Feijen;
J. Appl. Polym. Sci., 62 [1996] 1295 - 1301

[21] G. Rafler:
" Poly-L-milchsäure - Synthese, Modifizierung, Eigenschaften"
3. Internat. Symp. "Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen",
Erfurt, 05./06. September 2001

[22] C. J. Pouchert, J. Behnke;
"The Aldrich Library of ^{13}C and ^{1}H FT NMR Spectra", vol. 1, 1154 – 1155,
USA 1993

[23] Rajendra K. Krishnaswamy, Donald G. Baird;
"Fibers from Polymer Blends and Copolymers"
in: *Structure formation on polymeric fibers* ed. by David R. Salem, S. 405
Hanser Publishers, München 2000

[24] N.N.;
Techn. Textilien, 43 [2000] 6

[25] N.N.;
Nonwovens Ind., [2000] 58

[26] M. Dartee;
40. Internat. Chemiefasertagung, Dornbirn September 2001

[27] J. Lunt, A. L. Shafer;
J. Ind. Textiles, 29 [2000] 191 – 205

[28] X. Yuan, A. F. T. Kwok, B. K. O. Yung, K. Yao;
J. Appl. Polym. Sci., 81 [2001] 251 - 260

[29] T. Kikutani, M. Takasaki, H. Ito;
Symposium "Schmelzspinnen von Polymeren und Glas in der Polymerforschung",
Dresden, 13. / 14.05.2002

[30] S. C. Schmidt, M. A. Hillmyer;
J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, 39 [2001] 300 – 313

[31] O. Martin, L. Avérous;
Polymer, 42 [2001] 6209 – 6219

[32] Tianyi Ke, Xiuzhi Sun;
J. Appl. Polym. Sci., 81 [2001] 3069 - 3082

[33] H. Wang, X. Sun, P. Seib;
J. Appl. Polym. Sci., 84 [2002] 1257 – 1262

[34] W. Luo, S. Li, J. Bei, S. Wang;
J. Appl. Polym. Sci., 84 [2002] 1729 – 1736

7 DANKSAGUNG

Die Arbeiten wurden in der Abteilung Fadenbildung am Institut für Polymerforschung Dresden e.V. im Zeitraum vom 01.09.2000 bis zum 31.08.2002 ausgeführt.

Für die Unterstützung bei der Durchführung der Schmelzspinnexperimente und die ingenieurtechnische Betreuung der Spinnanlage bedanken wir uns bei

Herrn DI B. Tändler.

Für die chemische und physikalische Charakterisierung der Ausgangspolymere und der Fäden möchten wir uns bei folgenden Mitarbeitern/innen bedanken.

Herrn Dr. R. Vogel	(Rheologie)
Frau DI U. Reuter	(Mechanische Prüfung)
Frau DC L. Häußler	(Thermische Analyse)
Herrn Dr. H. Komber	(NMR)
Herrn DC D. Voigt	(SEC)