



„Entwicklung von funktionalisierten Vliesstoffen aus PLA-Bioplastics mit verändertem Abbauverhalten“

Dipl.-Ing. Katrin Müller, Dr. -Ing. Renate Lützkendorf

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.,
Rudolstadt

- Projektziele & Motivation
- Materialien und Vorgehen
- Ergebnisse
- Zusammenfassung

- PLA = einer der wichtigsten Biokunststoffe
- nachteilig bei PLA:
 - Geschwindigkeit des natürlichen Zerfalls von PLA
 - nicht auf den jeweiligen Einsatz abzustimmen
 - ohnehin sehr gering
 - neue Funktionalitäten erweitern den Kundennutzen
(neben nachwachsender Rohstoffbasis/ Bioabbaubarkeit)

- Erweiterung Kundennutzen durch gezielte Funktionalisierung mit geeigneten Additiven
- Funktionalisierung:
 - gezielter Abbau durch verschiedene Additivierung

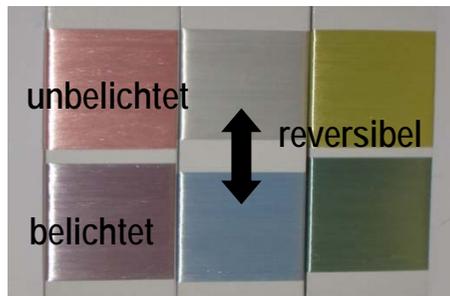
Abbau von PLA erfüllt nur unter bestimmten Voraussetzungen die Forderungen von DIN 13432

⇒ Abbau beschleunigen/steuern durch

 - Polymerblends
 - Redoxsysteme
 - Farbstoffsysteme
- Wichtig: Funktionalisierung soll durch Additivierung während der Verarbeitung eingebracht werden und darf die Verarbeitung nicht behindern

Photochrome Additive

- Besonderheiten:
 - reversible Umwandlung einer chem. Verbindung zwischen zwei Zuständen, die unterscheidbare Absorptionsspektren aufweisen
 - Nebenreaktionen führen zu Eigenschaftsverlusten (Fatigue)
 - nur geringe Konzentrationen erforderlich (0,01-0,2 Gew.-%)
 - hochgeordnete Polymerstruktur behindert die Umwandlung
 - Pigmente temperaturstabil bis 200...250 °C
- Industriell wichtige Systeme:
 - Spiropyrane (gut untersucht, ungünstiges Fatigue-Verhalten)
 - Spirooxazine (seit 1980er, günstigeres Fatigue-Verhalten)



1. Additivscreening & Ermittlung von Verfahrensparametern

- Batchherstellung
- Ermittlung der Verfahrensparameter durch Filamenterspinnung

2. Spinnvliesherstellung

- mit ausgewählten photochromen Farbstoffe und anderen Additiven
- Erarbeitung weiterer Verfahrensparameter

3. Prüfung

- Textil-physikalische Kennwerte
- Abbauverhalten mittels Respirometer und enzymatischer Hydrolyse

Schwerpunkt 1: Materialauswahl

- PLA:
 - NatureWorks Ingeo® 3051 zur Herstellung der Farbatches
 - NatureWorks Ingeo® 3251
- Eigenschaften:

		3051	3251
T_m	°C	151,5	171,1
T_g	°C	58,5	59,4
χ_c	%	35,5	48,8
MVI (190 °C/ 2,16 kg)	cm ³ /10 min	11	39
M_n	-	47200	40300
M_w	-	94000	68000
PDI	-	2	1,7
L/D	-	96/4 ¹	98,8/1,2 ²

1 - Tábi et al. – eXPRESS Polymer Letters Vol.4, No.10 (2010) 659–668

2 - Siebert-Raths, A. et al., Kunststoffe, 5/2011, 95-104

Schwerpunkt 1: Materialauswahl

Additive:

- Photochrome Farbstoffe aus der REVERSACOL-Reihe:
 - berry red (BR), plum red (PR), palatinate purple (PP), storm purple (SP), amber (AM), cherry red (CH), aqua green (AG), sea green (SG), ruby (R)
- Titandioxid TiO_2 in den Modifikationen
 - Anatas
 - Rutil

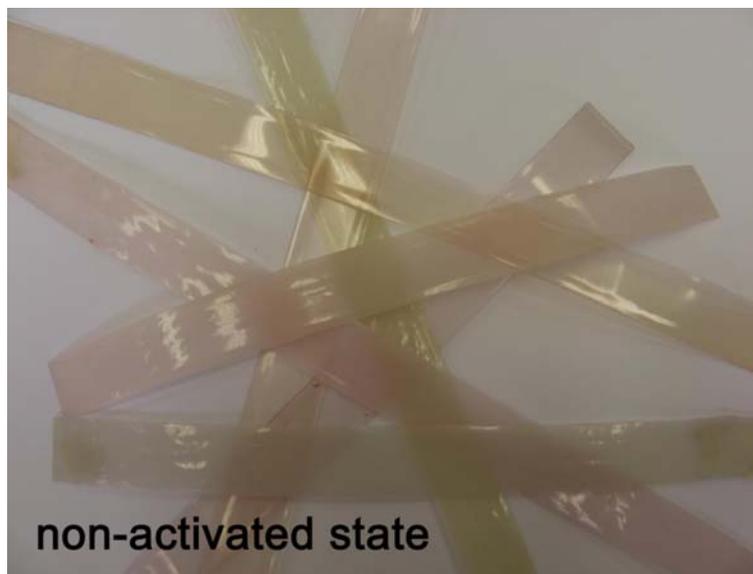
Additivscreening

- Folienherstellung auf einem Laborextruder
- Aufpulvern der Farbstoffe oder vorherige Batchherstellung → Gesamtanteil an photochromen Farbstoffen 0,05 bis 1%
- Parameter:

	Einstellung
Temperatur Zone 1 bis 10 [°C]	190
Temperatur Düse [°C]	200
Feeder [%]	6
Drehzahl [min ⁻¹]	50
Drehmoment [Nm]	45...55

Additivscreening in Folien

- Anmerkung: Varianten mit Anatas weniger intensiv weiß als man es vom Titandioxidgehalt her erwarten könnte
- Herstellung von Batch auf Basis von TiO_2 schwierig, hier wurde aufgepulvert
- Intensität der Farbwechsel unterscheiden sich je nach eingesetztem Farbstoff und Umgebungstemperatur



Additivscreening – Enzymatische Hydrolyse

zusätzlich mit unterschiedlichen TiO₂-Modifikationen

hier:

*16,7 g/l Alcalase 2.5L,
24 h bei 50°C*

Probe	Masseverlust [%]	
	vor Bewitterung	nach Bewitterung (PV 3930)
1% Rutil	0,8	1,2
1% Anatas	0,8	5,6
1% Anatas + 0,07% photochromen Farbstoff	1,0	6,7

Bewitterung:

Bestrahlung 40 W/m² (300...400 nm)

Probenraumtemperatur 25°C

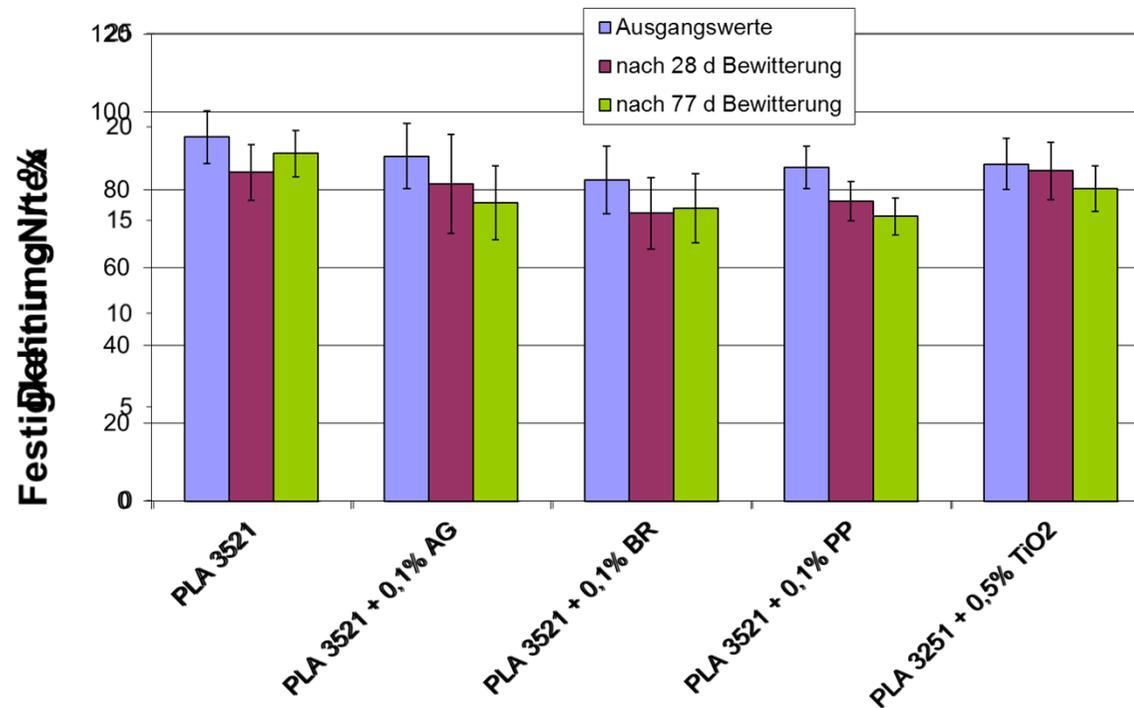
Luftfeuchtigkeit 60 %

Schwarzstandardtemperatur 35°C

trocken/Regen 102 min / 18 min

Dauer 72 h

Additivscreening – mechanische Eigenschaften von PLA-Filamenten nach Bewitterung



→ Kein signifikanter Abfall der mechanischen Eigenschaften durch Freibewitterung → unveränderte Produkteigenschaften während des Gebrauchs

Spinnvliesherstellung

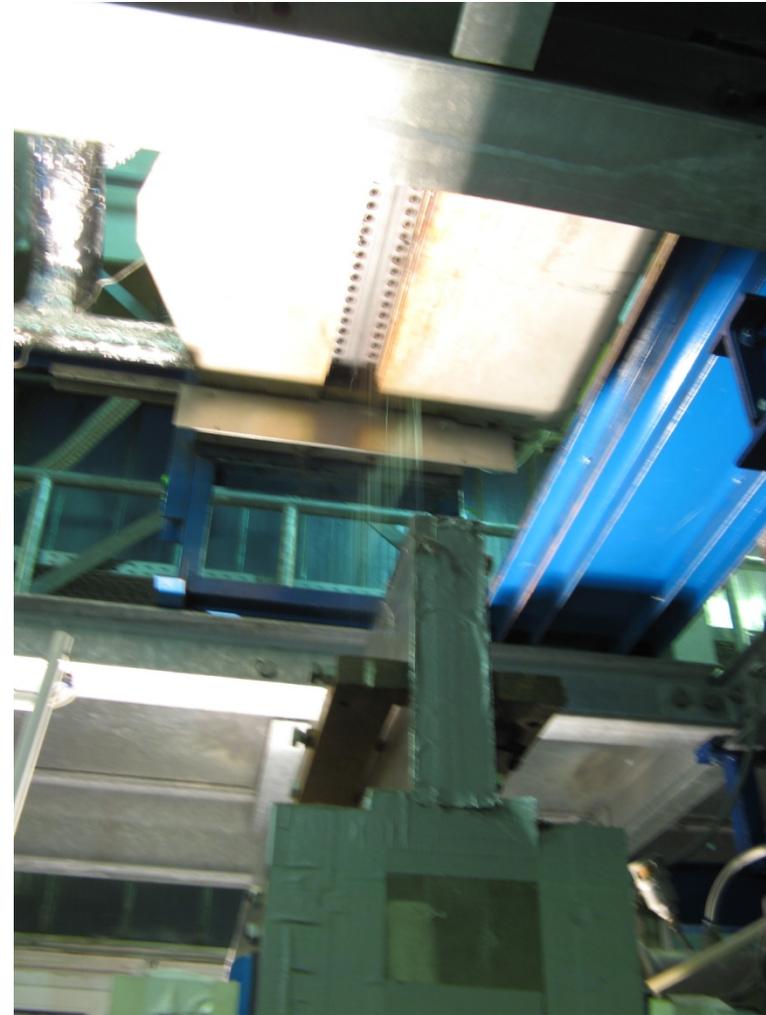
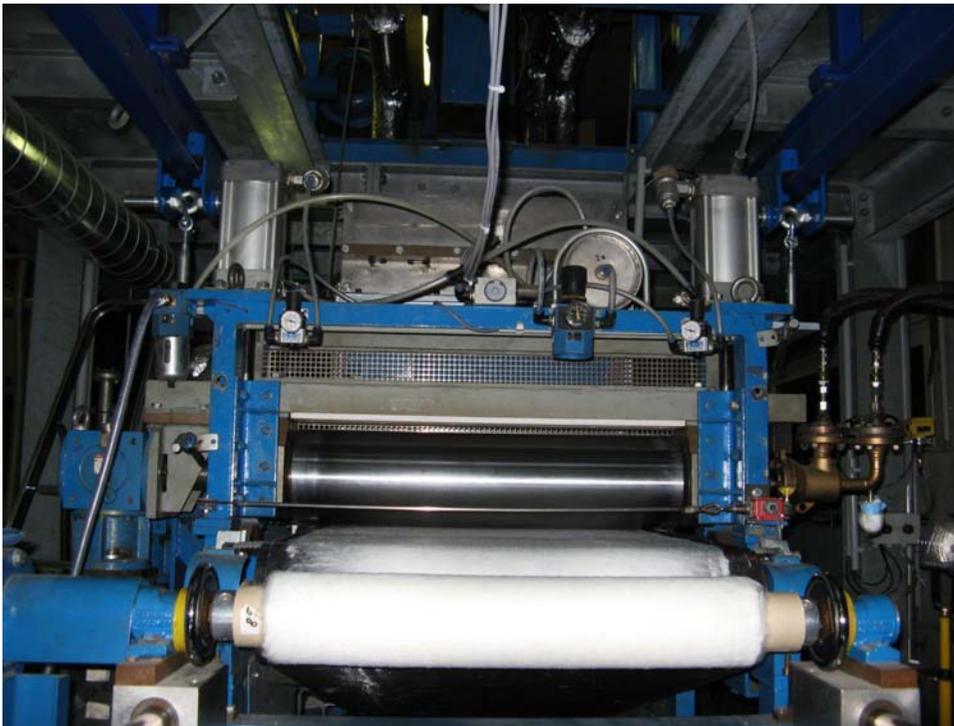
Materialien und Materialkombinationen:

- 3251
- 3251 + 0,075% photochromer Farbstoff, eingesetzt als PLA-Batch

Verarbeitung:

- ca. 3 dtex Einzelfilamentfeinheit
- Niedrige Abzugsgeschwindigkeit 2000 m/min
- Mit und ohne Kalandrierung (Kalandertemperatur: 50 °C)
- Temperaturprofil Extruder: 170 bis 210 °C
- Spinnbalken: T = 220 – 230 °C
- Niedrige Bandgeschwindigkeit

Spinnvliesherstellung



Spinnvliesherstellung

DSC-Ergebnisse:

1. Aufheizung: $T_c = 100,92 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T_m = 171,04 \text{ }^\circ\text{C}$
Enthalpie = 49,98 J/g
Bei 93,7 J/g für 100 % kristall. PLLA* $\rightarrow \chi_c = 53,7\%$

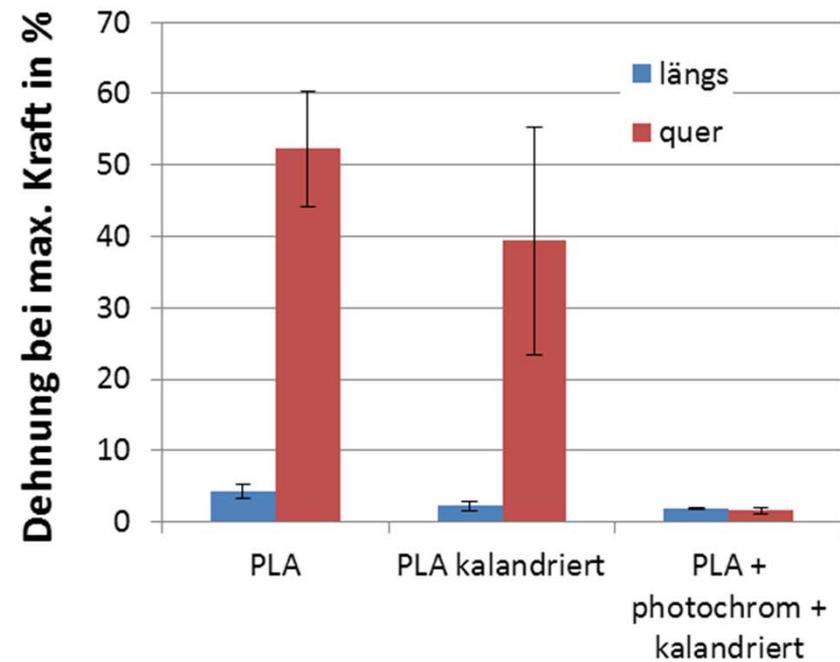
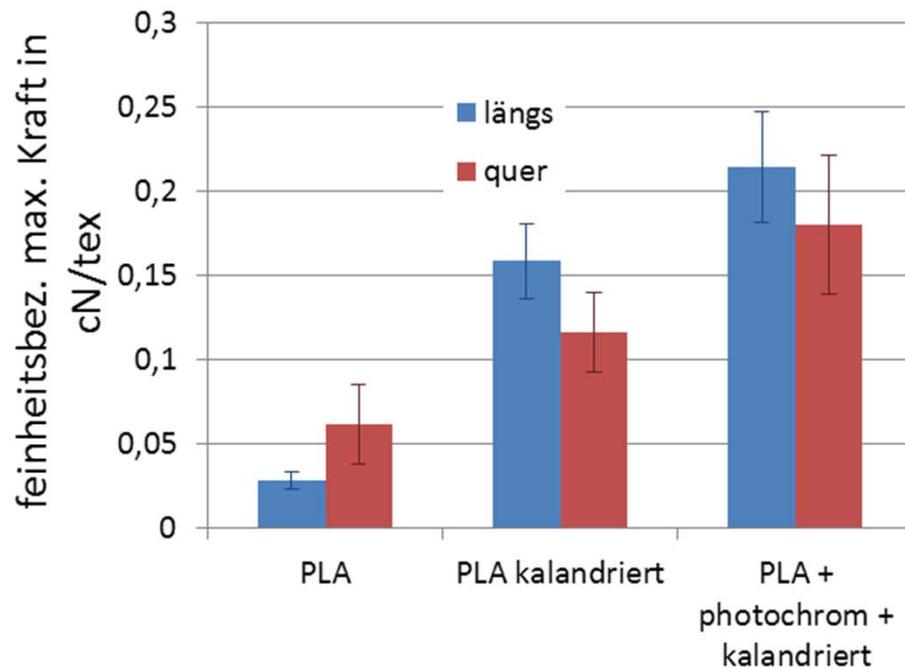
2. Aufheizung: $T_g = 59,62^\circ\text{C}$
 $T_c = 100,79 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T_m = 167,49 \text{ }^\circ\text{C}$

* K.-Y. Lee et al. / Composites Science and Technology 69 (2009) 2724–2733

Auswahl untersuchter Spinnvliesvarianten

Varianten	Photo- chromer Farbstoff	Flächenmasse		Vliesdicke		Rohdichte
		g/m ²		mm		g/cm ³
		MW	S	MW	S	
Ohne Kalandrierung	Nein	208	45,2	2,02	0,283	0,103
Mit Kalandrierung	Nein	212	45,7	1	0,188	0,212
	Ja	238	15,3	0,98	0,202	0,243

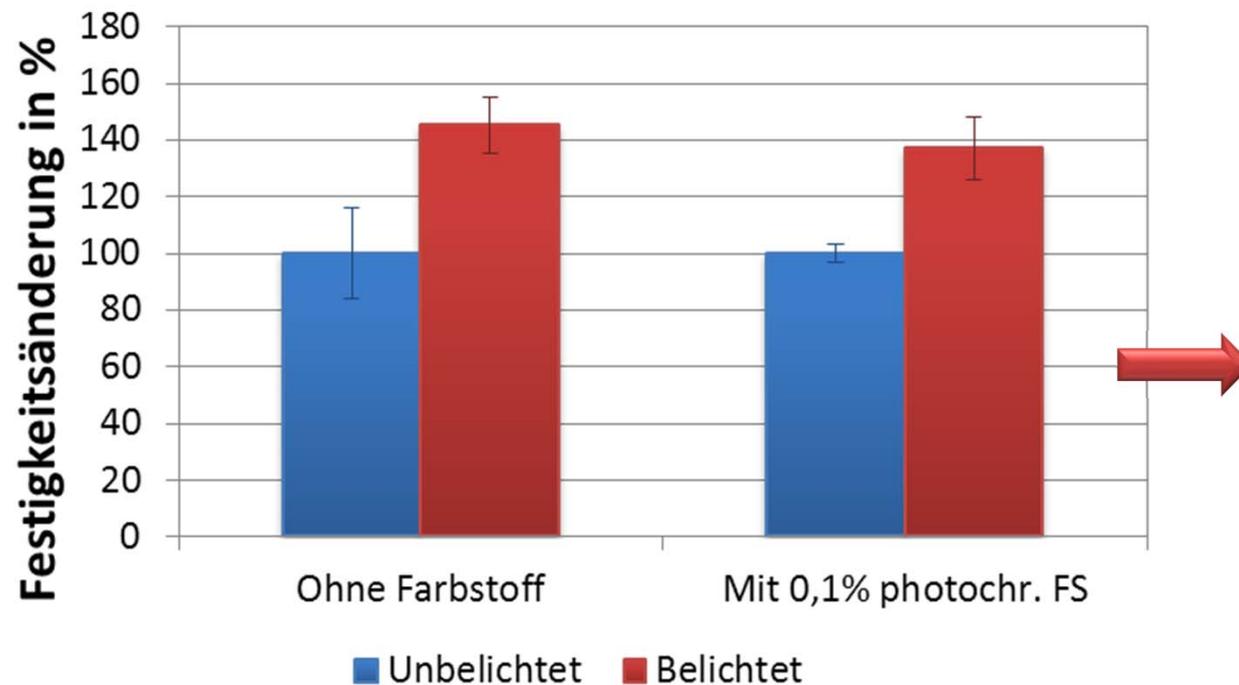
Eigenschaften der verschiedenen PLA-Spinnvliesvarianten



→ Additive führen nicht zu einem Festigkeitsabbau

→ Dehnungen der Vliese stark richtungsabhängig

Einfluss der Bewitterung auf die mechanischen Eigenschaften der Vliese



Statt zu einer Abnahme der Festigkeit der Vliese kommt es nach 6 Tagen SUNTEST-Belichtung zu einer Zunahme der Festigkeit

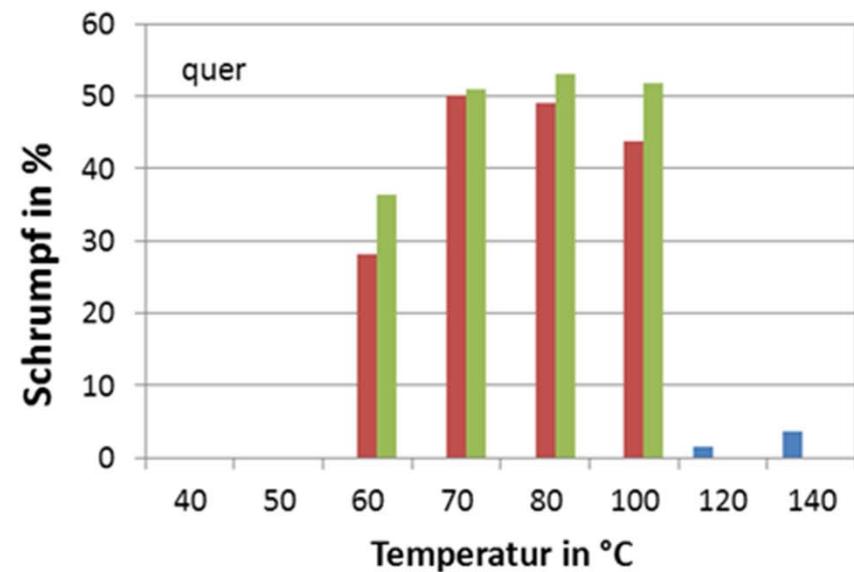
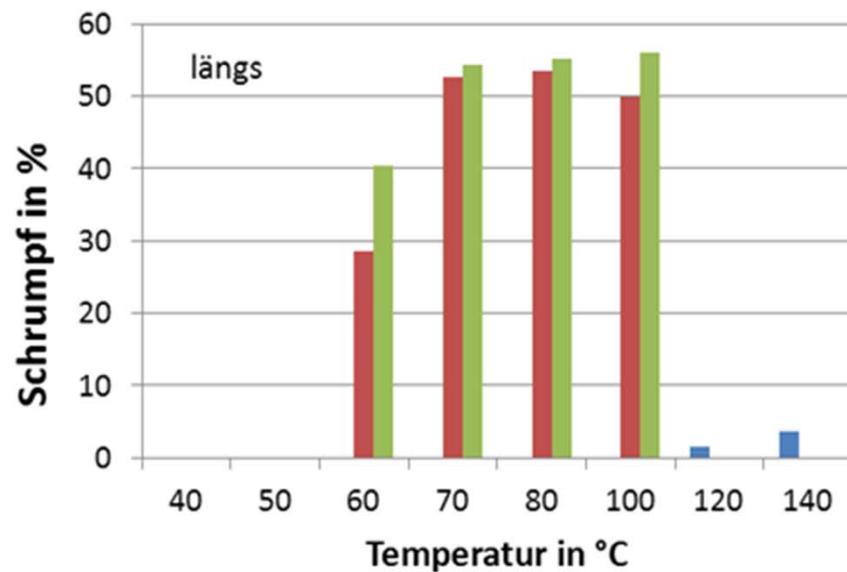
Photochromie:

- Vorversuche zeigten, dass das Vlies im *Ausgangszustand nicht photochrom* ist, *nach kurzzeitiger Erwärmung* dagegen einen tiefen Farbumschlag zeigt, der allerdings nur sehr langsam (Stunden !) wieder zurückgeht und
- ein *neuerliches Erwärmen* des verfärbten Vlieses wieder zur *Ausgangsfärbung* führt
- das Vlies beim Erwärmen (ca. 1 min im Trockenschrank bei 120°C) stark schrumpft

Medium + Dauer Temperierung	Temperatur	Beobachtung zum Schrumpf	ΔE-Werte nach		
			8 s	1 min	5 min
2 min im Umluft- Trockenschrank	23°C (Labor)	nicht	1,9	1,6	1,6
	40°C	nicht	1,8	1,2	0,7
	60°C	leicht	8,4	7,3	5,8
	100°C	stark; verhärtet, keine Messung möglich	tiefer Umschlag !		

Eigenschaften der verschiedenen PLA-Spinnvliesvarianten

Schrumpfverhalten der Vliesstoffe



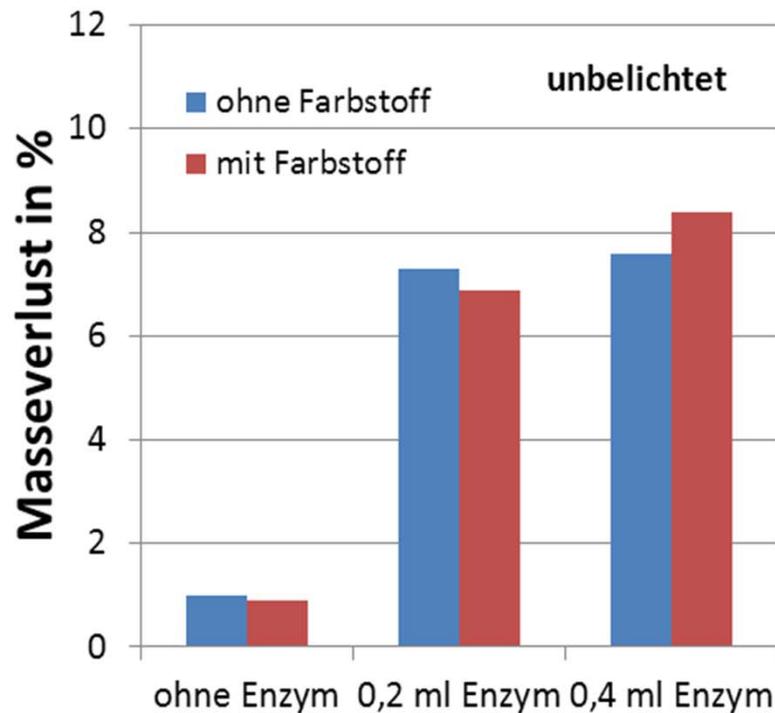
■ PP-Spinnvlies ■ PLA-Spinnvlies ■ PLA-Spinnvlies mit photochrom ■ PP-Spinnvlies ■ PLA-Spinnvlies ■ PLA-Spinnvlies mit photochrom

→ Schrumpfung tritt oberhalb von T_g ein

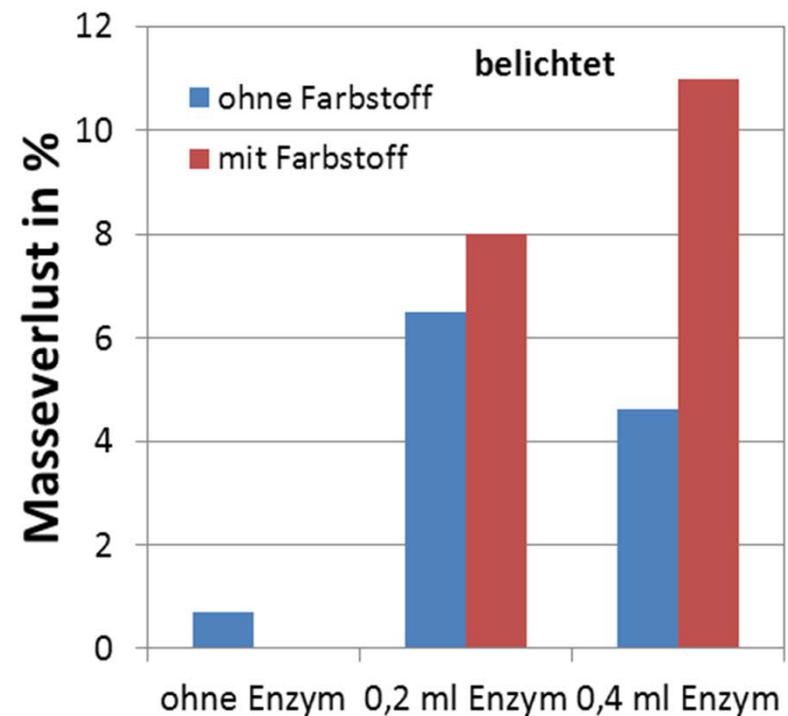
Untersuchungen des Abbauverhaltens

hier:
6,7 g/l Proteinase K,
24 h bei 37°C

Enzymatische Hydrolyse:



Belichtung: 6 Tage SUNTEST

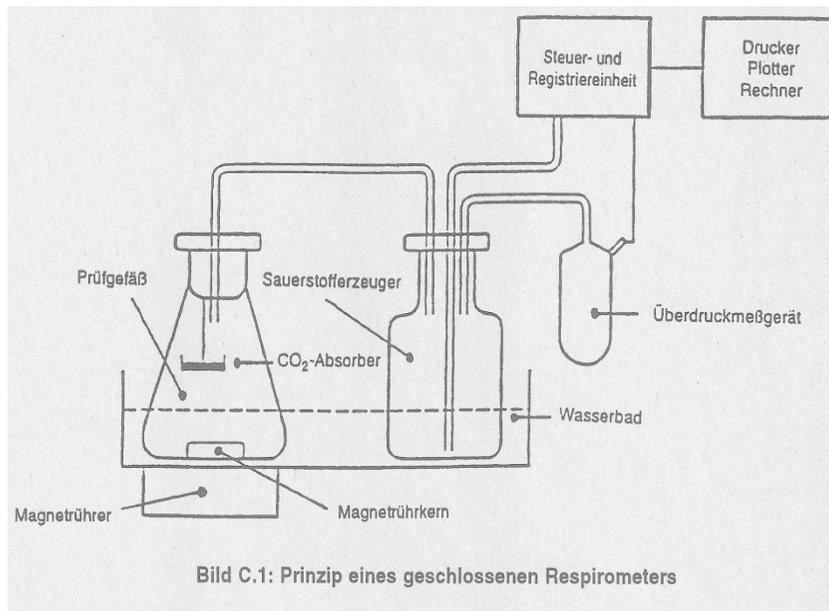


→ Höherer Masseverlust durch Belichtung und Funktionalisierung

Untersuchungen des Abbauverhalten

Respirometertest:

- Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit durch aerobe Mikroorganismen
- Prüfschubstanz in einem Inokulum unter definierten Prüfbedingungen

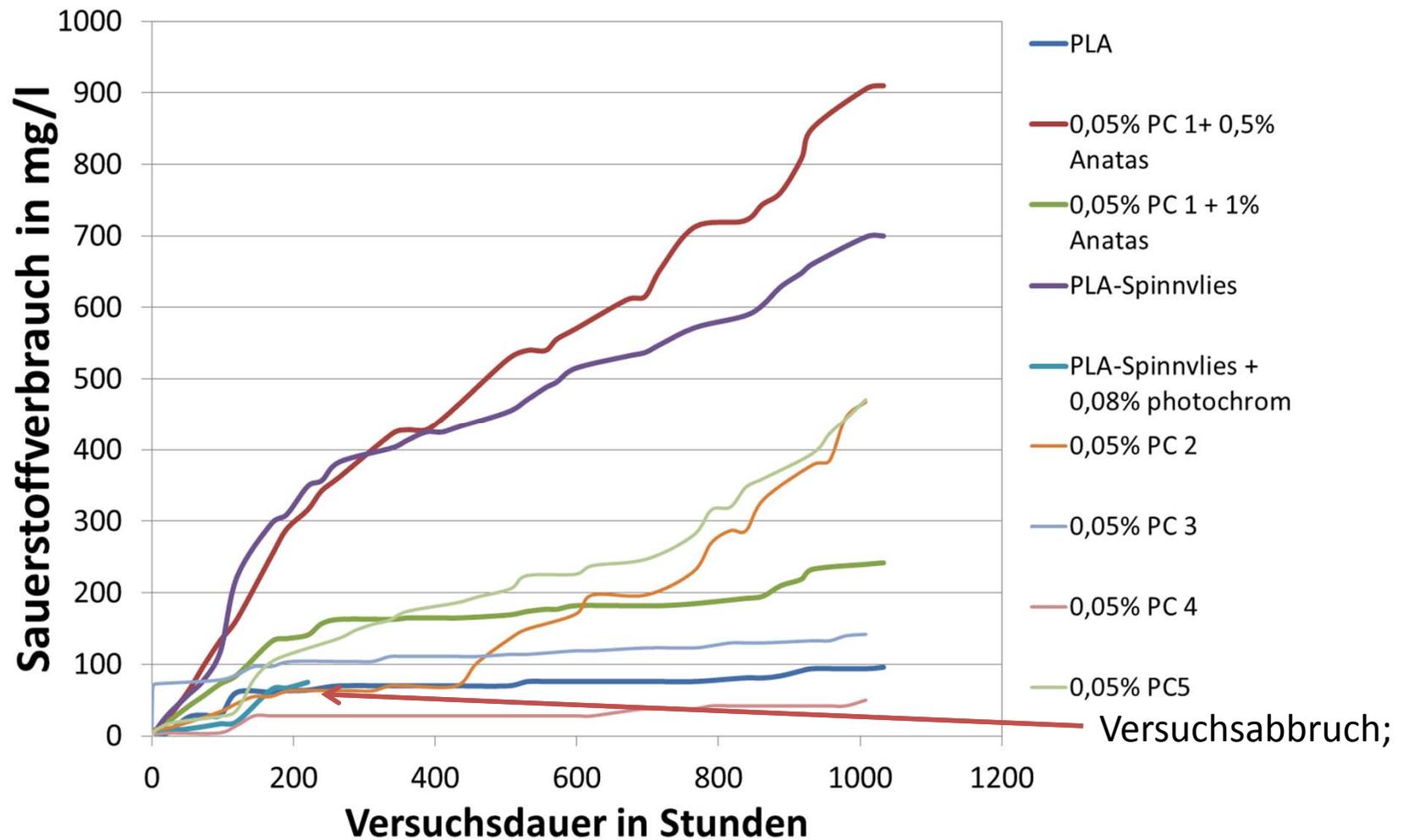


- Inokulum = wässriges Kompost-Eluat
- Messung: der zur Aufrechterhaltung eines konstanten Gasdruckes benötigte Sauerstoff
- nicht unbedingt optimale Abbaubedingungen, aber Vielzahl an Einflussgrößen kontrollierbar

Untersuchungen des Abbauverhalten

Respirometertests:

vorher Belichtung: 6 Tage SUNTEST



- In Abhängigkeit der verwendeten Additive:
 - unterschiedlich intensiver Farbwechsel
 - differenzierte Effekt auf die Abbaubarkeit des PLA
- Schrumpfung von Fasern und Vliesen beginnt oberhalb T_g
- Umgebungstemperatur hat einen signifikanten Einfluss auf die Intensität des Farbwechsels
- Konstante mechanische Eigenschaften nach Bewitterung oder Bestrahlung
- Erhöhte Abbauaktivitäten durch Additivierung (nach Messungen der enzymatischen Hydrolysierbarkeit und nach Respirometertests)

Potenzielle Einsatzgebiete:

Als Textilien (oder auch Folie etc.) überall dort, wo gesteuerter Sonnenschutz und beschleunigtes Abbauverhalten erwünscht wird:

- Bekleidung mit definiertem Schutzfaktor
 - Sonnenschirme
 - Heimtextilien
 - In der Landwirtschaft als Abdeckvliese
 - Schutzfolien
- } Problematik „Fatigue“ !
- } „Fatigue“ soll hier Vorteil sein !

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 16178 BR der Forschungsvereinigung Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffe, e.V. Rudolstadt – WNR, Breitscheidstraße 97, 07407 Rudolstadt wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Der Schlussbericht ist über das TITK einsehbar.



**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!**