

Biobasierte Kunststoffe mit natürlichen Füllstoffen

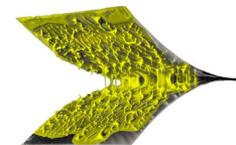


Prof. Dr. Christof Brändli

Labor für Klebstoffe und Polymere Materialien

Institut für Material- und Verfahrenstechnik (IMPE)

Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW)



8 Departemente der ZHAW

- Gegründet 1874, älteste technische Schule der Schweiz
- 8 Departemente, 13'000 Studierende, 3'000 Mitarbeitende, 479 Mio CHF Umsatz



Architektur,
Bauingenieurwesen



Gesundheit



School of Management
and Law



School of Engineering



Angewandte Psychologie



Soziale Arbeit



Angewandte Linguistik



Life Sciences and Facility
Management

- **Fakten zum IMPE**

- rund 45 Mitarbeitende
- > 3000 m² Labor/Büro
- Umsatz: ca. 6 Mio.
- F&E-Umsatz: ca. 3 Mio.



- **8 Laboratorien**

- Metallische Materialien
- Keramische Materialien
- Faserverbundwerkstoffe
- Polymere Beschichtungen

- **Klebstoffe und Polymere Materialien**
- Prozesstechnik
- Verfahrenstechnik
- Materialanalytik

«Im Räderwerk der Kunststoff- und Klebstoffentwickler»

<https://www.zhaw.ch/de/engineering/institute-zentren/impe/laborbereiche/klebstoffe-und-polymermaterialien/>

Anforderungen der Industrie

Formulierung

Stabilität

Mechanische
Eigenschaften



Synthese

(Polymer, Monomer)

Verarbeitung

Thermische
Eigenschaften

Struktur-
Eigenschafts-
beziehungen

Wissenschaftliche Erkenntnisse

- Auswahl einiger Innosuisse-Projekte

«Kunststoffrohre»

Schweissprozess bei Kunststoffen

«Reaktive Pfropfung»

Modifizierung von Polyolefinen für Metallhaftung

«Polyamid im 2K-Verbund»

Haftung von Polyamid auf Elastomeren (2K-Spritzguss)

«3D-Druck»

Materialentwicklung für FDM-Filamente

«Klebebänder»

UV-vernetzende Hotmelts als PSA

«Stanzklebstoff»

Schnell-abbindender Klebstoff für Stanzprozess von Elektroblechen

«Klebstoffe auf Knopfdruck»

Latent-reaktive Klebstoffe auf PU-Basis

«Textilklebstoff»

Vernetzbare Schmelzklebstoffpulver

«Sportklebstoff»

Reaktive, zähmodifizierte Epoxidharzklebstoffe für Sportartikel

«Automobilklebstoff»

Kautschukklebstoffe für den Automobilbereich

«Formel 1-Klebstoff»

Verklebtes Hochleistungsgewebe für eine F1-Anwendung



Übersicht Biokunststoffe

- Was sind Biopolymere?

- Per Definition: «natürliche, von Lebewesen synthetisierte Makromoleküle»
- Auf Materialebene fehlt eine einheitliche Definition, weshalb auch hier oft Biopolymer genutzt wird
- Unter «technische Biopolymere» versteht man Materialklassen mit mindestens einer der folgenden Eigenschaften:
 - **Biokompatibel** (Körperverschbarkeit)
 - **Biobasiert** (min. eine Komponente auf Basis nachwachsender Rohstoffe)
 - **Biologisch abbaubar** (hydrolytische oder bakterielle Zersetzung möglich)
- Oft sind Bio-Materialien stark hydrophil, wodurch die Material-Eigenschaften unter feuchten Bedingungen beeinflusst werden.

Deutsches Umweltbundesamt in Pressemitteilung von 2011:

„**Biologisch abbaubare Kunststoffe für Verpackungen, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, haben insgesamt keinen ökologischen Vorteil.** Durch den Anbau und die Verarbeitung von Pflanzen für diese Verpackungen versauern Böden und eutrophieren Gewässer stärker als durch die Herstellung herkömmlicher Kunststoffverpackungen. Zudem entstehen höhere Feinstaubemissionen.“

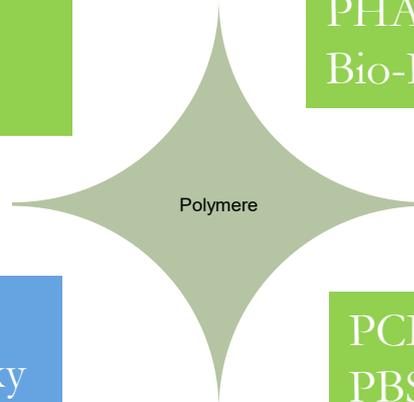
- Was sind Biopolymere?

Nachwachsende Rohstoffe
biobasiert



Bio-PET
Bio-PE
Bio-PA
PFA

PLA
PHAs
Bio-PBS



Nicht abbaubar



Abbaubar

PE, PP,
PVC, Epoxy

PCL
PBS
PBAT

Konventionelle
Kunststoffe



Petrochemische Rohstoffe

Biopolymere

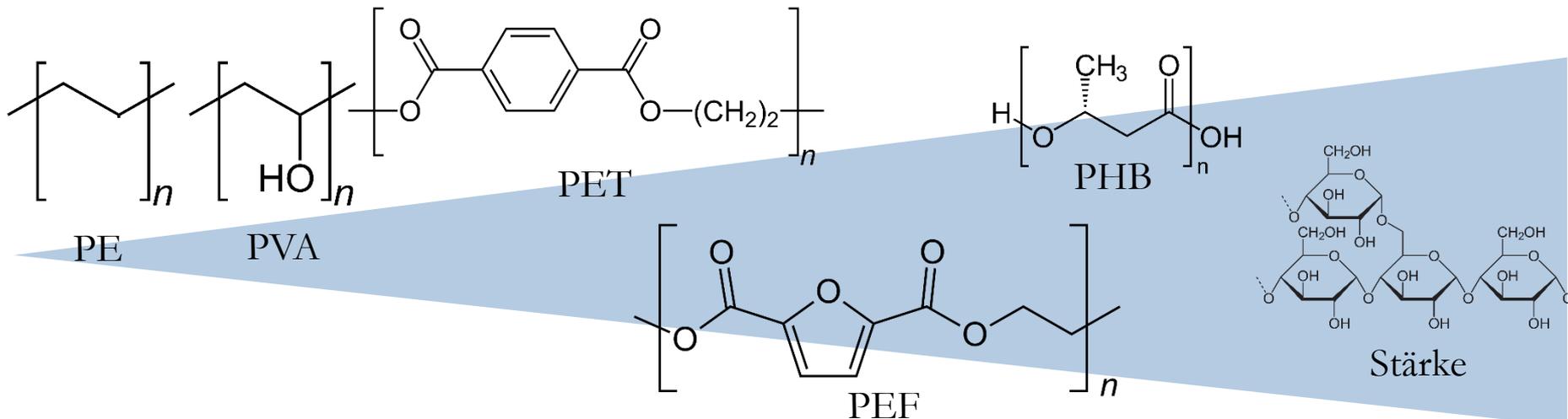
- Biogene Monomere
 - PLA, Bio-PET, Bio-PE
- Polymere aus der Natur
 - Zellulose, Stärke, Proteine, PHA, Lignin, Naturkautschuk

Voraussetzungen für die Kompostierbarkeit von bioabbaubaren Werkstoffen (BAW)

- In polymeren BAWs sind die Monomer-Einheiten über polare Gruppen verknüpft. Hierzu zählen u.a.:
 - Ester-Gruppen (PBAT, PEF)
 - Glycosidische Bindungen (Polysaccharide)
 - Peptidbindung (Proteine, Collagen, Polyamide)
 - Polyphosphoester (DNA)
- Die Zugänglichkeit dieser Gruppen ist ausschlaggebend für eine vollständige hydrolytische und mikrobakterielle Zersetzung.



Kompostierbarkeitsabzeichen der DIN CERTCO und der European Bioplastics nach EN 13432



Abbaubarkeit

Natürliche Fasern

Kenaf, Hanf, *Flachs*, Jute, Baumwolle, Bambus,
Holz



Traditionelle
natürliche Fasern

Strohhalme (*Weizen*, Reis,
Soja und Raps), Gräser



Agro- und
Waldrückstände

**Füll-
stoffe**

Industrielle
Nebenprodukte

Rezyklierte
Fasern

Lignin, Trester, Kokos, Schale, Spelzen

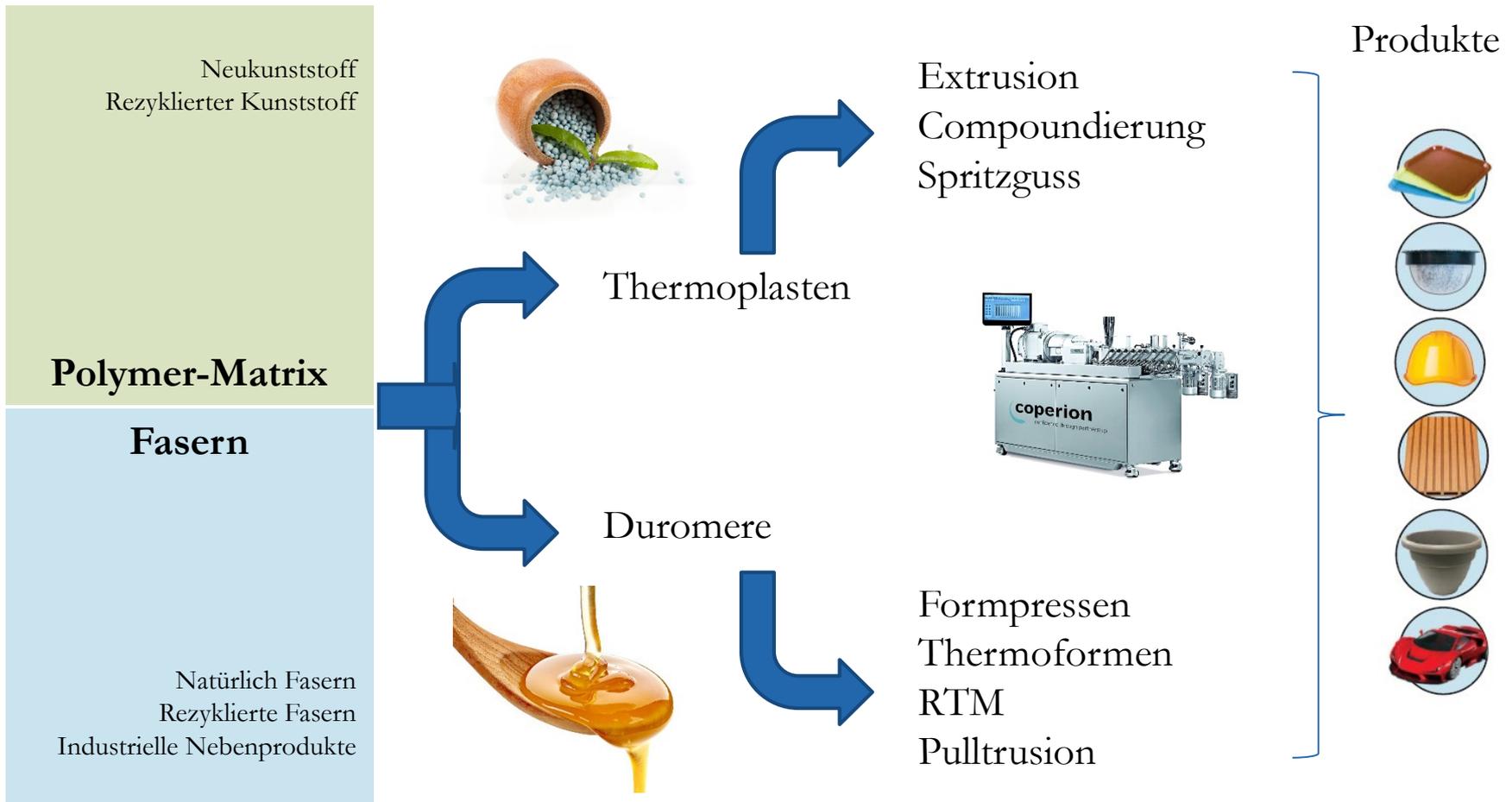


Teppichmatten, Holzpellets, Kartonblätter,
Kohlefasern



Prozess

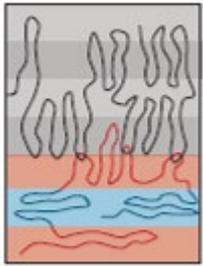
• Herstellung von Bio-Verbundwerkstoffen



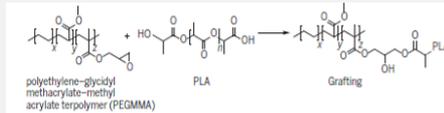
Zusammenspiel Füllstoff - Matrix

Die Interaktion zwischen Füllstoff/Faser und der Matrix ist entscheidend für das gewünschte Verhalten.

Physikalisch-chemisch



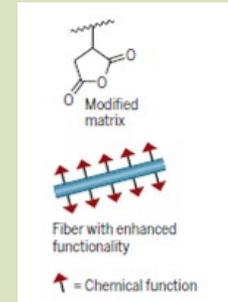
Blends, Block-Copolymere



Matrix
Kompatibilisierung

Acetylierung,
Acrylierung,
Maleirung

Chemische Pfropfung



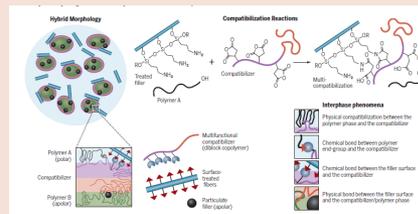
Matrix
Modifikation

Matrix
-
Faser

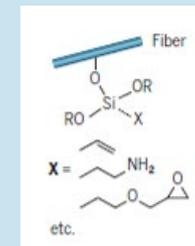
Hybrid

Faser
Modifikation

Morphologie
Kompatibilisierung
Interphasen



Verkleinerung
Pfpfung



Physikalisch
Chemisch

Biopolymer und Kaffeesatz

- **Ziel: Kunststoffprodukt mit Kaffeepartikel und Kaffeegeruch**
- Warum Kaffeesatz?
 - Kaffeesatz ist eine weltweit in grossen Mengen anfallende Ressource
 - Positive Ausstrahlung, gute Hautverträglichkeit
 - Wird zur Zeit thermisch rezykliert oder als Dünger eingesetzt



- Rohstoffe:
 - **Biopolymere**
 - Duromere
 - Bio-Epoxyd
 - Tannin-Stärke
 - Lignin-Furfural-Harz
 - Furanharz
 - Knochenleim
 - Thermoplaste
 - PLA
 - PCL
 - PP-g-MA
 - Blends
 - **Kaffeesatz**
 - Abfall, getrocknet
 - **Verträglichkeitsvermittler**

Chemische Zusammensetzung	Anteil [g/100 g]
Cellulose	12.40 +/- 0.79
Hemicellulose	39.19 +/- 1.94
Arabinose	3.60 +/- 0.52
Manose	19.07 +/- 0.85
Galactose	16.43 +/- 1.66
Lignin	23.90 +/- 1.70
unlöslich	17.59 +/- 1.56
löslich	6.31 +/- 0.37
Fett	2.29 +/- 0.30
Asche	1.30 +/- 0.10
Proteine	17.44 +/- 0.10
Stickstoff	2.79 +/- 0.10
Verschiedenes	16.91 +/- 0.10

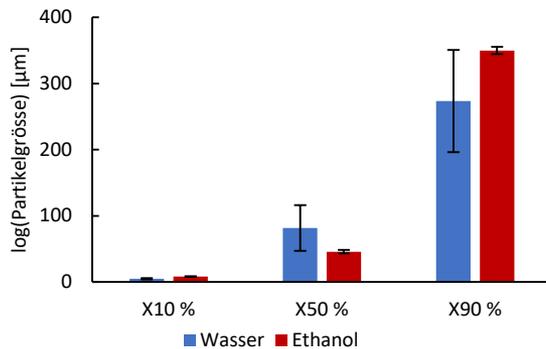
Biopolymer und Kaffeesatz

Charakterisierung

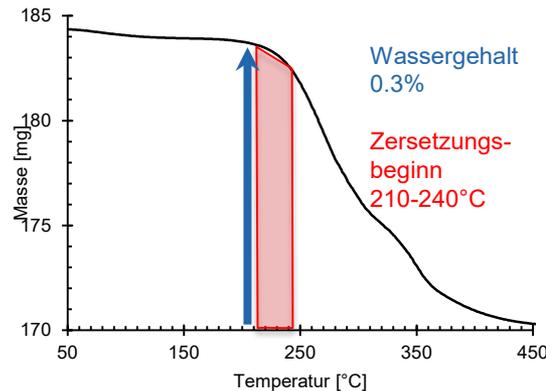
- Charakterisierung Kaffeesatz

Partikelgrößenverteilung

Laserdiffraktometrie



Wassergehalt



IR-Spektrum

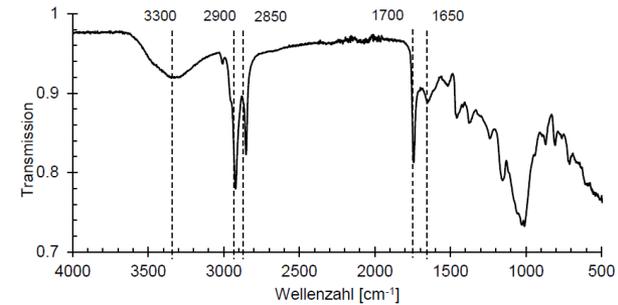
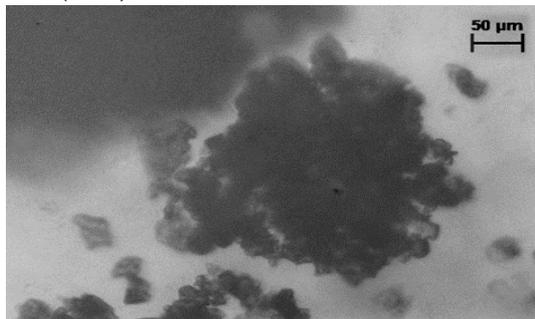


Abbildung 33: IR-Spektrum von KS

Lichtmikroskop

(100x)



Hydroxyzahl

Probe	Einwaage [g]	cKOH [mol/L]	VKOH [ml]	MKOH [g/mol]	SZ [mg KOH/g]	OHZ [mg KOH/g]
SZ KS	1.966	0.5321	0.75	56.106	-	-
OHZ Blind	0	0.5321	39.5	56.106	-	-
OHZ KS	1.048	0.5321	38.5	56.106	-	-
Kaffeesatz					11.39	39.88

Konzentration an Hydroxygruppen im Kaffeesatz: 0.71 mmol/g

Wasseraufnahme

Wasseraufnahme von rund 2 %.

- **Herstellung Materialien**

- **Thermoplastische Materialien**

- Doppelschneckenextruder
(Collin Teach-Line ZK 25T)
 - Gravimetrische Dosierung
 - Vakuumanschluss
 - Wasserbad
 - Granulierung
 - Trocknung
 - Spritzguss für Prüfkörperherstellung
(Boy XS)
 - Heisspressen für Plattenherstellung
(Meyer APV 3530/16)

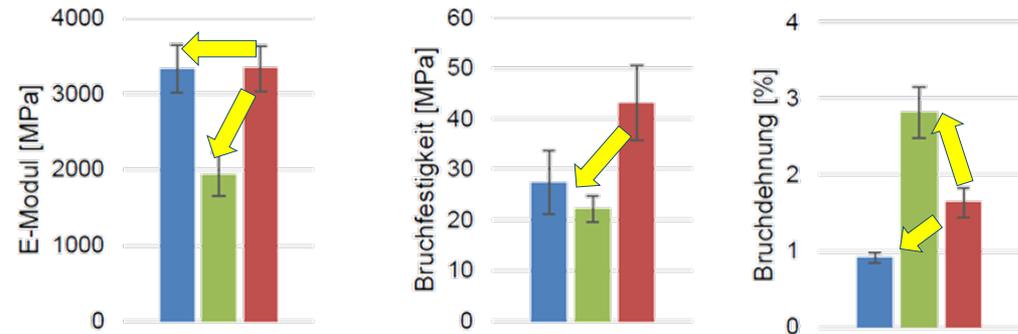
- **Duroplastische Materialien**

- Alle Mischungen im Speedmischer
gemischt (DAC 400.1 VAC-P)
 - Prüfkörperherstellung mittels Kalt- oder
Heisspressen
 - Bio-Epoxy
 - Kaltpressen
 - Furanharz
 - Synthese von Furfurylalkohol
 - Lösen in Aceton
 - Vakuum
 - Lignin-Furfural-Harz
 - Synthese von Lignin-Furfural
 - Tannin-Stärke
 - Synthese Tannin-Stärke-Mischungen
 - Knochenleim
 - Quellen in Wasser
 - Vakuum

Biopolymer und Kaffeesatz

Resultate

• 3-Punkt-Biegung



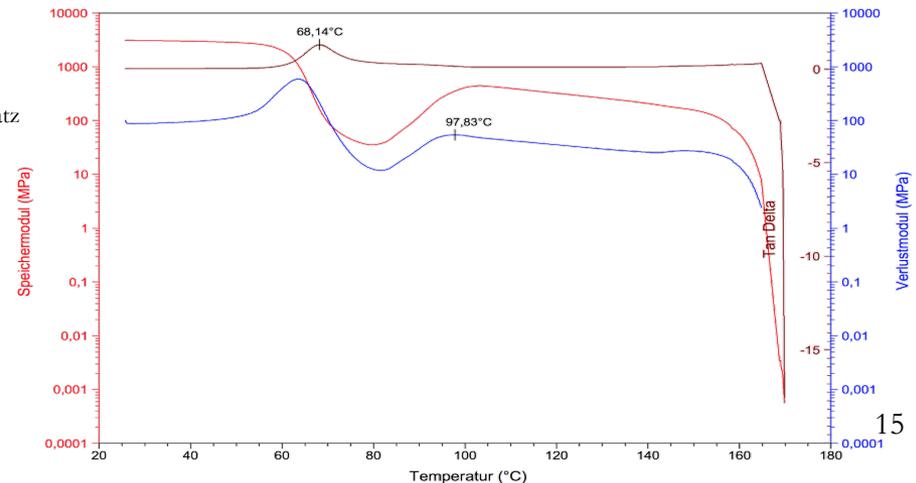
- PLA, 50% KS, Spritzguss
- PLA, 50% KS, Heisspresse
- Referenzplatte

• DMA

- PLA mit 50% Kaffeesatz

Matrix	Anteil KS [%]	T _G [°C]	Kristallisation [°C]	Speichermodul [MPa]
PLA rein	0	-*	-*	3160
PLA 50% KS	50	68	98	3080
PLA 80 °C/6h	50	75	-	2750

*Messung konnte nicht beendet werden, fließt bei ~55°C schon zu stark

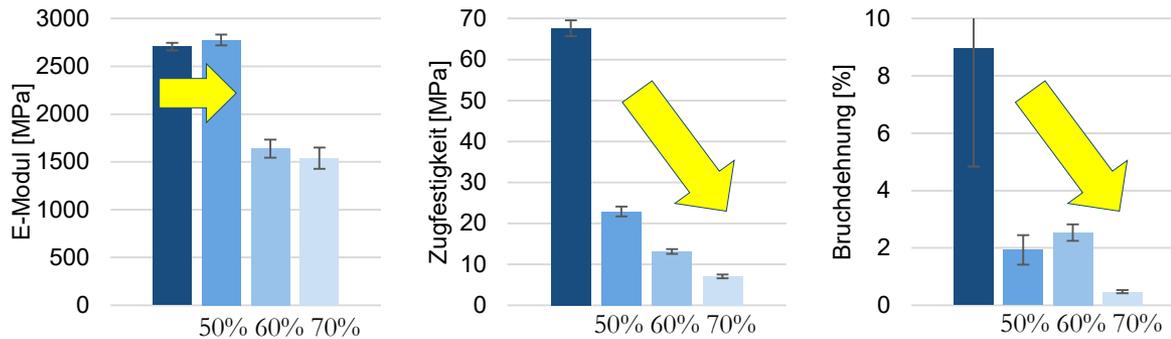


Biopolymer und Kaffeesatz

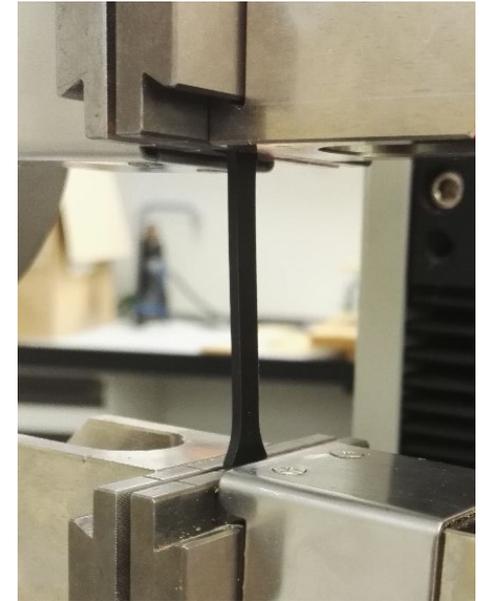
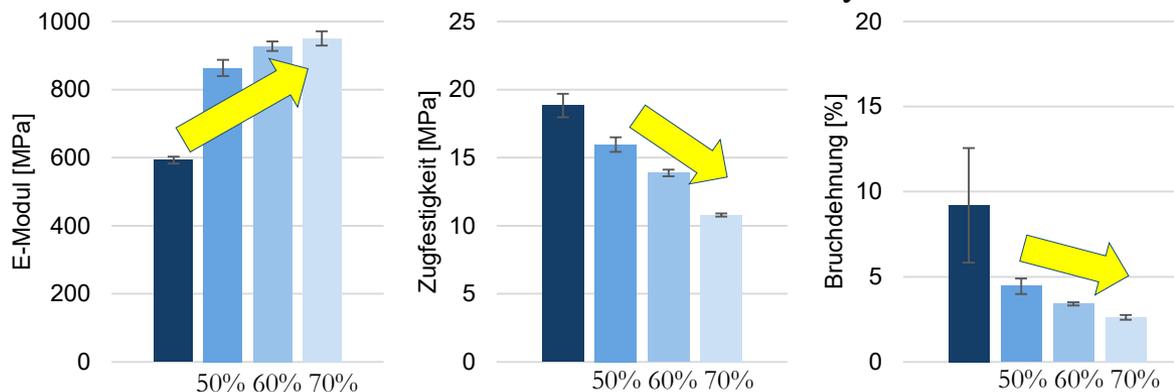
Resultate

- Zugversuch

— Grosse Abhängigkeiten Menge Kaffeesatz

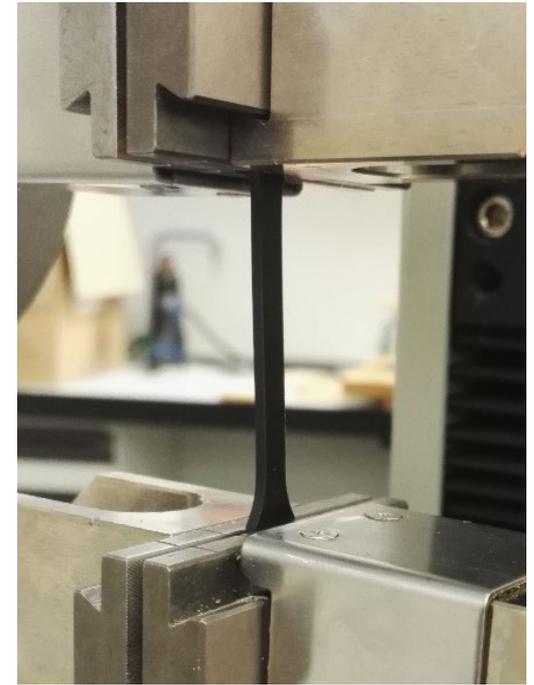
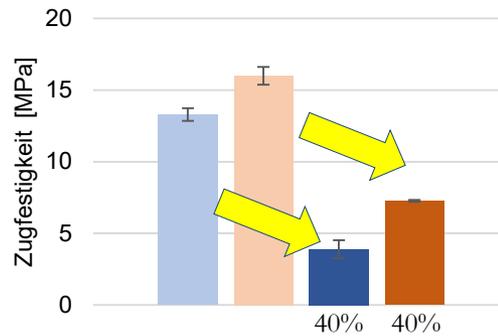
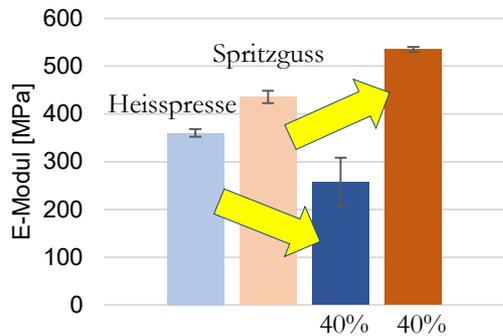


— Alternatives, modifiziertes Polymer

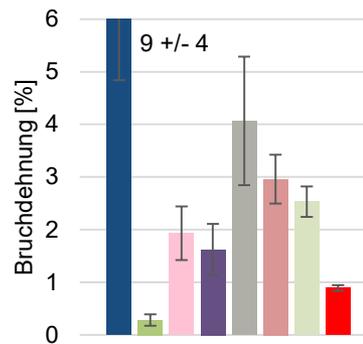
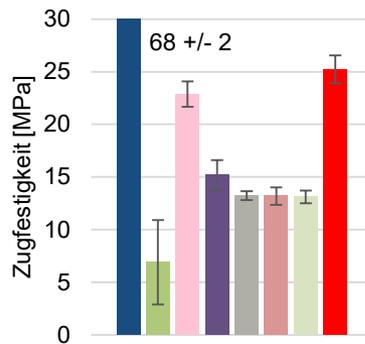
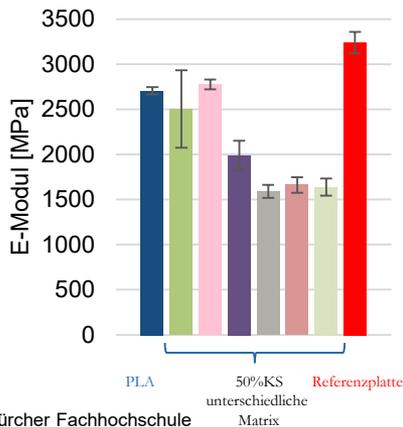


- Zugversuch

- Grosse Abhängigkeiten von der Herstellmethode



- Vergleich mit Referenzplatte



Biopolymer und Kaffeesatz

Herstellung Musterplatten



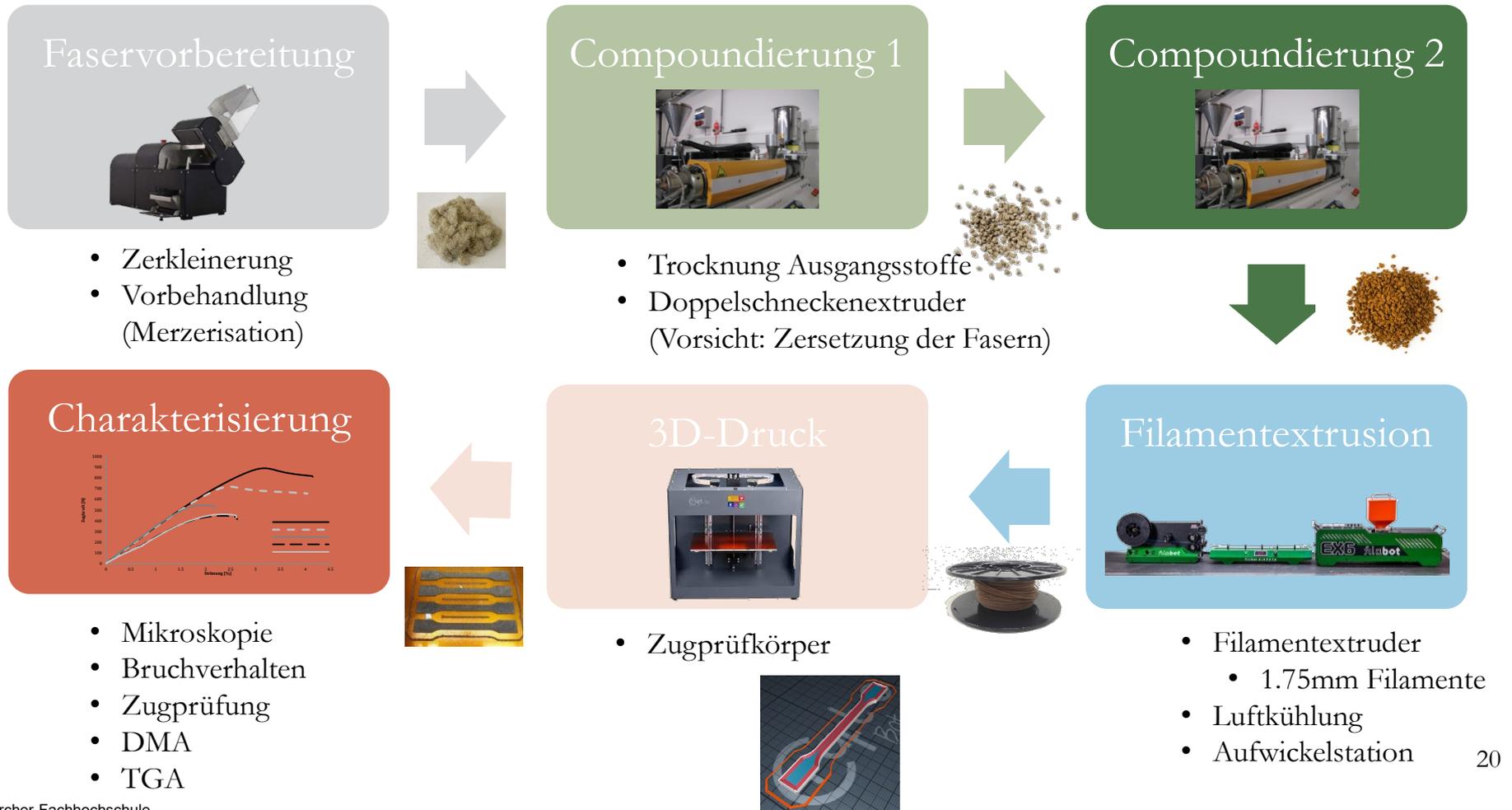
- ✓ Ansprechende Textur
- ✓ Riecht leicht nach Kaffee
- ✓ Gut mechanisch bearbeitbar

Ziel: Verstärkung von Biopolymeren (zum Beispiel PLA) mit Naturfasern als Filament-Material für den FDM-3D-Druck

- Anforderungen:
 - Ein optisch «schönes» Produkt mit angenehmer Haptik
 - Gute mechanische Eigenschaften

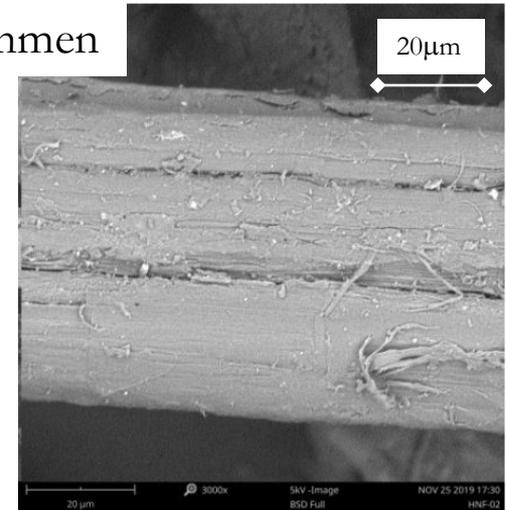
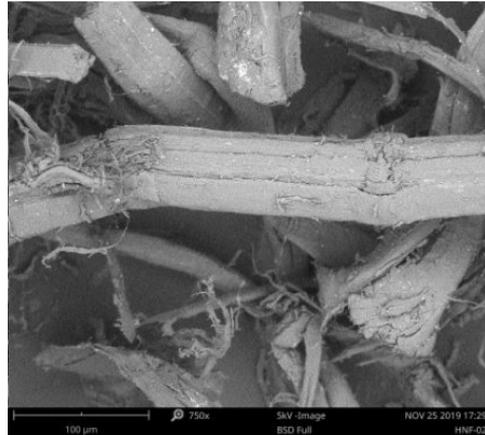
→ **Hanffaser-modifiziertes Filament**

Schematischer, vereinfachter Prozess



Zerkleinerte, unbehandelte Fasern

Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen

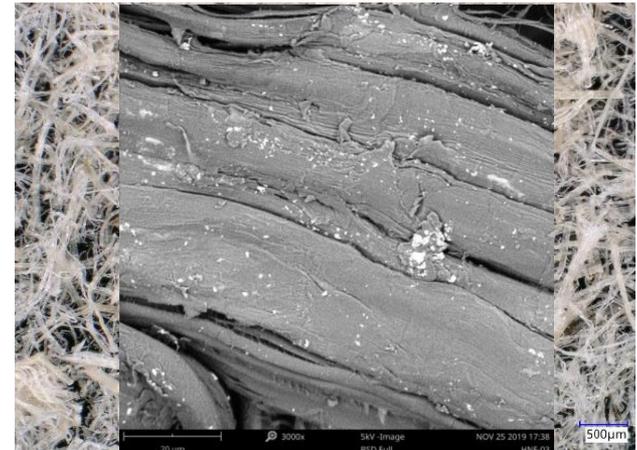


Unbehandelte Fasern

+ Natronlauge



Merzerisation



Alkalibehandelte Fasern

Biopolymer und Hanffaser

- Compoundierung, Filamentextrusion und 3D-Druck

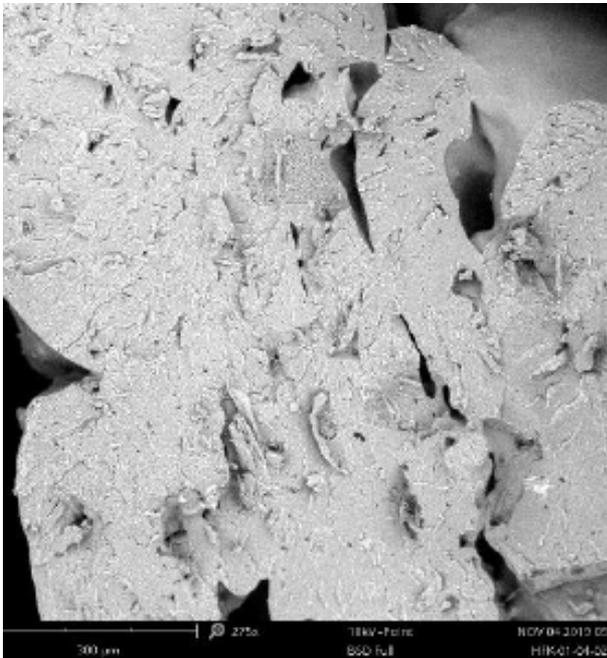
Einflüsse:

- Verarbeitungsbedingungen
- Faservorbehandlung
- Fasergehalt
- Verträglichkeitsvermittler

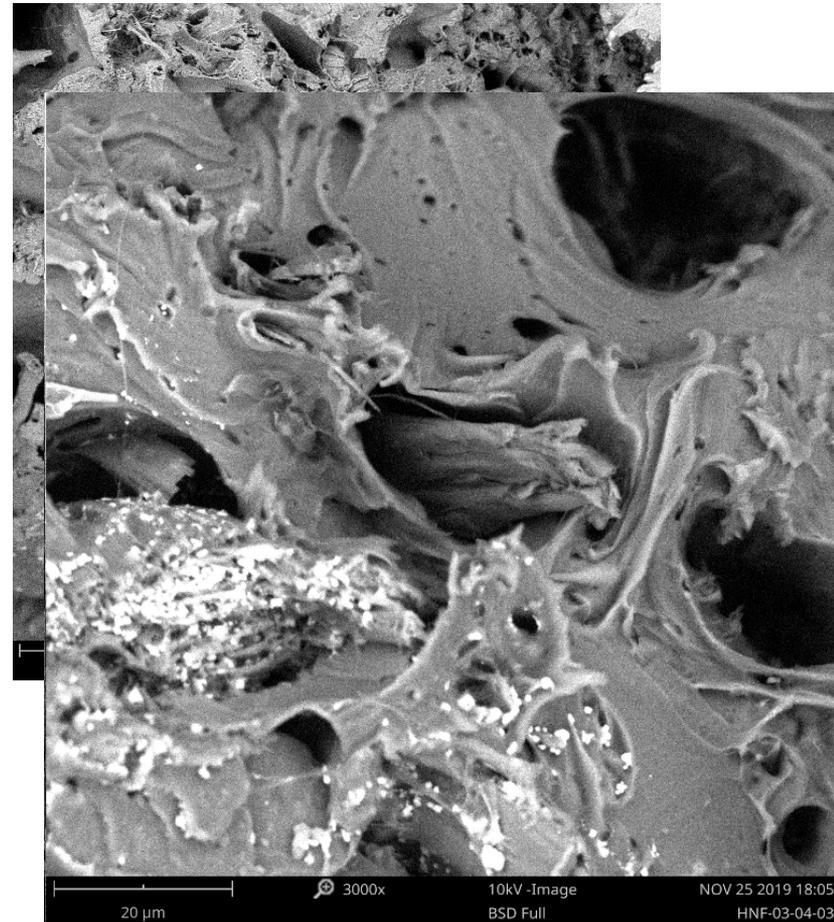


3D-gedruckte Zugprüfkörper
(2mm)

Spröder Bruch



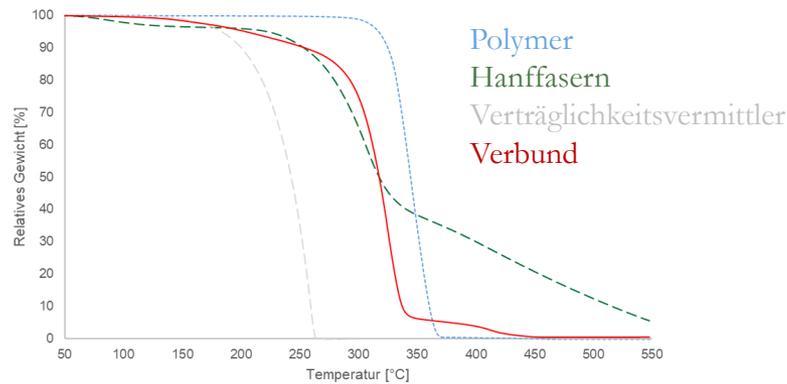
Zäher Bruch



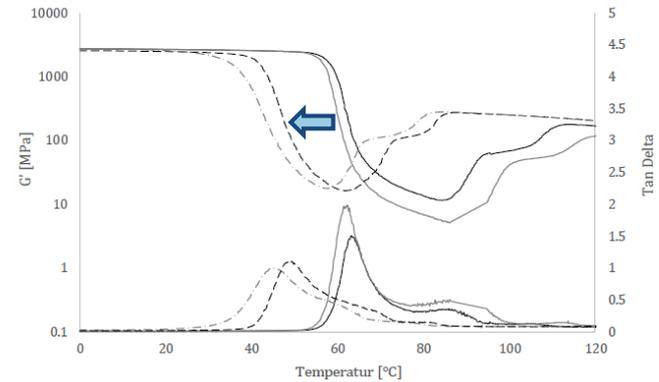
Biopolymer und Hanffaser

Resultate

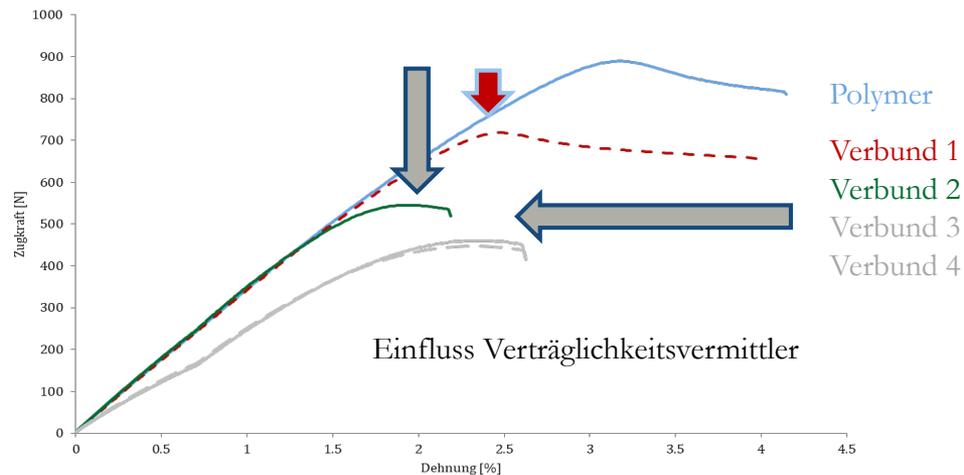
• TGA

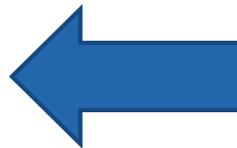
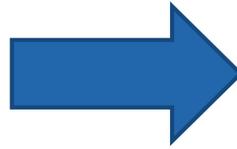


• DMA



• Zugversuch





- ✓ Das Filament lässt sich gut 3D-drucken.
- ✓ Das Material sieht aus wie ein Naturprodukt und hat eine angenehme Haptik.
- ✓ Das Zusammenspiel zwischen Polymer, Fasern und Verträglichkeitsvermittler muss für jede Anwendung entwickelt und optimiert werden.
- Die mechanischen Eigenschaften erfüllen (noch) nicht die Erwartungen.



Zusammenfassung

- Es gibt unzählige Möglichkeiten, Naturfasern und Biokunststoffe miteinander zu verknüpfen.
- Für jede Anwendung muss die optimale Formulierung entwickelt werden.
- Es können interessante und überraschende Eigenschaften entdeckt werden.

- Ein grosses



gilt der Klebstoffgruppe und
den Studierenden!

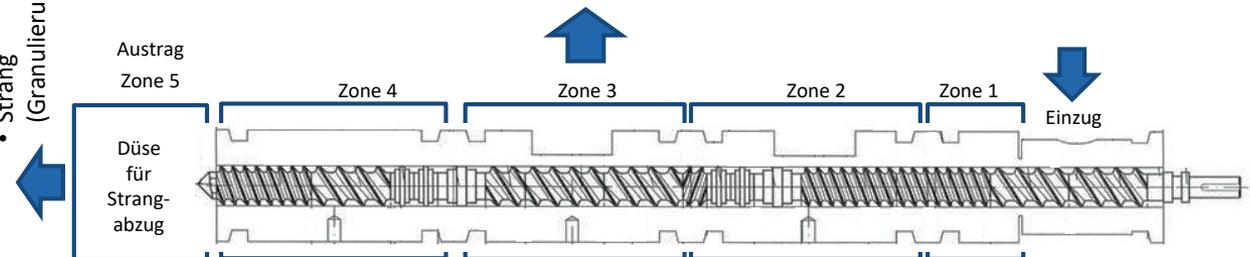
Labor für Klebstoffe und Polymere Materialien Verarbeitung

<https://www.zhaw.ch/de/engineering/institute-zentren/impe/laborbereiche/klebstoffe-und-polymere-materialien/>

- Extruder
- Planetenmischer
- Speedmischer
- Z-Knetter
- Dissolver
- Spritzguss
- Beschichtung



• Film
• Strang
(Granulierung)

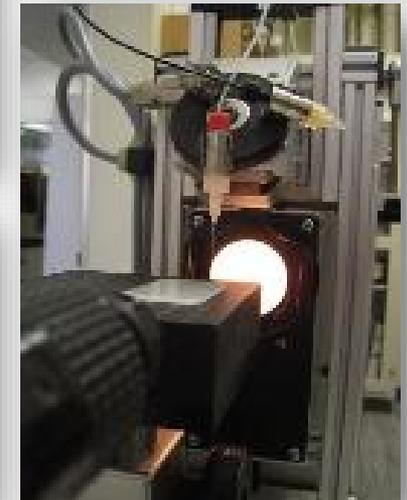
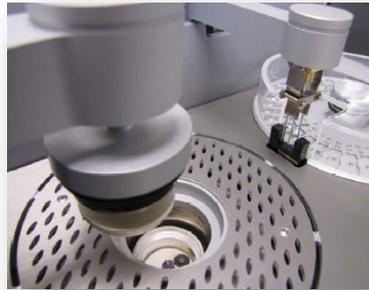


Labor für Klebstoffe und Polymere Materialien

Analytik

<https://www.zhaw.ch/de/engineering/institute-zentren/impe/laborbereiche/klebstoffe-und-polymere-materialien/>

- DSC
- DMA
- TGA/IR
- Rheologie
- Zugversuche
- LumiFrac
- AFM
- REM
- Optische Mikroskopie
- IR/UV-Spektroskopie
- Kontaktwinkel
- GPC
- DEA



◆ Eigenschaftsoptimierungen von polymeren Materialien

inklusive Klebstoffe

- Polymermodifikationen
- Funktionalisierungen / Reaktive Extrusion
- Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polymeren

◆ Formulierungen

- Basisformulierungen
- Additiv-Screening
- Extrusion, Planetenmischer, Speedmischer, Knetter, Walzen
- Granulat, Film, Pulver, Pasten, Lösungen

◆ Prozessoptimierungen

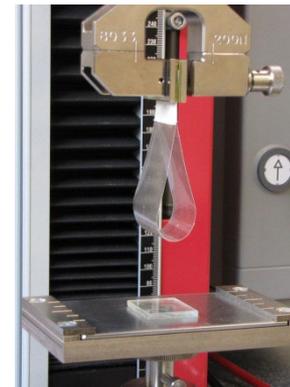
- Compoundierungen

◆ Charakterisierungen/Analytik

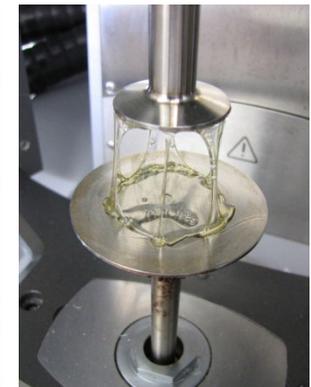
- Mechanische Analyse
- Thermische Analyse
- Chemische Analyse
- Oberflächenanalyse



Doppelschneckenextruder
Compoundierung / Reaktionen



Adhäsionstests
(Loop-Test)



Rheologie-
untersuchungen

Labor für Klebstoffe und Polymere Materialien

- Was bieten wir:

Durchführung von Projekten

- Innosuisse (KTI), (SNF) (Administration bei uns)
- Machbarkeitsstudien
- direkt geförderte Projekte

Studierenden-Arbeiten

- Projektarbeiten (1 Semester, 1/2 Tag/Woche, 2 Personen)
- Bachelorarbeiten (1 Semester, 1 Tag /Woche, 2 Personen)

Dienstleistungen

Expertisen