

## Getreidemehlbasierte Biokunststoffe



### Thema:

„Entwicklung eines Biopolymeren mit verzögerten und steuerbaren Abbaueigenschaften für den Einsatz im landwirtschaftlichen, gärtnerischen und forstwirtschaftlichen Bereichen“

### Teilthema (KuZ gGmbH):

„Rezeptur- und Aufbereitungstechnologieentwicklung“

Projektlaufzeit: 12/2002 bis 11/2004  
Projektträger: FNR e.V. Gülzow, BMVEL  
Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. Christoph Thieroff

## Ziel- und Aufgabenstellung, Projektpartner



### Zielstellung des Verbundprojektes:

- Entwicklung eines kostengünstigen weizenmehlbasierten Biokunststoffes mit steuerbaren sowie definierten Abbaueigenschaften
- Steuerung der Bioabbaubarkeit über eine Mehlnetzung
- Generierung eines weizenbasierten Biokunststoffes mit akzeptablen mechanischen Eigenschaften und geringer Wasseraufnahme
- Prototypenhafte Herstellung von Formteilen, wie Bechern und Pflanzenclips, im Spritzgießprozess

## Ziel- und Aufgabenstellung, Projektpartner



Mit der Weizenmehlvernetzung sollte Folgendes erreicht werden:

- Limitierung der Kettenmobilität des nativen Polymeren und somit Einschränkung des Polymerabbaus durch Bakterienenzyme
- Reduktion der H<sub>2</sub>O-Aufnahme infolge einer Hydrophobierung des nativen Polymeren

## Ziel- und Aufgabenstellung, Projektpartner



Im Verbund arbeiteten die Partner:

- Ceresan Erfurt GmbH (Weizenmehlvernetzung)
- KuZ in Leipzig gGmbH (Compoundierung, Spritzguss, Prüfung)
- FZMB e.V. Jena (Überprüfung der Bioabbaubarkeit)
- Compopure Stärke AG Emseloh (Verarbeitungstests)

## Ziel- und Aufgabenstellung, Projektpartner



Die KuZ in Leipzig gGmbH übernahm im Verbund folgende Aufgaben:

- Rezeptur- und Aufbereitungstechnologieentwicklung
- Charakterisierung des rheologischen Verhaltens der Biokunststoffschmelzen
- Fertigung von Probekörpern im Spritzgießprozess
- Ermittlung des Spannungs-Dehnungs- sowie Zähigkeits-Verhaltens der Biokunststoffe
- Werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen mittels Differentialkalorimetrie sowie Licht- und Rasterelektronenmikroskopie
- Auswertung und Ergebnisdokumentation

## Biokomponente Weizenmehl



<b>Rohstoffcharakteristik - Weizenmehl 550</b>	
Trockensubstanz	84.91 %
Protein	9.73 %
Protein in Trockensubstanz	11.47 %
Stärke	62.53 %
Stärkegehalt in Trockensubstanz	73.64 %
Asche	0.47 %
pH-Wert (i.p.)	6.023
Korngröße	D10 = 20.5 µm, D50 = 98.6 µm D90 = 264.8 µm

Quelle: Ceresan Erfurt GmbH, Markranstädt

## Biokunststoffkomponente Weizenmehl



Weizenmehlmodifikate - 550		
Derivatisierungsgrad	pH-Wert	H2O-Gehalt in %
0 (WM0)	6.5	11.57
0.00001 (WM1)	6.06	12.31
0.0005 (WM4)	6.02	13.29
0.005 (WM7)	6.01	12.69

Quelle: Ceresan Erfurt GmbH, Markranstädt

## Biokunststoffherzeugung



Biokunststoffcompoundierung mittels ZSE = zweistufiger Prozess

- (1) Desintegration der Weizenmehle WM0, WM1, WM4 und WM7 mittels Glyzerin/Sorbitol-Weichmacher (60/40 w/w)

$$T_{ZSE} = 125\text{ °C bis }145\text{ °C}$$

$$N_{ZSE} = 45\text{ min}^{-1}\text{ bis }65\text{ min}^{-1}$$

- (2) Blenden der thermoplastischen Weizenmehle TPWM0, TPWM1, TPWM4 und TPWM7 mit biologisch abbaubaren Polyestern

$$T_{ZSE} = 110\text{ °C bis }155\text{ °C}$$

$$N_{ZSE} = 45\text{ min}^{-1}\text{ bis }65\text{ min}^{-1}$$

## Thermoplastisches Weizenmehl (TPWM)



### TPWM[25]0-Erzeugung

mittels Zweischnckenextruder  
ZE25A-UT unter Verwendung  
des Additives Glycerin/Sorbitol  
(60/40 w/w)

T = 125 °C bis 145 °C  
N = 45 min<sup>-1</sup> bis 65 min<sup>-1</sup>



## Thermoplastisches Weizenmehl (TPWM)

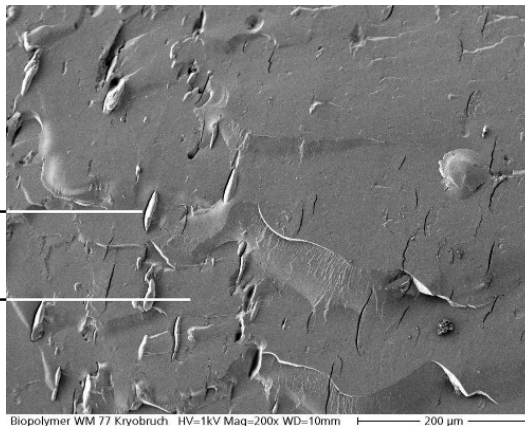


### Probenbruchfläche einer TPWM[25]0-Probe

Restkornstruktur

Destrukturierter  
Probenbereich

Weichmacher:  
Glycerin/Sorbitol (60/40 w/w)



## Thermoplastisches Weizenmehl (TPWM)

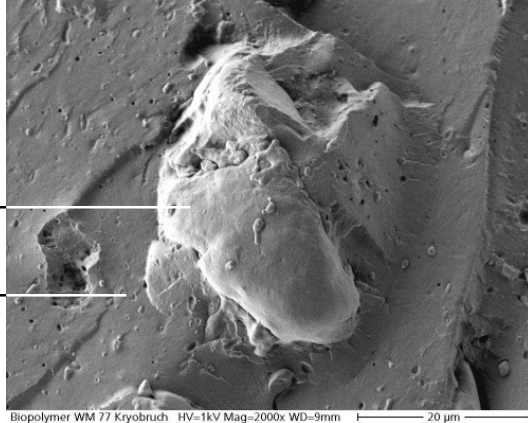


### Probenbruchfläche einer TPWM[25]0-Probe

Restkornstruktur

Destrukturierter Probenbereich

Weichmacher:  
Glycerin/Sorbitol (60/40 w/w)



## Thermoplastische Weizenstärke (TPWS)

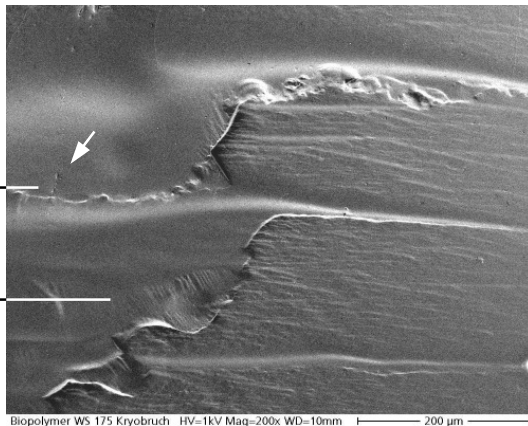


### Probenbruchfläche einer TPWS[25]-Probe

Fremdpartikel

Destrukturierter Probenbereich

Weichmacher:  
Glycerin/Sorbitol (60/40 w/w)



## Thermoplastische Weizenstärke (TPWS)

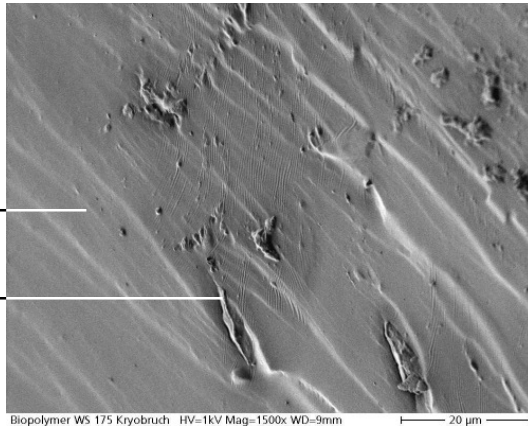


Probenbruchfläche einer TPWS[25]-Probe

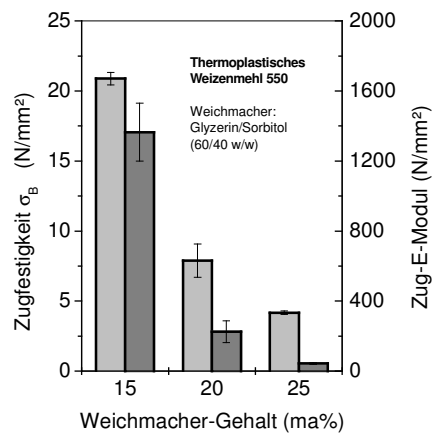
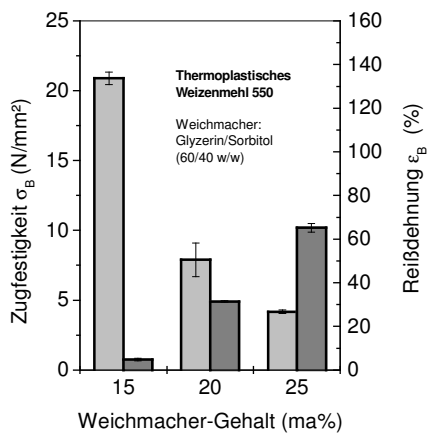
Destrukturierter Probenbereich

Fremdpartikel

Weichmacher:  
Glycerin/Sorbitol (60/40 w/w)



## Mechanische Eigenschaften von TPWM[x]0

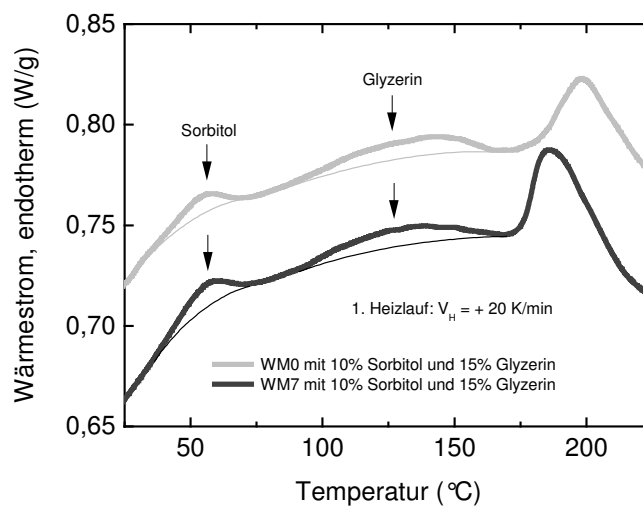


## Mechanische Eigenschaften von TPWM[25]x



Eigen- schaft Proben- bezeichnung	Zugfestigkeit $\sigma_B$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Reißdehnung $\epsilon_B$ [%]	Zug-E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]
TPWM[25]0	4.17 ± 0.12	65.2 ± 2.0	43 ± 5
TPWM[25]1	2.59 ± 0.10	82.2 ± 2.7	k. A.
TPWM[25]4	2.95 ± 0.06	75.7 ± 2.2	k. A.
TPWM[25]7	2.78 ± 0.06	79.8 ± 1.0	k. A.

## Charakterisierung der TPWM mittels DSC



## Biokunststoffkomponente Polyester



Für die Bioblenderzeugung verwendete bioabbaubare Polyester:

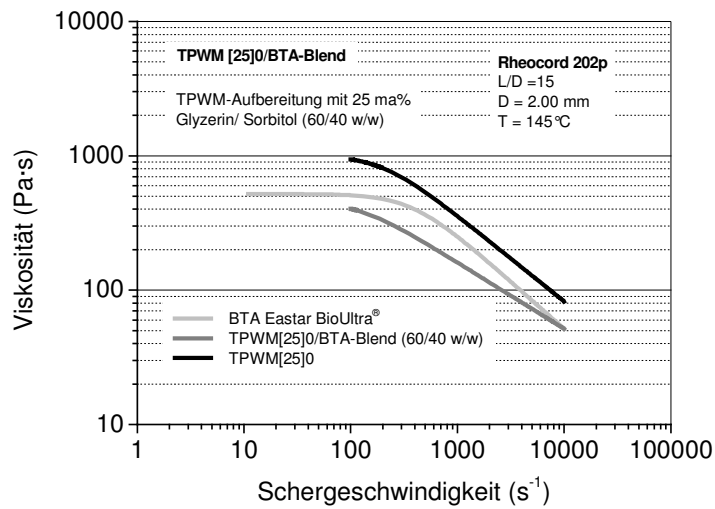
- BAK® LP403-001 (aliphatisches Polyesteramid)
- Capa® FB100 (Polycaprolacton)
- Eastar BioUltra® (aliphatisch-aromatischer BTA-Polyester)
- Ecoflex® (aliphatisch-aromatischer BTA-Polyester)

## Mechanische Eigenschaften der Polyester



<b>Eigen- schaft Proben- bezeichnung</b>	<b>Zugfestigkeit <math>\sigma_B</math> [N/mm<sup>2</sup>]</b>	<b>Reißdehnung <math>\epsilon_B</math> [%]</b>	<b>Zug-E-Modul [N/mm<sup>2</sup>]</b>
BAK® LP 403-001	11.20 ± 0.24	230.20 ± 16.20	232 ± 4
Capa® FB100	26.44 ± 0.22	420.20 ± 87.90	418 ± 11
Eastar BioUltra®	11.87 ± 0.57	686.50 ± 99.50	69 ± 10
Ecoflex®	16.82 ± 0.68	480.80 ± 24.50	224 ± 4

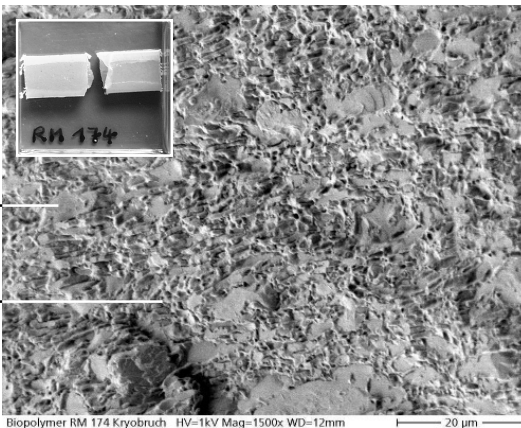
## Rheologie - TPWM/Polyester-Blenderzeugung



## Phasenmorphologie - TPWM/Polyester-Blend



Probenbruchfläche einer  
TPWM[25]0/BTA-Probe  
(60/40 w/w)



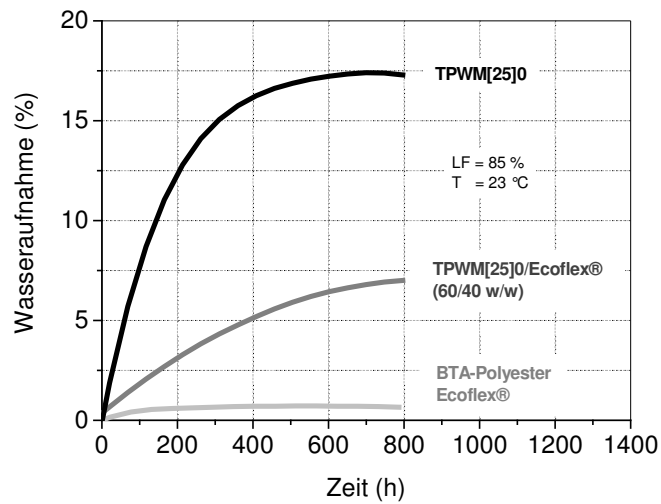
Dispers eingelagerte  
TPWM[25]0-Phase

Kontinuierliche  
BTA-Phase

BTA:  
Eastar BioUltra®

Glatte TPWM-Partikel in zipfelter BTA-Matrix

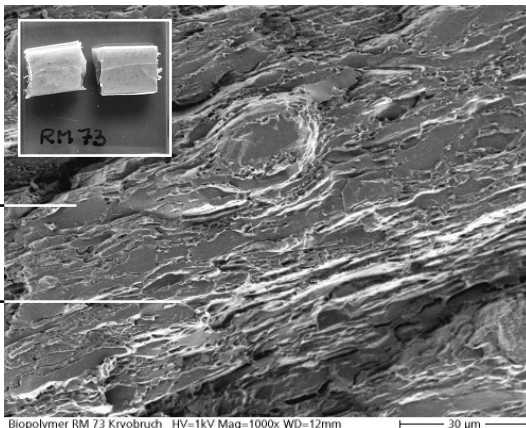
## H<sub>2</sub>O-Aufnahme



## Phasenmorphologie - TPRM/Polyester-Blend



Probenbruchfläche einer  
TPRM[25]0/BTA-Probe  
(60/40 w/w)



Dispers eingelagerte  
TPRM[25]0-Phase

Kontinuierliche  
BTA-Phase

BTA:  
Eastar BioUltra®

Glatte TPRM-Partikel in zipfeliger BTA-Matrix

## Phasenmorphologie - TPRM/Polyester-Blend

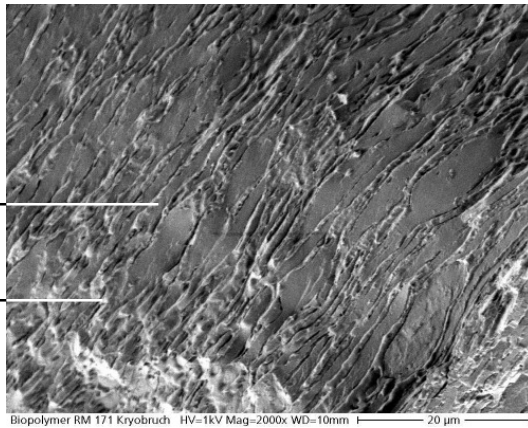


Probenbruchfläche einer  
TPRM[25]0/BTA0.08v-Probe  
(60/40 w/w)

Dispers eingelagerte  
TPRM[25]0-Phase

Kontinuierliche  
BTA-Phase

BTA:  
Eastar BioUltra®



Glatte TPRM-Partikel in zipfeliger BTA-Matrix

## Phasenmorphologie - TPRM/Polyester-Blend

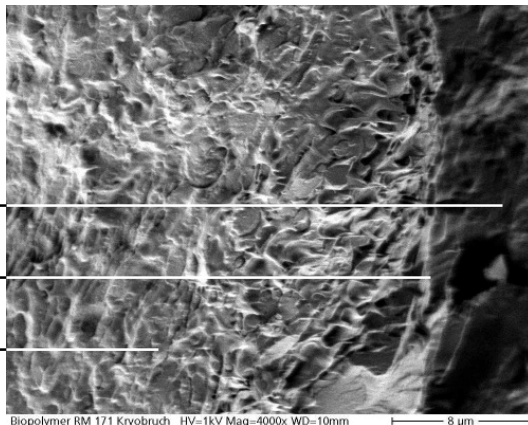


Probenbruchfläche einer  
TPRM[25]0/BTA0.08v-Probe  
(60/40 w/w)

TPRM[25]0-Phase

Phasengrenzfläche

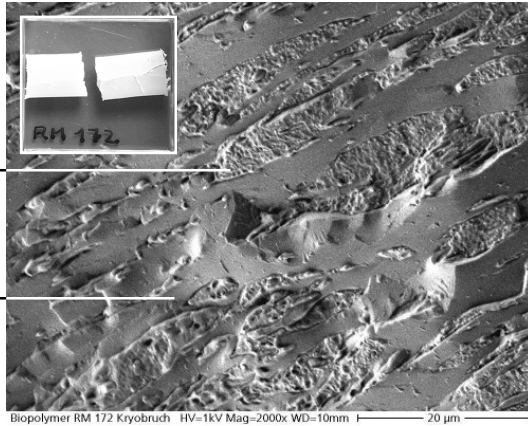
BTA-Phase



## Phasenmorphologie - TPWS/Polyester-Blend



Probenbruchfläche einer  
TPWS[25]/BTA-Probe  
(60/40 w/w)



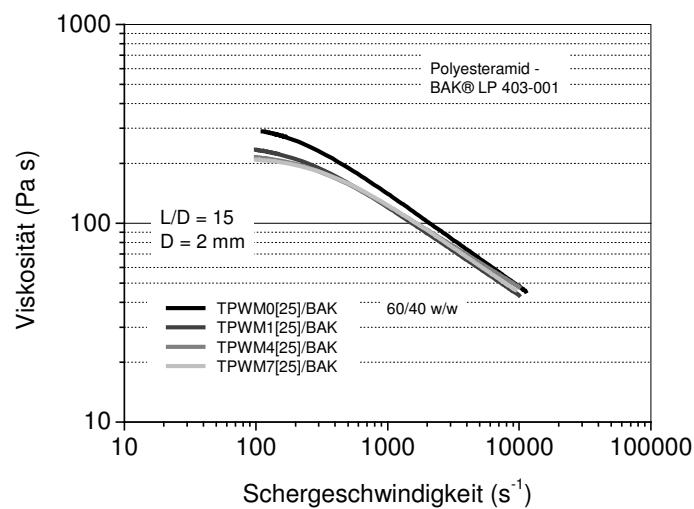
Dispers eingelagerte  
BTA-Phase

Kontinuierliche  
TPWS[25]-Phase

BTA:  
Eastar BioUltra®

Zipfelige BTA-Partikel in glatter TPWS-Matrix

## Rheologie - TPWM[25]x/Polyester-Blend



## Probekörperfertigung im SG-Verfahren



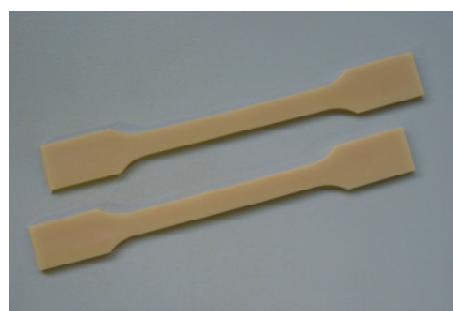
Probekörper: Schulterstab (DIN ISO 3167 Typ A)

Technologische Grundeinstellung des Spritzgießprozesses

SG-Maschine ergotech systems 100/420-310

Zylindertemperatur	125 - 145 °C
Werkzeugtemperatur	25 - 35 °C
Einspritzgeschwindigkeit	20 - 60 mm/s
Staudruck	20 - 25 bar
Nachdruck	60 - 80 bar
Dosierweg	35 - 55 mm
Kühlzeit	40 - 50 s

## Probekörperfertigung im SG-Verfahren



**TPWM[25]0/Ecoflex®-Probekörper**

*Schulterstab*

ISO 3167  
Typ A

## Mechanische Eigenschaften der TPWM/Polyester-Blends



Spannungs-Dehnungs-Verhalten und Kerbschlagzähigkeit der Biokunststoffe in Abhängigkeit vom TPWM-phasenbezogenen Weichmachergehalt

<b>Eigen- schaft</b> Proben- bezeichnung	Zugfestigkeit $\sigma_B$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Reißdehnung $\epsilon_B$ [%]	Kerbschlagzähigkeit $a_K$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
TPWM[x]0/BAK® (60/40 w/w)			
x: 0	10.11 ± 0.93	1.7 ± 0.4	1.41 ± 0.03
15	9.84 ± 0.11	2.3 ± 0.1	1.52 ± 0.25
20	9.20 ± 0.12	3.6 ± 0.0	1.89 ± 0.05
25	9.10 ± 0.66	21.8 ± 1.9	4.54 ± 0.11

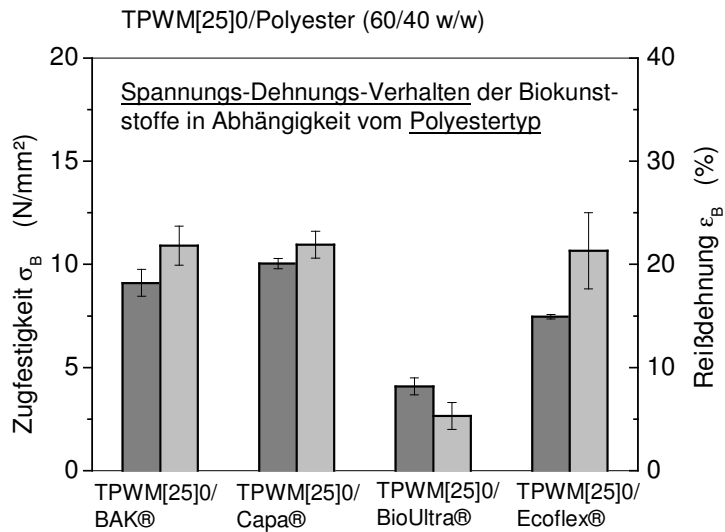
## Mechanische Eigenschaften der TPWM/Polyester-Blends



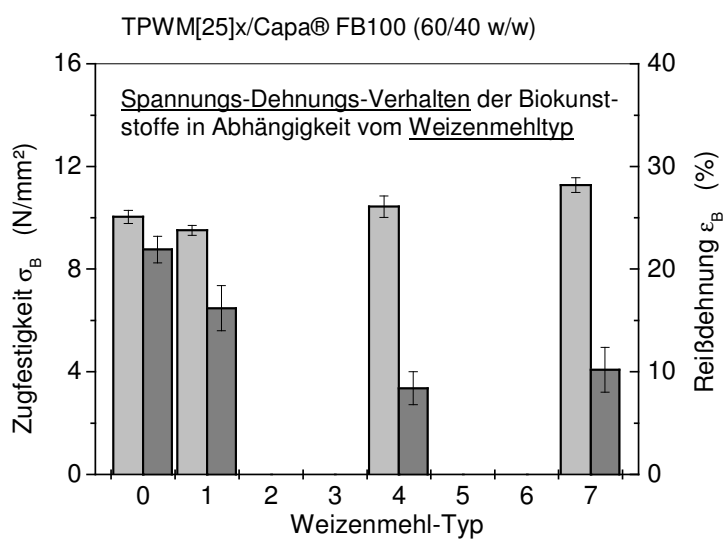
Spannungs-Dehnungs-Verhalten und Kerbschlagzähigkeit der Biokunststoffe in Abhängigkeit vom Weichmachertyp der TPWM-Phase

<b>Eigen- schaft</b> Be- zeichnung	Zugfestigkeit $\sigma_B$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Reiß- dehnung $\epsilon_B$ [%]	Zug-E- Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Kerbschlag- zähigkeit $a_K$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
TPWM[25]0	4.17 ± 0.12	65.20 ± 2.0	43 ± 5	k.A.
TPWM[R25]0	4.52 ± 0.95	7.42 ± 12.19	207 ± 20	k.A.
TPWM[25]0/Ecoflex®	7.64 ± 0.11	21.30 ± 3.70	81 ± 3	5.94 ± 0.26
TPWM[R25]0/Ecoflex®	11.70 ± 0.39	8.19 ± 2.34	426 ± 28	2.90 ± 0.62

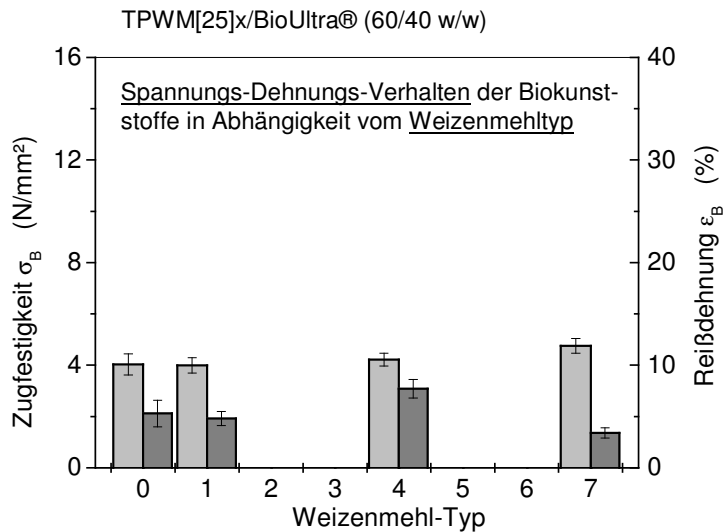
## Mechanische Eigenschaften der TPWM/Polyester-Blends



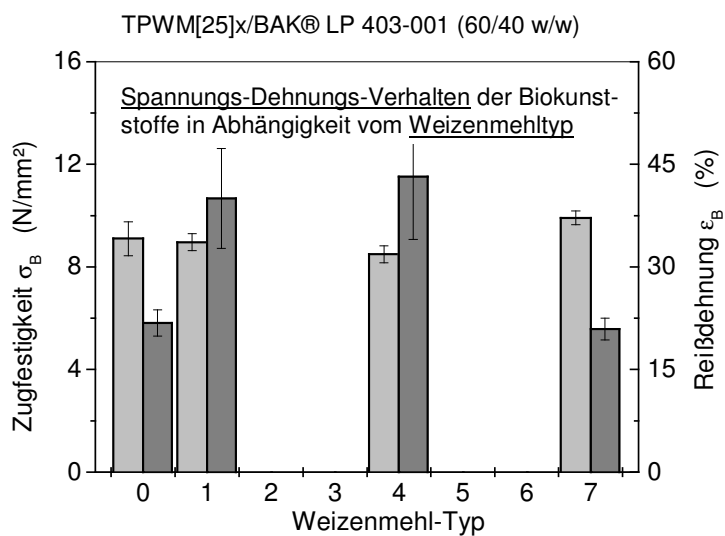
## Mechanische Eigenschaften der TPWM/Polyester-Blends



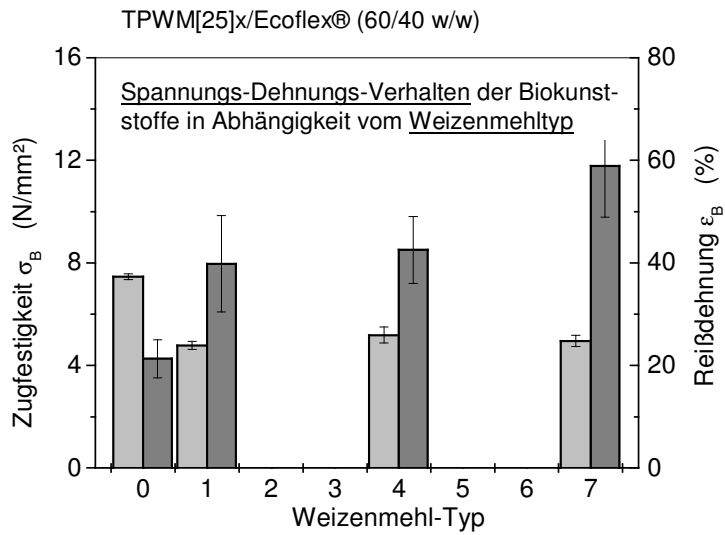
## Mechanische Eigenschaften der TPWM/Polyester-Blends



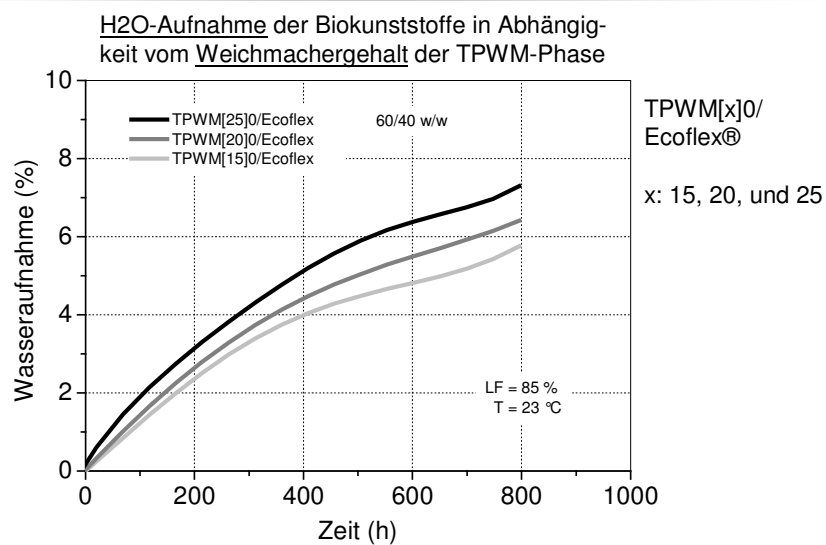
## Mechanische Eigenschaften der TPWM/Polyester-Blends



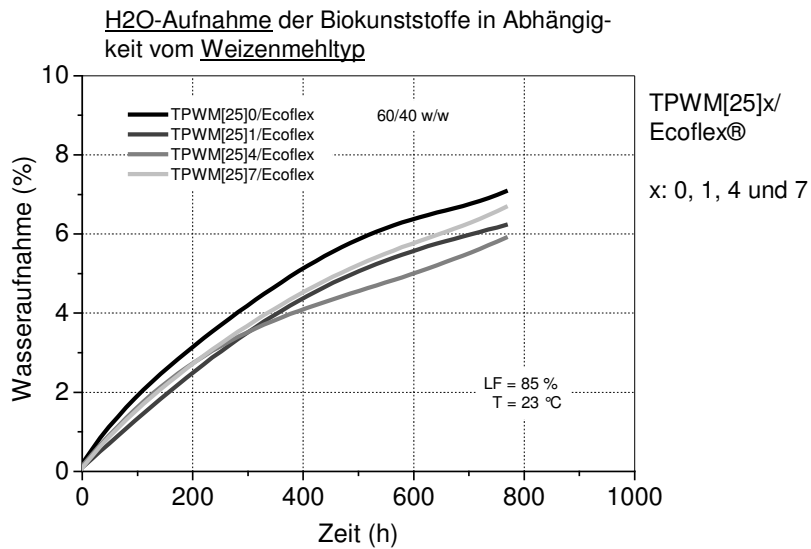
## Mechanische Eigenschaften der TPWM/Polyester-Blends



## H<sub>2</sub>O-Aufnahme der TPWM/Polyester-Blends



## H2O-Aufnahme der TPWM/Polyester-Blends



## H2O-Aufnahme Nanofil 588-gefüllter TPWS/Polyester- und TPWM/Polyester-Blends



Spannungs-Dehnungs-Verhalten, Kerbschlagzähigkeit und H2O-Aufnahme weizenstärke- sowie weizenmehlbasierter Nanofil 588-gefüllter Biokunststoffe

Eigen- Be- zeichnung	Zugfestigkeit $\sigma_B$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Reiß- dehnung $\epsilon_B$ [%]	Kerbschlag- zähigkeit $a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	H2O- Aufnahme [%] *
TPWS[0]/BAK®	17.00 ± 0.60	3.50 ± 0.60	2.59 ± 0.08	6.34
TPWS[0B2.5]/BAK®	13.30 ± 0.54	3.10 ± 0.70	2.22 ± 0.64	5.10
TPWS[0B5]/BAK®	13.89 ± 0.73	2.80 ± 0.30	1.64 ± 0.13	3.60
TPWS[0B7.5]/BAK®	14.48 ± 0.37	2.70 ± 0.10	1.51 ± 0.10	4.20
TPWM[20]7/Ecoflex®	9.03 ± 0.12	128.18 ± 21.47	5.77 ± 0.82	6.74
TPWM[20B5]7/Ecoflex®	8.64 ± 0.11	42.74 ± 6.80	3.79 ± 0.40	3.13

\* LF = 85 %, T = 23 °C, t = 864 h

## Formteilmfertigung im SG-Verfahren



Formteil: Becher

Technologische Grundeinstellung des Spritzgießprozesses

SG-Maschine Ferromatik Milacron K-Tec 85	
Zylindertemperatur	110 - 140 °C
Werkzeugtemperatur	35 - 45 °C
Einspritzgeschwindigkeit	20 - 25 mm/s
Staudruck	5 bar
Nachdruck	60 - 80 bar
Dosierweg	30 mm
Kühlzeit	12 s

## Formteilmfertigung im SG-Verfahren



**Spritzgegossene  
TPWM[R25]0/Ecoflex®-  
Becherformteile**

## Prüfung der Bioabbaubarkeit auf einer Kompostieranlage



### Biokunststoffproben

*unvernetzt*

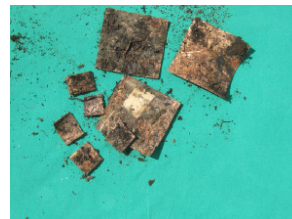
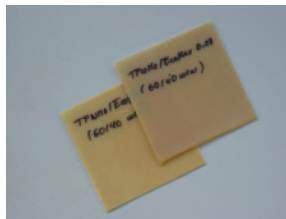
0. Tag



84. Tag



*vernetzt*



Quelle: Bildmaterial des FZMB e. V.

## Zusammenfassung



- Für die Biokunststoffgenerierung wurden triglycidylethervernetzte Weizenmehle sowie bioabbaubare Polyester eingesetzt
- Die Compoundierung des Biokunststoffes erfolgte mittels ZSE in einem zweistufigen Prozess, bestehend aus der WM-Destrukturierung, vorrangig mit 25ma% Glycerin/Sorbitol (60/40 w/w), und dem Blenden von TPWM mit bioabbaubaren Polyestern
- Der Biokunststoff besitzt eine heterogene Zweiphasenstruktur, wobei das im Überschuss vorliegende wasserempfindliche TPWM (60 ma%) dispers in die H<sub>2</sub>O-beständigere Polyesterphase (40 ma%) eingebettet ist

## Zusammenfassung



- Infolge einer 40 ma%-igen Polyesterzugabe zum TPWM wird eine Reduzierung der H<sub>2</sub>O-Aufnahme um 60 % beobachtet
- Die Zugabe von 5 ma% Nanofil 588 zum TPWM bewirkt eine Reduktion der H<sub>2</sub>O-Aufnahme des Bioblends um zirka 20 %
- Eine Beeinflussung der H<sub>2</sub>O-Aufnahme der Bioblends über den WM-Derivatisierungsgrad der TPWM-Phase wurde nicht erkannt
- Die besten mechanischen Blendeigenschaften wurden mit den Polyestern Capa® FB100 sowie BAK® LP 403-001 erzielt

$\sigma_B$ : 10 N/mm<sup>2</sup> - 12 N/mm<sup>2</sup>

$\epsilon_B$ : 20 % - 40 %

$a_k$ : ~ 5 kJ/m<sup>2</sup>

... für Blends mit einem TPWM-Weichmacheranteil von 25 ma%

## Zusammenfassung



- Vorrangig wurde der uneingeschränkt zur Verfügung stehende Polyester Ecoflex® für die Bioblendgenerierung genutzt

$\sigma_B$ : 5 N/mm<sup>2</sup> - 7 N/mm<sup>2</sup>

$\epsilon_B$ : 20 % - 40 %

$a_k$ : ~ 5 kJ/m<sup>2</sup>

... für Blends mit einem TPWM-Weichmacheranteil von 25 ma%

- Höhere Blendfestigkeiten wurden über eine Reduktion/Substitution des TPWM-phasenbezogenen Weichmachergehaltes realisiert
- Das Festigkeits-Zähigkeits-Verhältnis der Bioblends wird infolge der WM-Derivatisierung negativ beeinflusst
- Im Spritzguss mittels Ferromatik Milacron K-Tec 85 gefertigte Becherformteile wiesen eine gute Oberflächenqualität, Maßhaltigkeit und Stabilität auf

## Zusammenfassung



- Die Formteiloberfläche besitzt wasserabweisende Eigenschaften und eignet sich somit für den kurzzeitigen H<sub>2</sub>O-Kontakt
- Der überschlägig kalkulierte Weizenpolymerpreis beträgt, unter Berücksichtigung von Mindermengenzuschlägen für Weichmacher und Polyester, zirka 2.20 Euro/kg
- Der weizenmehlbasierte Biokunststoff ist, laut Aussage des Projektpartners FZMB e.V. Jena, zu 100 % biologisch abbaubar
- Der WM-Derivatisierungsgrad besitzt einen nachweisbaren Einfluss auf die Bioabbaubarkeit der Blends
- Die F/E-Ergebnisse werden, dem Kooperationsvertrag entsprechend, vom Verbundprojektkoordinator Compopure Stärke AG vermarktet

## Biokunststoffe im Vergleich

