

Schlussbericht

Gemäß Nr. 8.2 NKBF 98, Anlage 2, Teil I und II

„Entwicklung von maßgeschneiderten PHB-Kompositen für technische Anwendungen“

(engl. Development of tailor-made PHB composites for technical applications)

Projektsynonym: PHB2MARKET

Zuwendungsempfänger: Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT

Förderkennzeichen: 031B0272

Vorhabenbezeichnung: Entwicklung von maßgeschneiderten PHB-Kompositen für technische Anwendungen (PHB2MARKET)

Laufzeit: 01.01.2017-30.04.2020

Berichtszeitraum: 01.01.2017-30.04.2020

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT

Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7

76327 Pfinztal

Dr.-Ing. Kevin Moser

E-Mail: Kevin.Moser@ict.fraunhofer.de

Daniela Meijer

E-Mail: Daniela.Meijer@ict.fraunhofer.de

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzdarstellung	2
I.1	Aufgabenstellung	2
I.2	Voraussetzungen für die Durchführung des Projektes	3
I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
I.4	Wissenschaftliche und technische Anknüpfungspunkte	3
I.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	4
II.	Eingehende Darstellung	6
II.1	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	6
II.2	Meilensteine	39
II.3	Zusammenfassung und Ausblick	40
II.4	Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	41
II.5	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	41
II.6	Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	42
II.7	Fortschritt des Vorhabens bei anderen Stellen	42
II.8	Veröffentlichung der Ergebnisse aus dem Projekt	43
III.	Anhang	46

I. Kurzdarstellung

I.1 Aufgabenstellung

I.1.1 Allgemeine Aufgabenstellung in PHB2MARKET

Die Aufgabenstellung in PHB2MARKET war die Entwicklung von PHB-Kompositen, bestehend aus den nachwachsenden Rohstoffen Polyhydroxybutyrat (PHB), biobasierten multifunktionalen Weichmachern (BMP) und nanoskaligen Cellulosefasern (CNF).

Der Schwerpunkt der Entwicklungsarbeit im Projekt lag zum einen auf der Optimierung von PHB-Kompositen zur Überwindung bestehender werkstofflicher Nachteile in den mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffgruppe. Zum anderen verfolgte PHB2MARKET die Weiterentwicklung von energie- und ressourceneffizienten biotechnologischen Verfahren zur Herstellung der Ausgangsprodukte mit dem Ziel wirtschaftlich konkurrenzfähige Komponenten zur Herstellung der PHB-Komposite bereit zu stellen. Nach erfolgreicher Entwicklung der PHB-Komposite sollte anhand der beiden Demonstratorbauteile "Frisbee" und "Zahnrad" die technische Umsetzbarkeit unter realen Einsatzbedingungen gezeigt werden. Das Forschungsprojekt PHB2MARKET war in drei Entwicklungsbereiche unterteilt:

1. Umwandlung von Biomasseabfällen aus Landwirtschaft und ungenutzten industriellen Nebenprodukten in hochwertige Zwischenprodukte.
2. Überführung der hergestellten Zwischenprodukte in hochwertige Polymersysteme auf Basis von PHB (PHB-Komposite).
3. Herstellung von Demonstratorbauteilen (Frisbee und Zahnrad) aus den entwickelten Polymersystemen und Untersuchung der Einsatzfähigkeit unter Realbedingungen.

Das Fraunhofer ICT war an den Entwicklungsaufgaben des 2. und 3. Bereiches beteiligt.

I.1.2 Aufgabenstellung des Fraunhofer ICTs

Die zentrale Aufgabe des Fraunhofer ICTs war die Entwicklung, Charakterisierung und Evaluierung neuer PHB- und PHB(V)-Kompositensysteme. Neben der Materialentwicklung war auch die Prozessentwicklung ein Schwerpunkt der Forschungsarbeit. Im Rahmen der Prozessentwicklung sollten werkstoffspezifische Prozess- und Schneckenkonfigurationen sowie Dosiersysteme für die Compoundierarbeiten entwickelt und das Prozessfenster für die anschließende 3D-Druck- und Spritzgießverarbeitung identifiziert und definiert werden. Die aus den Versuchsarbeiten im Technikum gewonnenen Erkenntnisse in der Material- und Prozessentwicklung sollten mit dem polnischen Compoundeur Silesian Polymers für die anschließenden Up-scaling-Versuche ausgetauscht werden. Im letzten Drittel der Projektlaufzeit sollten technologisch anspruchsvolle Bauteile mittels 3D-Druck (Zahnrad) und Spritzgießen (Frisbee) zur finalen Verifizierung der neu entwickelten Materialien abgemustert werden. Eine weitere Aufgabe des Fraunhofer ICTs bestand darin, die Projektpartner Biotrend, ICSO und IBWCh in ihren Entwicklungen zur Herstellung und Bereitstellung der Ausgangsmaterialien PHB, CNF und BMP zu unterstützen, wodurch eine zielgerichtete Projektdurchführung basierend auf den definierten Zielvorgaben und ein kontinuierlicher Informationsaustausch über die Entwicklungsbereiche hinaus sichergestellt werden sollte.

I.2 Voraussetzungen für die Durchführung des Projektes

Im Dezember 2015 wurde der 7. internationale Aufruf zur Förderung von Projekten zur Industriellen Biotechnologie (ERA-IB2) seitens des BMBF über den Bundesanzeiger veröffentlicht. ERA-IB2 ist eine gemeinsame europäische Initiative zur Verbesserung der Kooperation und Koordinierung von Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten, die auf nationaler oder regionaler Ebene in Mitgliedstaaten oder assoziierten Staaten der Europäischen Union durchgeführt werden.

Das Projekt PHB2MARKET stand unter der Gesamtleitung des Fraunhofer ICTs. Neben dem Fraunhofer ICT waren die drei polnischen Partner Institute of Biopolymers and Chemical Fibres (IBWCh), Institute of Heavy Organic Synthesis – Blachownia (ICSO) und Silesian Polymers sowie der portugiesische Partner Biotrend SA am Projektvorhaben beteiligt.

Die Laufzeit von PHB2MARKET erstreckte sich vom 01.01.2017 bis zum 30.04.2020. Das Projekt verfügte über ein Gesamtvolumen von ca. 934.000 €.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt PHB2MARKET war in 3 Entwicklungsbereiche („development areas“) unterteilt, siehe Abb. 1 (a).

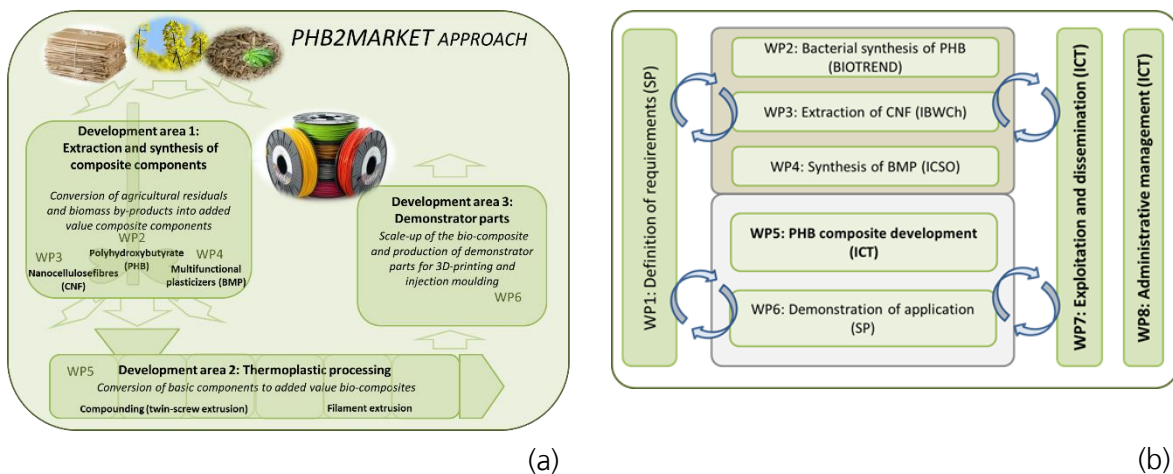


Abb. 1: Übersicht der Entwicklungsbereiche („development areas“) in PHB2MARKET (a) und Übersicht der Arbeitspakete in PHB2MARKET unter Hervorhebung der Arbeiten des Fraunhofer ICTs (b)

In Abb. 1 (b) ist die Beteiligung des Fraunhofer ICTs am Gesamtvorhaben dargestellt. Das Fraunhofer ICT übernahm neben der Projektkoordination (AP8) auch die Koordination im Verwertungsmanagement und der Öffentlichkeitsarbeit (AP7). Darüber hinaus leitete das Fraunhofer ICT die Entwicklungsarbeiten in AP5 und unterstützte Silesian Polymers in den Arbeiten zur Erstellung der Demonstratoren in AP6.

I.4 Wissenschaftliche und technische Anknüpfungspunkte

Polyhydroxyalkanoate (PHAs) gewinnen aufgrund ihrer vielversprechenden mechanischen Eigenschaften und ihrer vielseitigen Verarbeitungsmöglichkeiten auf dem Markt für biobasierte und

biologisch abbaubare Polymere zunehmend an Bedeutung. Neben Polylactid (PLA), Polybutylen-succinat (PBS) und thermoplastischer Stärke (TPS) gehören PHAs zu den industriell relevantesten Biopolymeren.

Die technischen Einsatzgebiete von PHAs sind jedoch aufgrund von einzelnen bisher ungelösten werkstofflichen Nachteilen immer noch stark begrenzt. So sind PHB und PHB(V) aufgrund ihrer geringen Werkstoffzähigkeit und niedrigen Bruchdehnung für mechanisch hoch beanspruchte Bauteile nicht einsatzfähig und darüber hinaus aufgrund ihres bisher noch verhältnismäßig hohen Preises für viele Anwendungsbereiche unattraktiv. Ein weiterer bisher ungelöster werkstofflicher Nachteil ist die zeitliche Alterung und die damit einhergehende Materialversprödung durch Nachkristallisationseffekte.

In PHB2MARKET wurden sowohl die ökonomischen als auch die mechanischen Schwächen von PHB und PHB(V) adressiert und Lösungsansätze in Form von Polymerformulierungen erarbeitet, die einen Einsatz dieser Werkstoffe für technisch anspruchsvolle Anwendungen ermöglichen sollen. Hierfür wurden Rezepturen für PHB- und PHB(V)-Komposite zur Erhöhung der Duktilität sowie zur Reduzierung der mechanischen Alterung hergestellt, charakterisiert und evaluiert. Darüber hinaus wurden neue Prozessansätze zur Realisierung von energie- und ressourceneffizienten biotechnologischen Verfahren zur Herstellung von PHB-Polymeren, nanoskaligen Cellulosefasern und biobasierten Weichmachern (Zwischenprodukte) weiterentwickelt.

Damit verfolgte PHB2MARKET das übergeordnete Ziel hochwertige Bio-Komposite zu entwickeln und damit letztendlich Bio-Komposite als Substitut für erdölbasierte Polymere für anspruchsvolle Anwendungen anbieten zu können.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projektkonsortium von PHB2MARKET besteht aus den beiden Industriepartnern **Biotrend** und **Silesian Polymers** sowie den drei Forschungsorganisationen **ICSO**, **IBWCh** und dem **Fraunhofer ICT**. Durch die enge Zusammenarbeit zwischen den wissenschaftlichen und industriellen Partnern, konnte die gesamte Wertschöpfungskette abgedeckt und die Erreichung der Projektergebnisse in allen Bereichen der Entwicklungsrouten durchgängig gewährleistet werden. Durch die Teilnahme der Forschungsinstitute ICSO, IBWC und Fraunhofer ICT wurde das grundlegende Wissen zur Verarbeitung der neu entwickelten Biopolymere auf Basis von PHAs zur weiteren Verarbeitung im Compounding, Extrusion, Spritzgießen und 3D-Druck erarbeitet und letztlich die zur erfolgreichen Umsetzung der Projektarbeiten benötigten Materialmengen bereitgestellt. Weiterhin konnte durch die enge Zusammenarbeit mit den industriellen Partnern von Beginn an zielgerichtet und in allen Stufen der Prozess- und Wertschöpfungskette die Verwertung der Ergebnisse fokussiert und dadurch sichergestellt werden.

Kontaktdaten der beteiligten Projektpartner:

Biotrend SA

Biocant Park, Núcleo 04 - Lote 2
3060-197 Cantanhede
Portugal

Lukasiewicz - Institute of Biopolymers and Chemical Fibres (IBWCh)

(ehem. Institute of Biopolymers and Chemical Fibres (IBWCh))
19/27 M. Skłodowskiej-Curie
90-570 Lodz
Polen

Lukasiewicz - Institute of Heavy Organic Synthesis Blachownia (ICSO)

(ehem. Institute of Heavy Organic Synthesis – Blachownia (ICSO))
ul. Energetyków 9
47-225 Kędzierzyn-Koźle
Polen

SILESIA POLYMERS

ul. Chrobrego 6B/15
49-300 Brzeg
Polen

II. Eingehende Darstellung

II.1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

II.1.1 AP1

In AP1 wurde durch Silesian Polymers mit Unterstützung durch das Fraunhofer ICT die für die Material und Prozessanforderungen notwendigen Spezifikationen definiert und zusammengefasst. Für beide Verarbeitungsprozesse Spritzgießen und 3D-Druck wurde eine Übersicht erstellt und die wesentlichen Aspekte beschrieben. Eine kurze Zusammenfassung ist im Folgenden zu finden.

II.1.1.1 Material- und Prozessanforderungen für den 3D-Druck

II.1.1.1.1 Materialanforderungen

Viskosität: Die Viskosität der Schmelze sollte in einem mittleren MFI-Bereich von etwa 5-25 g/10 min liegen (Bedingungen: 190 °C, 2,16 kg), das heißt sie sollte nicht zu dünnflüssig, aber auch nicht zu dickflüssig sein. Ist die Schmelze zu dünnflüssig tropft diese unkontrolliert aus der Düse oder es kommt zu einem Abriss des Schmelzestranges. Beide Effekte sind ungünstig und führen zu fehlerhaften Bauteilen oder einem Abbruch des Druckvorganges. Eine zu geringe Viskosität und damit einhergehende Schmelzefestigkeit erschwert zudem die Herstellung eines maßhaltigen Filaments. Ist die Schmelze hingegen zu hochviskos, werden sehr hohe Drücke zum Materialausstrag benötigt, die ggf. einen Grenzwert überschreiten können und somit auch zu einem Abbruch führen.

Thermische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten: Thermische Kontraktion sowie ein ungünstiges Kristallisationsverhalten können zu Schrumpfung und Verzug führen und müssen deshalb bestmöglich minimiert werden, um eine Delaminierung des gedruckten Bauteils von der Bodenplatte sowie eine Delaminierung in den Bauteiltrennebenen zu verhindern.

Thermische Stabilität: Im Gegensatz zu extrusionsbasierten Added-Manufacturing-Prozessen wie z. B. ARBURG Plastic Freeforming (APF) haben die Filament-basierten Prozesse (FFM) nur eine sehr geringe Verweilzeit im beheizten Bereich des Druckkopfes. Daher kann die thermische Stabilität des Materials für FFM-Anwendungen vernachlässigt werden.

Adhäsions- und Bindenahtfestigkeit: Das Material muss eine ausreichend gute Zwischenschichthaftung sicherstellen, um Delaminierungseffekte zu vermeiden und somit gute mechanische Eigenschaften im Endbauteil zu gewährleisten. Darüber hinaus muss eine gute Haftung auf der Bauplatte (Glasplatte oder geeignete Haftfolien) gewährleistet, aber gleichzeitig eine zerstörungsfreie Ablösung ermöglicht werden.

II.1.1.1.2 Prozessanforderungen

Filamentgeometrie: Durchmesser und Rundheit des Filaments sind entscheidend für einen kontinuierlichen Materialfluss. Ein konstanter Materialfluss gewährleistet eine gleichmäßige Dichteverteilung im gedruckten Teil. Kommerziell verfügbare Filamente haben eine Toleranz von +/- 0,05 mm für Durchmesser und Rundheit.

Mechanische Eigenschaften des Filaments: Die mechanischen Eigenschaften des Filaments, insbesondere die Duktilität und Dehnbarkeit, müssen in einem Bereich liegen, in welchem das Aufwickeln auf eine Spule sowie das Biegen in der Filamentführung ohne einen Bruch des Stranges realisiert werden kann.

Oberflächeneigenschaften des Filaments: Um eine Anhaftung des Filaments im Bowdenzug im 3D-Drucker zu ermöglichen, muss die Filamentoberfläche eine glatte, gleitfähige Oberfläche aufweisen.

Schmelztemperatur: Da die meisten 3D-Drucker nur bis maximal 260 °C Düsentemperatur arbeiten, sollte die Verarbeitungstemperatur unterhalb dieses Wertes liegen.

II.1.1.2 Material- und Prozessanforderungen für den Spritzgießprozess

II.1.1.2.1 Materialanforderungen

Viskosität: Die Viskosität sollte im Bereich von 5-25 g/10min bei MFI-Messverfahren mit 190 °C und 2,16 kg Prüflast liegen.

Kristallisationsverhalten: Für das Spritzgussverfahren ist die Kristallisationskinetik von teilkristallinen Polymeren wichtig, da sie einen Einfluss auf die Zykluszeit hat. So kann bei zunehmender Kristallisationsgeschwindigkeit die Kühlzeit reduziert und damit die Zykluszeit minimiert werden. Darüber hinaus weisen hochkristalline Teile bessere mechanische Eigenschaften auf.

Thermische Stabilität: Eine ausreichende thermische Stabilität des Materials ist für das Spritzgießverfahren sehr wichtig. Mit zunehmender Verweilzeit im Zylinder kommt es zu einem Kettenabbau (Reduzierung der Viskosität) und damit zu einer Reduzierung der mechanischen Eigenschaften. Um Probleme während der Verarbeitung zu vermeiden, sollte die Materialstabilität für mindestens 10 Minuten gewährleistet sein.

Mechanische Eigenschaften: Eine ausreichende Festigkeit und Duktilität ist für Konsumgüter wie z.B. ein Frisbee eine Grundvoraussetzung. Daher sollte die Charpy-Schlagzähigkeit für die nicht-gekerbten Proben > 80 kJ/m² (oder Charpy Kerbschlagzähigkeit mind. im Bereich 4-5 kJ/m²) und die Zugfestigkeitsfestigkeit > 25 MPa sowie E-Modul-Kennwerte > 1500 MPa sein. Zusätzlich sollte die Bruchdehnung des Teils > 10 % betragen, da ein Splitterbruch beim Versagen des Bauteiles ausgeschlossen werden muss.

II.1.1.2.2 Prozessanforderungen

Geometrie der Gefügestrom: Die Dosierung der Granulate erfolgt mittels gravimetrischer Dosierreinrichtungen. Damit ein homogener Materialfluss gewährleistet werden kann, muss das Granulat eine ausreichend gute Fließeigenschaft / Rieseigenschaft aufweisen.

Mechanische Stabilität der Granulate: Da das Material im Trichter der Spritzgießmaschine aufbewahrt wird und dort die Temperatur Werte von > 100 °C erreichen kann, muss sichergestellt werden, dass die Granulate nicht zusammenkleben und die Dosierung unproblematisch verläuft.

Schmelztemperatur: Die maximal verfügbare Verarbeitungstemperatur von Spritzgießmaschinen beträgt bis zu 350 °C. Die Verarbeitungstemperatur des zu verarbeitenden Polymers sollte unter diesem Bereich liegen.

II.1.2 AP2

Die Durchführung von AP2 erfolgte durch den portugiesischen Entwicklungspartner Biotrend. In diesem Arbeitspaket wurde PHB-Polymer zur Charakterisierung und Evaluierung hergestellt. Die ermittelten Ergebnisse der thermischen und rheologischen Eigenschaften sind unter AP5 aufgeführt.

II.1.3 AP3

Die Durchführung von AP3 erfolgte durch das polnische Forschungsinstitut IBWCh. In diesem Arbeitspaket wurden nanoskalige Cellulosefasern (engl. cellulose nanofibres (CNF)) aus unterschiedlichen Zellstofftypen hergestellt und für die anschließende Einarbeitung in PHA-Formulierungen bereitgestellt. Aufgrund der sehr großen Oberflächen und der hohen Oberflächenpolarität neigen CNF zur irreversiblen Agglomeratbildung („Verhornung“), wodurch sie für eine weitere Einarbeitung in eine Polymermatrix unbrauchbar werden. Um diese Problematik zu lösen wurden diesem Arbeitspaket unterschiedliche Methoden zur Aufbereitung und Weiterverarbeitung für die CNFs untersucht und evaluiert. Die hergestellten CNF-Suspensionen wurden in AP5 im Rahmen von Compoundiersuchen in die PHA-Matrix eingearbeitet. Folgende Materialien wurden von IBWCh hergestellt und in AP5 im Rahmen der Compoundiersuche verwendet (Tab. 1).

Tab. 1: Übersicht der von nanoskaligen Cellulosefasern (CNF) von IBWCh mit Zusammensetzung

Bezeichnung	Bestandteile	Zusammensetzung
CNF/BMP1 (1:1)		
[CF/CNF]/BMP1 (1:1)		
[CF/CNF]/BMP1 (9:1)-Mix A		
[CF/CNF]/BMP1 (9:1)-Mix B		
[CF/CNF]/BMP1 (9:1)-Mix C		
[CF/CNF]/BMP1 (9:1)		
[CF/CNF]/BMP5 (9:1)		
[CF/CNF]/BMP17 (9:1)		

II.1.4 AP4

Die Durchführung von AP4 erfolgte durch das polnische Forschungsinstitut ICSO. In diesem Arbeitspaket wurden biobasierte multifunktionale Weichmacher (engl. biobased multifunctional plasticizer (BMP)) in enger Abstimmung mit dem Fraunhofer ICT und dem IBWCh entwickelt und bereitgestellt. Die von ICSO hergestellten BMPs sowie ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Übersicht der hergestellten biobasierten multifunktionalen Weichmachern (BMP) mit Eigenschaften

Bezeichnung	Chemische Bezeichnung	Dichte [g/cm ³]		Kinematische Viskosität [mm ² /s]		Hydroxylzahl [mgKOH/g]	Säurezahl [mgKOH/g]
		40 °C	60 °C	40 °C	60 °C		
BMP1							
BMP2							
BMP3							
BMP4							
BMP5							
BMP6							
BMP7							
BMP8							
BMP10							
BMP11							
BMP12							
BMP13							
BMP14							
BMP15							
BMP17							
BMP18							
BMP19							
BMP20							
BMP22							

Die eingesetzten BMPs verfügen über folgende Fettsäurebestandteile (ermittelt mittels Gaschromatografie), siehe Tab. 3.

Tab. 3: Fettsäurebestandteile der BMP

Bestanteil (% m/m)	BMPs 10, 13, 14, 18, 19	BMPs 11, 15	BMPs 12, 16	BMPs 17, 22

II.1.5 AP5

Die Aufgabe von AP 5 war es die biobasierten Einzelkomponenten PHB, CNF und BMP mittels Compoundierung auf gleichläufigen Doppelschneckenextrudern zusammenzuführen und zu einem Bio-Komposit zu vereinen. Aufgrund der geringen verfügbaren Mengen an PHB durch Bio-trend wurde für die Entwicklung der Formulierungen das kommerzielle PHB(V) Y1000P von Tianan mit etwa 3 Gew.-% Valeratanteil verwendet.

Aufgrund der vergleichsweise scher- und temperatursensiblen Werkstoffeigenschaften von PHB(V) war es wesentlich über den gesamten Compoundierungsprozess eine schonende Verarbeitung zu gewährleisten und damit eine thermische Schädigung zu vermeiden. Die anspruchsvolle Dosierung der Einzelkomponenten erfolgte mittels gravimetrischer und volumetrischer Dosierwagen, wobei insbesondere die homogene Zuführung der biobasierten Weichmacher ohne und in Kombination mit den CNF gewährleistet werden musste. Insgesamt wurden zur Entwicklung der PHB(V)-Formulierungen acht Versuchsreihen durchgeführt. Zur Ermittlung und Evaluierung der resultierenden werkstofflichen Kenndaten wurden die entwickelten Komposite mechanisch und thermisch analysiert. Die Validierung der Filamente für den 3D-Druck erfolgte anhand ausgewählter Materialformulierungen aus den absolvierten Versuchsreihen.

Auf der Grundlage der durchgeführten Compoundierarbeiten und Werkstoffcharakterisierungen wurden wesentliche Informationen zur Herstellung der Komposite (Verarbeitungsfenster etc.) gewonnen und alle hinsichtlich der Verarbeitung relevanten Informationen zu einem Prozessdatenblatt für die Compoundierung (inklusive Filamentherstellung) zusammengefasst.

II.1.5.1 Verwendete Materialien, Anlagen- und Prüftechnik

II.1.5.1.1 Materialien

Für die Compoundierungsversuche wurde kommerziell verfügbares Enmat PHB(V) Y1000P von Tianan mit einer Dichte von $1,24 \text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzpunkt von $172,3 \text{ °C}$ verwendet. Als Weichmachersysteme wurden die vom Projektpartner ICSO zur Verfügung gestellten Weichmacher sowie Kombinationen aus Weichmacher und CNF von IBWCh verarbeitet. In Tab. 1 und Tab. 2 sind die in Versuchsreihe 1-8 verwendeten Materialien zusammengefasst.

Für alle Weichmacher wurden Dosiergehalte zwischen 5 bis 15 Gew.-% (Gewichtsprozent) vorgesehen, da bei diesem Anteil erfahrungsgemäß die Wirkung der Weichmacher optimal ist. Es gilt folgender Zusammenhang: Niedrigere Gehalte führen in der Regel nur zu einer unzureichenden Steigerung der Duktilität, zu hohe Dosiermengen führen zu einer zunehmenden Phasentrennung aufgrund abnehmender Verträglichkeit der Komponenten.

Weiterhin ist allgemein bekannt, dass PHB(V) aufgrund seiner molekularen Struktur äußerst träge kristallisiert. Im amorphen Zustand verfügt PHB(V) über einen weichelastischen Zustand, der dem Verhalten eines Kaugummis ähnelt. In diesem Zustand ist PHB(V) nicht verarbeitungsfähig, denn erst durch Kristallisation erhält PHB(V) seine Festigkeit. Deshalb wurde allen Chargen ein Nucleierungsmittel (NA) mit einem Anteil von 1 Gew.-% hinzugefügt, um die Kristallisationsgeschwindigkeit zu erhöhen und damit die Verarbeitungseigenschaften zu verbessern.

II.1.5.1.2 Anlagentechnik

Compoundierung

Die Compoundierung erfolgte auf einem Doppelschneckenextruder Micro 27-36D der Firma Leistritz (Schneckendurchmesser 27 mm, Prozesslänge 36D). Die im Rahmen der Versuche verwendeten Extrusionsparameter sind in Versuchsreihe 1 aufgeführt. Aufgrund der hohen Temperatur- und Schersensibilität von PHB(V) wurden sehr materialschonende Extrusionsparameter sowie eine scherungsreduzierte Extruderschnecke verwendet. In Abb. 2 ist das optimierte Schneckendesign, welches zur Herstellung der PHB(V) Formulierungen verwendet wurde schematisch dargestellt.

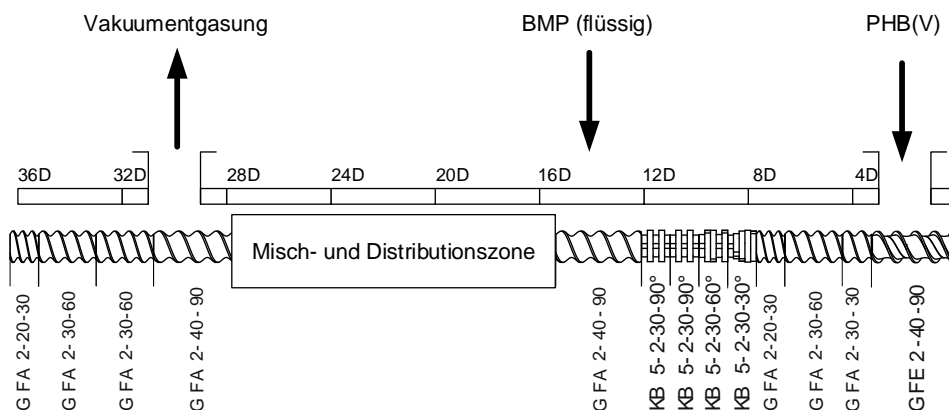


Abb. 2: Schneckendesign zur Herstellung der PHB(V) Formulierungen

II.1.5.1.3 Dosiertechnik

Für die Dosierung der unterschiedlichen Materialien wurden folgende Waagen mit passender Dosierungsleistung und Dosierschneckenausführungen ausgewählt:

- Polymer (PHB(V)): Brabender-FlexWall Plus-Dosierer Typ FW40 Plus mit Granulatwendelschnecke, Vormischung mit Nukleierungsmittel (1 Gew.-%)
- Weichmacher: Viscotec Endloskolbenpumpe, kleiner Rotor / Stator (8 mm)

II.1.5.1.4 Spritzgießen

Die Herstellung der Prüfkörper wurde mit einer ENGEL Spritzgießmaschine ES200/60 HL ST mit einer Schließkraft von 600 kN durchgeführt. Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften wurden für jede Charge insgesamt 26 Campus A Prüfkörper hergestellt und anschließend geprüft. Vor der Herstellung wurden die Granulate in Umluft-Portionstrocknern (Hersteller: Helios) über 4 Stunden bei 80 °C getrocknet.

II.1.5.1.5 Charakterisierung

Zugversuch nach DIN EN ISO 527-2

Die Zugversuche wurden mit der Universalprüfmaschine H&P Inspekt table 50 von Hegewald und Peschke mit einer 10 kN Messdose durchgeführt. Die Startgeschwindigkeit bei den Messungen betrug 1 mm/min; ab einer Dehnung von 0,3 % dann 50 mm/min. Zur Bestimmung des Mittelwertes (\bar{x}) und Standardabweichung (s) wurden jeweils insgesamt 10 Prüfkörper geprüft.

Charpy Kerbschlagversuch nach ISO 179-1/1eA

Die Prüfung der Proben erfolgte mit einem Ceast RESIL Impactor unter Verwendung eines 1 J Hammers und einem Fallwinkel von 150°. Die Proben wurden vor dem Versuch gekerbt (Charpy ISO 179-1/1eA) und 24 Stunden bei Normklima (23 °C/ 50 % Luftfeuchtigkeit) konditioniert. Die Prüfung erfolgte ebenfalls unter Normklima. Zur Bestimmung des Mittelwertes (\bar{x}) und Standardabweichung (s) wurden jeweils insgesamt 10 Prüfkörper geprüft.

DSC-Analyse

Die Prüfung wurde mit der DSC 1 der Fa. Mettler Toledo durchgeführt. Hierbei wurden die Proben direkt aus dem Granulat entnommen. Die gemessene Probenmenge betrug ~10 mg pro Messdurchlauf, was den Empfehlungen nach DIN 53765 für die Bestimmung von Kristallisationsverhalten entspricht. Es wurden perforierte Aluminiummesstiegel verwendet, um freiwerdende Feuchtigkeit entweichen lassen zu können. Die Messungen wurden mit Probe und Referenz bei Raumtemperatur gestartet. Anschließend erfolgte das Aufheizen und Abkühlen gemäß den unten angegebenen Temperaturprogrammen. In Tab. 4 ist das Temperaturprogramm und die verwendeten Parameter für die nicht-isothermen DSC-Messungen zusammengefasst.

Tab. 4: Temperaturprogramm und Parameter für die nicht-isothermen DSC-Messungen

Zyklus	Geräteeinstellung
1. Aufheizzyklus	Aufheizen von 25 °C auf 220 °C mit Gradient 10 K/min; Haltezeit 2 min
1. Abkühlzyklus	Abkühlen von 220 °C auf 25 °C mit Gradient 10 K/min
2. Aufheizzyklus	Aufheizen von 25 °C auf 220 °C mit Gradient 10 K/min
Parameter	Geräteeinstellung
Einwaage	10±0,5 mg
Gas	Stickstoff
Tiegel	Aluminium

Mittels der nicht-isothermen DSC-Analyse wurden die materialspezifischen Kennwerte, wie Glasübergangs- (T_g), Kristallisations- (T_c) und Schmelztemperatur (T_m) der einzelnen Proben bestimmt.

II.1.5.2 Versuchsreihe 1

In dieser ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss von multifunktionalen Weichmachern auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften von PHB(V) untersucht. Hierbei wurden insgesamt vier unterschiedliche Weichmachersysteme mit PHB(V) im Rahmen der Doppelschneckenextrusion compoundiert und anschließend pelletiert. Die thermische Charakterisierung erfolgte mittels DSC-Analyse an Granulaten, die mechanische Auswertung erfolgte an spritzgegossenen Prüfkörpern.

Ziel der ersten Versuchsreihe war es, einen ersten Eindruck hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und Prozessstabilität sowie erste Werkstoffkenndaten zu erhalten.

Für die Compoundierungsversuche wurde das PHB(V) Enmat Y1000P von Tianan verwendet. Als Weichmachersysteme wurden vom Projektpartner ICSO für die erste Versuchsreihe vier multifunktionale Weichmacher (BMP1 bis BMP4) bereitgestellt. In Tab. 2 und Tab. 3 sind die wichtigsten Eigenschaften der eingesetzten Weichmacher zusammengefasst. In Tab. 5 ist der verwendete Versuchsplan und in Tab. 6 sind die Extrusionsparameter der ersten Versuchsreihe (Versuchsreihe 1) dargestellt.

Tab. 5: Versuchsplan Versuchsreihe 1

Bezeichnung	Polymer	Anteil [%]	Weichmacher	Anteil [%]	Additiv	Anteil [%]
120717-01	PHB(V)	99,0	-	0,0	NA1	1
120717-02	PHB(V)	91,5	BMP1	7,5	NA1	1
120717-03	PHB(V)	89,0	BMP1	10,0	NA1	1
120717-07	PHB(V)	89,0	BMP2	10,0	NA1	1
120717-11	PHB(V)	89,0	BMP3	10,0	NA1	1
120717-15	PHB(V)	89,0	BMP4	10,0	NA1	1

Tab. 6: Extrusionsparameter Versuchsreihe 1

Bezeichnung	Auslastung [%]	Druck an Düse [bar]	Schmelztemperatur Düse [°C]	Durchsatz [kg/h]	Extruder-Temperatur [°C]	Drehzahl Schnecke [1/min]	SEE* [kWh/kg]
120717-01	46	33	180	10	160...160	210	0,20
120717-02	44	26	179	10	160...160	210	0,16
120717-03	32	21	180	10	160...160	210	0,14
120717-07	25	18	181	10	160...160	210	0,11
120717-11	22	16	180	10	160...160	210	0,10
120717-15	24	18	181	10	160...160	210	0,11

*Anmerkung zur Tabelle: Spezifischer Energieeintrag

Die Herstellung aller Proben konnte problemlos realisiert werden. Es kam zu keinen unvorhergesehenen Beeinträchtigungen während des Compoundierungsprozesses. Im Anschluss an die Compoundierung erfolgte die Prüfkörperherstellung sowie die Charakterisierung der Proben mittels DSC-Analysen, Zugversuchen und Charpy-Kerbschlagversuchen.

Ergebnisse aus Versuchsreihe 1

DSC-Analyse: Der Vergleich der Abkühlkurven (a) zeigte eine im Vergleich zur Nullprobe minimal später einsetzende Kristallisation (bei geringeren Temperaturen). Ferner sind die gemessenen Kristallisationsenthalpien im Vergleich zur Referenzprobe geringer. Das bedeutet, dass die multifunktionalen Weichmacher die Kristallisationskinetik von PHB(V) negativ beeinflussen und sich daraus resultierend ein geringerer Kristallisationsgrad im Vergleich zur Referenzprobe einstellt. Betrachtet man die Ergebnisse der 2. Aufheizung so wird deutlich, dass sich die Schmelztemperatur sowie die Schmelzenthalpie im Vergleich zur Referenzprobe verringert. In Tab. 7 ist eine Übersicht über die Schmelztemperaturen (T_m), die Kristallisationstemperaturen (T_c), die Schmelzenthalpien (ΔH_m), die Kristallisationsenthalpien (ΔH_c) sowie über die berechneten Kristallisationsgrade (X_c) gegeben.

Tab. 7: Ergebnisse aus der DSC Analyse (Versuchsreihe 1)

Bezeichnung	2. Aufheizung		1. Abkühlung		X_c [%]
	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	
120717-01	172,3	95,0	124,7	85,7	78,6
120717-02	168,8	81,6	119,5	72,7	66,7
120717-03	166,5	73,4	118,2	65,4	60,0
120717-07	169,3	79,6	117,5	71,3	65,4
120717-11	168,3	73,2	116,5	66,1	60,6
120717-15	169,7	78,3	115,3	69,8	64,0

Die Berechnung des Kristallisationsgrades erfolgte mit Gleichung (1):

$X_c = \Delta H_m / \Delta H_{0m} \times 100$	Gleichung (1)
	Mit $\Delta H_{0m} = 109 \text{ J/g}^1$

Mechanische Charakterisierung: In Tab. 8 sind die mechanischen Kennwerte Kerbschlagzähigkeit nach Charpy, Zugfestigkeit, E-Modul und Bruchdehnung der Proben aufgeführt. Die Prüfung der Prüfkörper erfolgte 48 h (2 Tage) nach deren Herstellung.

Tab. 8: Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung (Versuchsreihe 1)

Bezeichnung	Charpy gekerbt [kJ/m ²]		Zugfestigkeit [MPa]		E-Modul [MPa]		Bruchdehnung [%]	
	x	s	x	s	x	s	x	s
120717-01	2,0	0,3	40	0,4	3307	54	6,1	1,1
120717-02	3,5	0,6	33	1,1	2122	161	7,7	0,6
120717-03	4,5	0,4	29	0,3	1683	29	9,1	0,8
120717-07	1,3	0,1	31	0,3	2469	41	7,1	1,9
120717-11	2,3	0,1	32	0,3	2286	27	8,5	0,6
120717-15	2,5	0,1	32	0,5	2199	37	8,1	1,0

Wie in Tab. 8 ersichtlich, zeigen lediglich die Proben 120717-02 (7,5% BMP1) und 120717-03 (10 % BMP1) eine nennenswerte Steigerung der mechanischen Kennwerte. Bei beiden Proben erfüllt der Weichmacher seine Funktion, da die Sprödigkeit reduziert und die Duktilität bis auf eine Kerbschlagzähigkeit von 4,5 kJ/m² gesteigert wird.

II.1.5.3 Versuchsreihe 2

Auch in der zweiten Versuchsreihe wurde kommerziell verfügbares Enmat PHB(V) vom Typ Y1000P als Basismatrix verwendet. Als Weichmachersysteme wurden BMP1 und BMP5 bis BMP7 verwendet. Die Dosiermenge für BMP 1 und BMP5 betrug 8, 10 und 12 Gew.-%, wohingegen bei BMP6 und BMP7 nur eine Dosiermenge von 10 Gew.-% aufgrund der geringen Menge an Weichmacher in die PHB(V) Matrix eingebracht wurde. In Tab. 2 und Tab. 3 sind die wichtigsten Eigenschaften der eingesetzten Weichmacher zusammengefasst. Auch in dieser Versuchsreihe wurden die Proben mit einem Nukleierungsmittel (Anteil: 1 Gew.-%) zur Verbesserung der Kristallisationseigenschaften ergänzt. In Tab. 9 ist der verwendete Versuchsplan dargestellt.

Tab. 9: Versuchsplan Versuchsreihe 2

Bezeichnung	Polymer	Anteil [%]	Weichmacher	Anteil [%]	Additiv	Anteil [%]
141117-01	PHB(V)	99,0	-	0,0	NA1	1
141117-02	PHB(V)	91,0	BMP1	8,0	NA1	1
141117-03	PHB(V)	89,0	BMP1	10,0	NA1	1
141117-04	PHB(V)	87,0	BMP1	12,0	NA1	1
141117-05	PHB(V)	91,0	BMP5	8,0	NA1	1
141117-06	PHB(V)	89,0	BMP5	10,0	NA1	1
141117-07	PHB(V)	87,0	BMP5	12,0	NA1	1
141117-08	PHB(V)	89,0	BMP6	10,0	NA1	1
141117-09	PHB(V)	89,0	BMP7	10,0	NA1	1

Anmerkung zur Tabelle: Herstellung der hellroten Charge mittels Doppelschneckenextrusion nicht möglich.

Ergebnisse aus Versuchsreihe 2

Die Proben mit den Weichmachern BMP1, BMP5 und BMP6 konnten problemlos hergestellt werden. Bei BMP7 konnte keine Probemenge zur weiteren Charakterisierung entnommen werden, da die Schmelzfestigkeit zu gering und damit eine Probeentnahme nicht möglich war. Die erfolgreich hergestellten Proben wurden im Anschluss mittels Zugversuchen und Charpy-Kerbschlagversuchen charakterisiert. In Tab. 10 sind die mechanischen Kennwerte Charpy Kerbschlagzähigkeit, Zugfestigkeit, E-Modul und Bruchdehnung der Proben aufgeführt. Die Prüfung der Proben erfolgte 4 Wochen nach deren Herstellung.

Tab. 10: Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung (Versuchsreihe 2)

Bezeichnung	Charpy gekerbt [kJ/m ²]		Zugfestigkeit [MPa]		E-Modul [MPa]		Bruchdehnung [%]	
	x	s	x	s	x	s	x	s
141117-01	1,7	0,2	44,9	0,5	3978	95	2,3	0,2
141117-02	2,3	0,1	32,5	0,1	2270	24	5,6	0,1
141117-03	2,3	0,1	29,9	0,1	2051	18	5,5	0,2
141117-04	2,4	0,1	27,6	0,4	1848	17	5,6	0,3
141117-05	2,3	0,1	34,1	0,3	2562	118	4,9	0,3
141117-06	2,2	0,1	30,8	0,2	2294	14	4,8	0,2
141117-07	2,2	0,1	29,0	0,1	2183	23	4,6	0,1
141117-08	1,7	0,1	34,2	0,5	2582	92	4,1	0,2

Vergleicht man die Kennwerte der Referenzproben aus Tab. 8 und Tab. 10 so erkennt man das für PHB(V) typische Alterungsverhalten. Durch sogenannte sekundäre Kristallisationseffekte nimmt die Sprödigkeit und Steifigkeit zu, während die Kerbschlagzähigkeit und Bruchdehnung sinkt.

Beim Vergleich der Weichmacher enthaltenen Proben mit der Referenzprobe konnte festgestellt werden, dass alle getesteten Weichmacher dieser Versuchsreihe, unter Ausnahme von BMP6, die Kerbschlagzähigkeitskennwerte und Bruchdehnung leicht erhöhen und damit zu besseren Kennwerten führen. Unabhängig vom Weichmacher sinken die ermittelten Kennwerte für E-Modul und Zugfestigkeit erwartungsgemäß mit zunehmendem Weichmacheranteil. Die besten Ergebnisse dieser Reihe liefert Probe 141117-04 mit 2,4 kJ/m² bei einem BMP1 Gehalt von 12 Gew.-%.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Weichmacher BMP1, BMP5 und BMP6 zu einer Reduzierung der Sprödigkeit und Steifigkeit führen und damit eine höhere Duktilität des Compounds bewirken.

II.1.5.4 Versuchsreihe 3

In der dritten Versuchsreihe wurde der Einfluss von unterschiedlichen Nukleierungsmitteln, kommerziell verfügbaren Weichmachern sowie dem von ICSO synthetisierten Weichmachers BMP8 untersucht. Die Herstellung und Charakterisierung der Compounds erfolgte identisch zu den vorhergehenden Versuchsreihen. Der Hauptgrund in der Evaluierung alternativer Weichmachersysteme bestand im hohen Preis des Additives NA1, welches selbst bei einer geringen Dosierung von 1 Gew.-% die Gesamtkosten des Compounds signifikant erhöhen würde. Die Dosiermenge von

NA1, NA2 und NA4 lag wiederum bei 1 Gew.-%, lediglich bei NA3 wurde ein höherer Anteil von 1,45 Gew.-% in die Polymermatrix eingebracht. Die kommerziellen Weichmacher KW1, KW2 und KW3 sowie BMP8 wurden in Dosiergehalten von 8, 10 und 12 Gew.-% eingesetzt. In Tab. 11 ist der verwendete Versuchsplan dargestellt.

Tab. 11: Versuchsplan Versuchsreihe 3

Bezeichnung	Polymer	Anteil [%]	Weichmacher	Anteil [%]	Additiv	Anteil [%]
030518-01	PHB(V)	99	-	0	NA1	1
030518-02	PHB(V)	99	-		NA2	1
030518-03	PHB(V)	98,55	-		NA3	1,45
030518-04	PHB(V)	99	-		NA4	1
030518-05	PHB(V)	91	BMP8	8	NA1	1
030518-06	PHB(V)	89	BMP8	10	NA1	1
030518-07	PHB(V)	87	BMP8	12	NA1	1
030518-08	PHB(V)	91	KW1	8	NA1	1
030518-09	PHB(V)	89	KW1	10	NA1	1
030518-10	PHB(V)	87	KW1	1	NA1	1
030518-11	PHB(V)	91	KW2	8	NA1	1
030518-12	PHB(V)	89	KW2	10	NA1	1
030518-13	PHB(V)	87	KW2	12	NA1	1
030518-14	PHB(V)	89	KW3	10	NA1	1

Anmerkung zur Tabelle: Herstellung der hellroten Chargen mittels Doppelschneckenextrusion nicht möglich.

Aufgrund von Verarbeitungsproblemen (Phasentrennung der Schmelze aufgrund von Inkompatibilitätseffekten der Materialien) konnten die Proben 03052018-05 bis -07 (BMP8), und -10 bis -13 (KW2) nicht hergestellt werden. Die Verarbeitung der restlichen Proben verlief problemlos und es konnte eine ausreichende Menge an Granulaten zur weiteren Verarbeitung bereitgestellt werden. Die Prüfung der Proben erfolgte 2 Wochen nach deren Herstellung.

Ergebnisse aus Versuchsreihe 3

DSC-Analyse: Der Vergleich der Abkühlkurven der Nukleierungsmittel zeigte vergleichsweise ähnliche Kristallisationstemperaturen, allerdings teils deutlich höhere Kristallisationsenthalpien und damit Kristallisationsgrade. Im Gegensatz hierzu zeigen die DSC-Ergebnisse mit Weichmacher im Vergleich zur Nullprobe leicht reduzierte Kristallisationsenthalpien. Das bedeutet, wie auch schon in den vorherigen Kampagnen zu beobachten war, dass die multifunktionalen Weichmacher die Kristallisationskinetik von PHB(V) negativ beeinflussen und sich daraus resultierend ein geringerer Kristallisationsgrad im Vergleich zur Referenzprobe einstellt.

Betrachtet man die Ergebnisse der 2. Aufheizung ist erkennbar, dass die Schmelztemperatur sowie die Schmelzenthalpie für die nukleierten sowie die BMP-modifizierten Proben im Vergleich zur Referenzprobe leicht verringert ist.

In Tab. 12 ist eine Übersicht über die Schmelztemperatur (T_m), Kristallisationstemperaturen (T_c), Schmelzenthalpien (ΔH_m), Kristallisationsenthalpien (ΔH_c) sowie den berechneten Kristallisationsgrad (X_c) gegeben. Die Berechnung des Kristallisationsgrades erfolgte mit Gleichung (1), siehe II.1.5.2.

Tab. 12: Ergebnisse der DSC Analyse (Versuchsreihe 3)

Bezeichnung	10 K/min				X _c [%]
	2. Aufheizung		1. Abkühlung		
	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	T _c [°C]	ΔH _c [J/g]	
030518-01	174	76,6	125	68,4	70,3
030518-02	172	77,5	121	70,5	71,1
030518-03	173	81,2	120	72,1	74,5
030518-04	174	83,1	122	75,2	76,2
030518-08	170	78,1	120	69,2	71,7
030518-09	169	78,6	120	69,8	72,1
030518-14	170	71,0	120	62,7	65,1

Mechanische Charakterisierung: In Tab. 13 sind die mechanischen Kennwerte Kerbschlagzähigkeit nach Charpy, Zugfestigkeit, E-Modul und Bruchdehnung sowie die MFI-Kennwerte der Proben aufgeführt. Die Prüfung der Prüfkörper erfolgte 48 h nach deren Herstellung.

Tab. 13: Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung (Versuchsreihe 3)

Bezeichnung	Charpy gekerbt [kJ/m ²]		Zugfestigkeit [MPa]		E-Modul [MPa]		Bruchdehnung [%]		MFI* [g/10min]
030518-01	2,1	0,4	38,2	0,3	3035	87	4,3	0,1	17,9
030518-02	1,8	0,4	39,3	0,5	2758	78	4,4	0,1	23,2
030518-03	1,7	0,4	38,8	0,1	2827	43	4,4	0,1	18,6
030518-04	1,8	0,4	39,6	0,5	3192	136	3,9	0,6	19,2
030518-08	3,6	0,6	29,8	0,1	1927	54	6,6	0,1	24
030518-09	3,1	0,4	27,8	0,1	1929	24	5,9	0,2	26,7
030518-14	2,9	0,6	27,1	0,3	1987	54	5,0	0,1	-

*Anmerkung zur Tabelle: Prüftemperatur: 190 °C, Prüflast: 2,16 kg

Wie in Tab. 13 ersichtlich, zeigen lediglich die Chargen mit KW1 und KW2 eine nennenswerte Steigerungen der mechanischen Kennwerte. Bei diesen Proben erfüllen die eingesetzten Weichmacher ihre Funktion, da die Sprödigkeit reduziert und die Duktilität gesteigert wird. Wie zu erwarten werden die o.g. Kennwertänderungen mit zunehmendem Weichmachergehalt verstärkt. Die besten Ergebnisse liefert die Probe 030518-08 mit einer Kerbschlagzähigkeit von 3,6 kJ/m² bei einer KW1-Konzentration von 8 Gew.-%. Eine weitere Erhöhung der Dosiermenge auf 10 Gew.-% wirkt sich wiederum nachteilig auf das Eigenschaftsprofil aus, da die Kerbschlagzähigkeit auf einen Wert von 3,1 kJ/m² sinkt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die eingesetzten Weichmacher ihre Funktion erfüllen und zu einer Erhöhung der Werkstoffzähigkeit führen. Die verwendeten Nukleierungsmittel haben keinen wesentlichen Einfluss auf die Kristallisationseigenschaften und mechanischen Kennwerte der Proben. Deshalb wurde für die weitere Verarbeitung NA4 ausgewählt, da dieses Nukleierungsmittel das kostengünstigste von allen untersuchten Nukleierungsmitteln ist.

II.1.5.5 Versuchsreihe 4

In der vierten Versuchsreihe wurde die Wirkung der fünf neuen Weichmachersysteme BMP10, BMP11, BMP12, BMP13 und BMP14 untersucht. In Tab. 14 ist der verwendete Versuchsplan dargestellt.

Tab. 14: Versuchsplan Versuchsreihe 4

Bezeichnung	Polymer	Anteil [%]	Weichmacher	Anteil [%]	Additiv	Anteil [%]
240718-01	PHB(V)	100	-	0	NA4	1
240718-02	PHB(V)	92	BMP10	8	NA4	1
240718-03	PHB(V)	90	BMP10	10	NA4	1
240718-04	PHB(V)	88	BMP10	12	NA4	1
240718-05	PHB(V)	92	BMP11	8	NA4	1
240718-06	PHB(V)	90	BMP11	10	NA4	1
240718-07	PHB(V)	88	BMP11	12	NA4	1
240718-08	PHB(V)	92	BMP12	8	NA4	1
240718-09	PHB(V)	9	BMP12	10	NA4	1
240718-10	PHB(V)	88	BMP12	12	NA4	1
240718-11	PHB(V)	92	BMP13	8	NA4	1
240718-12	PHB(V)	96	BMP13	4	NA4	1
240718-13	PHB(V)	87	BMP13	12	NA4	1
240718-14	PHB(V)	92	BMP14	8	NA4	1
240718-15	PHB(V)	90	BMP14	10	NA4	1
240718-16	PHB(V)	88	BMP14	12	NA4	1

Anmerkung zur Tabelle: Herstellung der hellroten Chargen mittels Doppelschneckenextrusion nicht möglich.

Aufgrund von Verarbeitungsproblemen (Phasentrennung der Schmelze aufgrund von Inkompatibilitätseffekten der Materialien) konnten die Proben 24072018-04 (BMP10) und -11 (BMP13) sowie -13 bis -16 (BMP14) nicht hergestellt werden (rot hinterlegte Probenbezeichnungen). Die Verarbeitung der restlichen Proben verlief problemlos und es konnten ausreichende Mengen an Granulaten zur weiteren Verarbeitung bereitgestellt werden. Die mechanische Charakterisierung der Prüfkörper erfolgte vier Wochen nach deren Herstellung.

Ergebnisse aus Versuchsreihe 4

DSC-Analyse: Vergleicht man die Abkühlkurven der modifizierten Compounds so ist zu erkennen, dass alle Proben (außer Probe 24072018-12) durch eine später einsetzende Kristallisation (bei geringeren Temperaturen) sowie durch geringere Kristallisationsenthalpien und Kristallisationsgrade gekennzeichnet sind. Diese Beobachtung konnte auch schon in den vorherigen Versuchsreihen festgestellt werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die multifunktionalen Weichmacher die Kristallisationskinetik von PHB(V) negativ beeinflussen und sich daraus resultierend ein geringerer Kristallisationsgrad im Vergleich zur Referenzprobe einstellt.

Tab. 15: Ergebnisse der DSC Analyse (Versuchsreihe 4)

Bezeichnung	10 K/min		
	1. Abkühlung		
	T _c [°C]	ΔH _c [J/g]	X _c [%]
240718-01	123,2	75,2	69,0
240718-02	118,0	74,1	67,9
240718-03	117,3	69,9	64,1
240718-05	117,7	73,3	67,3
240718-06	117,8	68,6	62,9
240718-07	117,5	69,9	64,1
240718-08	117,7	69,7	63,9
240718-09	117,8	73,5	67,4
240718-10	117,7	63,5	58,3
240718-12	119,0	76,9	70,6

Weiterhin ist zu beobachten, dass die Schmelztemperatur sowie die Schmelzenthalpie für die modifizierten Proben allgemein im Vergleich zu unmodifiziertem PLA bei der 2. Aufheizung leicht verringert ist. In Tab. 15 ist eine Übersicht über die Kristallisationstemperaturen (T_c) und Kristallisationsenthalpien (ΔH_c) sowie den berechneten Kristallisationsgrad (X_c) gegeben. Die Berechnung des Kristallisationsgrades erfolgte mit Gleichung (1), siehe II.1.5.2.

Mechanische Charakterisierung: Die Ergebnisse der mechanischen Auswertung zeigen, dass zu hohe Weichmachergehalte zu einer Unverträglichkeit zwischen PHB(V) und Weichmacher führen. In der Folge sinkt die Schmelzfestigkeit wodurch kein Strangabzug und keine Granulierung realisierbar sind. Die Einbringung von Weichmachern führt zu einer Reduktion der E-Modul- und Zugfestigkeitskennwerte sowie zu einer Erhöhung der Kerbschlag- bzw. Streckdehnungskennwerte. Wie zu erwarten werden die o.g. Kennwertänderungen mit zunehmendem Weichmachergehalt verstärkt. Die besten Ergebnisse zur Verbesserung der Duktilität aus Versuchsreihe 4 liefert Weichmacher BMP10 und BMP12. Die Ergebnisse der mechanischen Untersuchung sind in Tab. 16 zusammengefasst.

Tab. 16: Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung (Versuchsreihe 4)

Bezeichnung	Charpy gekerbt [kJ/m ²]		Zugfestigkeit [MPa]		E-Modul [MPa]		Bruchdehnung [%]		HDT [°C]
240718-01	1,8	0,5	42,1	0,1	3539	53	3,3	0,1	144,0
240718-02	3,0	0,6	31,9	0,1	2163	56	6,4	0,5	125,8
240718-03	2,8	0,1	30,4	0,1	2030	28	6,5	0,3	126,2
240718-05	2,4	0,6	32,0	0,2	2543	25	4,8	0,3	134,3
240718-06	2,3	0,2	31,3	0,5	2549	35	4,2	0,5	130,4
240718-07	2,4	0,2	30,4	0,6	2557	43	4,1	0,5	134,6
240718-08	2,7	0,2	32,3	0,1	2180	30	5,9	0,3	127,0
240718-09	2,8	0,4	30,9	0,3	2128	33	5,8	0,5	124,8
240718-10	2,5	0,1	28,2	1,5	2052	39	4,3	0,9	124,5
240718-12	2,3	0,3	32,4	0,3	2902	59	2,9	0,0	135,3

II.1.5.6 Versuchsreihe 5

In der fünften Versuchsreihe wurde der Einfluss der Weichmacher BMP1 und BMP5, die in Versuchsreihe 1 bereits erfolgreich getestet wurden, in Kombination mit einem kommerziellem Kompatibilisierer untersucht. In Tab. 17 ist der verwendete Versuchsplan dargestellt.

Tab. 17: Versuchsplan Versuchsreihe 5

Bezeichnung	Polymer	Anteil [%]	Weichmacher	Anteil [%]	Kompati-bilisierer	Anteil [%]
161118-01	PHB(V)	100	-	0	VX	0
161118-02	PHB(V)	90	BMP1	5	VX	5
161118-03	PHB(V)	85	BMP1	5	VX	10
161118-04	PHB(V)	80	BMP1	5	VX	15
161118-05	PHB(V)	85	BMP1	10	VX	5
161118-06	PHB(V)	80	BMP1	10	VX	10
161118-07	PHB(V)	75	BMP1	10	VX	15
161118-08	PHB(V)	80	BMP1	15	VX	5
161118-09	PHB(V)	75	BMP1	15	VX	10
161118-10	PHB(V)	70	BMP1	15	VX	15
161118-11	PHB(V)	90	BMP5	5	VX	5
161118-12	PHB(V)	85	BMP5	5	VX	10
161118-13	PHB(V)	80	BMP5	5	VX	15
161118-14	PHB(V)	85	BMP5	10	VX	5
161118-15	PHB(V)	80	BMP5	10	VX	10
161118-16	PHB(V)	75	BMP5	10	VX	15
161118-17	PHB(V)	80	BMP5	15	VX	5
161118-18	PHB(V)	75	BMP5	15	VX	10
161118-19	PHB(V)	70	BMP5	15	VX	15
161118-20	PHB(V)	90	CNF/BMP1 (1:1)	10		
161118-21	PHB(V)	85		15		
161118-22	PHB(V)	80		20		

Anmerkung zur Tabelle: Herstellung der hellroten Chargen mittels Doppelschneckenextrusion nicht möglich.

Auch in dieser Versuchsreihe kam es aufgrund von Inkompatibilitätseffekten wieder zu einer Phasentrennung bei den Proben 16112018-08, -17 und -18 sowie allen Versuchsreihen unter Verwendung der Probe CNF/BMP (rot hinterlegte Probenbezeichnungen). Bei diesen Chargen war eine Granulatherstellung sowie die weitere Verarbeitung zu Probekörpern nicht möglich. Bei Sample IBWCH CNF/BMP1 (1:1) handelte es sich um eine Kombination aus dem Weichmacher BMP1 und CNFs, die in einem neuen Ansatz im Labor von IBWCh hergestellt wurde. Im Gegensatz zu den anderen Proben fand die Compoundierung dieser Chargen auf einem Haake-Extruder unter Vormischung der Komponenten statt. Trotz deutlicher Absenkung der Verarbeitungstemperatur wies die Schmelze eine sehr niedrige Viskosität auf, weshalb kein Strangabzug und -granulierung möglich war. In Abb. 3 ist die extrudierte Probe



Abb. 3: Extrudierte Probe 161118-20

16112018-20 gezeigt. Sehr deutlich ist auf dieser Aufnahme die Phasentrennung aufgrund der Unverträglichkeit zwischen Weichmachersystem und PHB(V) zu erkennen. Die Gründe für die Unverträglichkeit werden im Rahmen einer separaten Untersuchung weiter analysiert. Die Verarbeitung der restlichen Proben verlief problemlos und es konnten ausreichende Mengen an Granulaten zur weiteren Verarbeitung bereitgestellt werden. Die mechanische Charakterisierung der Prüfkörper erfolgte zwei Wochen nach deren Herstellung.

Ergebnisse aus Versuchsreihe 5

DSC-Analyse: Die DSC-Ergebnisse zeigen eine Abnahme der Kristallisationstemperaturen und der Kristallisationsenthalpien mit zunehmendem Gehalt an multifunktionalen Weichmachern und Kompatibilisierer VX. Es zeigt sich damit eine deutliche Verzögerung der Kristallisationsdynamik durch Einbringung beider Komponenten in die Polymermatrix. In Tab. 18 ist eine Übersicht über die Kristallisationstemperaturen (T_c), Kristallisationsenthalpien (ΔH_c) sowie den berechneten Kristallisationsgrad (X_c) gegeben.

Tab. 18: Ergebnisse der DSC Analyse (Versuchsreihe 5)

Bezeichnung	10 K/min		
	1. Abkühlung		
	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	X_c [%]
161118-01	120,5	80,5	73,8
161118-02	113,7	69,5	63,8
161118-03	112,3	64,3	58,9
161118-04	111,3	62,3	57,2
161118-05	111,8	67,3	61,7
161118-07	111,3	64,1	58,8
161118-08	109,8	59,6	54,6
161118-09	108,5	49,9	45,7
161118-10	114,0	72,7	66,7
161118-11	112,8	70,8	64,9
161118-12	111,7	61,9	56,8
161118-13	112,2	65,4	60,0
161118-14	111,8	65,6	60,1
161118-15	110,3	51,3	47,1
161118-16	109,8	59,6	54,6
161118-19	110,2	55,3	50,8

Mechanische Charakterisierung: Die zusätzliche Einbringung des Kompatibilisierers VX verbessert die Kerbschlagzähigkeit und Bruchdehnung nochmals signifikant. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Einbringung von VX die Verträglichkeit zwischen Weichmacher und PHB(V) erheblich gesteigert werden kann. Aufgrund der besseren Verträglichkeit können höhere Weichmachermengen in das System eingebracht werden. Anhand den Ergebnisse dieser Versuchsreihe können sowohl PHB(V)-Formulierungen für hochwertige Spritzgießartikel mit hohen Anforderungen an die Materialsteifigkeit und Festigkeit als auch Formulierungen mit hohem Anspruch an Flexibilität und Duktilität identifiziert werden.

1. Formulierungen mit hoher Materialsteifigkeit und -festigkeit:

Die besten Ergebnisse für eine hohe Materialsteifigkeit und -festigkeit erreichen die Proben 16112018-03 und -11 (5 Gew.-% BMP1) und -09 mit (5 Gew.-% BMP1) und 5 respektive 10 Gew.-% VX. Diese Materialien sind zusätzlich von einer ausreichend hohen Duktilität und Bruchdehnung gekennzeichnet und erfüllen damit die definierten Eigenschaften der PHB2MARKET Zielformulierung.

2. Formulierungen mit sehr hoher Duktilität und Flexibilität:

Die besten Ergebnisse für sehr hohe Duktilität und Flexibilität erreichen die Proben 16112018-08 und -09 mit 15 Gew.-% des Weichmachers BMP1 bzw. und 5 respektive 10 Gew.-% VX sowie die Proben 16112018-15 und 16112018-16 mit 10 Gew.-% BMP5 und 10 respektive 15 Gew.-% VX. Diese Materialien verfügen darüber hinaus auch über ausreichend gute Festigkeitskennwerte.

Tab. 19: Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung (Versuchsreihe 5)

Bezeichnung	Charpy gekerbt [kJ/m ²]		Zugfestigkeit [MPa]		E-Modul [MPa]		Bruchdehnung [%]	
161118-01	2,2	0,1	41,2	0,2	3035	61	12,0	1,5
161118-02	4,2	0,1	30,0	0,1	1714	7	14,1	3,5
161118-03	4,4	0,2	26,2	0,1	1520	6	22,0	4,2
161118-04	4,8	0,2	23,9	0,5	1450	82	36,8	4,8
161118-05	5,1	0,2	24,9	0,1	1211	13	21,6	0,7
161118-07	5,3	0,4	22,6	0,2	1145	34	35,2	5,9
161118-08	6,2	0,3	18,4	0,2	863	13	46,5	9,9
161118-09	8,0	0,7	16,4	0,4	796	40	42,5	8,6
161118-10	3,9	0,4	30,3	0,4	1845	54	19,8	6,3
161118-11	4,7	0,6	26,2	0,2	1604	27	38,1	7,7
161118-12	4,7	0,2	23,3	0,1	1436	8	63,9	3,8
161118-13	4,6	0,2	24,5	0,1	1337	13	28,8	11,4
161118-14	5,2	0,6	21,2	0,3	1129	58	62,8	6,0
161118-15	6,2	0,5	19,0	0,3	1163	47	>6	x
161118-16	6,2	0,3	18,4	0,2	863	13	46,5	9,9
161118-19	4,7	1,9	15,5	0,5	1254	21	6,3	1,0

II.1.5.7 Versuchsreihe 6

In der sechsten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Weichmacher BMP15, BMP16, BMP17, BMP18, BMP19 und BMP20 sowie NA4 als Nukleierungsmittel untersucht. In Tab. 20 ist der verwendete Versuchsplan dargestellt.

Tab. 20: Versuchsplan Versuchsreihe 6

Versuch	Polymer	Anteil [%]	Weichmacher	Anteil [%]
070319-01	PHB(V)	100	-	0
070319-02	PHB(V)	92	BMP15	8
070319-03	PHB(V)	90	BMP15	10
070319-04	PHB(V)	88	BMP15	12
070319-05	PHB(V)	92	BMP16	8
070319-06	PHB(V)	90	BMP16	10
070319-07	PHB(V)	88	BMP16	12
070319-08	PHB(V)	92	BMP17	8
070319-09	PHB(V)	90	BMP17	10
070319-10	PHB(V)	88	BMP17	12
070319-11	PHB(V)	92	BMP18	8
070319-12	PHB(V)	90	BMP18	10
070319-13	PHB(V)	88	BMP18	12
070319-14	PHB(V)	92	BMP19	8
070319-15	PHB(V)	90	BMP19	10
070319-16	PHB(V)	88	BMP19	12
070319-17	PHB(V)	92	BMP20	8
070319-18	PHB(V)	90	BMP20	10
070319-19	PHB(V)	88	BMP20	12
070319-20	PHB(V)	92	BMP10	8
070319-21	PHB(V)	90	BMP10	10
070319-22	PHB(V)	88	BMP10	12
070319-23	PHB(V)	92	BMP11	8
070319-24	PHB(V)	90	BMP11	10
070319-25	PHB(V)	88	BMP11	12
070319-26	PHB(V)	92	[CF/CNF]/BMP1 (1:1)	8
070319-27	PHB(V)	90	[CF/CNF]/BMP1 (1:1)	10
070319-28	PHB(V)	88	[CF/CNF]/BMP1 (1:1)	12
070319-29	PHB(V)	92	BMP12	8
070319-30	PHB(V)	88	BMP12	12

Anm.: die Verarbeitung und Herstellung der rot markierten Proben war nicht möglich.

Aufgrund von Verarbeitungsproblemen (Phasentrennung der Schmelze aufgrund von Inkompatibilitätseffekten der Materialien) konnten die Proben 07032019-04,-07,-13,-15,-16,-19 und -22-27 nicht hergestellt werden (rot hinterlegte Probenbezeichnungen). Die Verarbeitung der restlichen Proben verlief problemlos und es konnten ausreichende Mengen an Granulaten zur weiteren Verarbeitung bereitgestellt werden.

Ergebnisse aus Versuchsreihe 6

DSC-Analyse: Vergleicht man die Abkühlkurven der modifizierten Compounds, so ist zu erkennen, dass die mit BMP modifizierten Proben durch eine später einsetzende Kristallisation sowie durch geringere Kristallisationsenthalpien und Kristallisationsgrade gekennzeichnet sind. Diese Beobachtung konnte auch schon in den vorherigen Untersuchungen festgestellt werden. Dies ist ein

Hinweis darauf, dass die multifunktionalen Weichmacher die Kristallisationskinetik von PHB(V) negativ beeinflussen und sich daraus resultierend ein geringerer Kristallisationsgrad im Vergleich zur Referenzprobe einstellt. In Tab. 21 ist eine Übersicht über die Kristallisationstemperaturen (T_c) und Kristallisationsenthalpien (ΔH_c) sowie den berechneten Kristallisationsgrad (X_c) einer Auswahl von Proben gegeben.

Tab. 21: Ergebnisse der DSC Analyse aus der Versuchsreihe 6

Bezeichnung	10 K/min		
	1. Abkühlung		
	T_c [°C]	ΔH_c (J/g)	X_c [%]
070319-01	118,8	82,2	75,4
070319-08	116	68,8	63,1
070319-11	115,7	78,1	71,7
070319-14	116,2	66,6	61,1
070319-17	118,1	76,1	69,8
070319-20	116,6	75,7	69,4

Mechanische Charakterisierung: In Tab. 22 sind die mechanischen Kennwerte Kerbschlagzähigkeit nach Charpy, Zugfestigkeit, E-Modul und Bruchdehnung aufgeführt. Die Prüfung der Prüfkörper erfolgte jeweils nach 1 Tag und dann erneut nach 4 Wochen nach deren Herstellung. Hierdurch sollte das für PHB(V) typische Alterungsverhalten analysiert werden.

Tab. 22: Übersicht über die mechanischen Kennwerte aus dem Alterungsvergleich (Versuchsreihe 6)

Bezeichnung	Kerbschlag [kJ/m ²]		Zugfestigkeit [MPa]		E-Modul [MPa]		Bruchdehnung [%]	
	1 Tag	1 Monat	1 Tag	1 Monat	1 Tag	1 Monat	1 Tag	1 Monat
070319-01	1,4	1,5	42,0	44,7	3283	3977	3,8	3,3
070319-02	1,8	2,0	36,9	37,6	3142	3548	4,5	3,2
070319-03	2,2	2,1	34,2	35,7	2853	3210	4,6	4,1
070319-05	2,3	2,1	34,6	36,3	2682	3112	5,3	4,5
070319-06	2,6	2,4	32,8	34,8	2775	3016	4,7	4,7
070319-08	4,1	4,0	31,3	33,8	1901	2381	6,4	5,9
070319-11	2,7	2,7	32,6	34,6	2209	2563	5,9	5,2
070319-14	2,9	3,2	32,4	34,7	2114	2502	6,7	5,8
070319-17	3,7	4,6	32,1	34,0	1869	2130	6,9	6,3
070319-18	4,6	4,9	30,4	32,1	1648	1834	7,8	6,8
070319-20	3,7	2,6	32,9	34,3	2172	2490	6,8	5,8
070319-21	4,0	3,6	28,9	30,1	1886	2199	5,9	4,9
070319-29	4,0	3,6	32,8	34,3	2312	2583	6,4	5,9
070319-30	3,4	3,2	30,4	31,4	2141	2300	6,2	5,3

Die Ergebnisse zeigen, dass tendenziell eine Alterung in Form einer Eigenschaftsveränderung zu beobachten ist. Am auffälligsten ist dieser Effekt bei den Kennwerten für die Zugfestigkeiten und E-Module zu erkennen. Die ermittelten Kerbschlagzähigkeiten hingegen reduzieren sich nur gering. Bei den Proben 070319-14, 070319-17 und -18 ist beispielsweise sogar entgegen den Erwartungen ein Anstieg der Werte festzustellen.

Vergleichsweise hohe Werte für die Schlagfestigkeit wurden unter Verwendung der Weichmacher BMP17 (070319-08), BMP20 (070319-18) und BMP10 (070319-21) erreicht. Den höchsten Wert erreicht die Probe mit dem Weichmacher BMP20 mit 4,6 kJ/m². Insgesamt kann eine Zunahme der Schlagzähigkeit mit zunehmendem Weichmachergehalt festgestellt werden. Gleichzeitig nehmen jedoch die Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften ab. In den durchgeführten Alterungstests konnte das bekannte Alterungsverhalten festgestellt werden. Demnach steigen E-Modul und Festigkeitskennwerte über die Zeit an, wohingegen die Duktilität und Bruchdehnung reduziert wird.

Wie bereits in den vorherigen Versuchsreihen erkennbar ist die Eindosierung von BMPs nur bis zu einer gewissen Kompatibilitätsgrenze möglich. Diese Grenze ist BMP-spezifisch und erfordert eine individuelle Identifikation. Allgemein hat sich für diese Versuchsreihe gezeigt, dass BMP-Mengen über 10 % zu Verarbeitungsproblemen aufgrund der zunehmenden Unverträglichkeit zwischen Polymer und Weichmacher führen. Eine Ausnahme bildet BMP17, bei welchem eine Dosierung bis 12 % möglich war. In Abb. 4 sind die aufgetretenen Verarbeitungsprobleme dargestellt.



Abb. 4: Zusammenstellung unterschiedlicher Verarbeitungsprobleme: Phasentrennung am Düsenaustritt (a), Phasentrennung im Entgasungsbereich (b) und Druckaufbau durch Rückstau und dadurch Schmelzeaustritt im Entgasungsdom (c).

II.1.5.8 Versuchsreihe 7

In der siebten Versuchsreihe wurde der Einfluss von unterschiedlichen [CF/CNF]/BMP-Zusammensetzungen getestet. In Tab. 23 ist der verwendete Versuchsplan dargestellt. Bei Mix A/B/C handelt es sich um Kombinationen aus CNFs und BMPs, die in einem neuen Ansatz im Labor von IBWCH hergestellt wurden.

Tab. 23: Versuchsplan Versuchsreihe 7

Bezeichnung	Polymer	Anteil [%]	BMP/CNF-Mix	Anteil [%]
090719-01	PHB(V)	100	-	0
090719-02	PHB(V)	90	[CF/CNF]/BMP1 (9:1)-Mix A	10
090719-03	PHB(V)	90	[CF/CNF]/BMP1 (9:1)-Mix B	10
090719-04	PHB(V)	90	[CF/CNF]/BMP1 (9:1)-Mix C	10

Anm.: die Verarbeitung und Herstellung der rot markierten Proben war nicht möglich.

Auch in dieser Versuchsreihe kam es aufgrund von Inkompatibilitätseffekten wieder zu einer Phasentrennung bei den Proben bei Verwendung von [CF/CNF]/BMP1 (9:1)-Mix C. Bei diesen Chargen war eine Granulatherstellung sowie die weitere Verarbeitung zu Probekörpern nicht möglich.

Ergebnisse aus Versuchsreihe 7

Die Messung der mechanischen Kennwerte erfolgte 4 Wochen nach dem Spritzgießen. In Tab. 24 sind die Ergebnisse der mechanischen Auswertung gezeigt.

Tab. 24: Ergebnisse der mechanischen Auswertung von Versuchsreihe 7

Bezeichnung	Kerbschlag [kJ/m ²]		Zugfestigkeit [MPa]		E-Modul [MPa]		Bruchdehnung [%]	
	x	s	x	s	x	s	x	s
090719-01	1,3	0,1	43,8	0,4	3652	96	3,9	0,4
090719-02	1,3	0,1	40,6	0,5	4015	61	2,8	0,2
090719-03	1,3	0,1	39,5	0,4	3923	66	2,9	0,3

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Werte mit BMP/CNF-Mix-Modifizierung nur geringfügig von der Referenzprobe unterscheiden. Demnach ist ein leichter Anstieg der E-Modulkennwerte bei gleichzeitiger Verringerung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung zu erkennen. Gleichzeitig ist eine leichte Reduzierung der Kennwerte für die Zugfestigkeit und Bruchdehnung festzustellen. Damit führt die Modifizierung von PHB(V) mit einer BMP/CNF-Kombination nicht zu den gewünschten werkstofflichen Verbesserungen.

II.1.5.9 Versuchsreihe 8

In der achten Versuchsreihe wurden nochmals PHB(V)-Komposite mit den Weichmachern BMP1, BMP5 und BMP20 zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hergestellt und analysiert. Weiterhin wurde der Einfluss eines neuen Weichmachers BMP22 untersucht. Darüber hinaus erfolgten Untersuchungen zum Einfluss von CNF-Verstärkungsfasern auf die BMP-modifizierten PHB(V)-Compounds. Hierzu wurde seitens des Projektpartners IBWCh nochmals eine Mischung, bestehend aus [CF/CNF] und BMP im Verhältnis 9:1 hergestellt. [CF/CNF]/BMP1 (9:1) war rieselfähig und somit gut dosierbar. Weiterhin wurden durch die Einbringung von BMP die CNF-Fasern voneinander getrennt, wodurch eine Agglomeratbildung erheblich reduziert werden konnte. In Tab. 25 ist der verwendete Versuchsplan dargestellt.

Tab. 25: Versuchsplan Versuchsreihe 8

Bezeichnung	Polymer	Anteil [%]	BMP	Anteil [%]	CNF/BMP-Mix	Anteil [%]
091219-01	PHB(V)	100	-		-	
091219-02	PHB(V)	94	BMP1	6	-	
091219-03	PHB(V)	92	BMP1	8	-	
091219-04	PHB(V)	90	BMP1	10	-	
091219-05	PHB(V)	94	BMP5	6	-	

091219-06	PHB(V)	92	BMP5	8	-	
091219-07	PHB(V)	90	BMP5	10	-	
091219-23	PHB(V)	94	BMP20	6	-	
091219-24	PHB(V)	92	BMP20	8	-	
091219-25	PHB(V)	90	BMP20	10	-	
091219-26	PHB(V)	94	BMP22	6	-	
091219-27	PHB(V)	92	BMP22	8	-	
091219-28	PHB(V)	90	BMP22	10	-	
091219-29	PHB(V)	85	BMP5	10	[CF/CNF]/BMP5 (9:1)	5
091219-30	PHB(V)	80	BMP5	10	[CF/CNF]/BMP5 (9:1)	10
091219-31	PHB(V)	87	BMP1	8	[CF/CNF]/BM1 (9:1)	5
091219-32	PHB(V)	82	BMP1	8	[CF/CNF]/BMP1 (9:1)	10
091219-33	PHB(V)	85	BMP17		[CF/CNF]/BMP17 (9:1)	5
091219-34	PHB(V)	80	BMP17		[CF/CNF]/BMP17 (9:1)	10

Alle Proben konnten problemlos hergestellt werden. Die in Versuchsreihe 6 und 7 aufgetretenen Verarbeitungsprobleme konnten in dieser Versuchsreihe nicht beobachtet werden.

Ergebnisse aus Versuchsreihe 8

In Tab. 26 sind die ermittelten mechanischen Kennwerte aufgelistet. Die Prüfung der Prüfkörper erfolgte jeweils nach 4 Wochen. Hierdurch sollte sichergestellt werden, dass die für PHB(V) typische Alterung weitestgehend abgeschlossen ist.

Tab. 26: Ergebnisse der mechanischen Auswertung von Versuchsreihe 8

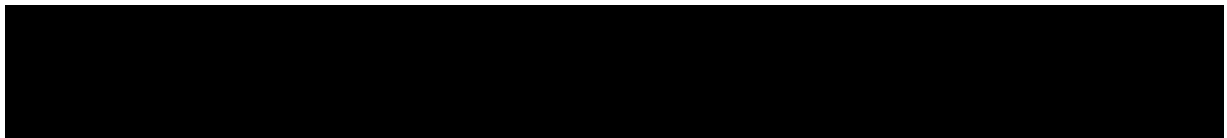
Bezeichnung	Charpy gekerbt [kJ/m ²]		Zugfestigkeit [MPa]		E-Modul [MPa]		Bruchdehnung [%]	
091219-01	1,6	0,3	43,9	0,6	3973	49	2,8	0,3
091219-02	2,5	0,1	34,5	0,3	2553	61	5,0	0,1
091219-03	2,6	0,1	32,4	0,6	2282	103	5,4	0,4
091219-04	2,7	0,2	30,8	0,1	2035	29	6,2	0,2
091219-05	2,4	0,2	34,5	0,3	2629	35	4,6	0,4
091219-06	2,3	0,3	32,2	0,3	2356	14	5,0	0,3
091219-07	2,5	0,4	30,1	0,1	2196	63	5,1	0,1
091219-23	2,3	0,2	35,9	0,6	2598	67	4,7	0,4
091219-24	2,5	0,1	33,6	0,3	2251	12	5,2	0,2
091219-25	2,7	0,1	32,0	0,2	2007	22	5,8	0,2
091219-26	2,7	0,1	34,3	1,0	2586	47	4,6	0,5
091219-27	2,8	0,2	31,9	0,7	2296	42	5,1	0,1
091219-28	2,8	0,3	29,8	0,4	2148	31	5,0	0,3
091219-29	1,6	0,2	27,1	0,2	2399	30	4,7	0,4
091219-30	1,9	0,3	23,5	0,5	2346	84	3,7	0,2
091219-31	3,5	0,4	25,6	0,2	1599	6	9,9	0,8
091219-32	3,3	0,3	25,0	0,2	1784	47	7,1	0,7
091219-33	2,4	0,1	26,4	0,2	1870	12	9,8	0,5
091219-34	2,4	0,1	24,6	0,4	2100	36	5,3	0,4

Die Kennwerte für die Compounds mit den Weichmachern BMP1, BMP5 und BMP20 liegen in guter Übereinstimmung mit den zuvor hergestellten und charakterisierten Compounds. Somit ist

von einer guten Reproduzierbarkeit und stabilen Prozessierbarkeit bei diesen Compounds auszugehen. Die Ergebnisse zeigen erwartungsgemäß eine Abnahme der E-Modul- und der Zugfestigkeitseigenschaften mit zunehmendem BMP-Gehalt (unabhängig von der eingesetzten BMP Type). Wie auch zuvor sind signifikante Erhöhungen der Charpy-Schlagzähigkeitseigenschaften für alle BMPs mit zunehmendem BMP-Gehalt zu beobachten. Ausgehend von $\sim 1,5 \text{ kJ/m}^2$ werden unabhängig vom verwendeten BMP Werte von über $2,3 \text{ kJ/m}^2$ erreicht. Die höchsten Werte erzielten die Chargen mit BMP22 als Weichmacher mit $2,8 \text{ kJ/m}^2$. Betrachtet man die ermittelten Werte für die Wärmeformbeständigkeit so ist zu erkennen, dass die HDT-Werte mit zunehmendem BMP-Gehalt leicht abnehmen, jedoch alle Proben oberhalb von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen und damit über eine ausreichend hohe Wärmeformbeständigkeit für den Einsatz in technischen Anwendungsbereichen verfügen.

Die Eindosierung von CNF führt zu einer Erhöhung der E-Modulkennwerte im Vergleich zur unverstärkten Probe. Allerdings reduziert ihre Einbringung wiederum die Zugfestigkeit erheblich. Eine ähnliche Beobachtung zeigt sich in den ermittelten Werten für die Schlagzähigkeitskennwerte. Auch hier zeigen CNF-haltige Proben eine vergleichsweise geringere Schlagzähigkeit als die Proben ohne CNF. Eine Ausnahme bilden die Proben 091219-31 und 091219-31, bei denen eine leichte Erhöhung der Duktilität im Vergleich zu den ausschließlich BMP5 enthaltenen Proben zu beobachten ist. Damit führt die Einbringung von CNF in eine PHB(V) Matrix im Gegensatz zu den Proben mit Weichmachern nicht zur erwünschten Verbesserung in den Werkstoffeigenschaften, sondern es ist vielmehr eine Schwächung der Eigenschaften erkennbar. Die Gründe hierfür werden in der immer noch unzureichenden Dispergiergüte der CNF-Fasern in der Matrix vermutet.

II.1.5.10 Verarbeitung und Charakterisierung von Biotrend PHB



In Abb. 5 sind die ermittelten DSC-Kurven dargestellt.

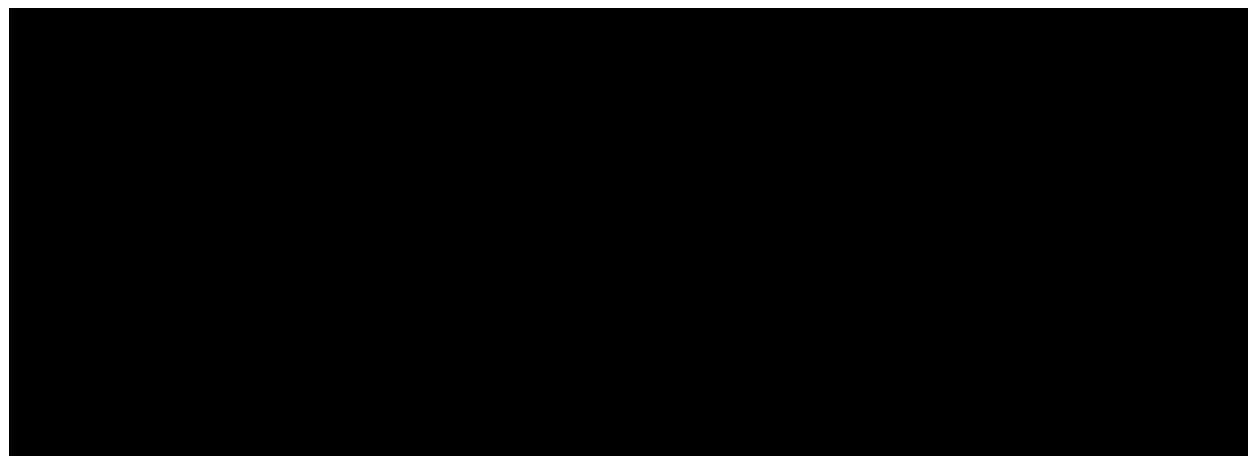


Abb. 5: DSC-Kurven von Biotrend PHB bei Heiz-/Kühlraten von 10 K/min und 20 K/min

II.1.5.11 Herstellung von Filamenten für den 3D-Druck

Filamentherstellung mit unmodifiziertem PHB(V)

Die ersten experimentellen Arbeiten zur Herstellung der Filamente wurden unter Verwendung von unmodifiziertem PHB(V) vom Typ Enmat Y1000P durchgeführt. Die Extrusionsparameter sind in Tab. 27 dargestellt.

Tab. 27: Extrusionsparameter der Filamentherstellung (unmodifiziert)

Bezeichnung	Auslastung [%]	Schmelztemperatur [°C]	Durchsatz [kg/h]	Temperaturprofil [°C]	Drehzahl [1/min]	Bandabzug [m/min]
PHB(V)	66	-	2	170...160	170	9,5

Im nächsten Schritt wurde der Filamentdurchmesser ermittelt und verifiziert. Hierzu wurde ein 3 m Stück aus einer 800 m Filamentrolle entnommen und manuell in 30 cm Intervallen vermessen. Hierbei konnte festgestellt werden, dass der Filamentdurchmesser von 1,75 mm sehr gut eingehalten werden konnte und das Filament in der Toleranz von $\pm 0,05$ mm liegt. Das Ergebnis der Filamentdurchmesserbestimmung ist in Abb. 6 dargestellt.

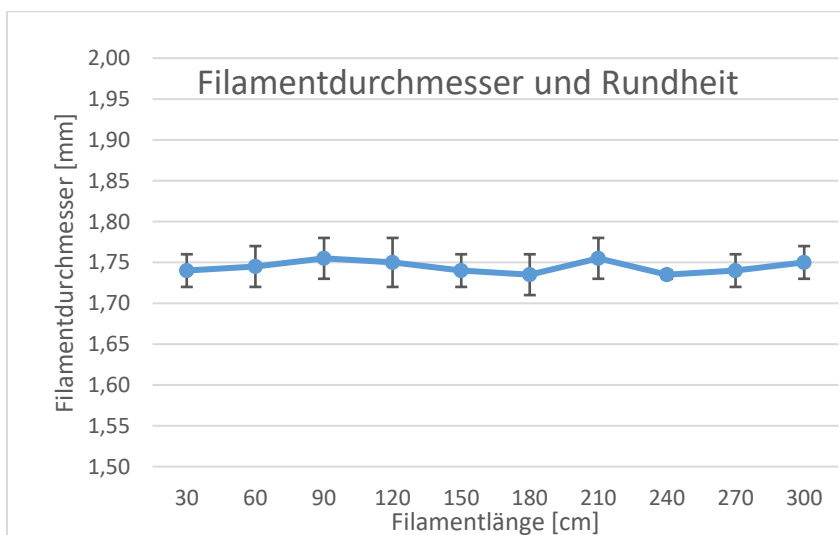


Abb. 6: Ergebnisse von Filamentdurchmesser und Rundheit

Im Anschluss wurden die Filamente zu einfachen Geometrien testweise gedruckt.

Filamentherstellung mit modifiziertem PHB(V)

Die Filamentherstellung mit modifizierten Compounds wurde auf dem Laborextruder Leistritz 18MAXX 60D unter Verwendung einer Einlochdüse mit 1,75 mm Durchmesser durchgeführt. In Tab. 28 sind die wichtigsten Prozessparameter aufgelistet.

Tab. 28: Extrusionsparameter der Filamentherstellung

Bezeichnung	Auslastung [%]	Schmelztemperatur [°C]	Durchsatz [kg/h]	Temperaturprofil [°C]	Drehzahl [1/min]	Bandabzug [m/min]
170627-01	50	164	2	180...160	200	9,5
170627-02	40	166	2	180...160	400	10
170627-03	30	168	2	180...160	800	10
170627-04	60	163	2	180...160	100	10,5

Nach Austritt der Schmelze aus der Extruderdüse wurden die Schmelzestränge in einem Kühlbad abgekühlt und mittels eines Bandabzugs definiert abgezogen. In Abhängigkeit der Abzugsgeschwindigkeit wurde der Filamentdurchmesser eingestellt. In Tab. 29 sind die resultierenden Filamentdurchmesser in Abhängigkeit der Abzugsgeschwindigkeit aufgeführt.

Tab. 29: Resultierende Strangdurchmesser in Abhängigkeit der Bandabzugsgeschwindigkeit

Bezeichnung	Bandabzug [m/min]	Resultierender Strangdurchmesser [mm]
170627-01	9,5	1,8-2,1
170627-02	10	1,6-2,2
170627-03	10	x
170627-04	10,5	1,6-2,1

Mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit nimmt der resultierende Strangdurchmesser ab. In Abb. 7 ist der Extruderaufbau sowie die für die Druckversuche hergestellten PHB(V)-Filamente zu sehen.

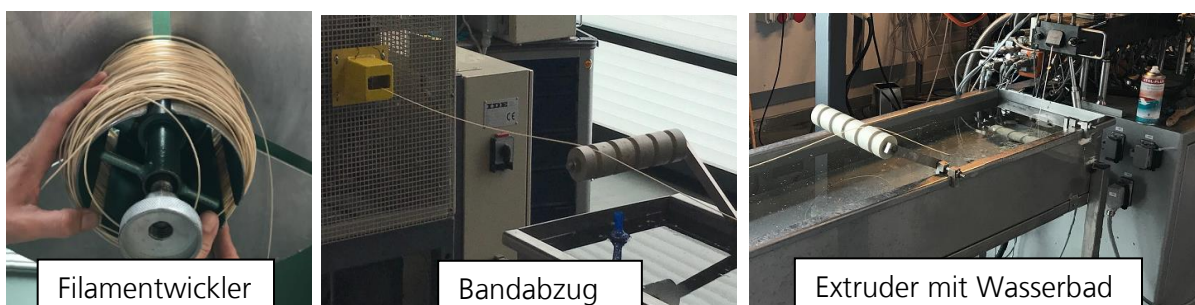


Abb. 7: Extruderaufbau zur Filamentherstellung mit dem Leistritz 18 mm Doppelschneckenextruder

Bei Druckversuchen mit den hergestellten Filamenten zeigte sich, dass aufgrund der hohen Durchmesserschwankungen und den daraus resultierenden Schwankungen im Materialfluss kein stabiler Druckprozess etabliert werden konnte.

Es wurden daher weitere Versuche mit einem Haake Rheocord 90 Einschneckenextruder mit einer 2,2 mm Einlochdüse durchgeführt. Die wichtigsten Prozessparameter sind in Tab. 30 aufgelistet, der Versuchsaufbau ist in Abb. 8 dargestellt.

Tab. 30: Extrusionsparameter der Filamentherstellung mit dem Haake Rheocord 90

Material	Drehzahl [rpm]	Dreh-moment [Nm]	Temp. Zonen [°C]			Temp. Düse [°C]	Düsen-druck [bar]	Abzugs-geschw. [m/min.]
PHB(V) mit NA	35	46,3	180	180	180	150	157,5	9
PHB(V) mit NA und BMP	35	46,7	180	180	180	150	159	9

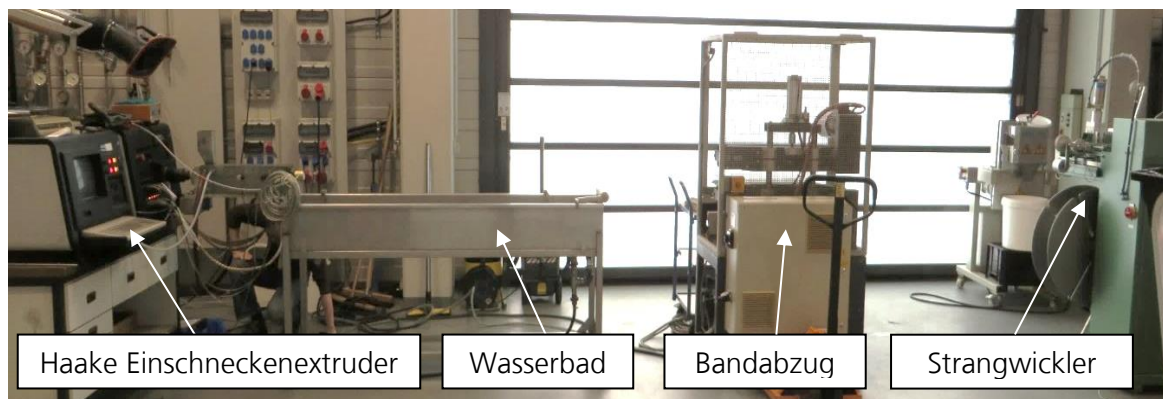


Abb. 8 Versuchsaufbau zur Filamentherstellung mit dem Haake Rheocord 90

Der resultierende Filamentdurchmesser betrug für beide Materialien 1,8 mm mit einer Abweichung von +/- 0,1 mm. Abb. 9 zeigt die hergestellten Filamente.



Abb. 9: Mittels Haake Rheocord 90 hergestellte PHB(V)-Filamente mit NA (links) und PHB(V)-Filamente modifiziert mit NA und BMP (rechts)

Filamentherstellung mit modifiziertem Biotrend PHB

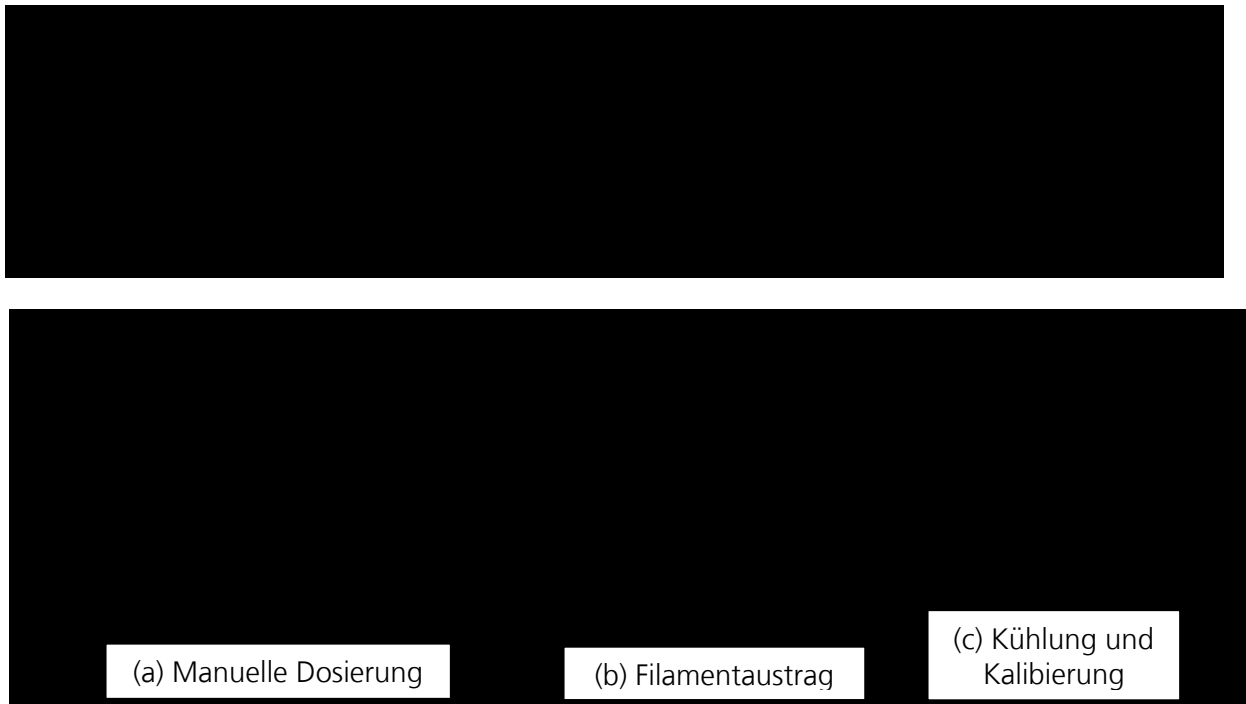


Abb. 10: Herstellung der Filamente aus Biotrend PHB

II.1.6 AP6

Die Arbeiten in AP6 wurden durch den polnischen Projektpartner Silesian Polymers mit Unterstützung des Fraunhofer ICTs durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen der durchgeführten Arbeiten in AP5 wurden die vielversprechendsten Materialformulierungen in AP6 hochskaliert, um ausreichende Materialmengen für die 3D-Druck- und Spritzgießversuche zur Herstellung der Demonstratorbauteile zur Verfügung zu stellen. Das Fraunhofer ICT unterstützte hierbei Silesian Polymers bei der Übertragung der Verarbeitung vom Technikumsmaßstab in den Produktionsmaßstab. Die wesentlichen Arbeiten, welche am Fraunhofer ICT durchgeführt wurden werden im Folgenden beschrieben.

II.1.6.1 Vorstudie zur 3D-Druckbarkeit von PHB(V) Compounds

Die Vorstudie zur Druckbarkeit der hergestellten Filamente aus PHB(V) mit NA und PHB(V) mit NA und BMP wurde auf dem in Abb. 11 dargestellten Drucker Hephestos BQ ohne beheizte Bauplatte und unter Verwendung der Software Repetier Host durchgeführt. Der Filamentdurchmesser betrug für beide Materialien 1,8 mm +/- 0,1 mm.



Abb. 11: Verwendeter Drucker Hephestos BQ

Im Vorfeld der Drucktest wurden Parametervariationen durchgeführt, um bspw. Über- bzw. Unterextrusion zu vermeiden und um eine ausreichende Bauplattenhaftung zu erreichen. Im Anschluss wurden mit beiden Materialien einfache Testgeometrien unter Verwendung der in Tab. 31 aufgelisteten Druckparameter hergestellt. Das CAD-Modell der Testgeometrie ist in Abb. 12 dargestellt. Die Grundfläche beträgt 20 mm x 20 mm mit einer Gesamthöhe von 18 mm.

Tab. 31: Identifizierte Druckparameter für PHB(V) Filamente

Düsendurchmesser [mm]	Schichthöhe [mm]	Randbahnen	Füllichte [%]	Füllmuster [°]	Brim [mm]	Extrusionsmultiplier	Extrusionstemp. [°C]	Druckgeschw. Füllung [mm/s]	Druckgeschw Randbahnen [mm/s]
0,4	0,2	3	100	±45	3	0,9	190	60	30

Hierbei konnten folgende Einstellungsempfehlungen für die weiteren Druckversuche festgestellt werden.

- Optimale Drucktemperatur: 180 °C
- Optimale Druckbetttemperatur: 25 °C
- Druck auf doppelseitigem Klebepapier
- Langsam bis mittlere Druckgeschwindigkeit
- Keine großflächigen Querschnitte (wegen Verzug auf der Druckplatte)

II.1.6.2 Drucktest mit nukleiertem PHB(V)

Das aus nukleiertem PHB(V) hergestellte Filament (PHB(V) mit NA) war sehr spröde. Dies führte während des Druckvorganges zu wiederholtem Filamentbruch und somit zu einem nicht kontinuierlichen Filamenttransport. Weiterhin zeigte das Material eine starke Tendenz zum Schwund, was zu einem starken Verzug des Bauteils und zum Ablösen des Bauteils von der Bauplatte führte.

Nach mehreren Versuchen konnte die Testgeometrie jedoch erfolgreich gedruckt werden. Das Bauteil ist in Abb. 12 (b) dargestellt. Der Verzug ist im Bereich der Bodenplatte anhand der Krümmung gut zu erkennen. Das Bauteil zeigte eine raue Oberfläche und die einzelnen Schichten waren deutlich sichtbar.

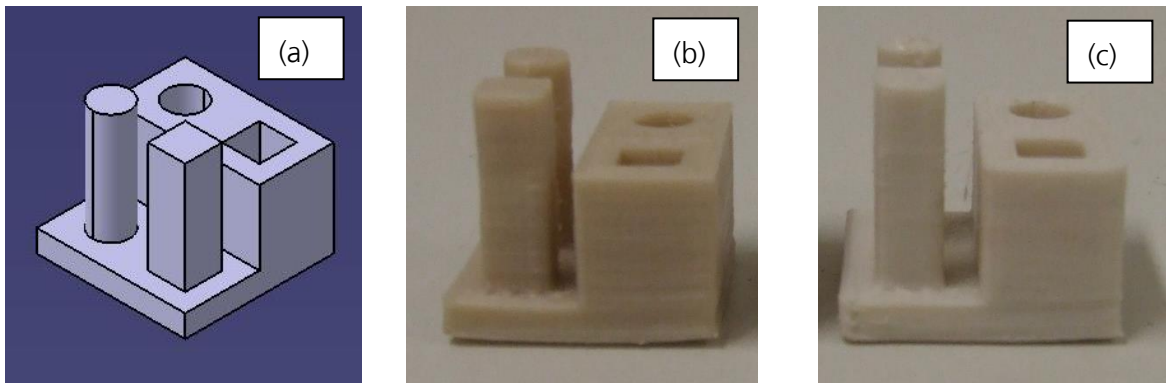


Abb. 12: Testgeometrie (a) CAD-Model der Testgeometrie (b) gedruckte Testgeometrie aus nukleiertem PHB(V) und (c) BMP-modifiziertem PHB(V)

II.1.6.2.1 Drucktest mit BMP-modifiziertem PHB(V)

Das mit BMP-modifizierte PHB(V) Filament (PHB(V) mit NA und BMP) war deutlich flexibler und erlaubte einen problemlosen Filamenttransport. Auch der Schwund war bei diesem Material deutlich reduziert, was sich in einer besseren Bauplattenhaftung und geringerem Verzug im Bauteil zeigte. Das gedruckte Bauteil ist in Abb. 12 (c) dargestellt. Es zeigte sich im Vergleich zum nukleierten PHB(V) eine glattere Oberfläche und die einzelnen Schichten waren weniger deutlich ausgeprägt. Im Gegensatz zur nukleiertem PHB(V) wurde allerdings eine leichte Fadenbildung beobachtet.

II.1.6.2.2 Herstellung von Demonstratorbauteilen im 3D-Druck

Nach erfolgreichem Druck der Testgeometrien wurden Drucktests an Bauteilen mit erhöhtem Volumen durchgeführt. Dazu wurde ein Zahnrad mit einem Durchmesser von 45 mm und einer Gesamthöhe von 21 mm als Demonstratorbauteil gewählt. Die Druckversuche wurden mit den in Tab. 31 gelisteten Druckparametern durchgeführt. Aus dem nukleierten PHB(V) konnte, aufgrund des Verzuges während des Druckvorganges und dem daraus resultierenden Ablösen des Demonstratorbauteils von der Bauplatte, kein optisch ansprechendes Bauteil hergestellt werden.

Als nächstes wurde die mit BMP-modifizierte Formulierung getestet. Diese Formulierung zeigte eine erheblich bessere Verarbeitbarkeit im Gegensatz zur nukleierten Probe und es konnten erfolgreich mehrere Demonstratorbauteile hergestellt werden. Die Demonstratoren zeigten einen

nur geringen Verzug im Randbereich des Zahnkranzes, welcher jedoch nicht zum Ablösen des Bauteils führte. In Abb. 13 sind exemplarisch zwei aus der BMP-modifizierte PHB(V)-Formulierung hergestellte Zahnräder zu sehen.

Die erfolgreich an der Zahnradgeometrie getesteten Formulierung wurden auch zur Herstellung von „PHB2MARKET-Würfeln“ verwendet. Auch dieses Bauteil konnte mit nur sehr geringem Verzug und optisch hochwertiger Auflösung fehlerfrei gedruckt werden. In Abb. 14 sind zwei gedruckte Würfel abgebildet.

Zahnrad-Demonstrator

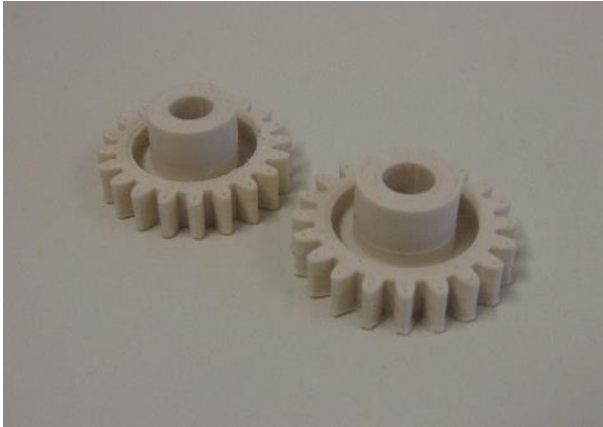


Abb. 13: Gedruckte Zahnräder aus BMP-modifiziertem PHB(V)

Würfel-Demonstrator



Abb. 14: Gedruckte Würfel aus BMP-modifiziertem PHB(V)

II.1.6.2.3 Ermittlung der optimalen Verarbeitungsparameter im Spritzgießen

In Vorbereitung auf die Verarbeitung der PHB(V)-Formulierungen im Spritzgießprozess zu Demonstratoren wurden anhand von Prüfkörpern die optimalen Spritzgießparameter ermittelt und anschließend in einem Dokument mit Verarbeitungsempfehlungen zusammengetragen. Unter optimierten Verarbeitungsbedingungen werden die Parameter verstanden, bei welchen sich die besten Werkstoffeigenschaften bei gleichzeitig wirtschaftlicher Verarbeitung einstellen. Hierzu wurde eine Parameterstudie unter Variation der folgenden relevanten Prozessparameter durchgeführt: Verarbeitungstemperatur, Werkzeugtemperatur, Einspritzdruck, Einspritzgeschwindigkeit und Schneckendrehzahl. Eine Zusammenfassung der ermittelten optimalen Verarbeitungsbedingungen ist in Tab. 32 zusammengefasst.

Tab. 32: Optimale Spritzgießparameter für die PHB(V)-Compounds

Verarbeitungsparameter	Einheit	Wert
Vortrocknung		
Temperatur	°C	90
Zeit	h	3
Verarbeitungseinheit		
Temperatur		
Trichter	°C	45
Zone4	°C	175
Zone3	°C	170
Zone2	°C	160
Zone1	°C	
Düse	°C	155
Werkzeugtemperatur	°C	60-90
Staudruck	bar (spez.)	100-150
Kühlzeit	s	30
Einspritzdruck	bar (spez.)	300-400
Einspritzgeschwindigkeit	mm/s	35, 25, 20, 20, 15, 15, 15, 10, 10, 10
Nachdruck	bar (spez.)	400-700
Nachdruckzeit	s	15

Allgemein können folgende Empfehlungen zur Verarbeitung zusammengefasst werden:

- Es sollte, zur Vermeidung von thermischer Degradation, ein umgedrehtes Temperaturprofil eingestellt werden: Die Temperatureinstellung der Einzugszone sollten im Bereich der Schmelztemperatur liegen; anschließend Absenkung der Temperatur zur Düse hin.
- Die Werkzeugtemperatur sollte so eingestellt werden, dass die Schmelze zügig auf eine Temperatur von ~120-100 °C abkühlt, da in diesem Bereich die höchste Kristallisationsgeschwindigkeit gegeben ist → schnelle Bauteilerstarrung → kurze Zykluszeit.
- Der Scherungseintrag auf die Schmelze soll weitestgehend minimiert werden, sprich Einspritzdruck und Schneckendrehzahl sollte so gering wie möglich ausgewählt werden.

II.1.6.2.4 Herstellung von Demonstratorbauteilen im Spritzgießprozess

Zur optischen und haptischen Charakterisierung sowie zu Zwecken der Öffentlichkeitsarbeit wurden unterschiedliche Demonstratoren aus einer Auswahl der entwickelten PHB(V)-Compounds gespritzt. In Abb. 15, Abb. 16 und Abb. 17 sind exemplarisch zwei Platten, ein Frisbee und ein Bumerang sowie ein Getränkebecher gezeigt, die aus einer BMP- und VX-modifizierten PHB(V)-Formulierung hergestellt wurden. Die Herstellung der Demonstratoren verlief problemlos und die hergestellten Bauteile waren optisch einwandfrei.

Platten-Demonstrator



Abb. 15: BMP- und VX-modifizierte PHB(V) Platten, hergestellt im Spritzgießprozess

Frisbee Demonstrator



Abb. 16: BMP- und VX-modifiziertes PHB(V) Frisbee und Bumerang (Spritzgießen)

Getränkebecher-Demonstrator



Abb. 17: BMP- und VX-modifizierter PHB(V) Getränkebecher (Spritzgießen)

II.1.7 AP7

Neben den technischen Aufgaben in PHB2MARKET erfolgte über das Fraunhofer ICT auch die Koordination der Dissemination und Verwertung der Projektinhalte und Ergebnisse.

II.1.7.1 Dissemination

Die wesentliche Aufgabe in der Dissemination bestand darin das Projekt aktiv zu bewerben und das interessierte Publikum aus Wirtschaft, Politik und Gesellschaft den Projektfortschritt zu informieren. Eine Übersicht über die wesentlichen Aktivitäten zur Dissemination ist im Folgenden unter Kapitel II.8 aufgeführt.

II.1.7.2 Verwertung

Bereits in der Antragsphase wurde ein erster konzeptioneller Verwertungsplan zwischen den Partnern erarbeitet. Dieser Verwertungsplan wurde im Rahmen des Projektes im Rahmen von zwei Workshops weiter verfeinert und kontinuierlich aktualisiert. Der deutsche Teil der Verwertungsstrategie ist in der „Anlage zum Schlussbericht, Teil III, Erfolgskontrollbericht“ zu finden. Hier ist beschrieben mittels welchen Konzepten das in den technischen Arbeitspaketen generierte Wissen in kommerzielle Anwendungen in den Zielmärkten integriert werden kann.

II.1.8 AP8

Das Projekt PHB2MARKET wurde durch das Fraunhofer ICT koordiniert. Dabei übernahm das Fraunhofer ICT die alltäglichen Verwaltungsaufgaben und gewährleistete eine zielgerichtete Projektdurchführung. Darüber hinaus stellte das ICT eine Plattform zur internen Kommunikation basierend auf einer internen gesicherten Cloud-Lösung bereit, um die Kommunikation unter den Projektpartnern zu erleichtern. Neben der Koordination der technischen Arbeitsinhalte bestand ein wesentlicher Teil der Arbeitsinhalte auch in der Organisation von Veranstaltungen zur Verwertung der Projektergebnisse, Planung von Messeauftritten und Tagungen. Weitere wesentliche Aufgaben in der Projektkoordination waren die Überwachung der Projektfortschritte sowie die kontinuierliche Durchführung des Risikomanagements.

II.2 Meilensteine

Meilenstein 1: „Optimierte Fermentationsstrategie für PHB auf der Grundlage der besten Stamm-/Rohstoffkombination liegt vor“.

Meilenstein 2: „Formulierungen entwickelt, die definierte Materialspezifikationen für 3D-Druck und Spritzguss erfüllen“.

Das Fraunhofer ICT hat PHB(V)-Formulierungen entwickelt, die sowohl im Spritzgießverfahren als auch im 3D-Druck verarbeitet werden können. Darüber hinaus erfüllen die Formulierungen die definierten Zieleigenschaften.

Meilenstein 3: „Herstellung von 3D-gedruckten und spritzgegossenen Demonstratorbauteilen mit definierten Spezifikationen“.

Silesian Polymers hat gemeinsam mit dem Fraunhofer ICT erfolgreich unterschiedliche Demonstratoren im Spritzgießprozess und dem 3D-Druck realisiert. Die hergestellten Demonstratoren erfüllen die definierten werkstoff- und verarbeitungstechnischen Spezifikationen.

II.3 Zusammenfassung und Ausblick

Der thermoplastische Biopolyester Polyhydroxybutyrat (PHB) ist ein aus erneuerbaren Rohstoffen fermentativ gewonnenes Polymer, welches unmodifiziert aufgrund seiner Limitationen in den mechanischen Eigenschaften nur begrenzt einsatzfähig ist. So ist PHB aufgrund seiner geringen Duktilität und niedrigen Bruchdehnung für mechanisch hoch beanspruchte Bauteile nicht geeignet.

In PHB2MARKET wurden sowohl die ökonomischen als auch die mechanischen Schwächen von PHB adressiert und Lösungen erarbeitet. Ein Schwerpunkt der Entwicklungsarbeit lag hierbei zum einen auf der Optimierung von PHB-Kompositen zur Überwindung bestehender werkstofflicher Nachteile in den mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffgruppe. Zum anderen verfolgte PHB2MARKET die Weiterentwicklung von energie- und ressourceneffizienten biotechnologischen Verfahren zur Herstellung von PHB-Polymeren, nanoskaligen Zellulosefasern und biobasierten Weichmachern (Zwischenprodukte) mit dem Ziel wirtschaftlich konkurrenzfähige Komponenten zur anschließenden Herstellung der Bio-Komposite bereitzustellen.

Daraus ergaben sich folgende übergeordnete Projektziele:

- Umwandlung von Biomasseabfällen und biobasierten industriellen Nebenprodukten in Zwischenprodukte
- Überführung der Zwischenprodukte in hochwertige PHB-Komposite
- Herstellung und Validierung von Demonstratorbauteilen

Die Aufgabenstellung des deutschen Teilprojektes in PHB2MARKET war die Entwicklung von hochwertigen Bio-Kompositen, welche sich primär aus den nachwachsenden Rohstoffen PHB, biobasierten multifunktionalen Weichmachern (BMP) und nanoskaligen Cellulosefasern (CNF) zusammensetzen.

Demnach wurde im ersten Entwicklungsbereich die Verwendung verschiedener Arten von Fettsäureestern als PHB- und PHB(V)-Weichmacher untersucht. Die untersuchten Weichmacher unterschieden sich in der Struktur der Fettsäureester und insbesondere durch die Länge der Fettsäurekohlenwasserstoffketten. Es konnte gezeigt werden, dass BMPs eine weichmachende Wirkung auf PHB(V) haben und damit die Duktilität von PHB(V) positiv beeinflussen. Die besten Schlagzähigkeitseigenschaften der PHB(V)-Komposite wurden mit BMP1, BMP5, BMP10, BMP12, BMP17, BMP20 und BMP22 erzielt. Ein Anstieg der Kerbschlagzähigkeit von 1,4 kJ/m² (für reines Polymer) auf bis zu 4,5 kJ/m² wurde beobachtet. Gleichzeitig nahmen die Steifigkeit und die Festigkeit des Polymers ab, blieben aber auf einem für technische Anwendungen ausreichend hohen Niveau.

Eine weitere Optimierung der Duktilität kann durch die zusätzliche Einbringung eines Kompatibilisierers erfolgen. Aufgrund der besseren Verträglichkeit können höhere Weichmachermengen in das System eingebracht werden. Anhand der Ergebnisse dieser Versuchsreihe können sowohl

PHB(V)-Formulierungen für hochwertige Spritzgießartikel mit hohen Anforderungen an die Materialsteifigkeit und Festigkeit (Kerbschlagzähigkeit bis $4,7 \text{ kJ/m}^2$) als auch Formulierungen mit hohem Anspruch an Flexibilität und Duktilität identifiziert werden (Kerbschlagzähigkeit bis 8 kJ/m^2). Darüber hinaus zeigen die Untersuchungen, dass die Verwendung von BMP15 und BMP19 als Weichmacher die für PHB(V) typischen Alterungseffekt und die damit einhergehende Zunahme der Sprödigkeit über die Zeit deutlich verringert. Damit zeigen die Projektergebnisse, dass die Einbringung von multifunktionalen Weichmachern in eine PHB(V) Matrix mittels Compoundierung ein geeigneter Weg zur Verbesserung der Duktilität und Langzeitstabilität von PHB(V) darstellt. Die Einbringung von nanoskaligen Cellulosefasern hat jedoch zu keiner Verbesserung der mechanischen Eigenschaften geführt, sondern vielmehr eine Reduzierung der Kerbschlagzähigkeit bewirkt. Als Grund hierfür wird eine unzureichende Dispergierung und eine damit einhergehende Agglomeratbildung vermutet.

Im zweiten Entwicklungsbereich wurden aus den vielversprechendsten PHB(V)-Rezepturen hochwertige Demonstratorbauteile im Spritzgießprozess und im 3D-Druck erfolgreich hergestellt und verifiziert.

Damit erreichte PHB2MARKET das übergeordnete Ziel, hochwertige Bio-Komposite zu entwickeln und damit letztendlich Bio-Komposite als Substituent für erdölbasierte Polymere für anspruchsvolle Anwendungen anbieten zu können.

In zukünftigen Arbeiten sollen weitere Verarbeitungsmöglichkeiten für PHB(V) untersucht und entsprechende Rezepturen entwickelt werden. Besonders interessant erscheinen hierbei thermoplastische Schäume wie Partikelschäume oder Extrusionsschäume. Hierzu plant das Fraunhofer ICT zukünftig Akquisen zur Durchführung dieser Arbeiten in geförderten Projekten oder in Kooperation mit der Industrie.

II.4 Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der zahlenmäßige Nachweis wurde separat übermittelt. Die bereitgestellten Mittel wurden insbesondere in Form von Personalkosten zur Durchführung der definierten Aufgaben verwendet. Darüber hinaus wurden Materialien für die Herstellung von Compounds (PHB(V), Additive) sowie Verbrauchsmaterialien (Reinigungspolymere, Mittel zur Probenpräparation/Analysen, Laborbedarf) beschafft. Eine weitere Kostenposition stellten Reisen zu Projekttreffen sowie die Teilnahme an der „Plastic Free World Messe“ in Frankfurt (2019) in Form eines Tischmessestandes dar.

II.5 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Forschungsarbeiten in PHB2MARKET sowie die dafür aufgewendeten Ressourcen waren notwendig und angemessen. Sie entsprachen im Wesentlichen der im Projektantrag formulierten Arbeits- und Kostenplanung. Die Arbeiten des Fraunhofer ICT wurden eng mit den polnischen Projektpartnern IBWCh, ICSO und Silesian Polymer sowie dem portugiesischen Partner Biotrend abgestimmt.

Das deutsche Teilvorhaben war insbesondere an den Entwicklungsarbeiten zur Überführung der hergestellten Zwischenprodukte in hochwertige Polymersysteme und der Herstellung von Demonstratorbauteilen aus den entwickelten Polymersystemen sowie mit der Gesamtkoordination

beteiligt. Damit erfüllte das Fraunhofer ICT eine Schlüsselrolle in den technischen und administrativen Projektaufgaben und hat maßgeblich zum Projekterfolg beigetragen.

II.6 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Wesentliche Informationen und Ergebnisse zum Projekt PHB2MARKET wurden im Rahmen von Newslettern, Beiträgen auf Konferenzen und in Fachzeitschriften der Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Eine Übersicht über die Aktivitäten ist in Kapitel II.8 gegeben. Detailliertere Auskünfte zu Nutzen und Verwertbarkeit hat das Fraunhofer ICT dem PTJ in Form des Erfolgskontrollberichts separat übermittelt.

II.7 Fortschritt des Vorhabens bei anderen Stellen

In den letzten Jahren haben verschiedene Berichte Verarbeitungswege für die Biosynthese von Polyhydroxyalkanoaten (PHAs) im Labormaßstab unter Verwendung verschiedener Kohlenstoffquellen und Bakterienstämme aufgezeigt^{2,3}.

Sowohl PHB als auch PHB(V) sind thermoplastische Polyester und können somit mit herkömmlichen kunststoffverarbeitenden Prozessen verarbeitet werden^{4,5}. Potenziell können diese Polymere für die Herstellung von Folien, Fasern, Verpackungsmaterialien oder thermogeformten Produkten verwendet werden. Allerdings sind PHAs aufgrund ihrer besonderen Polymerarchitektur erheblich steifer und weniger flexibel als z.B. Polypropylen. Insgesamt sind PHB und PHB(V) darüber hinaus verhältnismäßig spröde Polymere die ferner durch eine schlechte thermische Stabilität und einen engen Verarbeitungstemperaturbereich gekennzeichnet sind.

Eine in der Wissenschaft verfolgte Methode zur Verringerung der Sprödigkeit und Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist die Synthese von Copolyestern mit 3-Hydroxybutyrat-Einheiten und anderen Einheiten wie 3-Hydroxyvalerat (PHB-(V))⁶. Hintergrund ist, dass mit zunehmendem Valeratanteil die Steifigkeit und Sprödigkeit des Co-Polymers abnehmen. Dieser Ansatz ist jedoch verhältnismäßig aufwendig und kostenintensiv. Kommerzielle PHB(V)-Typen verfügen deshalb nur über einen sehr geringen Valeranteil im Bereich von 3-7 % weshalb sich die Eigenschaften dieser Co-Polymeren zu reinem PHB nur marginal unterscheiden.

Eine einfache und kostengünstige und deshalb zumeist verwendete Methode zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren ist deren Mischung mit funktionalen Additiven. Um die mechanischen Nachteile der PHB- und PHB(V)-Eigenschaften zu überwinden, wurden in der Vergangenheit verschiedene Arten von Additiven getestet, hauptsächlich Füllstoffe⁷, Nukleierungsmittel⁸ und Weichmacher⁹. Der Zusatz von Weichmachern sollte die mechanischen Eigenschaften des Polymers (Duktilität, Bruchdehnung) und seine Verarbeitbarkeit (Senkung der Glasübergangstemperatur und Ermöglichung der Verarbeitung bei niedrigeren Temperaturen) verbessern. Um all diese Ergebnisse zu erzielen, muss jedoch eine ausreichend gute Verträglichkeit zwischen dem Weichmacher mit dem Polymersystem sichergestellt sein.

Mehrere wissenschaftliche Studien berichten über das Potenzial zur Verbesserung der mechanischen und thermischen PHB-Eigenschaften durch Zugabe von Weichmachern auf petrochemischer Basis, z.B. Dioctyladipat, Dioctylphthalat, Dibutylphthalat, Polyadipat, Poly[di(ethylenglykol)],

Tri(ethylenglykol), Bis(2 ethylhexanoat)^{3,9,10,11}. In jüngerer Zeit werden jedoch zunehmend Weichmacher auf Basis nachwachsender Rohstoffe getestet.

Beispielhaft ist hier die Studie über biobasierte Weichmacher mit sehr niedrigem Molekulargewicht wie Glycerin und Glycerintriacetat von Janigova et al. zu erwähnen¹². In dieser Arbeit lag der Schwerpunkt, anders als in den meisten Fällen, nicht auf der Wirksamkeit dieser Verbindungen als Weichmacher, sondern auf dem Einfluss der verwendeten Weichmacher auf den thermischen Abbau von PHB. Glycerinester als PHB-Weichmacher wurden auch von Abe et al. verwendet¹³. In dieser Studie wurde zusätzlich noch die Wirkung von Glycerinmonostearat und Glycerintristearat evaluiert. Eine weitere interessante Gruppe von biobasierten Weichmachern sind Zitronensäureester. Erceg et al.¹⁴ und Branciforti et al.¹⁵ untersuchten Acetyltributylcitrat und stellten eine Verringerung der Schmelztemperatur und eine minimale Auswirkung auf die Kristallinität fest. Baltieri et al.³ untersuchten die Plastifizierung von PHAs unter Verwendung von Triacetylglycerin, Dioctyladipat und Polyadipat. Choi et al.¹⁶ untersuchten die Weichmacher Dibutylphthalat, Triethylcitrat, Sojabohnenöl und epoxidiertes Sojabohnenöl.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass es in der Vergangenheit bereits eine Vielzahl an wissenschaftlichen Publikationen zur Optimierung der Duktilität von PHAs veröffentlicht wurden. Jedoch wurden keine Arbeiten identifiziert, welche die in PHB2MARKET entwickelten und evaluierten Systeme beschreiben.

II.8 Veröffentlichung der Ergebnisse aus dem Projekt

Die Projektergebnisse wurden zu verschiedenen Zeitpunkten, je nach Erreichen der Ergebnisse, veröffentlicht. Wesentliche Elemente der Veröffentlichung waren die Projektwebseite, Vorträge und Poster, Messebesuche, Publikationen und ein Patent. Im Rahmen des Projektes wurden insgesamt 52 Einzelmaßnahmen zur Verbreitung des Projektvorhabens und der Projektziele durchgeführt.

II.8.1 Webseite

Es wurde eine Webseite für PHB2MARKET erstellt und unter folgendem Link veröffentlicht: <https://www.PHB2MARKET.eu/>. Inhalte der Webseite sind Projektbeschreibung, Partnerinfos, Infos zu Veranstaltungen im Kontext zu PHB2MARKET, Broschüren und Newsletter (zum Download verfügbar).

II.8.2 Materialien zur Dissemination

Während der Projektlaufzeit wurden Printmaterialien sowie digitale Materialien zur Verbreitung der Projektinhalte entworfen und verbreitet.

II.8.2.1 Projekt-Übersichtsplakate

Zur Verdeutlichung und Übersicht über das Projektvorhaben wurden zwei Übersichtsplakate erstellt. Diese wurden bei den Partnern, auf Messen und digital zur Verbreitung des Projektvorhabens verwendet.

II.8.2.2 Projektflyer

Es wurde ein allgemeiner Projektflyer erstellt, der das Projektvorhaben erklärt. Dieser stand den Partnern in Print und digital zur Verfügung.

II.8.3 Projektpräsentation

Es wurde eine allgemeine Projektpräsentation auf Englisch erstellt und den Partnern zur Erklärung des Projektvorhabens auf Vorträgen und für Industriekunden zur Verfügung gestellt.

II.8.3.1 Projektnewsletter

Es wurde zwei Newsletter erstellt an die entsprechenden Zielgruppen verschickt und auf der Website digital öffentlich zugänglich gemacht.

II.8.4 Vorträge und Messebesuche

Die Partner des Projekts PHB2MARKET waren auf insgesamt 34 Veranstaltungen anwesend und haben Vorträge gehalten, Poster vorgestellt oder das Projekt bei Netzwerkaktivitäten beworben.

Einige der Veranstaltungen sind im Folgenden detaillierter aufgeführt:

FAKUMA 2018, 16.10.-20.10.2018, Friedrichshafen, Deutschland

Das Fraunhofer ICT stellte das PHB2MARKET Projekt am eigenen Stand mit Flyern, Newslettern, Monitor-Präsentation und Demonstratoren vor.

Plastic Free World Expo, 27.6.-28.6.2019, Frankfurt, Deutschland

Das Fraunhofer ICT hatte einen eigenen Stand mit Rollups, Infomaterial und Demonstratoren. Das Interesse der Besucher*innen an PHB als rohölfreie Variante war sehr groß. Es fanden unter anderem Gespräche mit Industrieunternehmen im Verpackungsbereich statt.

DAS FEST Festival Karlsruhe, 19.-21.07.2019, Karlsruhe, Deutschland

Das Fraunhofer ICT hatte einen Stand im kostenfreien Bereich der Großveranstaltung DAS FEST. Das Projekt PHB2MARKET wurde mit Infomaterial, Demonstratoren und Präsentationen vorgestellt. Viele Besucher*innen aus der Bevölkerung hatten großes Interesse an den entwickelten biobasierten Kunststoffen.

K-Messe 2019, 16-20.10.2019, Düsseldorf, Deutschland

Das Fraunhofer ICT präsentierte das PHB2MARKET Projekt auf der K-Messe auf dem Fraunhofer Stand. Dem Fachpublikum wurden Flyer, Newsletter und Demonstratoren gezeigt.

II.8.5 Publikationen und Poster

Die in PHB2MARKET entstandenen Publikationen sind im Folgenden aufgeführt.

II.8.5.1 Peer-reviewed

Das Fraunhofer ICT hat gemeinsam mit dem Partner ICSO die folgende Open Access Publikation im Rahmen des Projekts PHB2MARKET veröffentlicht:

- „*Selected fatty acid esters as potential PHB-V bioplasticisers - effect on thermal and mechanical properties of polymer*“. Hanna Nosal, Kevin Moser, Marek Warzala, Andrei Holzer, Dorota Stańczyk & Ewa Sabura.
Einreichung Dezember 2019, veröffentlicht 13. August 2020 im **Journal of Polymers and the Environment**.
Link zur Publikation: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-020-01841-5>

II.8.5.2 Non-peer-reviewed

Das Fraunhofer ICT hat gemeinsam mit dem Partner ICSO und IBWCh folgende Poster ausgestellt.

- „Biobased PHB(V) plasticizers“ auf dem 21ten internationalen Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds“, Lodz, 2019.
- „Modified Fatty raw materials as PHB(V) plasticizers“ auf dem 10ten “Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry“, Karlsruhe, 2019.
- „Modified fatty raw materials as plasticizers of PHB(V) and PHB(V) composites with cellulose nanofibers“ auf der 17then “Euro Fed Lipid Congress And Expo“ Sevilla, 2019.
- „Renewable PHB(V)-based composite materials“, auf dem “VII International Seminar Biopolymers and Sustainable Composites“, Valencia, 2020.

II.8.6 Demonstratoren

Die hergestellten Demonstratoren sind unter Kapitel II.1.6 aufgeführt.

II.8.7 Patente

Im Rahmen des Gesamtvorhabens PHB2MARKET wurde folgendes Patent für Polen von den Partnern ICSO und IBWCH eingereicht: Titel: „Sposób wydzielenia nanowłókien celulozowych lub mieszaniny nano- i mikrowłókien celulozowych z wodnej zawiesiny zapobiegający ich aglomeracji w procesie usuwania wody“ (A method of separating cellulose nanofibers or a mixture of cellulose nanofibers and microfibers from an aqueous suspension), Patentnummer P.431140, 13.09.2019. Autoren: J. Kazimierzczak, J. Wietecha, M. Warzala, H. Nosal.

III. Anhang

Übersichtsplakate des Projektvorhabens PHB2MARKET

100 % RENEWABLE HIGH-VALUE PHB-BASED COMPOSITE MATERIALS

TURNING INDUSTRIAL BY-PRODUCTS INTO ADDED-VALUE PRODUCTS

The ERA-NET project PHB2Market will develop 100 % renewable, high-value composite materials made of sustainable industrial by-products or biomasses using eco-efficient industrial biotechnology and chemical processes. We combine bio-polymer polyhydroxybutyrate (PHB), cellulose nanofibers (CNF) and bio-based, multifunctional plasticizers (BMP) and end up in a fully biobased composite material with enhanced properties. The PHB2Market composites will be an alternative to conventional petrol-based polymers in various applications.

STEP 1 Biotechnological processes will be optimized to enable the cost-effective conversion of industrial by-products and biomass into added-value products.

STEP 2 The raw materials will be combined to create high-value bio-composite material by compounding and subsequent conversion using injection molding and 3D-printing.

STEP 3 The newly-developed composites will be transformed into new demonstration parts: a frisbee (consumer products) and gearwheel (spare part applications).

CONSORTIUM
 biotrend Fraunhofer BT
 SILESIA POLYMERS

THIS PROJECT IS SPONSORED BY THE FOLLOWING INSTITUTIONS
 Fraunhofer Institute for Chemical Technology CT
 Kevin Moser
 Josephinenstr. 7
 76337 Pliez (Bargheim), Germany
 Phone: +49 71 4646 133
 kevin.moser@ct.fraunhofer.de
 www.phb2market.eu

FROM WASTE AND BIO-BASED RAW MATERIALS TO HIGH-QUALITY PRODUCTS

PHB bio-based polyhydroxybutyrate
BMP bio-based multifunctional plasticizers
CNF bio-based cellulose nanofibers

formulation and upscaling

injection molding **3D printing**

low warpage
 natural haptics
 good processability
 high surface quality

easy colourability
 low smell emissions
 good impact properties

consumer products **gears and mechanics** **spare parts**

CONSORTIUM
 biotrend Fraunhofer BT
 SILESIA POLYMERS

THIS PROJECT IS SPONSORED BY THE FOLLOWING INSTITUTIONS
 Fraunhofer Institute for Chemical Technology CT
 Kevin Moser
 Josephinenstr. 7
 76337 Pliez (Bargheim), Germany
 Phone: +49 71 4646 133
 kevin.moser@ct.fraunhofer.de
 www.phb2market.eu

Anhang 1: Übersichtsplakate des Projektvorhabens PHB2MARKET

Projektflyer von PHB2MARKET

CONTACT
 Fraunhofer Institute for Chemical Technology CT
 Kevin Moser
 Josephinenstr. 7
 76337 Pliez (Bargheim), Germany
 Phone: +49 71 4646 133
 kevin.moser@ct.fraunhofer.de
 www.phb2market.eu

100 % RENEWABLE HIGH-VALUE PHB-BASED COMPOSITE MATERIALS

TURNING INDUSTRIAL BY-PRODUCTS INTO ADDED-VALUE PRODUCTS

CONSORTIUM
 biotrend Fraunhofer BT
 SILESIA POLYMERS

THIS PROJECT IS SPONSORED BY THE FOLLOWING INSTITUTIONS
 Fraunhofer Institute for Chemical Technology CT
 Kevin Moser
 Josephinenstr. 7
 76337 Pliez (Bargheim), Germany
 Phone: +49 71 4646 133
 kevin.moser@ct.fraunhofer.de
 www.phb2market.eu

Anhang 2: Projektflyer, Link: https://www.PHB2MARKET.eu/images/PE_PHB2MARKET_V02.0_en.pdf

Projektpräsentation von PHB2MARKET



Anhang 3: Allgemeine Projektpräsentation, Folien 1 und 2

Projektnewsletter



Anhang 4: Newsletter 1/2018 und 1/2019; verfügbar unter <https://www.PHB2MARKET.eu/index.php/downloads>

Plastic Free World Expo



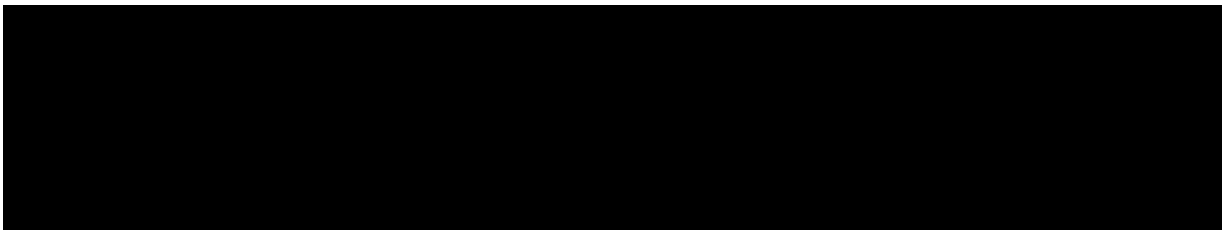
Anhang 5: Kevin Moser vor dem Messestand auf der Plastic Free World Expo 2019

Messestand auf DAS FEST



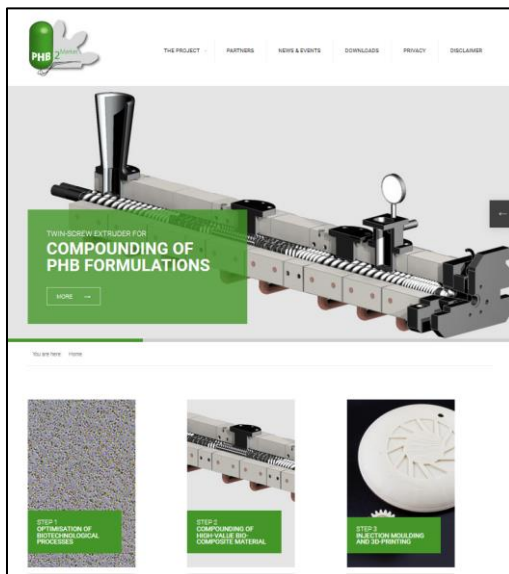
Anhang 6: Stand auf DAS FEST mit PHB2MARKET-Flyern und Vitrine mit PHB2MARKET-Demonstratoren

Messestand auf K-Messe



Anhang 7: Mitarbeitende des Fraunhofer ICT vor dem Fraunhofer Plakat „Plastics for Future“ auf der K-Messe

Homepage PHB2MARKET



Anhang 8: Homepage der PHB2MARKET-Webseite

Literaturverzeichnis

[1] Turng L.-S.: Melt compounding of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/nano fibrillated cellulose nanocomposites, 2013.

[2] Chen G.-Q., (2010). Plastics from Bacteria, Natural Functions and Applications. Springer, Berlin, Heidelberg.

-
- [3] Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *Polymer Letters*, 8(11):791.
- [4] Baltieri R.C., Mei L. H. I., Bartoli J., (2003). Study of the influence of plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate) compounds. *Macromolecular Symposia*, 197:33.
- [5] Martino L., Berthet M.-A., Angellier-Coussy H., Gontard N., (2015). Understanding External Plasticization of Melt Extruded PHB-V–Wheat Straw Fibers Biodegradable Composites for Food Packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(10):41611.
- [6] Wang L., Zhu W., Wang X., Chen X., Chen G.-Q., Xu K., (2008) Processability Modifications of Poly(3-hydroxybutyrate) by Plasticizing, Blending, and Stabilizing, *Journal of Applied Polymer Science*, 107:166.
- [7] Angelini S., Cerruti P., Immirzi B., Scarinzi G., Malinconico M., (2016). Acid-insoluble lignin and holocellulose from a lignocellulosic biowaste: Bio-fillers in poly(3-hydroxybutyrate). *European Polymer Journal*, 76:63.
- [8] Zhu Ch., Nomura Ch. T., Perrotta J. A., Stipanovic A. J., Nakas J. P., (2012). The effect of nucleating agents on physical properties of poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate (PHB-co-HV) produced by *Burkholderia cepacia* ATCC 17759. *Polymer Testing*, 31:579.
- [9] Seoane I. T., Manfredi L. B., Cyras V. P., (2018). Effect of two different plasticizers on the properties of poly(3-hydroxybutyrate) binary and ternary blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(12):46016.
- [10] Ceccorulli G., Pizzoli M., Scandola M., (1992) Plasticization of bacterial poly(3-hydroxybutyrate), *Macromolecules* 25(12):3304.
- [11] Slongo M. D., Brandolt S. D. F., Daitx T. S., Mauler R. S., Giovanela M., Crespo J. S., et al., (2018). Comparison of the Effect of Plasticizers on PHB-V—and Organoclay—Based Biodegradable Polymer Nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(6):2290.
- [12] Janigova I., Lacik I., Chodak I.,(2002)Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC, *Polymer Degradation and Stability*, 77:35.
- [13] Abe H., Doi Y., Satkowski M. M., Noda I., (1994) Morphology and enzymatic degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] plasticized with acylglycerols, *Studies in Polymer Science*, 12:591.
- [14] Erceg M., Kovacic T., Klaric I., (2005) Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate, *Polymer Degradation and Stability*, 90:313.
- [15] Correa M. C. S., Branciforti M. C., Pollet E., Agnelli J. A. M., Nascente P. A. P., Averous L., (2012) Elaboration and Characterization of Nano-Biocomposites Based on Plasticized Poly(Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) with Organo-Modified Montmorillonite, *J Polym Environ* 20:283.
- [16] Choi J. S., Park W. H., (2004). Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Testing*, 23(4):455.