

Quelle: www.natureworksllc.com

# In trockenen Tüchern?

**PLA-Verarbeitung.** Hygroskopischer Kunststoff erfordert stets das sorgfältige Trocknen des Materials, um u. a. den Materialabbau durch Hydrolyse in der Verarbeitungsmaschine zu verhindern. Besonderes Augenmerk gilt es hierbei auf Biokunststoffe zu richten, die wie Polymilchsäure (PLA) als ausgeprägt hydrolyseanfällig gelten.

**PETER HEIDEMEYER  
CARLOS HELM U.A.**

Verglichen mit konventionellen Kunststoffen, sind Wissen und Erfahrung über das Verhalten der noch jungen Biokunststoffe bislang lückenhaft. Die hier vorgestellten Ergebnisse und Erkenntnisse aus praxisbezogenen, arbeitsteilig am Kunststoff-Zentrum SKZ, Würzburg, und bei Mann+Hummel ProTec GmbH, Bensheim, durchgeführten Untersuchungen an einer handelsüblichen PLA-Spritzgießtype von NatureWorks, Minnetonka, MN/USA, sind eine Momentaufnahme und zugleich ein Baustein, diese Lücke fortschreitend zu füllen.

Zum Thema Aufbereiten von Biopolymeren führt das derzeitige Standardwerk

„Technische Biopolymere“ [1] im Abschnitt „Verarbeitungseigenschaften“ u. a. aus: „...muss insbesondere bei den polaren Biopolymeren vor der spritzgießtechnischen Verarbeitung eine gründliche Trocknung erfolgen, da es sonst bei der Verarbeitung zu Störungen und zur Ma-

terialschädigung kommt. Insbesondere sind die verschiedenen Biopolymere mit esterhaltigen Verknüpfungen bei zu hohem Feuchtigkeitsgehalt sehr anfällig für die thermisch unterstützte Hydrolyse bei einer spritzgießtechnischen Verarbeitung.“ Konkret auf PLA bezogen, heißt es

**Bild 1. Klebetest an PLA-Granulat:** Bei 100 °C bleibt die teilkristalline Spritzgießtype Ingeo 3251D rieselfähig (rechts) – bei einer amorphen PLA-Type (links) zerfällt die durch Verkleben der Granulatkörner entstandene zylindrische Säule nach dem Entfernen des Metallzylinders nicht

(Bilder und Grafiken außer Titelbild: Mann+Hummel ProTec/SKZ)



**ARTIKEL ALS PDF** unter [www.kunststoffe.de](http://www.kunststoffe.de)  
Dokumenten-Nummer KU110937

dort weiter: „Insbesondere die ... hydrolyseanfälligen PLA-Werkstoffe müssen unbedingt vor einer Verarbeitung gründlich vorgetrocknet werden. Beim PLA sollte die Restfeuchte vor dem Spritzgießen maximal 0,01 Gew.-% und vor der Extrusion maximal 0,025 Gew.-% betragen.“

Der Feuchte-Grenzwert von 100 ppm (0,01 Gew.-%) deckt sich mit den Empfehlungen, die NatureWorks für die hier untersuchte Spritzgießtype Ingeo 3251D gibt [2], um eine Viskositätsverringerung durch Materialabbau zu vermeiden. Für die Trocknung bis zur empfohlenen Verarbeitungs-Restfeuchte sind dort Trocknungskurven für unterschiedliche Temperaturen angegeben (vgl. **Titelbild**), wobei ausdrücklich darauf hingewiesen wird, amorphes PLA bei  $< 50^{\circ}\text{C}$  zu trocknen. Weiterhin kann der Verarbeiter dem Datenblatt entnehmen, dass die in folierten Gebinden (mit Aluminiumfolie kaschierte Papiersäcke oder Oktabins) gelieferte Neuware auf eine Restfeuchte von  $< 250$  ppm (0,025 Gew.-%) vorgetrocknet sein soll.

Ob es sich bei der Type 3251D um teilkristallines oder amorphes PLA handelt, ist dem Datenblatt nicht zu entnehmen. Damit besteht die Unsicherheit zu entscheiden, welche der in [2] angegebenen Trocknungskurven für dieses Material gewählt werden soll. Am günstigsten wäre die höchste angegebene Trocknungstemperatur von  $100^{\circ}\text{C}$ , da hieraus die kürzeste Verweilzeit des Materials im Trocknungsprozess resultiert (**Titelbild**). Allein ein Absenken der Trocknungstemperatur um lediglich  $20^{\circ}\text{C}$  (auf  $80^{\circ}\text{C}$ ) erfordert laut den angegebenen Trocknungskurven eine rd. doppelt so lange Trocknungsdauer. Bei vorgegebenem Durchsatz der Verarbeitungsmaschine hätte das zwangsläufig einen doppelt so großen Trocknungstrichter zur Folge.

Die Frage, welcher Trocknungstemperatur ein gegebenes PLA-Granulat ausgesetzt werden kann, ohne dass die Granulatkörner dabei aufgrund der allgemein niedrigen Erweichungs- und Glasübergangstemperatur von PLA [1] oberflächlich erweichen und miteinander verkleben, lässt sich mit einem einfachen „Klebetest“ beantworten. Hierzu füllt man einen Metallzylinder mit dem Granulat und erwärmt beides im Wärmeschrank bei der in Betracht gezogenen Trocknungstemperatur. Ein Ergebnis dieses Tests – nach dem Entfernen des Metallzylinders – zeigt **Bild 1**. Die Spritzgießtype 3251D bleibt auch bei  $100^{\circ}\text{C}$  rieselfähig, sodass diese Temperatur für die weiteren Trocknungsversuche gewählt wurde.

### Unsicherheitsfaktor Ausgangsfeuchte

Bei vorgegebener Trocknungstemperatur richtet sich die Trocknungsdauer maßgeblich nach der Anfangsfeuchte eines Materials. Eine diesbezügliche Prüfung der untersuchten PLA-Spritzgießtype an originalverschlossener Neuware (25-kg-Sack) ergab ein uneinheitliches Bild: Trotz Versiegelung war bei drei von fünf untersuchten Gebinden die vom Hersteller angegebene Restfeuchte von  $< 250$  ppm zum Teil erheblich überschritten (**Tabelle 1**).

Mit dem Material von Gebinde Nr. 1 – Anfangsfeuchte 450 ppm – wurden anschließend im SKZ-Technikum Trocknungsuntersuchungen durchgeführt. Zum Einsatz kam hierfür ein Beistelltrockner Somos T/TF 10 eco (Hersteller: Mann+Hummel ProTec); die Temperatur der Trockenluft wurde auf  $100^{\circ}\text{C}$  eingestellt (Taupunkttemperatur der Trockenluft:  $-35^{\circ}\text{C}$ ). Die Ergebnisse in **Bild 2** decken sich mit der vom Hersteller für diese Temperatur angegebenen Trocknungskurve und schreiben diese im unteren Feuchtebereich fort (bei einer Anfangsfeuchte von 450 ppm wurde nach drei Stunden Trocknung eine Endfeuchte von 23 ppm erzielt). Damit →

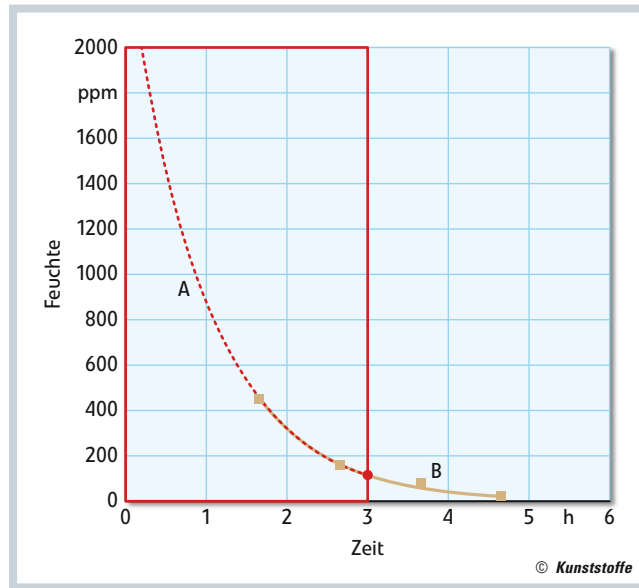
können die in [2] angegebenen Trocknungskurven dem Verarbeiter als Orientierung dienen; diese Kurven enden jedoch bei einer Restfeuchte von 100 ppm – der für die Spritzgießverarbeitung empfohlenen maximalen Feuchtebelastung des Materials. Wie zuvor ausgeführt, bleibt dem Verarbeiter für ein gesichert erzielbares Trocknungsergebnis allerdings das Ermitteln der definitiven Anfangsfeuchte nicht erspart.

**Problem Hygroskopie**

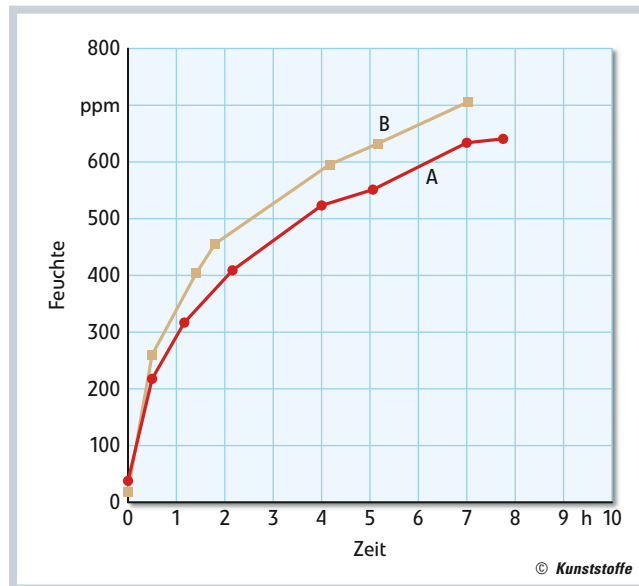
Die gemessenen großen Feuchteunterschiede der Neuware-Gebinde können unterschiedliche Ursachen haben. So kann die Vortrocknung uneinheitlich erfolgt sein – was allerdings eher unwahrscheinlich ist. Demnach kann das Granulat diese Feuchtigkeit nur in der Zeit vom (evtl. sogar beim) Abfüllen bis zum Öffnen der Gebinde aufgenommen haben.

Zum Wasseraufnahmeverhalten wurden bei Mann+Hummel ProTec im Technikum systematische Untersuchungen an getrocknetem Material unter kontrollierten Umgebungsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse in **Bild 3** spiegeln sowohl den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme als auch den Einfluss der Umgebungstemperatur und unterschiedlicher Luftfeuchte wider. Das Granulat war im jeweiligen Untersuchungszeitraum offen den Umgebungsbedingungen ausgesetzt.

Die Ergebnisse zeigen zum einen den Zusammenhang zwischen Luftfeuchte und Wasseraufnahme des Granulats: Bei der durchgängig höheren Wasseraufnahme der Versuchsreihe B lag die absolute Luftfeuchte – und damit die treibende Konzentrationsdifferenz für den Feuchteausgleich zwischen Luft und Granulat – rund 15 % höher als bei der Versuchsreihe A. Dabei war die Luft mit 37 % relativer Feuchte noch nicht einmal sehr hoch. 50 % relative Luftfeuchte gelten als „behagliches Wohnklima“ und werden in Produktionsumgebungen leicht erreicht



**Bild 2.** Trocknungskurve für PLA, Typ Ingeo 3251D, bei einer Trocknungstemperatur von 100°C: entnommen aus [2] für eine Anfangsfeuchte von 2500 ppm (Bereich A) und gemessen für eine Anfangsfeuchte von 450 ppm (Messwerte und gemittelter Verlauf B)



**Bild 3.** Feuchteaufnahme von PLA (Ingeo 3251D) unter definierten Bedingungen. A: bei 20,5°C und 34 % relativer Luftfeuchte (absolute Feuchte: 5,9 g/m³) und einer Material-Anfangsfeuchte von 37 ppm B: bei 21,5°C und 37 % relativer Luftfeuchte (absolute Feuchte: 6,8 g/m³) und einer Material-Anfangsfeuchte von 18 ppm

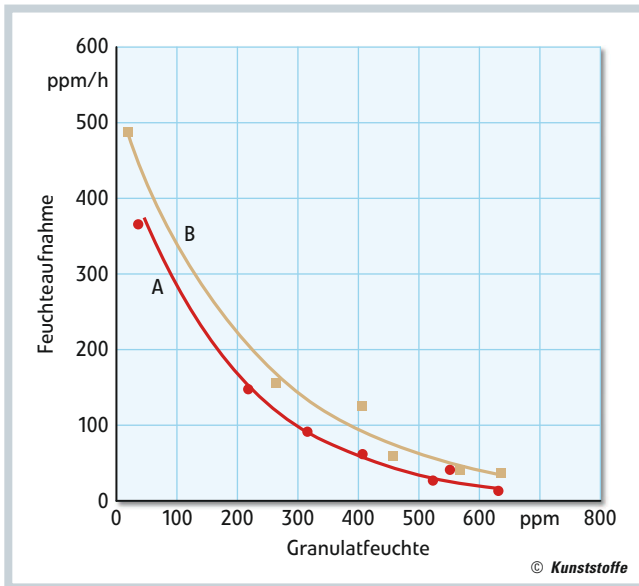
und häufig sogar deutlich überschritten, insbesondere in den Sommermonaten (außer bei extrem trockener Luft). 50 % statt der 37 % relative Feuchte (wie bei Versuchsreihe B) bedeuten bei gleicher Temperatur ein weiteres Plus von gut 35 % an absolutem Wassergehalt der Luft, der das Granulat ausgesetzt ist – und bei

gleichzeitig höherer Lufttemperatur steigt die treibende Konzentrationsdifferenz nochmals.

Zum anderen zeigt der zu Beginn steile Anstieg der Feuchteaufnahme in **Bild 3**, dass PLA in trockenem Zustand sehr hygroskopisch ist: Bei den Versuchsbedingungen betrug die Wiederbefeuchtungsrate anfänglich bis zu rd. 500 ppm/h (**Bild 4**). Das heißt auch, dass der für die Spritzgießverarbeitung geforderte Grenzwert von maximal 100 ppm bereits nach etwa 10 Minuten überschritten wird (bei höherer Luftfeuchtigkeit in noch kürzerer Zeit) – und danach nimmt das Material immer noch begierig weitere Feuchtigkeit auf. Erst oberhalb einer Feuchtebelastung des Granulats von etwa 300 bis 400 ppm – je nach Luftfeuchte – verlangsamt sich die Feuchteaufnahme auf weniger als 100 ppm/h.

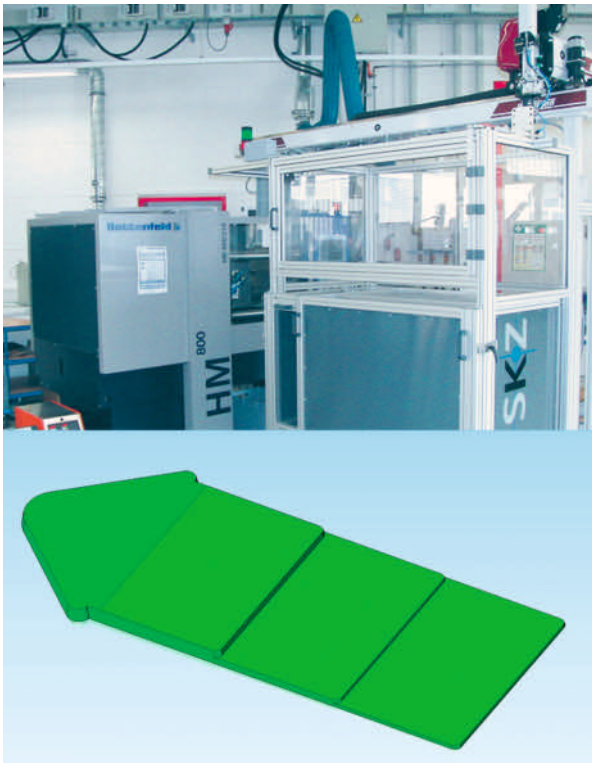
| Gebinde | Feuchte [ppm] | Abweichung vom „Sollwert“ 250 ppm [%] | Geprüft von / mit  |
|---------|---------------|---------------------------------------|--|
| 1       | 450           | + 80                                  | SKZ KFE / HydroTracer FMX (Hersteller: Aboni)                    |
| 2       | 2300          | + 820                                 |  |
| 3       | 430           | + 72                                  | Mann+Hummel ProTec / Karl-Fischer-Titrator (Hersteller: Metrohm) |
| 4       | 180           | - 28                                  |  |
| 5       | 180           | - 28                                  |  |

**Tabelle 1.** Feuchte von PLA, Typ Ingeo 3251D, ermittelt an originalverschlossener Neuware (laut Hersteller auf < 250 ppm vorgetrocknet)



**Bild 4. Feuchteaufnahme von PLA (Ingeo 3251D) in Abhängigkeit von der Materialfeuchte (Parameter A und B entsprechend Bild 3)**

Diese starke Hygroskopie hat Folgen für die Verarbeitung. Soll das Trocknungsergebnis nicht binnen kürzester Zeit wieder zunichte gemacht werden, darf das trockene Granulat auf keinen Fall mit der feuchten Umgebungsluft in Berührung kommen, geschweige denn damit über längere Strecken mit beispielsweise einer Saugförderanlage zur Verarbeitungsmaschine gefördert werden. Das Fördern muss mit Trockenluft erfolgen; zudem sollten Materialvorlagen auf der Maschine mit Trockenluft beschleiert werden. →



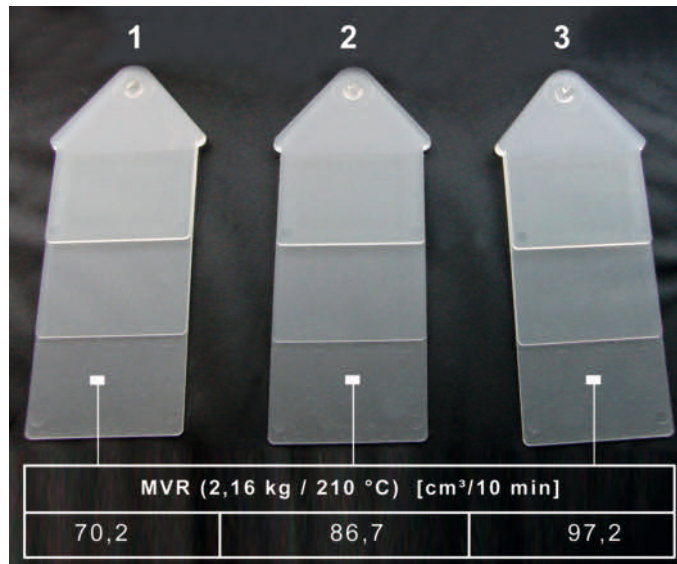
**Bild 5. Die mit einem Kaltkanal-Stangenanguss gespritzte Stufenplatte – Dicken-Abstufung 4, 2 und 1 mm – diente zur Beurteilung der Auswirkung unterschiedlicher Materialfeuchte**



Die Feuchtaufnahme von PLA geht auch bei bereits stark beladenem Material kontinuierlich weiter. Ein Beispiel hierfür ist das beim SKZ geöffnete Originalgebäude, dessen Granulat bereits 2300 ppm Feuchte aufwies: Offen den Umgebungsbedingungen im dortigen Technikum ausgesetzt, stieg der Feuchtegehalt binnen 24 Stunden auf 4400 ppm. Hieraus folgt, dass angebrochene Gebinde sorgfältig wieder verschlossen (möglichst luftdicht versiegelt) und trocken aufbewahrt werden sollten. So empfiehlt auch der Materialhersteller beim Lagern größerer Mengen in Silos oder geschlossenen Trichtern über einen längeren Zeitraum (länger als 6 Stunden) das Beschleieren mit Trockenluft oder trockenem Stickstoff [3].

**Feuchte fördert Materialabbau**

Der Einfluss der Materialfeuchte bei der Verarbeitung wurde im SKZ-Technikum an spritzgegossenen Stufenplatten untersucht (Bild 5). Die Prozessparameter der Spritzgießmaschine (Typ: Battenfeld HM 800, Schließkraft 800 kN) entsprachen dabei den Empfehlungen des Materialherstellers für besonders schonende Beanspruchung des Materials [2]. Von



**Bild 6.** Stufenplatten, spritzgegossen aus der PLA-Type Ingeo 3251D mit unterschiedlichem Feuchtegehalt (Probenbezeichnung analog Tabelle 2): Optisch ist bei den Platten kein Unterschied feststellbar

umso höher, je höher die Materialfeuchte – zeigen eindeutig den in der Spritzgießmaschine stattgefundenen hydrolytischen Abbau des Materials auf.

Stattgefunden hat dieser zum Teil gravierende Abbau selbst bei der für diese Untersuchungen gewählten, sehr schonenden Prozessführung beim Plastifizieren durch langsame Schneckenumfangsgeschwindigkeit und bei der Formgebung durch einen Stangenanguss und modera-

war auch bei den spritzgegossenen Stufenplatten optisch keine Unterscheidung möglich (Bild 6), obwohl sich die MVR-Werte gravierend unterschieden haben. ■

**LITERATUR**

- 1 Endres, H.-J.; Siebert-Raths, A.: Technische Biopolymere – Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften. Hanser, München 2009
- 2 NatureWorks Biopolymer 3251D – Injection Molding Process Guide. Firmenschrift der Nature Works LLC, Minnetonka, MN/USA
- 3 Injection Molding Guide for Ingeo Biopolymer. Firmenschrift der NatureWorks LLC, Minnetonka, MN/USA

**DIE AUTOREN**

DR.-ING. PETER HEIDEMEYER, geb. 1959, ist Geschäftsführer der SKZ – KFE gGmbH, Würzburg; p.heidemeyer@skz.de

DIPL.-ING. CARLOS HELM, geb. 1968, ist Entwicklungsleiter der Mann+Hummel ProTec GmbH, Bensheim; carlos.helm@mh-prottec.com

M. ENG. ANA LASHERAS, geb. 1985, ist Mitarbeiterin im Technikum der Mann+Hummel ProTec GmbH, Bensheim; ana.lasheras@mh-prottec.com

M. ENG. MARTIN SCHOBER, geb. 1985, ist wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der SKZ – KFE gGmbH, Würzburg; m.schober@skz.de

**SUMMARY  
HOME AND DRY?**

PLA PROCESSING. With hygroscopic polymers, it is always essential that the material is carefully dried if it is not to undergo hydrolytic degradation in the processing machine. Bioplastics need especial care in this respect because, like polylactic acid (PLA), they are highly susceptible to hydrolysis.

Read the complete article in our magazine

**Kunststoffe international** and on [www.kunststoffe-international.com](http://www.kunststoffe-international.com)

| Probe  | MVR (2,16 kg / 210 °C) [cm³/10 min] | Abweichung [%] |
|--|-------------------------------------|----------------|
| (0) Granulat, getrocknet auf 20 ppm Restfeuchte                                      | 69                                  | ± 0            |
| (1) Stufenplatte, gespritzt aus getrocknetem Granulat mit 20 ppm Restfeuchte         | 70,2                                | + 1,7          |
| (2) Stufenplatte, gespritzt aus nicht getrocknetem Granulat mit 2300 ppm Restfeuchte | 86,7                                | + 25,7         |
| (3) Stufenplatte, gespritzt aus nicht getrocknetem Granulat mit 4400 ppm Restfeuchte | 97,2                                | + 40,9         |

**Tabelle 2.** Schmelze-Volumenfließrate MVR, ermittelt am getrockneten Material und an den spritzgegossenen Stufenplatten

den aus unterschiedlich feuchtem Material gespritzten Stufenplatten wurde der Endbereich mit 1 mm Dicke zerkleinert, getrocknet und daran die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) als Vergleichsmaß für die Schmelzeviskosität bestimmt (Tabelle 2).

Die MVR-Werte des getrockneten Granulats und der daraus gespritzten Stufenplatte (Proben 0 und 1 in Tabelle 2) sind praktisch gleich. Das lässt darauf schließen, dass das Material den Verarbeitungsprozess nahezu ohne Schädigung durchlaufen hat. Ganz anders sieht es hingegen bei feuchtem Ausgangsmaterial aus: Die erheblich höheren Volumenfließraten der Proben 2 und 3 – und zwar

te Einspritzgeschwindigkeit. Unter Produktionsbedingungen ist die Beanspruchung des Materials durch Temperatur, Verweilzeit und Scherung der Schmelze in der Regel deutlich höher, zumal die Spritzgießtype 3251D speziell für den Dünnwandsspritzguss empfohlen wird [2]. Somit ist eine gesichert eingehaltene, niedrige Restfeuchte beim Spritzgießen von PLA zwingend notwendig, um reproduzierbar Formteile ohne Einbuße in den Eigenschaften (z. B. mechanische Kennwerte) herzustellen.

Mit einer einfachen Sichtprüfung auf eventuelle Schlieren- oder gar Bläschenbildung im Formteil ist diese Materialschädigung meist nicht feststellbar. So