

# BOGO van groene grondstoffen naar biobased materialen

## Eigenschappen van Polymelkzuur

---

Wageningen UR Food & Biobased Research

G.J.J. Schennink, H. de Beukelaer en K. Molenveld

### 1. Polymelkzuur en haar toepassingen

Polymelkzuur (PLA) is één van de meest toegepaste bioplastics. PLA is 100% biobased en biologisch afbreekbaar in industriële composteerinstallaties. Polymelkzuur is een transparant, stijf plastic dat op dit moment wordt toegepast in folies, vezels maar ook bijvoorbeeld bloempotjes. Bekend ook zijn de transparante PLA bekertjes die geschikt zijn voor koude dranken en bijvoorbeeld op festivals worden gebruikt. Deze bekertjes zijn niet geschikt voor hete dranken zoals koffie en thee. Wanneer heet water in de transparante bekertjes wordt gegoten verschrompelen deze. Toch is het mogelijk PLA voldoende hitte stabiel te maken voor toepassing als koffiebekertjes.

Deze opdracht geeft inzicht in de eigenschappen van PLA en daarmee de toepassingsmogelijkheden. Het praktijkdeel van deze opdracht laat zien hoe door keuze van de juiste PLA typen en temperatuurbehandeling de maximale gebruikstemperatuur (HDT=Heat Distortion Temperature) verhoogt kan worden. De tijdsduur van het practicum is afhankelijk van de beschikbare faciliteiten (spuitgietmachine, HDT, DSC, ovens, heet water).

#### 1.1 De algemene eigenschappen van PLA

Polymelkzuur (PLA) is opgebouwd uit melkzuur moleculen. Melkzuur is een chiraal molecuul. Door aanwezigheid van een stereocentrum bestaan er twee enantiomeren. Op grond van hun verschillende optische activiteit wordt D-melkzuur ook wel linksdraaiend melkzuur, en het L-melkzuur ook wel rechtsdraaiend melkzuur genoemd. Door dit specifieke kenmerk van melkzuur bestaat PLA uit een hele familie van co-polymeren opgebouwd uit L- en/of D-melkzuur. De meeste commercieel beschikbare PLA typen zijn co-polymeren van L- en D-melkzuur met een L/D verhouding tussen 98/2 en 85/15. Deze copolymeer samenstelling heeft o.a. invloed op het smeltpunt van het polymeer.

**Opdracht:**

Zoek op internet en/of in de literatuur de belangrijkste eigenschappen van PLA en beantwoord de volgende vragen.

1. Vul onderstaande tabel in.

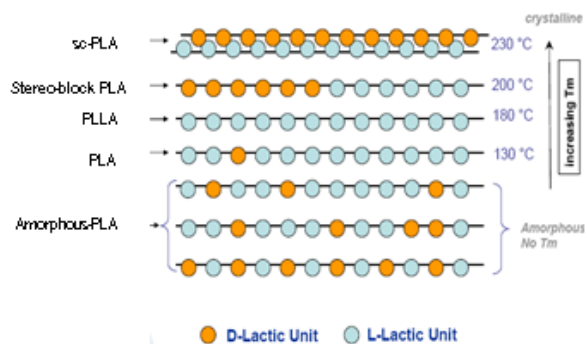
|     | Tg | Tm (range) | HDT | Sterkte ( $\sigma$ ) | E-modulus | Max. rek ( $\epsilon$ ) |
|-----|----|------------|-----|----------------------|-----------|-------------------------|
| PLA | .. | ..         | ..  | ..                   | ..        | ..                      |

2. Waarom kan PLA niet gebruikt worden voor koffiebekertjes terwijl het smeltpunt hoger is dan 100 graden Celcius?
3. Ga naar de website van Natureworks LCC (<http://www.natureworkslc.com/>) en bekijk voor welke toepassingen PLA gebruikt kan worden. Maak een lijstje.
4. Zoek op de site van Natureworks (<http://www.natureworkslc.com/>) naar de technische data bladen (TDS). Welke eigenschappen worden gespecificeerd (maak een lijstje) en kun je verschillen vinden tussen:
  - Spuitgiet grade versus extrusie grade (sheet grade)
  - Spuitgiet grades en extrusie grades onderling?

## 2 Praktijkopdracht: Effect L/D-melkzuur monomeer verhouding op de maximale gebruikstemperatuur (HDT) van PLA producten.

Het doel van deze praktijkopdracht is het bestuderen van structuur-functie relaties tussen materiaalsamenstelling (o.a. verhouding L- en D-melkzuur), fysische morfologie (o.a. het al of niet kristallijn zijn) en de maximale gebruikstemperatuur (HDT).

Er is veel vraag naar producten gemaakt van hernieuwbare/biologisch afbreekbare materialen waarbij de maximale gebruikstemperatuur (HDT) minimaal 100 °C is. Een voorbeeld van een product waarbij dit vereist is, zijn koffiebekers. In deze opdracht beperken we ons tot de familie van Polymelkzuur (PLA) – materialen. Binnen deze familie wordt de maximale gebruikstemperatuur in belangrijke mate bepaald door een combinatie van monomeersamenstelling (meer specifiek L/D-melkzuur verhouding) en de thermische geschiedenis van het product tijdens de laatste fase van het vormgevingsproces. Op dit moment zijn vooral de amorphe varianten commercieel, echter semi-kristallijne en stereo-complex PLA-types zijn in opkomst. De thermische eigenschappen van beide laatstgenoemde PLA types zijn superieur aan de amorphe varianten.



Voor deze opdracht zijn 3 types PLA beschikbaar. Vragen die in deze opdracht beantwoord moeten worden zijn:

- Welk type PLA is het meest geschikt voor producten die hogere temperaturen moeten kunnen weerstaan?
- Ontwerp een verwerkingsproces (welke thermische geschiedenis ?) waarbij deze eigenschap gerealiseerd wordt.

## 2.1 Benodigdheden

### Materialen

3 typen PLA (granulaten of test staafjes worden ter beschikking gesteld).

- Ingeo 6400D (X)
- Ingeo 3051D (Y)
- Ingeo 4060D (Z)

### Analyse apparatuur (facultatief)

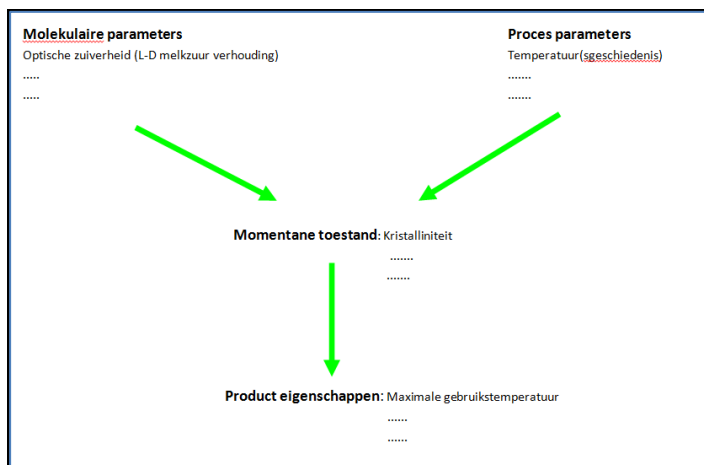
- DSC (bepaling smeltpunt & kristallisatiesnelheid), temperatuur bereik 0 tot 200°C
- GPC (bepaling moleculgewicht) of Ubbelohde capillaire viscosimeter, oplosmiddel chloroform

### Overige apparatuur (facultatief)

- Oven (temperatuur behandelingen)
- Pers (maken van teststaafjes)
- Spuitgietmachine (maken van teststaafjes)

### Stap 1:

Lees de literatuur en vul onderstaand schema in



### Stap 2: Karakterisering PLA (granulaten).

Bepaal moleculgewicht met behulp van GPC (ten opzichte van Polystyreen) of Ubbelohde capillaire viscosimeter.

Bepaal de  $T_g$  en  $T_m$  (en  $\Delta H$ ) van de diverse PLA typen met behulp van DSC (of zoek op op Natureworks site).

Onderzoek bijvoorbeeld met behulp van DSC bij welke temperatuur PLA het snelst kristalliseert. Smelt daarvoor het PLA in laat het sample vervolgens bij 80, 90, 100, 110, 120 °C in de DSC kristalliseren. Het is ook mogelijk om materialen in een oven te kristalliseren (annealen) bij deze verschillende temperaturen gedurende verschillende tijden.

Welk type PLA is het meest geschikt voor het maken van een koffiebekertje?

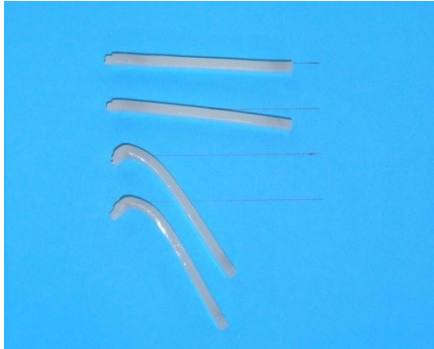
### Stap 3:

Ontwerp geschikt verwerkingsproces. Hint: maak gebruik van een temperatuur, waarbij PLA het snelst kristalliseert. Heb je in de literatuur andere methoden gevonden om PLA sneller te laten kristalliseren?

### Stap 4:

Realisatie van product met hoge maximale gebruikstemperatuur & analyse. Je kunt dit testen door de materialen in een oven bij hogere temperatuur te laten staan en de doorbuiging te meten. Je kunt

hiervoor de geleverde staafjes gebruiken of deze zelf maken via spuitgieten. Op de site van Natureworks vind je de geschikte spuitgiet parameters. Let op: PLA moet heel goed gedroogd worden voordat je gaat spuitgieten.



Voorbeeld doorbuiging

### 3. Literatuur

1. David, E.H., et al., Polylactic Acid Technology (Chapter 16), in Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites 2005, CRC Press.
2. Sicco de Vos, Improving heat resistance of PLA using Poly (D-lactide), in Biopolymer Magazine, Volume 3, 2008.
3. Södergård, Anders; Mikael Stolt (February 2002). "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition". Progress in Polymer Science 27 (6): 1123–1163

## 4 Antwoorden

### Opdrachten

1: zie tabel.

|     | Tg<br>[°C] | Tm (range)<br>[°C] | HDT<br>[°C] | Sterkte ( $\sigma$ )<br>[MPa..] | E-modulus<br>[MPa] | Max. rek ( $\epsilon$ )<br>[%] |
|-----|------------|--------------------|-------------|---------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| PLA | ~55        | 130-180            | ~55         | ~ 60                            | ~3500              | ~6                             |

Afhankelijk van grades en producenten is er een variatie, maar de antwoorden moeten dicht in de buurt van de bovenstaande waarden liggen.

2: Het smeltpunt van PLA is voldoende hoog maar PLA kristalliseert langzaam. Normale PLA grades zijn na een verwerkingsproces in de smelt (spuitgieten, (sheet) extrusie, flessen blazen) amorf omdat ze tijdens deze processen geen tijd krijgen om te kristalliseren. Transparante PLA bekertjes zijn amorf (niet kristallijn) en daarom is de maximale gebruikstemperatuur ongeveer gelijk aan de Tg (glasovergangstemperatuur).

3: Zie hieronder



4: TDS eigenschappen enigszins afhankelijk van de toepassing

Gespecificeerd worden o.a: dichtheid, melt flow index, relatieve viscositeit, transparantie, treksterkte (bij breuk en bij yields), E-modulus, buigsterkte, buig modulus, rek, impact sterkte (notched), krimp, HDT, verwerkingscondities. Voor films Elmendorf scheursterkte, Spencer Impact, gasdoorlaatbaarheden (zuurstof, CO2 en water), haze, gloss en smeltpunt. Voor vezels dichtheid van de smelt, Tg en Tm, en vezeleigenschappen zoals denier per filament, tenaciteit, rek, krimp in kokend water of hete lucht.

Van de studenten mag verwacht worden dat zij een uitgebreide lijst eigenschappen aanleveren en daarbij opmerken dat er ook eigenschappen worden opgegeven die heel specifiek zijn voor bijvoorbeeld vezels en/of films.

- Spuitgieten versus extrusie grades.

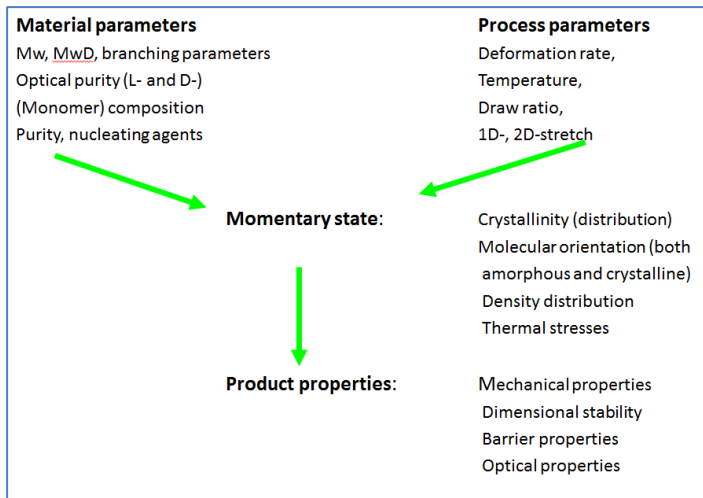
De meeste eigenschappen zijn heel vergelijkbaar alleen is bij spuitgieten de MFI veel hoger. (MFI bij 210°C/2.16 kg is voor extrusie resp. 6 en 8 en voor spuitgieten 14, 22 24, 80. Voor spuitgieten is vloeï heel belangrijk terwijl voor sheet extrusie smeltsterkte belangrijk is.

- Binnen de grades (zowel sheets als spuitgietgrades)

Zowel voor sheets als voor spuitgiet grades geldt dat er specifieke grades zijn die geschikt zijn voor hitte stabiele producten. Voor deze laatste wordt ook een apart lijstje met eigenschappen aangegeven (NB eigenschappen wanneer amorf en eigenschappen wanneer semi-kristallijn).

## Praktijkopdracht

Materiaal en proces parameters die van invloed zijn op de toestand waarin een polymeer zich bevindt en het gevolg voor de eigenschappen.

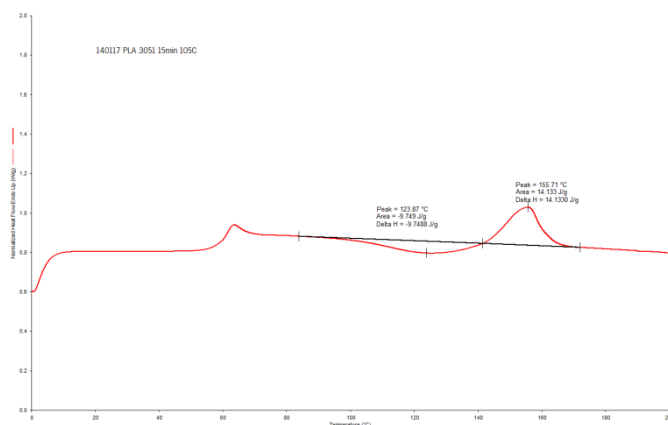


Ingeo 6400D, is een semi kristallijne grade met een smeltpunt van ca. 172 °C en een hoog molgewicht. (Mw absoluut is 120 kD). De stereochemische zuiverheid van Ingeo 6400D is relatief hoog (ca 2% D)

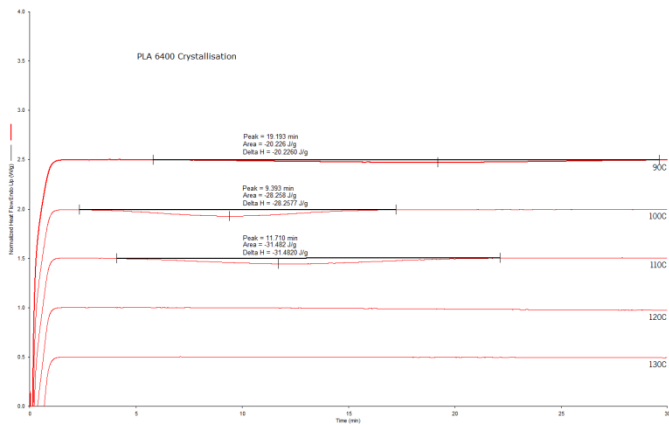
Ingeo 3051D, is een semi kristallijne grade met een smeltpunt van ca. 155°C. Het molgewicht is net iets lager dan van Ingeo 6400D en 4060D. (Mw absoluut is 100 kD). De stereochemische zuiverheid van Ingeo 3051D is gemiddeld (D gehalte ca 4).

Ingeo 4060D, is een amorfe grade die niet kristalliseert en alleen een Tg heeft. Deze PLA grade heeft een relatief hoge molmassa. (Mw absoluut is 125 kD). De stereochemische zuiverheid van Ingeo 4060 D is laag (D gehalte > 10).

### DSC curves (voorbeelden)

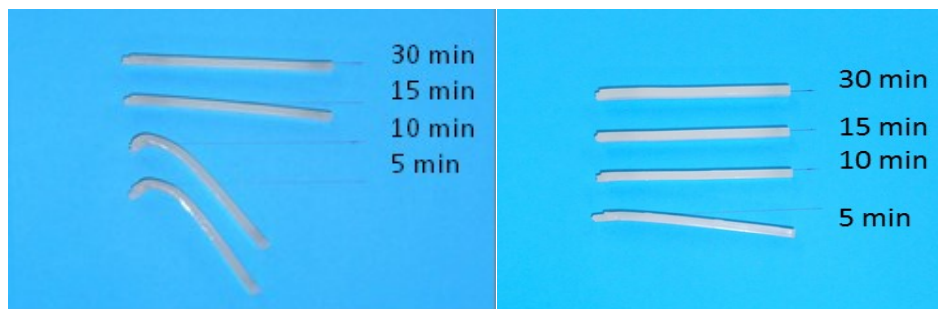


Dit is een DSC curve van PLA 3051 na een temperatuurbehandeling. Te zien is een Tg rond 55°C, een langzame kristallisatie rond 120°C en een smeltpiek (piektemperatuur 155°C). De mate van kristalliniteit is de  $\Delta H$  van de smeltpiek min de  $\Delta H$  van de kristallisatie dip.



Dit is het kristallisatie gedrag van PLA 6400 bij verschillende temperaturen. Het sample is in de DSC opgesmolten en wordt daarna snel naar resp. 90, 100, 110 etc °C gebracht. Te zien is dat bij 100°C het sample het snelst kristalliseert (piek na 9 minuten).

PLA kristalliseert het snelst bij ca. 100°C. PLA Ingeo 6400D is het meest geschikt voor het maken van een koffiebekertje. Het molgewicht is voldoende hoog en dit polymeer kristalliseert het snelst van de 3 typen (minimaal benodigde tijd bij 100°C is 10 minuten; het materiaal is dan nog niet 100 % uitgekristalliseerd. Echter dit is ook niet noodzakelijk voor de minimaal benodigde heat stability) .



Effect oven nabehandelingen (105 °C) op heat stability PLA

- Figuur links: Ingeo 3051D
- Figuur rechts: Ingeo 6400D

Belangrijk in het proces is dat er tijd is om te kristalliseren en dat de temperatuur van de mal goed wordt gekozen (100°C). Kristalliseren kan versneld worden door het toevoegen van nucleating agents, maar ook wanneer een materiaal wordt verstrekt kristalliseert het sneller (oriëntatie).