

Copyright Notice

All rights reserved. The contents of this presentation (a. o. texts, graphics, photos, logos etc.) and the presentation itself are protected by copyright. They have been prepared by Fraunhofer CCPE. Any distribution or presentation of the content is prohibited without prior written consent by Fraunhofer CCPE.

Without the written authorisation by Fraunhofer CCPE this document and/or parts thereof must not be distributed, modified, published, translated or reproduced, neither in form of photocopies, microfilming nor other – especially electronic – processes. This proviso also covers the inclusion into or the evaluation by databases. Contraventions will entail legal prosecution.

© Fraunhofer CCPE | 2021

In case of any questions, please contact:

Fraunhofer Cluster of Excellence Circular Plastics Economy CCPE
c/o Fraunhofer Institute for Environmental, Safety and Energy Technology UMSICHT
Osterfelder Straße 3
46047 Oberhausen
GERMANY

Dr.-Ing. Hartmut Pflaum

Head of Innovation Management and Strategic Projects | IPR

☎ +49 (0) 208 8598-1171

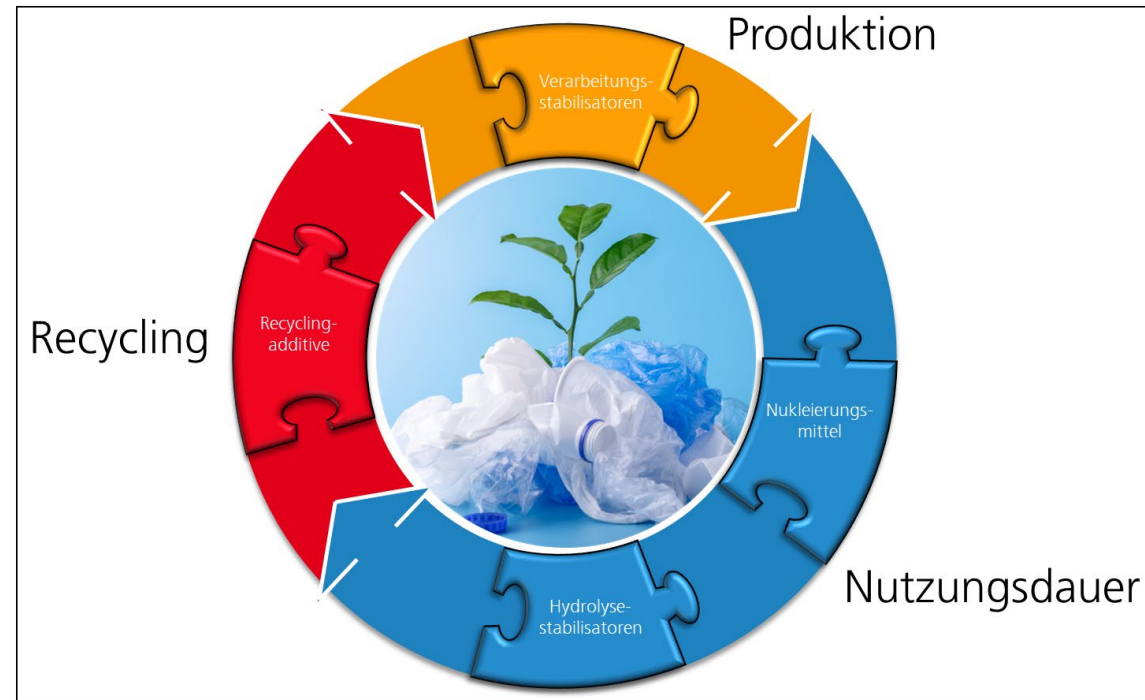
✉ hartmut.pflaum@umsicht.fraunhofer.de

FRAUNHOFER-CLUSTER OF EXCELLENCE

CIRCULAR PLASTICS ECONOMY CCPE

Elke Metzsch-Zilligen, Rudolf Pfaendner, Matthias Polidar, Jannik Hallstein
Lebensdauer von PLA gezielt einstellen, Additive als Lösung

CCPE COMPACT
ONLINE-WORKSHOP
17. Februar 2021



Kein Kunststoff ohne Additive

Celluloid: der erste Thermoplast

UNITED STATES PATENT OFFICE.

JOHN W. HYATT AND ISALAH S. HYATT, OF NEWARK, N. J., ASSIGNORS TO
THE CELLULOID MANUFACTURING COMPANY, OF NEW YORK, N. Y.

IMPROVEMENT IN THE MANUFACTURE OF CELLULOID.

Specification forming part of Letters Patent No. 156,353, dated October 27, 1874; application filed
October 12, 1874.

To all whom it may concern:

Be it known that we, JOHN W. HYATT and ISALAH SMITH HYATT, of Newark, in the county of Essex and State of New Jersey, have invented an improvement in the Manufacture of Celluloid, of which the following is a specification:

In our reissued Letters Patent No. 5,928, granted June 23, 1874, camphor is set forth as a solvent of pyroxyline when the same is subjected to intimate mixture, and then to heat and pressure. Our present invention is made for lessening the quantity of camphor or equivalent solvent made use of; also, the degree of heat required in the manufacture of celluloid.

We prepare a compound pulp composed of pyroxyline, gum-camphor, &c., as described in the said above-named reissued Letters Patent, but in different proportions, the proportions suited to this new process being about one hundred (100) parts of dry pyroxyline and from twenty-five (25) to forty (40) parts of gum-camphor, (varying with the consistency required in the finished product,) together with such coloring or other material as may be desired.

When these ingredients are thoroughly intermixed, as set forth in such reissued Letters Patent, and the aqueous moisture expelled therefrom, which may be advantageously accomplished by the plan set forth in our Letters Patent of Nov. 19, 1872, and numbered 133,229, from twenty (20) to forty (40) per cent. of alcohol is added, and the whole mass kept

within a closed vessel until the alcohol is evenly diffused throughout all its parts, the proportions named in the reissued Letters Patent referred to being one hundred parts of dry pyroxyline to fifty parts of gum-camphor. After this even diffusion the mass is well masticated between rollers heated to 135° Fahrenheit. The particles of pyroxyline and other materials, such as coloring matter, are brought intimately into contact with the camphor by the action of the alcohol and the mastication, and a semi-transformation takes place, and the material is in a better condition for the final heating and converting process, so that from fifty to seventy-five degrees less heat is required to complete the transformation of the pyroxyline and solvents into celluloid than is required where no alcohol is used.

Nitrous ether and some other solvents of gum-camphor may be substituted for alcohol in this process.

We claim as our invention—

The process herein set forth of manufacturing celluloid by the addition to the mass composed of pyroxyline and camphor of a solvent of camphor, in about the proportion set forth, and previous to mastication, heat, and pressure.

Signed by us this 7th day of October, 1874.

JOHN W. HYATT.

I. SMITH HYATT.

Witnesses:

MURRAY LIVINGSTON,
OSCAR L. LEFFERTS.



.... realisiert durch Additive !

Additive im Einsatz

Erhalt der Polymereigenschaften

- **Verarbeitungsstabilisatoren**
- **Antioxidantien**
- **Wärmestabilisatoren**
- **Gleitmittel**
- **Säurefänger**

Erweiterung der Anwendungen/der Nutzungsdauer

- **UV-Absorber / Lichtstabilisatoren**
- **Antioxidantien**
- **Flammschutzmittel**
- **Schlagzähigkeitsverbesserer**
- **Optische Aufheller**
- **Biozide/Antimikrobika**
- **Schäumungsmittel/Treibmittel**
- **Entschäumungsmittel**
- **Repellents**

Modifizierung Polymerstruktur

- **Kettenverlängerer**
- **Vernetzungsmittel/Koppler**
- **Antivernetzungsmittel**
- **Kompatibilisatoren**
- **Abbau-Additive**
- **Rheologie-Modifikatoren/**

- **Pigmente**
- **Füllstoffdeaktivatoren**
- **Verstärkungsstoffe (Glas-, Kohlefasern)**
- **Recycling-Additive**
- **Acetaldehyd/Formaldehyd-Fänger**
- **Sauerstofffänger**
- **Geruchsverbesserer**
- **Leitfähige Additive**
- **Hydrophilisierungs-/Hydrophobisierungsmittel**
- **Haftvermittler**

Modifizierung Substanz/Oberflächeneigenschaften

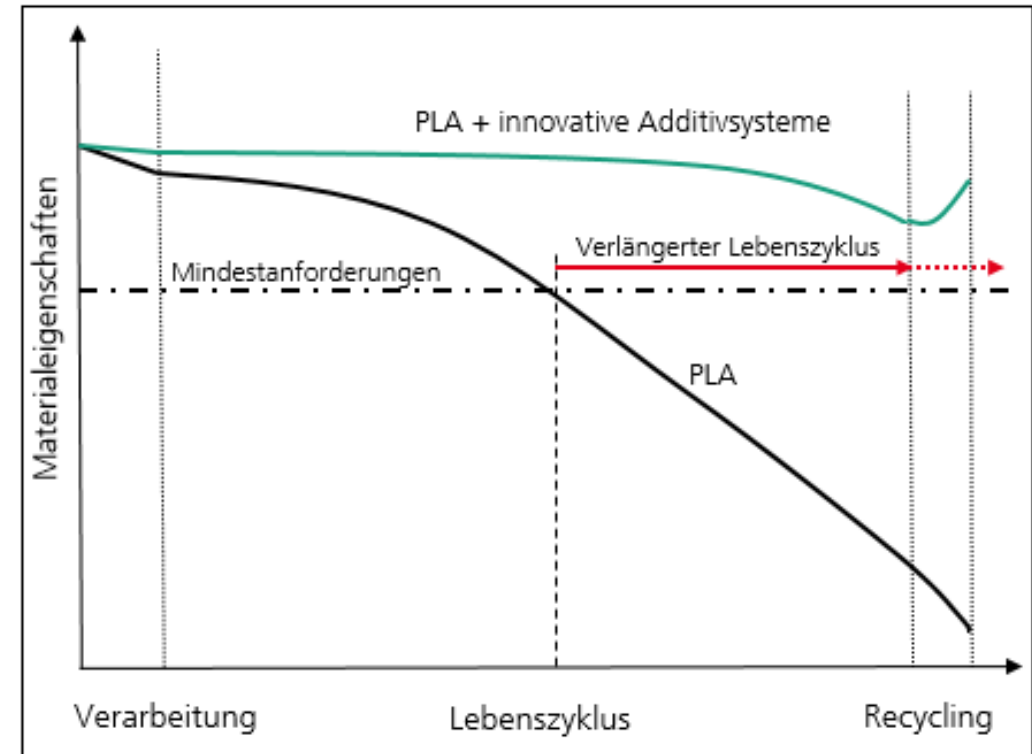
- **Antistatika**
- **Nukleierungsmittel**
- **Antinukleierungsmittel**
- **Transparenzverbesserer (Clarifier)**
- **Weichmacher**
- **Oberflächenmodifikatoren**
- **Slip/Antiblockmittel**
- **Antifoggingmittel**
- **Dispergiermittel**
- **Glanzverbesserer**
- **Mattierungsmittel**

Biotransformation der Kunststoffwelt

- Der Bedarf an Polymeren aus nachwachsenden Rohstoffen wird zunehmen
- Bedarf an (Bio)Additiven zum Erhalt bzw. Erweiterung des Eigenschaftsbildes nimmt zu
 - Verarbeitung (Stabilisatoren, Gleitmittel, ...)
 - Mechanische Eigenschaften (Weichmacher, Modifikatoren, Kettenverlängerer, Nukleierungsmittel,)
 - Wärmeformbeständigkeit (Nukleierungsmittel,...)
 - Langzeiteigenschaften (Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Hydrolysestabilisatoren)
 - Kurzzeitanwendungen/kontrollierter Abbau (Bioabbau-Beschleuniger)

Ziel und Motivation: Prozess- und Langzeitstabilität von PLA

- Einsatz biobasierter Kunststoffe zur CO₂-Reduktion in der Herstellung und Kreislaufwirtschaft
- Kunststoffe werden bei der Verarbeitung und über ihren Produktlebenszyklus durch äußere Einflüsse beansprucht
- Durch erhöhte Materialbeanspruchung reduzieren sich die Gebrauchseigenschaften
- Biobasierte Kunststoffe wie PLA sind auf Grund ihrer Struktur besonders anfällig gegen Feuchtigkeit (hydrolytischer Abbau)

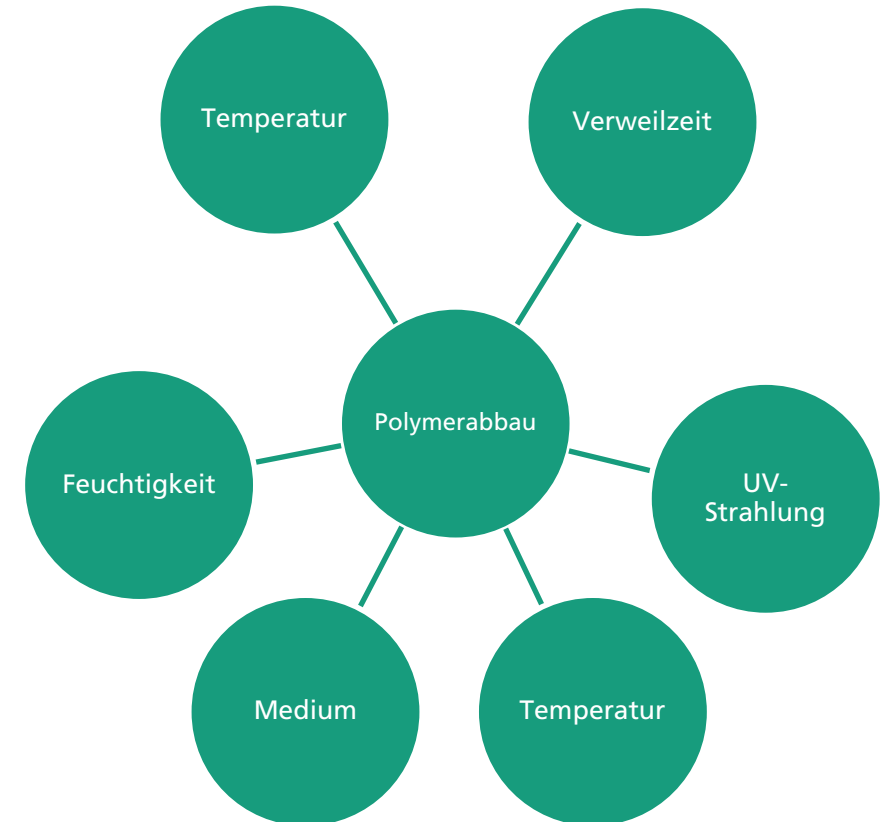


Optimierung von PLA-Compounds zur Erweiterung des Einsatzspektrums

Was wir wissen

Stand der Technik und Wissenschaft (Abbauverhalten von PLA)

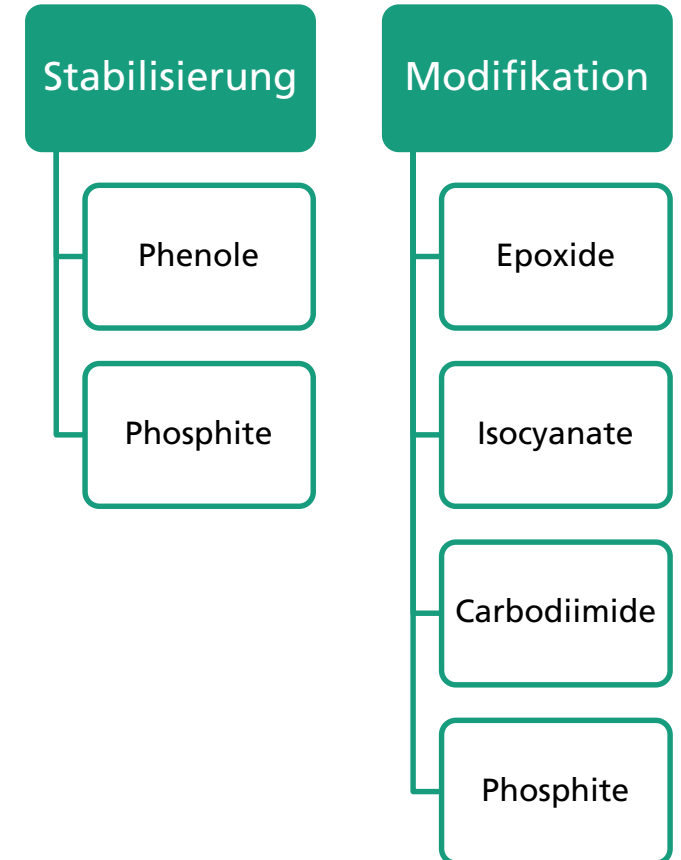
- Das Abbauverhalten von Kunststoffen über den Produktlebenszyklus wird durch folgende Faktoren maßgeblich beeinflusst:
 - Feuchtigkeit
 - Temperaturen
 - Umgebungsmedium
 - UV-Strahlung
 - pH-Wert
- Abbau während der Verarbeitung wird maßgeblich durch folgende Faktoren beeinflusst:
 - Temperatur
 - Verweilzeit



Was wir wissen

Stand der Technik und Wissenschaft (Verarbeitungsstabilisierung)

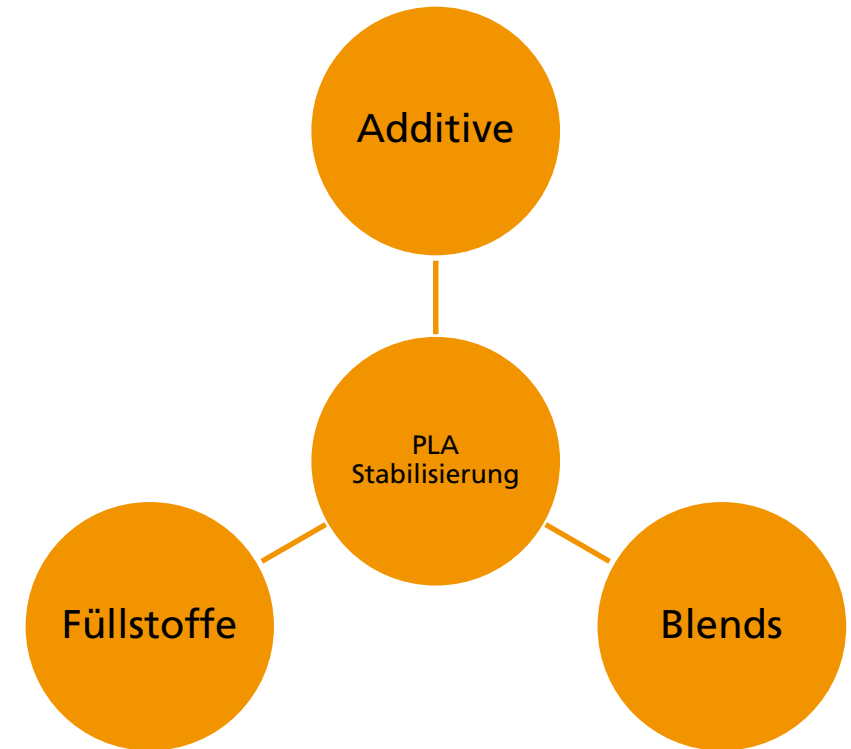
- Bei der Verarbeitung von Biokunststoffen werden sowohl Additive zur Stabilisierung als auch zur Modifikation eingesetzt
- Zur Stabilisierung werden Antioxidantien eingesetzt:
 - Primäre AO
 - Sekundäre AO
- Zur Modifikation werden Kettenverlängerer eingesetzt
- Kompatibilisierung bei Biokunststoff-Blends



Was wir wissen

Stand der Technik und Wissenschaft (Hydrolysestabilisierung)

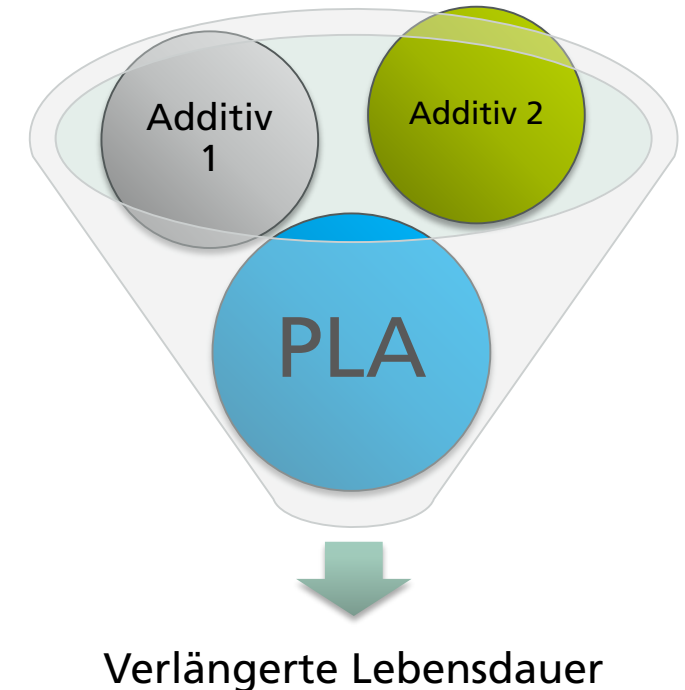
- Stabilisierung gegen hydrolytischen Abbau durch Endgruppeninhibition
 - Carbodiimide
- Reduktion der Feuchteaufnahme durch Barrierefüllstoffe
 - Schichtsilika
 - Cellulose
- Reduktion der Feuchteaufnahme durch hochkristalline Bereiche in PLA



Konzept zur Stabilisierung

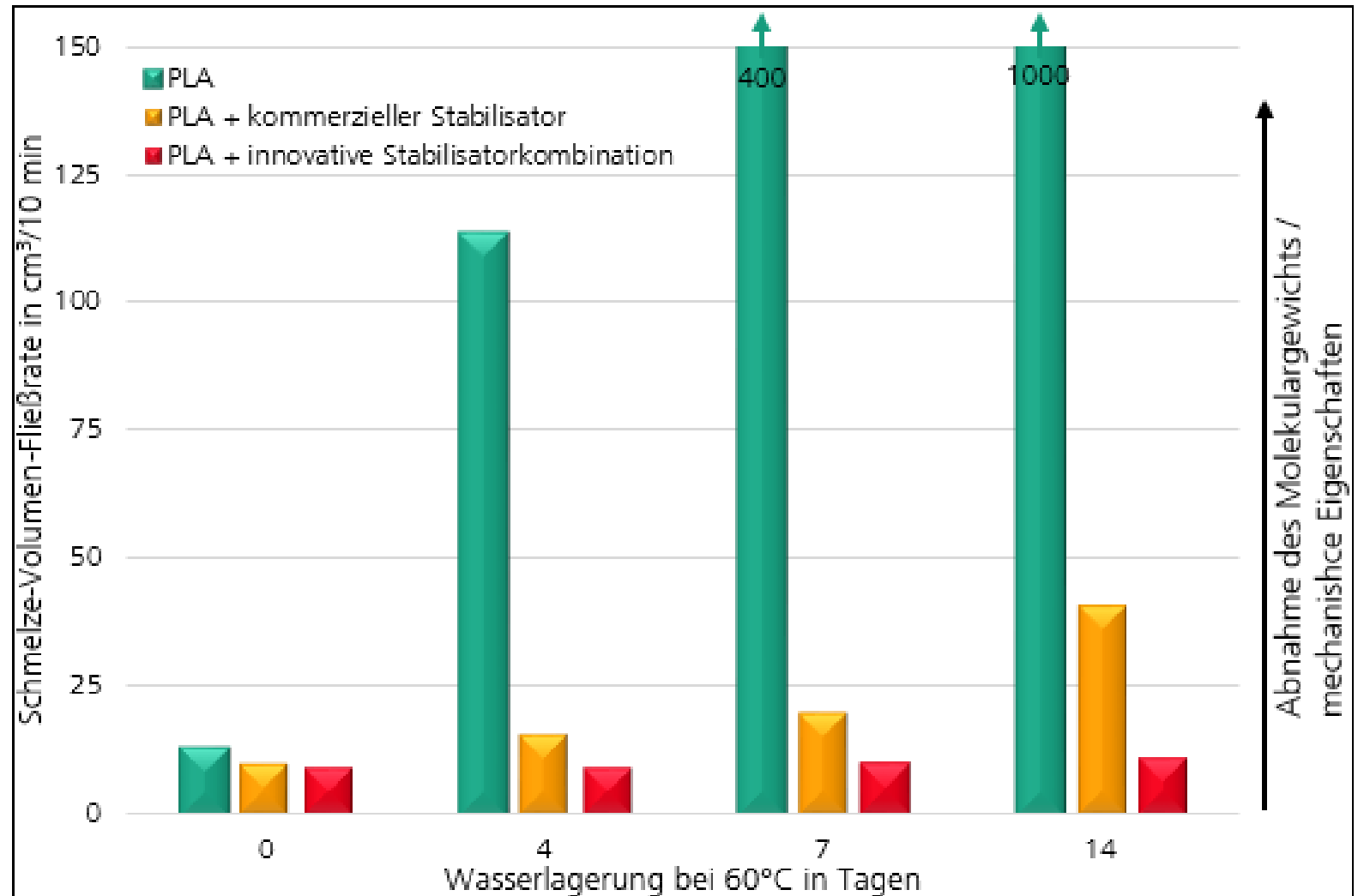
Verarbeitungs- und Langzeitstabilisierung

- Um eine Reduktion der Materialeigenschaften von Biokunststoffen zu Verhindern, müssen sie gegen hydrolytischen Abbau geschützt werden, welcher durch 2 Faktoren verursacht wird:
 - Feuchtigkeit
 - Katalysator (H^+)
- Anwesenheit dieser beiden Faktoren muss unterbunden werden, bzw. im Kunststoff deaktiviert werden
 - Feuchtigkeitsbarrieren
 - Regulation des Katalysators (H^+) für hydrolytischen Abbau
 - Regulation der Feuchtigkeit im Kunststoff

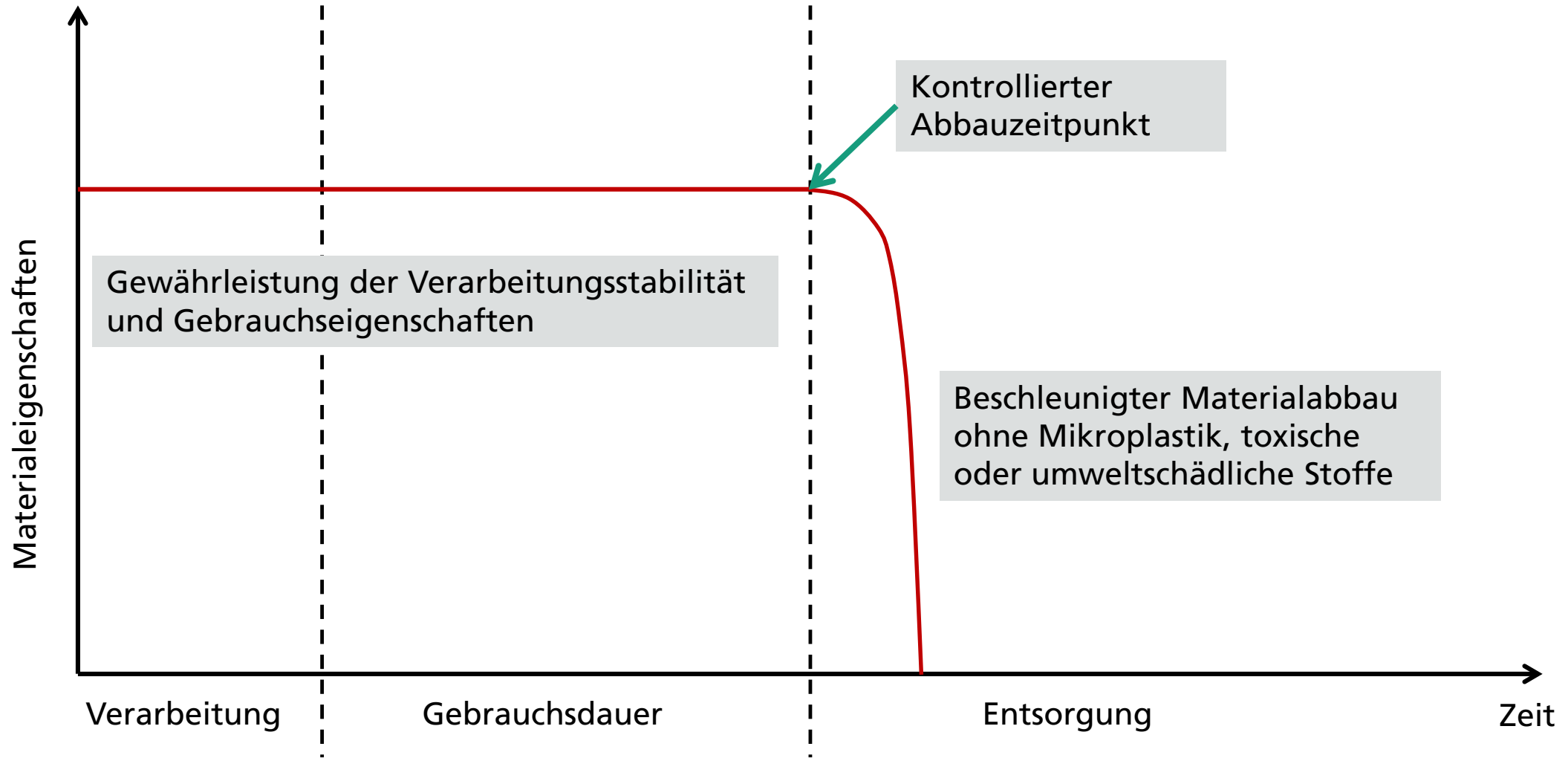


Ergebnisse: Wasserlagerung

Einfluss von ausgewählten Additivsystemen auf die Schmelzviskosität gealterter Proben

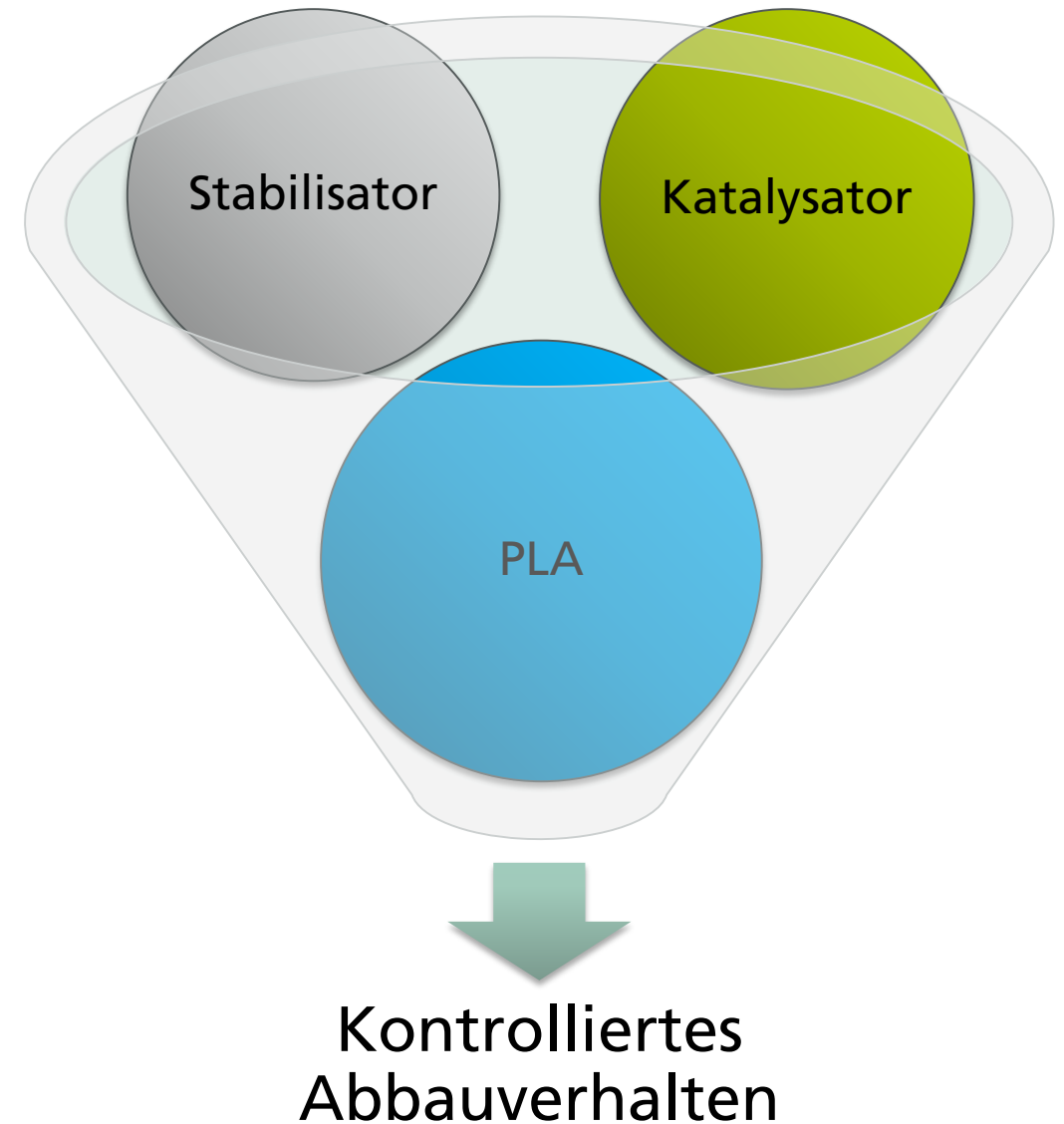


Ziel und Motivation: Kontrollierter Abbau von PLA



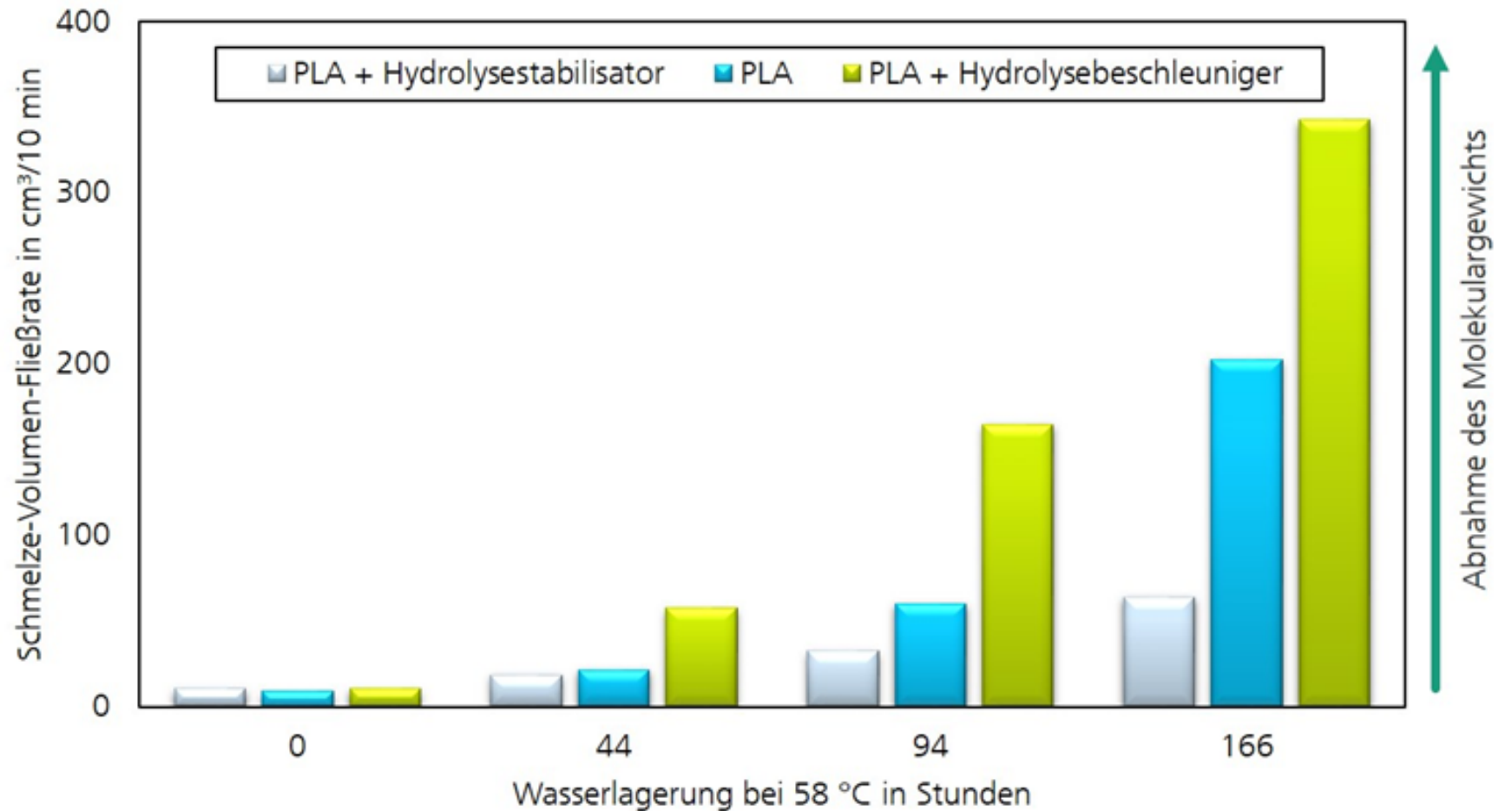
Konzept zum programmierten Abbau

- Kombination aus Stabilisator und Katalysator
 - Stabilisator / Katalysator: Regulation von H^+
 - Stabilisator baut zur Säure ab
- Co-Stabilisator: Reguliert die Anwendungsdauer

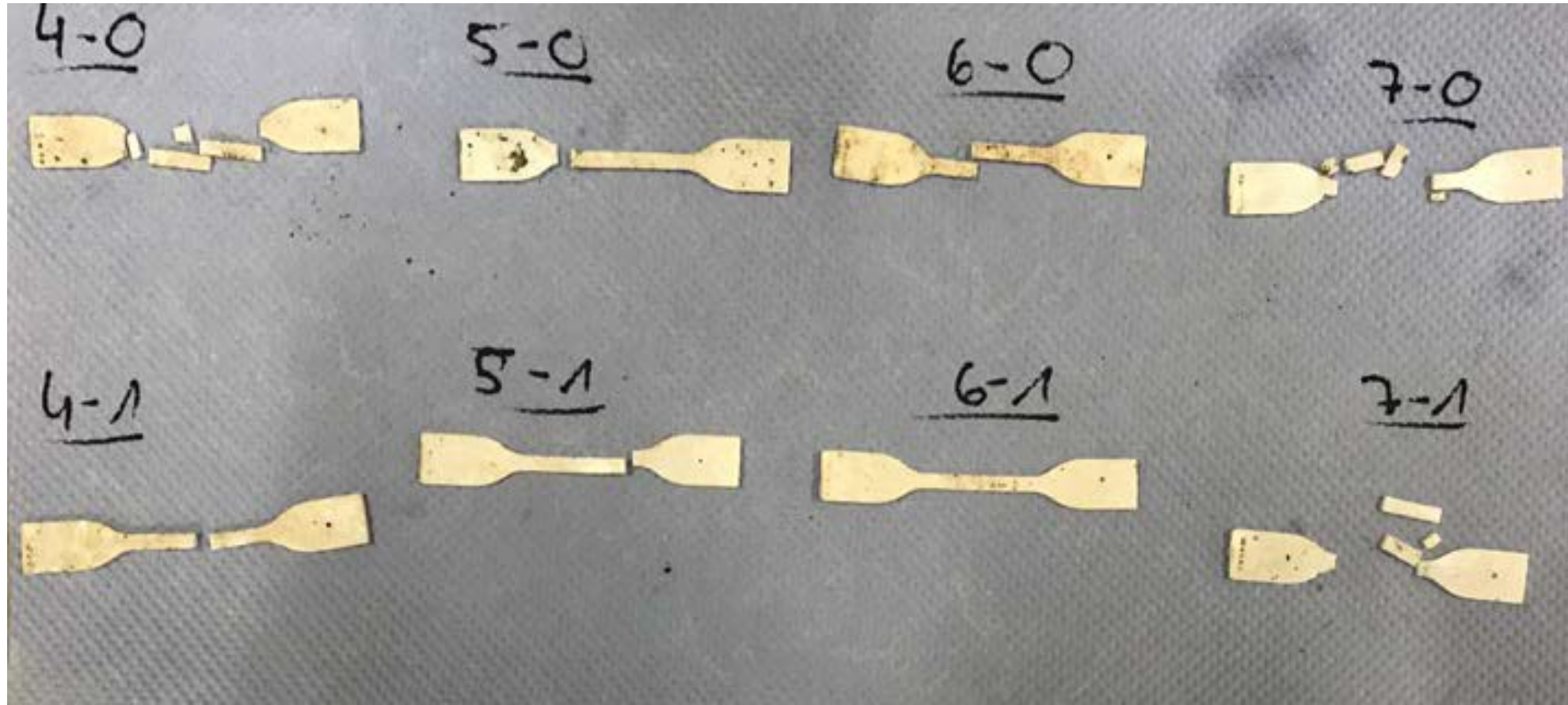


Ergebnisse: Wasserlagerung

Einfluss von ausgewählten Additivsystemen auf die Schmelzviskosität gealterter Proben



Ergebnisse: Kompostierung unter industriellen Bedingungen



Zusammenfassung und Ausblick

- ✓ Gezielte Auswahl von Stabilisatoren und/oder Katalysatoren erlauben eine Lebensdauereinstellung von PLA für bestimmte Anwendungen
- ✓ Verbesserung der Prozess- und Langzeitstabilität
- ✓ Programmierter Abbau unter industriellen Kompostierbedingungen
- ✓ Anwendungsbereich von PLA erweitert
- Nächste Herausforderung: Abbau unter „Home Composting“ Bedingungen

THANK YOU FOR YOUR ATTENTION

Follow us on our homepage www.ccpe.fraunhofer.de or
via LinkedIn www.linkedin.de/company/fraunhofer-ccpe.



KONTAKT

**Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und
Systemzuverlässigkeit LBF**

Bartningstr. 47,
64289 Darmstadt
Germany

E-Mail: info@lbf.fraunhofer.de

Internet: <https://www.lbf.fraunhofer.de/en.html>



Dr. Elke Metzsch-Zilligen

Rezepturenentwicklung und Dauerhaftigkeit
Gruppenleiterin: Additiveriung

☎ +49 (0) 6151-705-8609

✉ elke.metzsch-zilligen@lbf.fraunhofer.de