



Biobased fibre **RE**inforced **PLA**stics

Leverbaarheid 4.1: Rapport omtrent hoge sterkte PLA-filamenten en -tapes voor SRPC

Elke Demeyer (Centexbel)

edm@vkc.be

Project: HBC.2020.2567 Biogebaseerde Vezelversterkte Kunststoffen

Projectpartners: Centexbel en Sirris

Collective Research & Development and Collective Knowledge Dissemination (COOCK),
supported by Vlaio

1 January 2021 – 31 December 2023

Inleiding

PLA is het bekendste biogebaseerde polymeer dat commercieel beschikbaar is. Er zijn verschillende grades beschikbaar, zowel hoogsmeltende ($>160^{\circ}\text{C}$) als laagsmeltende ($125-150^{\circ}\text{C}$), die verwerkt kunnen worden via verschillende processen zoals filament extrusie, spuitgieten, folie-extrusie, 3D printen...

PLA kan in vele toepassingen worden ingezet, onder andere ook in zelfversterkte composieten (SRPC) waarbij een hoogsmeltende PLA grade wordt gebruikt als versterkende vezel en een laagsmeltende PLA grade als matrix. In dit rapport wordt beschreven hoe PLA kan verwerkt worden tot filamenten en tapes die gebruikt kunnen worden in SRPC.

Inhoudstafel

Inleiding	2
Polymelkzuur (PLA)	4
Zelfversterkende polymeercomposieten (SRPC)	5
Extrusieprocessen	6
Hoogsmeltende PLA grades	10
Conclusie.....	12
Bronnen.....	13

Polymelkzuur (PLA)

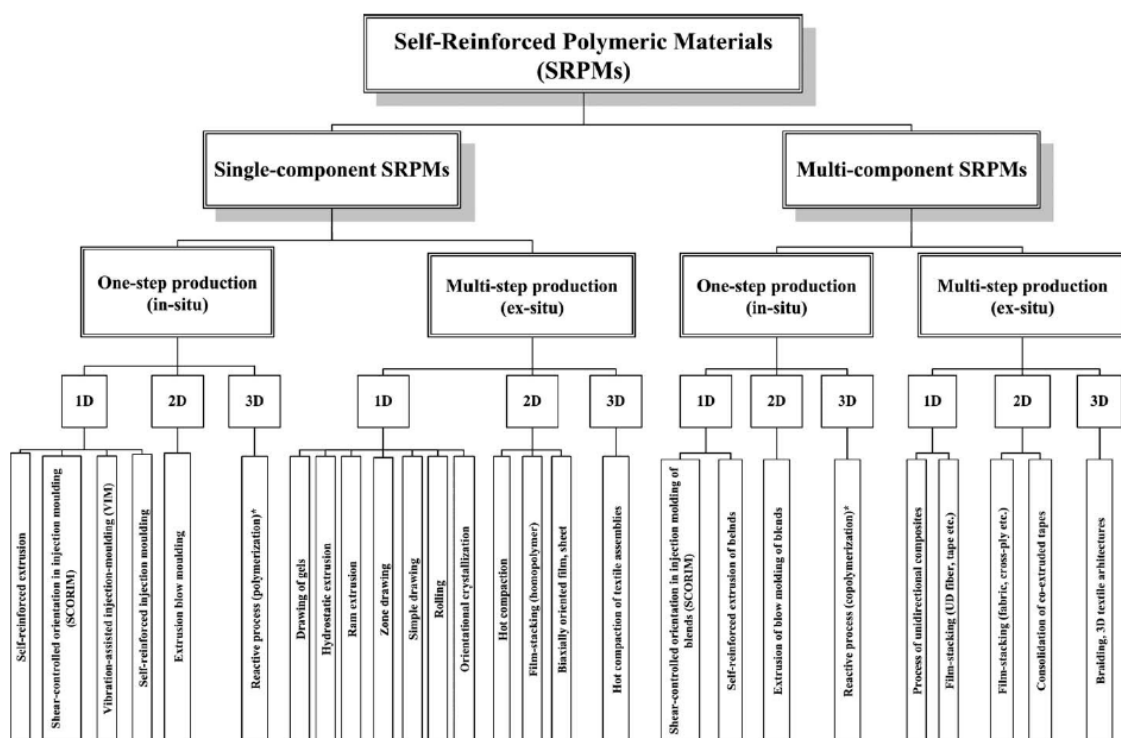
Polymelkzuur is een biogebaseerde thermoplastische polyester dat composteerbaar is in industriële condities. Dit polymeer wordt gemaakt vanuit zetmeel- en suiker-bevattende planten zoals mais en suikerriet en heeft verschillende isomeren (PLLA en PDLA) die de eigenschappen bepalen.

De belangrijkste eigenschappen van PLA zijn de grote stijfheid, de transparantie en de composteerbaarheid. Een nadeel aan PLA is de gevoeligheid aan hydrolyse en de brosheid, maar dit kan verbeterd worden door additieven te gebruiken, die worden besproken in leverbaarheid D3.1. Zuiver PLLA en PDLA zijn semi-kristallijn met een kristalliniteit van +-37%, hebben een smelttemperatuur van 160 tot 180°C en een glastransitietemperatuur van 60°C. Commercieel beschikbare grades zijn meestal niet zuiver, maar bestaan uit L-melkzuur met een klein percentage aan D-melkzuur. Hoe hoger dit percentage aan D-melkzuur is, hoe lager het smeltpunt is (120-140°C) en hoe minder kristallijn het materiaal is, tot het zelfs volledig amorf is. Door het percentage D-melkzuur te variëren en het moleculairgewicht aan te passen, is er een breed gamma aan PLA grades beschikbaar met elk hun eigen specifieke eigenschappen en processen waarvoor ze gebruikt kunnen worden.

PLA kan in verschillende toepassingen worden gebruikt, zoals wegwerpbekers, luiers, landbouwfolies, verpakkingsmateriaal, medische toepassingen...

Zelfversterkende polymeercomposieten (SRPC)

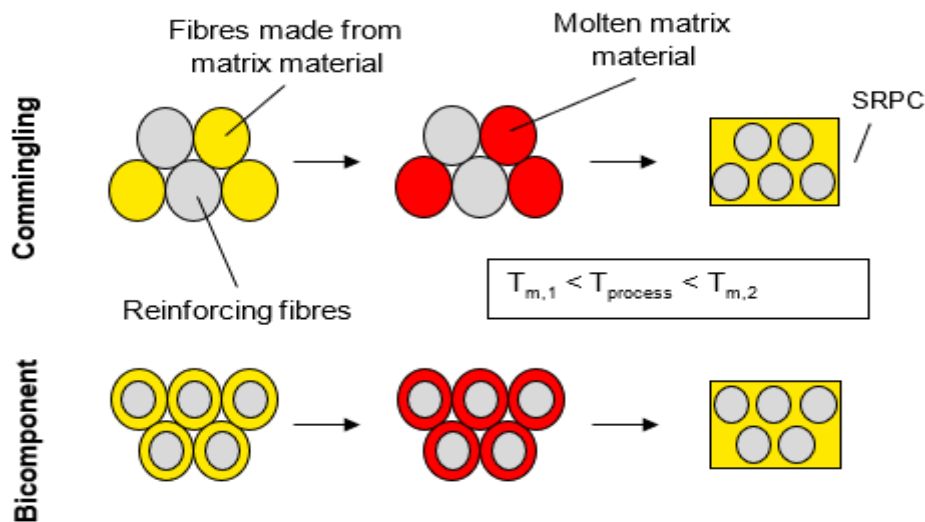
SRPCs zijn composieten waarin zowel de versterking als de matrix bestaan uit polymeren uit dezelfde familie. SRPCs kunnen nog verder opgedeeld worden op basis van het aantal polymeren, de nodige productiestappen en de richting van de versterking. Door gelijkaardige polymeren te gebruiken is er een goede adhesie tussen de matrix en de versterking waardoor de stresstransfer zeer goed is. Daarnaast zorgt dit er ook voor dat de composieten eenvoudig te recyclen zijn doordat ze herwerkt kunnen worden door het materiaal op te smelten. Voorbeelden van deze SRPCs zijn Curv[®], Pure[®] en Armordon[®].



Figuur 1: Classificatie van zelfversterkte polymeercomposieten

Een van de mogelijke productieprocessen om zelfversterkte polymeercomposieten te maken is via compressievormen. Hierbij worden folies en/of weefsels gestapeld van materiaal dat de versterking moet vormen en materiaal dat de matrix zal vormen. Dit laatste materiaal heeft een lager smeltpunt dan de versterkende fase. Tijdens het compressievormen wordt een temperatuur gebruikt die tussen de twee smeltpunten inzit, waardoor de matrixfase smelt terwijl de versterkingsfase vast blijft. De matrixfase zal beginnen vloeien en een continue fase vormen rond de versterkingsfase waardoor een composiet gevormd wordt.

Om de procestijd te verkorten, kan gewerkt worden met bicomponent-filamenten of -tapes. In deze materialen zit de matrixfase veel dichterbij de versterkende fase waardoor er minder vloeien en tijd nodig is om een continue matrixfase te vormen.



Figuur 2: Twee mogelijke routes voor het maken van SRPC via compressievormen

Extrusieprocessen

De hoogsmeltende PLA wordt verwerkt via extrusieprocessen via verschillende stappen tot tapes, monofilamenten en multifilamenten met een hoge sterkte. Binnen Centexbel kan dit gedaan worden op de bandjeslijn, de FET-lijn en de spinmaster.

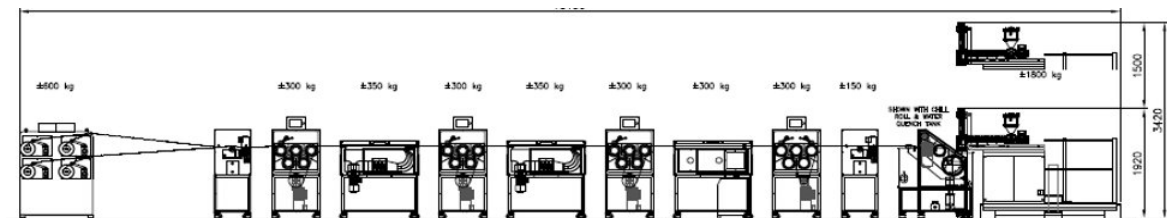
De bandjeslijn kan gebruikt worden voor tape- en monofilament extrusie. Hierbij kan 0.6 tot 5kg/h verwerkt worden. Mogelijke variabelen zijn het waterbad (hoogte en temperatuur), snelheid van de opvangrollen, temperatuur van de oven, snelheid van de verstrekkingsrollen en temperatuur van de verstrekkingsrollen.

De FET-lijn kan ook gebruikt worden voor tape- en monofilament extrusie en is een uitgebreidere versie van de bandjeslijn waar er in meerdere stappen verstrekt kan worden. Daarnaast is het op deze lijn ook mogelijk om bicomponent filamenten te maken.

De spinmaster kan gebruikt worden voor multifilament extrusie met de mogelijkheid om tot 20kg/u materiaal te produceren. Er kan verstrekt worden in 3 stappen en zowel BCF, CF als POY garens kunnen gemaakt worden op dit toestel.



Figuur 3: bandjeslijn voor monofilament en tape extrusie



Figuur 4: FET-lijn voor monofilament en tape extrusie



Figuur 5: Spinnmaster voor multifilament extrusie

Om polymeren te kunnen verwerken en goede eigenschappen te verkrijgen voor de filamenten, moeten de materialen in het ideale geval voldoen aan volgende eigenschappen:

- Het materiaal moet vloeibaar worden bij een temperatuur onder de degradatietemperatuur;
- Het polymeer moet thermisch stabiel zijn;
- Het moleculairgewicht moet hoog genoeg zijn zodat er voldoende smeltsterkte is om breuk te vermijden;
- Om een constante vloeï te hebben, moet het polymeer een kleine moleculairgewicht verdeling hebben (polydispersiteit < 3);
- De moleculaire ketens moeten kunnen bewegen en zich kunnen oriënteren in de filamentrichting. Hiervoor zijn lineaire polymeren het meest geschikt;
- Het materiaal moet homogeen en zuiver zijn om fluctuaties en blokkades te vermijden.

Tijdens extrusie zijn er meerdere parameters die kunnen zorgen voor degradatie van het polymeer, onder andere temperatuur, aanwezigheid van water, verblijftijd in de extruder en wrijving. Bepaalde polymeren, vooral polyesters zoals PET, PBT en PLA, zijn zeer gevoelig aan hydrolyse. Tijdens extrusie in aanwezigheid van water, zal er dus hydrolytische degradatie optreden. Om dit te vermijden is het zeer belangrijk om deze polymeren op voorhand te drogen om het vochtgehalte zo laag mogelijk te krijgen.

Algemeen gezien bestaat een extrusielijn uit volgende onderdelen: een of meerdere extruders, een spinpak, een koelingsstelsel en een stelsel om de filamenten te verstrekken in één of meerdere stappen.

Het eerste onderdeel is de extruder die zorgt voor transport, smelten en mengen van de polymeren en het opbouwen van druk. In deze zone speelt de L/D-ratio (L = lengte van schroef en D = diameter van schroef) een grote rol. Bij een korte L/D zijn de verblijftijd en dus de blootstelling aan warmte kort, wat interessant is voor hittegevoelige polymeren. Bij een lange L/D is er een betere menging en een grotere, meer uniforme output mogelijk.

Via de extruder komt het opgesmolten materiaal in het spinpak terecht. Hierin zitten filters om onzuiverheden en niet opgesmolten partikels tegen te houden. Daarna komt een breekplaat die ervoor zorgt dat de smelt overgaat van een spiraalvormige beweging naar een rechte stroom. Tot slot komt het materiaal terecht in de matrijs. Hier wordt de gewenste vorm gegeven aan het materiaal en ontstaat er oriëntatie in de moleculen. Ook hier speelt L/D-ratio een grote rol. Hoe groter de L/D-ratio, hoe meer oriëntatie van de molecuulketens er is.

Als het materiaal uit de matrijs komt, wordt het gekoeld zodat ze vast zijn om te vermijden dat de filamenten aan elkaar kleven of aan de rollen. Dit kan gebeuren met behulp van een waterbad, met koelrollen of gewoon via lucht. PLA heeft een zeer lage kristallisatiesnelheid. Als het te snel wordt afgekoeld, komt het materiaal snel onder de glastransitietemperatuur (T_g) terecht en worden er geen kristallen gevormd. Hierdoor gaan vele PLA-producten amorf zijn. Het is echter wel mogelijk om semi-kristallijne producten te maken met PLA door de procesinstellingen te optimaliseren.

Om statische lading te vermijden, wrijving aan te passen en/of het verdere proces eenvoudiger te laten verlopen, wordt spinfinish aangebracht op de filamenten.

Daarna worden de filamenten of tapes over rollen geleid om het materiaal te verstrekken. Dit kan in één stap of in meerdere stappen met rollen die steeds een hogere snelheid hebben. Deze rollen worden opgewarmd tot boven de glastransitietemperatuur van het materiaal om te zorgen voor beweging in de moleculaire ketens zodat die zich kunnen oriënteren in dezelfde richting. Door de materialen te verstrekken, kunnen kristallen gevormd worden. Het verstrekken van materialen kan nog verbeterd worden door tussen de rollen verwarmde ovens te plaatsen.

Kristalstructuren hebben de neiging om van hoog georiënteerde moleculaire ketens over te gaan naar een compactere vorm. Hierdoor treedt er krimp op in je filamenten en tapes. Om dit tegen te gaan worden de laatste rollen gebruikt om te relaxeren door op een lagere snelheid te draaien.

Eenmaal het materiaal al deze stappen heeft overlopen, kan het op bobijnen gewonden worden om later verder verwerkt te worden.

Hoogsmeltende PLA grades

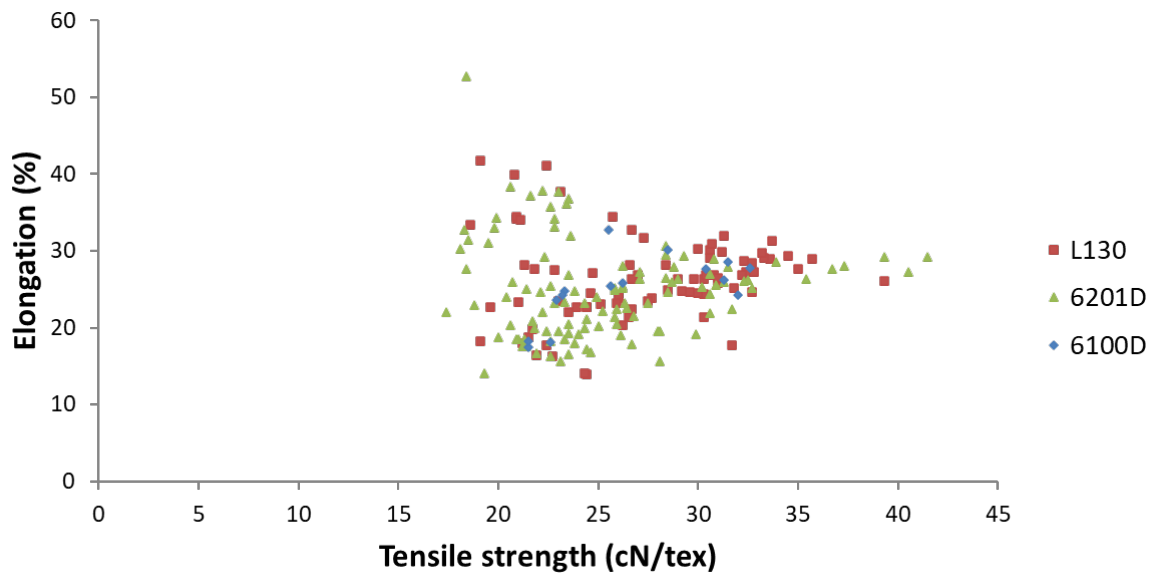
In zelfversterkende PLA-composieten wordt de versterkende fase gevormd door hoogsmeltende, semi-kristallijne PLA grades en de matrix wordt gevormd door een laagsmeltende, meestal amorse, PLA grade. Deze kunnen onder andere verkregen worden bij Total-Corbion en NatureWorks.

Tabel 1: Overzicht van commercieel beschikbare hoogsmeltende, semi-kristallijne PLA grades

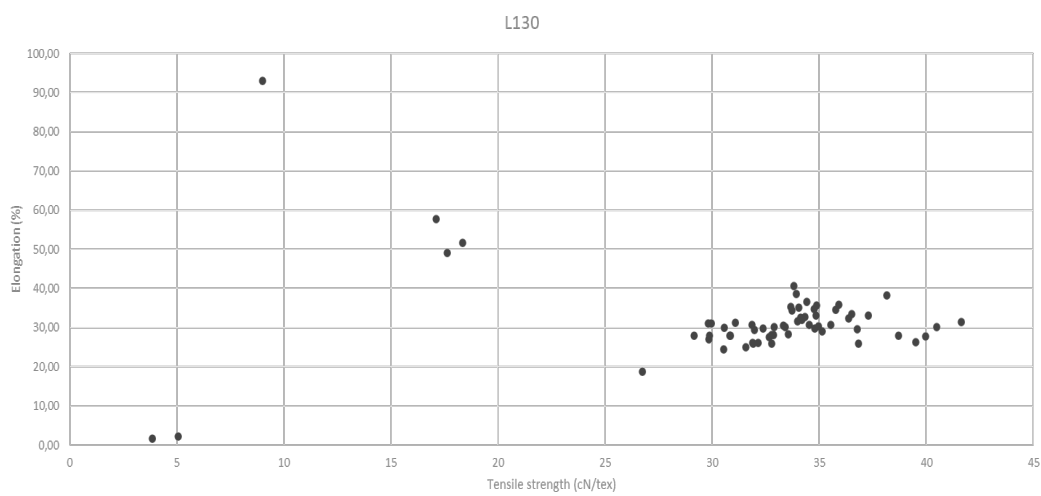
Productnaam	Leverancier	Tg (°C)	Tm (°C)	Tdeg (°C)	MFI (g/10min) @210°C
L130	Total-Corbion	59	175	313°C	20
L175	Total-Corbion	60	174	308°C	14
6100D	NatureWorks	60	172	302°C	24
6202D	NatureWorks	60	163	299°C	24

Om van hoogsmeltende PLA grades sterke filamenten en tapes te maken die gebruikt kunnen worden als versterkende fase in een composiet, moeten eerst de vereisten worden vastgelegd. De keuze tussen multifilament of monofilament bepaalt de extrusielijn die gebruikt zal worden en de gewenste dtex bepaald welke matrijzen er gebruikt kunnen worden. Dan kan er vertrokken worden van volgende instellingen die verder moeten worden geoptimaliseerd om de gewenste eigenschappen te verkrijgen:

- Extrusietemperatuur: 190-240°C
- Waterbad (indien van toepassing): 15-35°C
- Temperatuur rollen > 60°C
- Temperatuur ovens < smeltpunt PLA grade



Figuur 6: Multifilamenten van hoogsmeltende PLA grades verwerkt op de spinmaster



Figuur 7: Monofilamenten van hoogsmeltende PLA L130 verwerkt op de FET-lijn

Conclusie

Er zijn verschillende hoogsmeltende PLA grades commercieel beschikbaar om verwerkt te worden tot filamenten en tapes. Deze kunnen dan gebruikt worden als versterkende fase in zelf versterkende composieten.

Om PLA te verwerken is het vooral belangrijk om te werken bij een temperatuur onder de degradatietemperatuur van PLA en om het materiaal voldoende te drogen voor het verwerkt wordt zodat de kans op hydrolytische degradatie wordt beperkt. Door de extrusietemperatuur, de koeling (via lucht of in een waterbad), de roltemperatuur en -snelheid en de oventemperatuur te optimaliseren, is het mogelijk om met PLA sterke filamenten en tapes te maken van $>4\text{cN/dtex}$.

Bronnen

- [Biodegradable Bioplastics \(polymerdatabase.com\)](https://polymerdatabase.com/)
- <https://nl.wikipedia.org/wiki/Melkzuur>
- https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid
- <https://www.natureworkslc.com/>
- <https://www.total-corbion.com/>
- Molenveld, K., & Bos, H. (2019). Biobased plastics 2019. (3e herz. dr. ed.) (Groene Grondstoffenreeks; No. 21). Wageningen Food & Biobased Research. <https://doi.org/10.18174/464407>
- Islam M.S. (2012). Synthesis of polylactic acid for biomedical, food packaging and structural applications: a review. *Polylactic acid: synthesis, properties and applications*. New York: Nova Science Publishers Inc.
- <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>
- Kmetty, A., Bárány, T., Karger-Kocsis, J. (2010). Self-reinforced polymeric materials: a review. *Progress in Polymer Science*, 35(10), 2399-1310. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2010.07.002>
- Morgan L.M., Weager B.M., Hare C.M., Bishop G.R., Smith G.M. (2009). Self reinforced polymer composites: coming of age. ICCM International Conferences on Composite Materials.
- Karger-Kocsis J., Bárány T. (2013). Single-polymer composites (SPCs): status and future trends. *Composites Science and Technology*, 92, 77-94. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.12.006>
- <https://composites.pfsfabrics.com/>
- <https://www.ditweaving.com/>
- http://www.elucidare.co.uk/assignments/project_SRPLA/Armordon.pdf
- <https://www.greelane.com/nl/science-tech-math/wetenschap/what-is-compression-molding-820345/>
- Zhang Dong. (2014). Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Hufenus R., Yan Y., Dauner M., Kikutani T. (2020). Melt-spun fibers for textile applications. *Materials*, 13, 4298. <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/19/4298>
- <https://www.centexbel.be/nl/projects/spun-eco-yarn>

- <https://www.centexbel.be/nl/projecten/bio4self>
- <https://www.centexbel.be/nl/projecten/seabiocomp>