

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-
und Energietechnik UMSICHT

Name der Forschungsstelle 1

13870 BG / 1

AiF-Vorhaben-Nr:

Fraunhofer-Institut für Angewandte
Polymerforschung IAP

Name der Forschungsstelle 2

01.02.2005 – 30.06.2007

Bewilligungszeitraum

Abschlussbericht für den Zeitraum : 01.01.2006 – 30.06.2007

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Q Normalverfahren
- £ Fördervariante ZUTECH

1 Forschungsthema

Entwicklung eines Verfahrens zur Verarbeitung von Maisstärke zu geschäumten Produkten unter besonderer Berücksichtigung der Schaumbildung und des rheologischen Verhaltens in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Wassergehalt

Oberhausen, 30.08.2007

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters der
federführenden Forschungsstelle
Thomas Wodke

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

2.1 Hintergrund

Wachsendes Umweltbewusstsein und die Notwendigkeit der Ressourcenschonung führten seit Anfang der 70er Jahre zu Überlegungen, Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen (WNR) zu entwickeln. Durch den Einsatz von WNR's wird ein natürlicher Stoffkreislauf realisiert, der zu keiner zusätzlichen CO₂-Belastung der Atmosphäre führt.

Laut dem Endbericht des Arbeitskreises »Biologisch abbaubare Kunststoffe« für das niedersächsische Umweltministerium besteht gerade in der Erforschung der Anwendungs- und Verarbeitungstechnik von biologisch abbaubaren Werkstoffen eine wesentliche Lücke.

2.2 Technisch-wissenschaftliche Ausgangssituation

2.2.1 Maisstärke-Compounds

Industriell genutzte Stärke wird vor allem aus Mais, Weizen und Kartoffeln gewonnen. Stärke ist ein preiswerter Rohstoff mit Preisen unter 0,5 €/kg. Für dieses Forschungsprojekt werden Stärkecompounds auf Maisbasis als Werkstoff für die Formteile gewählt. Mais hat mit 68 - 75 % den höchsten Stärkeanteil und führt zu einer Stärkeausbeute von 4,9 t/ha. Die Produktion von Stärke aus Mais ist besonders wirtschaftlich, da nur ein minimaler Wasser- und Energieeinsatz erforderlich ist. Um native Stärke zu Produkten zu verarbeiten, werden die physikalischen Eigenschaften durch chemische, physikalische oder biologische Behandlung gezielt verändert und Additive beigegeben.

2.2.2 Formgebung

Die Formgebungsverfahren für expandiertes Polystyrol (EPS) als Verpackungskunststoff lassen sich nicht ohne weiteres auf Stärkecompounds übertragen, da die Mechanismen zur Ausbildung der Schaumstruktur und das Fließverhalten erheblich von EPS abweichen. Die für Maisstärke bestehenden Formgebungsverfahren Extrusion und Backen sind wirtschaftlich und technisch nicht ausgereift. Hier müssen die bestehenden Verfahren modifiziert oder völlig neue Verfahren entwickelt werden.

2.2.3 Rheologie

Bei den typischen Formgebungsverfahren für thermoplastische Kunststoffe, dem Spritzgießen und der Extrusion, verhalten sich Kunststoffschmelzen viskoelastisch, d.h. sie besitzen sowohl viskose als auch elastische Eigenschaften. Das Verständnis des Fließverhaltens von Kunststoffschmelzen sowie die mathematische Beschreibung bilden eine Grundvoraussetzung für die Prozesssicherheit und die Optimierung bei der Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen.

Die Gesetzmäßigkeiten der Strömung eines schäumfähigen Stärkecompounds, als Voraussetzung für die ingenieurtechnische, zielgerichtete Optimierung von Verfahren und Werkstoffen, sind indessen nicht hinreichend erforscht. Aus heutiger Sicht kommen gegenüber Thermoplastschmelzen voraussichtlich noch zusätzliche Einflussgrößen, z.B. durch den Wassergehalt und den Schaumbildungsprozess, hinzu.

2.2.4 Schäumprozesse

Bei der Schaumbildung wird zwischen chemischen und physikalischen Treibmechanismen unterschieden. Eine chemische Aufschäumung wird durch eine Reaktion der Verarbeitungsmasse mit dem Treibmittel oder durch eine thermische Zersetzung des Treibmittels bewirkt. Die physikalische Aufschäumung basiert entweder auf dem mechanischen Einrühren von Gasen oder der Verdampfung einer niedrig siedenden Flüssigkeit.

Die Schaumentwicklung von Stärke wird nach heutigem Stand der Technik durch Zudosierung von CO₂ (0,7 bis 0,8%), von Wasserdampf zur Schmelze oder durch einen Zusatz von Bicarbonat oder Natriumdodecylsulfat zur Mischung erreicht. Durch Zusätze von NaCl kann die Schaumstruktur modifiziert werden. Der Mechanismus dieser Schaumbildung ist bisher allerdings nicht hinreichend erforscht.

3 Forschungsziel und Lösungsweg

3.1 Forschungsziel

Das Forschungsziel war die Erarbeitung von verfahrenstechnischem Grundverständnis bei der Herstellung von Produkten aus geschäumter Maisstärke. In diesem Zusammenhang sollten mit Bezug auf zukünftige Einsatzgebiete auch neuartige Werkstoffrezepturen mit spezifischen Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften entwickelt werden.

3.1.1 Angestrebte wissenschaftliche Forschungsergebnisse

Die wissenschaftlichen Ziele des geplanten Forschungsprojektes waren die Beschreibung des rheologischen Verhaltens bei der Verarbeitung von Stärkecompounds auf Basis mathematischer Modelle in Abhängigkeit von Wassergehalt, Temperatur, Druck und Zeit sowie die Erforschung der chemischen und physikalischen Mechanismen der Schaumbildung. Ziel war es, die Prozesssicherheit zu gewährleisten und die Oberfläche und die Porenstruktur des Schaums den spezifischen Anforderungen anpassen zu können (z.B. Normal- und Integralschaum, Abriebfestigkeit, Dämpfungsvermögen).

3.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Das Innovations- und Nutzungspotenzial liegt im Wesentlichen in der Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur wirtschaftlichen Verarbeitung von Stärke zu Formteilen. Durch dieses neue Verfahren werden für den Rohstoff Stärke neue Anwendungsfelder erschlossen. Die Vorteile dabei liegen in dem ressourcenschonenden Einsatz von nachwachsenden und zugleich biologisch abbaubaren Werkstoffen, die petrochemische Kunststoffe substituieren. Mögliche Applikationen sind in einem ersten Schritt insbesondere Verpackungen und Cateringprodukte.

3.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Der Kernpunkt des Forschungsprojektes war eine kombinierte Verfahrens- und Werkstoffentwicklung. Der Lösungsweg beinhaltet die Analyse neuer Substanzkombinationen im Labormaßstab, das Upscaling auf eine Extrusionsanlage und/oder Spritzgießmaschine mit Messung prozessrelevanter physikalischer Größen sowie die Modifizierung bzw. Neuentwicklung eines Verfahrens zur Formteilherstellung auf der Basis der Versuchsergebnisse.

- a) **Untersuchung der chemisch/physikalischen Mechanismen der Schaumbildung**
Mit verschiedenen Treibmitteln wurden Untersuchungen zur chemischen und physikalischen Schaumbildung in Abhängigkeit der Prozessparameter während der Verarbeitung durchgeführt. Am Endprodukt wird der Einfluss des Treibmittels und der Prozessparameter auf die Struktur und die Dichteverteilung des Schaums analysiert, mit dem Ziel, an die jeweilige Anwendung angepasste Normal- oder Integralschäume herstellen zu können.
- b) **Untersuchung und Charakterisierung des rheologischen Verhaltens der Verarbeitungsmasse**
Mittels eines Online-Rheometers wurde im Labormaßstab eine Rheologiemessung durchgeführt. Die Verarbeitungsparameter Wassergehalt, Temperatur, Druck und Zeit wurden dabei systematisch variiert.
- c) **Erstellen eines mathematischen Modells zur Beschreibung der Viskosität**
Auf Basis der ermittelten Daten wurden zunächst die bekannten mathematischen Modelle zur Beschreibung der Viskosität überprüft. In einem weiteren Schritt werden diese Modelle an das tatsächliche Fließverhalten der Verarbeitungsmasse angepasst und gegebenenfalls neu entwickelt.
- d) **Untersuchung des Einflusses von Additiven auf die Verarbeitungseigenschaften und die Produkteigenschaften**
Verschiedene Additive, die bereits im Lebensmittelbereich eingesetzt werden, wurden auf ihre Eignung zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften und der Produkteigenschaften getestet. Ein besonderes Augenmerk galt hierbei der Schaumbildung während der Verarbeitung und der Schaumstruktur im Produkt. Hierzu wurden im Labormaßstab verschiedene Stärkecom-

pounds hergestellt und auf ihre Eigenschaften und ihre Verarbeitbarkeit überprüft. Die einzusetzenden Stärken und hergestellten Schäume wurden hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung zu charakterisieren.

e) **Werkstoffentwicklung und Modifizierung**

Auf Grundlage der Ergebnisse von d) wurde eine Werkstoffentwicklung für verschiedene Anwendungen durchgeführt. Hierzu wurden Rezepturen und Verfahrensschritte für das gewünschte Eigenschaftsprofil optimiert. Ziel der Entwicklungsarbeiten waren typische kurzlebige Verpackungsprodukte.

f) **Konzepte zur Umsetzung der ermittelten Ergebnisse in ein Verarbeitungsverfahren**

Die Erkenntnisse über die Rheologie und die Schaumbildung des Werkstoffes wurden ausgewertet, um verschiedene Konzepte für ein Verarbeitungsverfahren zu entwickeln. Mittels eines Benchmarkingverfahrens wurden in enger Zusammenarbeit mit industriellen Partnern anhand verschiedener Kriterien, wie z.B. Prozesssicherheit, Wirtschaftlichkeit und Marktfähigkeit, für ausgewählte Anwendungsbereiche optimierte Verfahrenskonzepte festgelegt.

g) **Konstruktion und Bau einer Pilotanlage sowie Werkzeugbau**

Das unter f) ausgewählte Konzept wird unter Einbeziehung der bei Fraunhofer UMSICHT bestehenden Anlagentechniken für ein konkretes Produkt als Pilotprojekt umgesetzt. Dabei waren zwei Möglichkeiten denkbar: Je nach Ergebnis der Voruntersuchungen konnte entweder eine vorhandene Extrusionsanlage oder eine Sonderspritzgießmaschine mit entsprechenden Nachfolgeeinrichtungen modifiziert werden. Auf Grund der Vorergebnisse wurde im Projekt eine Extrusionsanlage durch ein Versuchswerkzeug erweitert. Ein geeignetes Versuchswerkzeug wurde konstruiert und gebaut.

h) **Versuche zur Formteilherstellung**

Mit den verschiedenen Werkstoffen wurden auf der neu entwickelten Anlage Musterteile gefertigt. Ziel war es, einerseits den verfahrenstechnischen Prozess praktisch zu erforschen und zu optimieren. Andererseits sollten die neu entwickelten Werkstoffe auf ihre Eignung für ausgewählte Anwendungen überprüft werden.

4 Forschungsarbeiten

Mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses wurden zunächst die Anforderungen an die maisstärkebasierten Produkte diskutiert und festgelegt. Die grundlegenden Werkstoffentwicklungen wurden durch das Fraunhofer IAP durchgeführt. Am Fraunhofer UMSICHT wurden Extrusionsversuche mit einer Rheometerdüse und Versuche zur Formteilherstellung durchgeführt. Die Analysen zu den Werkstoffrezepturen und den Fertigteileigenschaften wurden von beiden Forschungseinrichtungen erarbeitet.

4.1 Erstellen eines Anforderungskataloges für Produkte aus geschäumter Maisstärke

Um bei der Bearbeitung des Projektes eine höchstmögliche Praxisnähe zu gewährleisten, sind in dem projektbegleitenden Ausschuss auch zwei verarbeitende Unternehmen vertreten, die über Erfahrungen mit diesen Materialien verfügen und neben einer kritischen Begleitung der Forschungsarbeit ihr vorhandenes Wissen in das Projekt eingebracht haben.

Im Rahmen von Projektbesprechungen mit Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses wurde die Vorgehensweise diskutiert und festgelegt. Des Weiteren wurde ein Anforderungskatalog für Produkte aus geschäumter Maisstärke erstellt. Insbesondere sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

- Verbesserung der Abriebfestigkeit zur Verhinderung von Staubbildung beim Transportprozess
- Reduzierung der Feuchtigkeitsaufnahme, insbesondere die Vermeidung einer hygroskopischen Eigenschaft der Stärkerezeptur
- Erhöhung der Druckfestigkeit und Reduzierung des Raumgewichtes

Als Zielrichtung möglicher Produkte aus geschäumter Maisstärke wurden vorzugsweise der Catering- und der Verpackungsmarkt identifiziert. Verpackungsprodukte für z.B. Elektrogeräte sind dabei durch große Wanddicken und komplexe Geometrien gekennzeichnet. Hier sind insbesondere die Reduzierung der Staubbildung und die Erhöhung der Druckfestigkeit relevant. Für Cateringprodukte (z.B. Schalen, Becher) und Verpackungsteile im Lebensmittelbereich (z.B. Trays) sind meist flächige Teile erforderlich. Hier sind die Entwicklungsarbeiten auf die Reduzierung der Feuchtigkeitsaufnahme, gegebenenfalls auf die Kaschierung mit Barrierschichten zu fokussieren.

4.2 Untersuchung des Einflusses von Additiven auf die Verarbeitungs- und Produkteigenschaften

4.2.1 Einführung Rezeptentwicklung

Aufgabenstellung des Projektes war es, einen agrarischen Rohstoff für die Entwicklung von geschäumten Verpackungsmaterialien zu nutzen. Eine Vielzahl agrarischer Rohstoffe besitzt aufgrund der enthaltenen polymeren Stoffe das Verwertungspotential für eine Materialentwicklung. Die Industrie ist daran interessiert, neue, bessere und umweltverträgliche Produkte als bisher zu entwickeln.

Da am Markt ein ausgewiesener Bedarf für Verpackungsschäume besteht, die sowohl im Lebensmittelbereich als auch für technische Konsumgüter eingesetzt werden, wurde in diesem Forschungsvorhaben der Focus auf Verpackungsschäume gesetzt. Als Basis für die Entwicklungsarbeit wurde für den Rohstoff Stärke entschieden. Die Stärkeindustrie in Deutschland stellt jährlich etwa eine Menge von 1,4 Mio. t her. Es ist ein leicht gewinnbarer Rohstoff hoher Reinheit und gehört mit 300-400 €/t zu den Niedrigpreis-Rohstoffen am Weltmarkt. Von den angebotenen Stärkerohstoffen hat die Maisstärke den niedrigsten Preis. Besonders Stärke als natürliches Polymer erfüllt die nachfolgend aufgeführten Erfolgskriterien für eine nachhaltige umweltgerechte Entwicklung sehr vorteilhaft:

- Die Polymerisationsleistung der Natur wird genutzt.
- Das Biopolymer Stärke besitzt eine gesicherte, breite Rohstoffbasis als Agrarprodukt.
- deutliche Entlastung der abfallwirtschaftlichen Probleme und Kosten
- Verarbeitung mit umweltverträglichen Technologien der kunststoffverarbeitenden Industrie

Für dieses Projekt „Herstellung von Schäumen aus Stärke mit Additiven“ wurde reine Stärke ausgewählt, um die Effekte der Verarbeitungsbedingungen mit der Zusammensetzung des Rohstoffes korrelieren zu können. Auch gibt es eine Reihe kommerzieller modifizierter Stärken, die als Additiv einbezogen werden konnten.

Stärke kann mit Additiven im Extruder verarbeitet und bei Anwendung eines Treibmittels zur Herstellung von Schäumen genutzt werden. Ein Nachteil der durch Extrusion entstehenden Stärkeschäume besteht darin, dass er wasserempfindlich ist.

Die Verarbeitung von Stärke zu Schäumen wurde in der Literatur beschrieben. Ergebnis der Literatur- und Patentstudie war es, dass eine systematische Erforschung zur Einstellung spezifischer mechanischer Eigenschaften von Verpackungsschäumen aus Stärke bislang nicht durchgeführt wurde. Die gängigsten

Marktprodukte auf Basis Stärke enthalten synthetische Polymere als Blendkomponenten. Die Kombination von Stärke bzw. modifizierter Stärke als Additiv sowie die zielgerichtete Änderung der molekularen Zusammensetzung der Stärke während der Extrusion wurde bisher im Zusammenhang mit der Verarbeitung zu Schäumen nicht dargestellt. Die Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung einer Stärkemischung, der Verarbeitbarkeit zu einem kompressiblen Schaum und den resultierenden Materialeigenschaften waren nicht bekannt.

Bisher stehen geschäumte Verpackungsformteile mit spezifischen mechanischen Eigenschaften für den Anwendungsbereich „Verpackungsmittel für elektronische Güter“ noch nicht zur Verfügung. Es ergibt sich daher die Möglichkeit, eine Produktentwicklung von Stärkeschäumen durchzuführen, um die Produktpalette der kommerziellen Formteile auf Polystyrolbasis zu erweitern und gegebenenfalls zu ersetzen.

4.2.2 Zielstellung Werkstoffentwicklung

Mit dem Forschungsprojekt sollten die verfahrenstechnischen Grundlagen, die eine verlässliche Produktqualität und eine wirtschaftliche Produktion von geschäumten Produkten aus Maisstärke als Substitut für Produkte aus expandiertem Polystyrol (EPS) ermöglichen, entwickelt und in einer Pilotanlage umgesetzt werden. Der Versuchsplan wurde besonders unter der Prämisse der Wirtschaftlichkeit erstellt. Die Basis des verarbeitenden Stärkecompounds sollte vorwiegend die native Maisstärke bilden. Das synthetische Polymer als Blendkomponente sollte partiell durch kostengünstigere modifizierte Stärkeprodukte, die überwiegend kommerziell verfügbar sind, ersetzt werden. Die modifizierten Stärkeprodukte sollten in geringen Anteilen als Additiv verarbeitet werden. Kostenintensive Zusätze niedermolekularer Substanzen wurden vermieden.

Der Einfluss von Additiven unterschiedlicher Art, niedermolekulare und polymere Substanzen, auf die Verarbeitungs- und Produkteigenschaften war ein zu untersuchender Schwerpunkt des Projektes.

Verschiedene Additive, die bereits im Lebensmittelbereich eingesetzt werden, wurden auf ihre Eignung zur Einflussnahme auf Verarbeitungs- und Produkteigenschaften, wie z.B. Festigkeit getestet. Es war vorgesehen, die einzusetzende Stärke und Stärkemodifikate sowie die hergestellten Schäume hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung zu charakterisieren. Die Ermittlung molekularer Eigenschaften umfasste die Untersuchung des Massenmittels der Molmasse (M_w), der Molmassenverteilung sowie des molekular dispersen Anteils (Wiederfindungsrate in der GPC).

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine Werkstoffentwicklung für die Anwendung als Verpackungsschaum durchgeführt. Hierzu wurden Rezepturen und Verfahrensschritte für das gewünschte Eigenschaftsprofil untersucht. Ziel waren typische kurzlebige Verpackungsprodukte.

4.2.3 Anwendung der Methode GPC-MALLS-Methode zur molekularen Charakterisierung von Stärkeprodukten

Bei der Gelpermeationschromatographie (GPC) werden makromolekulare Substanzen nach ihrem hydrodynamischen Volumen getrennt. Idealerweise erfolgt die Trennung in Abwesenheit von physikalisch-chemischen Wechselwirkungen der Moleküle mit der stationären Phase. Die GPC erlaubt eine Trennung von Molekülen nach ihrer Größe und Form. Als stationäre Phase werden poröse Polymergele eingesetzt. Die Trennung beruht auf dem Prinzip des Molekularsieb-effekts, d.h. kleinere Moleküle, die die Poren der stationären Phase passieren, besitzen eine längere Retentionszeit als größere, die nicht durch die Poren wandern können. Diese befinden sich im Ausschlussvolumen der stationären Phase. Durch Kombination mehrerer Trennsäulen mit unterschiedlichen Porengrößen kann über einen breiten Bereich die Polymerlösung getrennt werden. Es entsteht eine Verteilungskurve der hydrodynamischen Radien, für diese eine Molmassenverteilung berechnet werden kann, wenn die gesamte Substanz molekular dispers vorlag. Zur Charakterisierung von Stärkepolysacchariden werden verdünnte Lösungen des Polymers mit bekannter Konzentration eingesetzt. Während der Messung wird durch ein Differentialrefraktometer die Konzentration detektiert und berechnet, die das Säulensystem der GPC-Anlage verlässt. Die detektierte Konzentration wird zur Konzentration der Ausgangslösung ins Verhältnis gesetzt. Auf diese Weise wird die Wiederfindungsrate bestimmt (Abb. 1).

Gerätekonfiguration: 515 Pumpen Modul, Entgaser, 717 Autosampler, Säulenofen (Jet Stream) und DRI-Detektor 2414 der Fa. Waters, MALLS – Detektor Dawn-HELEOS von Wyatt Technologie Inc., Santa Barbara, USA mit einem He-Ne Laser (658,3 nm) und einer K5 Durchflusszelle
Säulen: SUPREMA-Gel Säulensatz, Exklusionsgrenzen S30000 mit 10^8 - 10^6 , S1000 mit $2 \cdot 10^6$ - $5 \cdot 10^4$, S100 mit 10^5 - 10^3
Eluent: DMSO mit 0,09 m NaNO₃, Temperatur: 70°C,
Auswertung: Astra software 5.3.0.18

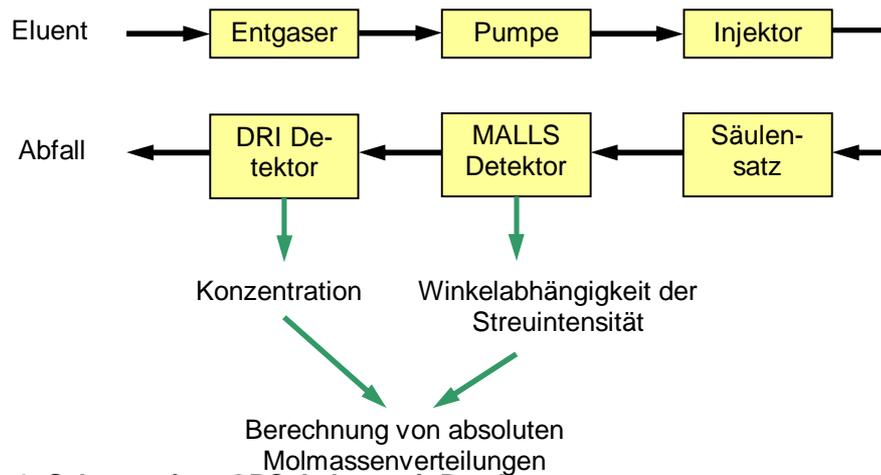


Abb. 1: Schema einer GPC-Anlage mit Detektoren

4.2.4 Untersuchung von Additiven

Es waren mehrere Möglichkeiten vorhanden, die mechanischen Eigenschaften von geschäumten Stärkeprodukten zu beeinflussen:

- niedermolekulare Additive
- polymere Additive
- Blendkomponenten

Die Anwendung der Additive wurde anteilmäßig begrenzt, um stabile Schaumstrukturen zu erhalten als auch die Kostengünstigkeit des Endproduktes zu bewahren.

Niedermolekulare Additive

Das native Polysaccharid Stärke besitzt keine thermoplastischen Eigenschaften. Nur durch geeignete niedermolekulare Additive kann Stärke durch Anwendung von Temperaturen zwischen 110 und 180°C unter Scherung plastifiziert werden. Als einfachstes Additiv wurde in diesem Forschungsvorhaben hauptsächlich H₂O, zum einen zur Thermoplastifizierung, zum anderen zur Wasserdampfbildung und damit als Treibmittel für die Verschäumung des Stärkeproduktes eingesetzt. Des Weiteren wurden in der Rezeptur Polyethylenglycol sowie geringe Mengen an Fett und Talkum verwendet.

Auf die sonst üblichen Weichmacher wie Polyol, Polyolderivate, Glycerin, Sorbit, Polyglycerol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Polyalkylenglycol, Glycerol-Monoester, Zitronensäureester sowie Pentaerythrit wurde weitestgehend verzichtet. Weitere niedermolekulare Additive, die in der Endmodifizierung bei industrieller Herstellung genutzt werden könnten, sind folgende: Kreide, Ton, Kieselgur, Kieselgel, Loxial G10 F, Fett, Silikon und Wachs.

Im Forschungsprojekt ging es im Wesentlichen um die Untersuchung von Additiven, die während der Verarbeitung strukturelle Veränderungen der Stärke bewirken und die Schaumeigenschaften signifikant beeinflussen.

Additiv zur Destrukturierung

Alkali- und Erdalkalihydroxyde sind Lösungsmittel für Stärkepolysaccharide und daher grundsätzlich geeignet, auch im Extruder zur Destrukturierung von Stärke beizutragen.

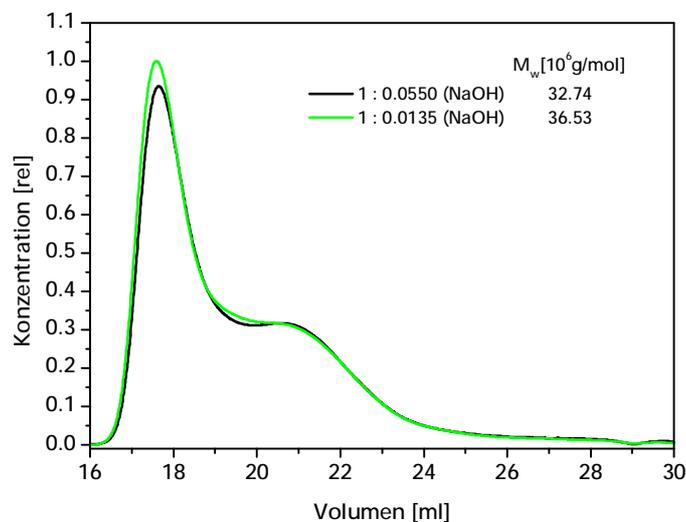


Abb. 2: Chromatogramme und Molmassen von Maisstärke nach Behandlung mit NaOH

Ein Risiko in der Anwendung von Lauge bei hohen Temperaturen besteht in einem möglichen oxidativen Abbau. Geringe Zusätze von NaOH wurden hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Struktur der Stärke geprüft. Bei molaren Mengen zwischen 0,01 - 0,05M NaOH, bezogen auf ein Mol Stärkemonomer Glucose, wurde festgestellt, dass bei 140°C kein Abbau, sondern die gewünschte Destrukturierung stattfand. Anhand der Ergebnisse der Molmassenbestimmung wurde nachgewiesen, dass die Molmasse der Maisstärke nicht verändert wurde (Abb. 2). Tab. 1 enthält die zu dosierenden Mengen für die Anwendung. Die Prüfung der Verarbeitbarkeit im Extruder zeigt Tab. 2.

Tab. 1: Dosierung von NaOH in der Extrusion von Maisstärke

Ausgangsstärke	Molverhältnisse Stärke : Lauge	Mengenverhältnisse Stärke ¹ : Lauge ²	Reaktionsbedingungen
Umsicht-Maisstärke	1 : 0.0135	1000g : 3.00g	10min 140°C ÖB
Umsicht-Maisstärke	1 : 0.055	1000g : 12.21g	10min 140°C ÖB

Tab. 2: Verarbeitbarkeit von Maisstärke mit Natronlauge

Versuchs- nummer	Molverhältnis Stärke : Na- OH	Drehzahl [min ⁻¹]	Druck vor Düse [bar]	Schaum
V 1055	1 : 0,0135	300	82	Schaumstruktur in Ord- nung
V 1056	1 : 0,055	300	80	Schaumstruktur in Ord- nung

Additive zur Degradation der Stärke

Zusätze geringer Mengen von Citronen- oder Phosphorsäure bewirken in Abhängigkeit von ihrem Gehalt einen partiellen molekularen Abbau. Eine abgebaute Stärke mit Molmassen $>10^6$ g/mol könnte eine größere Dichte des Schaumes bewirken. Dieser Abbau wurde unter definierten Bedingungen im Labor untersucht, wobei eine Temperatur von 140°C als relativ hohe Extrusionstemperatur festgelegt wurde.

a) Zusatz von Citroensäure

Die Abb. 3 enthält die Veränderung der Molmassenverteilung mit zunehmender Menge an Citronensäure. Die Behandlung wurde bei 140°C, 10 Minuten lang, durchgeführt. Die Menge an Citronensäure wurde so bemessen, dass der molekulare Abbau nicht zu drastisch erfolgte, die Maisstärke ihren hochmolekularen Charakter behielt. Die Ausgangsmolmasse der Maisstärke betrug etwa $25 \cdot 10^6$ g/mol. Die angegebenen Verhältnisse von Stärke zu Citronensäure waren alle geeignet, da die Molmasse nicht unter 10^6 g/mol erniedrigt wurde, um die filmbildenden Eigenschaften der Maisstärke zu bewahren. In

Tab. 3 wurden detaillierte Angaben zu den Molverhältnissen von Stärke/Citronensäure zusammengefasst. Die Verarbeitbarkeit war grundsätzlich möglich mit den Molverhältnissen Stärke zu Citronensäure von 1: 0,005 – 1:0,01 (Tab. 4).

Tab. 3: Dosierung der Citronensäure für die Maisstärkeextrusion

Ausgangsstärke	Verfahren	Molverhältnisse Stärke : Säure	Mengenverhältnisse Stärke ¹ : Säure ²	Reaktionsbedingungen
Umsicht-Maisstärke	Hydrolyse mit Citronensäure	1 : 0.05	1000g : 53.32g	10min 140°C ÖB
Umsicht-Maisstärke	Hydrolyse mit Citronensäure	1 : 0.025	1000g : 26.66g	10min 140°C ÖB
Umsicht-Maisstärke	Hydrolyse mit Citronensäure	1 : 0.01	1000g : 10.66g	10min 140°C ÖB
Umsicht-Maisstärke	Hydrolyse mit Citronensäure	1 : 0.005	1000g : 5.33g	10min 140°C ÖB

¹ Stärke mit einem Feuchtegehalt von 10%

² Citronensäure wasserfrei

Tab. 4: Verarbeitbarkeit mit dem Additiv Citronensäure

Versuchs- nummer	Molverhältnis Stärke : Citronensäure	Drehzahl [min ⁻¹]	Druck		Schaum
			vor Düse [bar]		
V 1052	1 : 0,005	300	90		gute Schaumstruktur
V 1053	1 : 0,025	300	90		ungleichmäßige Schaumstruktur
V 1054	1 : 0,01	250	60		ungleichmäßige Schaumstruktur

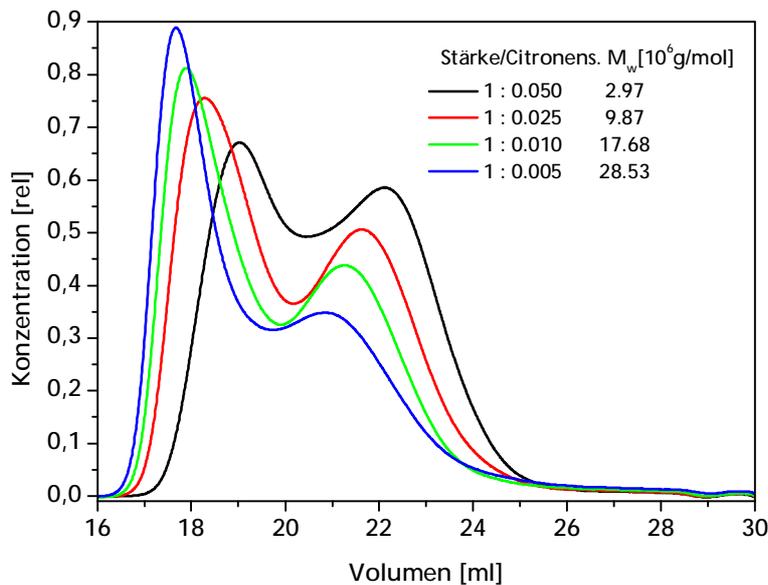


Abb. 3: Die Veränderung der Molmassenverteilung durch partielle Hydrolyse mit Citronensäure

b) Zusatz von Phosphorsäure

Die Abnahme der Molmasse wurde in Abb. 4 und die Dosiermengen für die Anwendung von Phosphorsäure in Tab. 5 zusammengefasst. Durch sehr geringe Mengen an Phosphorsäure war die Molmasse der Maisstärke von 1 – 21·10⁶ g/mol einstellbar.

Tab. 5: Dosierung der Phosphorsäure für die Maisstärkeextrusion

Ausgangsstärke	Verfahren	Molverhältnisse Stärke : Säure	Mengenverhältnisse Stärke ¹ : Säure ²	Reaktionsbedingungen
Umsicht-Maisstärke	Hydrolyse mit H ₃ PO ₄	1 : 0.05	1000g : 32.00g bzw. 19.04ml	10min 140°C ÖB
Umsicht-Maisstärke	Hydrolyse mit H ₃ PO ₄	1 : 0.025	1000g : 16.00g bzw. 9.52ml	10min 140°C ÖB
Umsicht-Maisstärke	Hydrolyse mit H ₃ PO ₄	1 : 0.01	1000g : 6.40g bzw. 3.81ml	10min 140°C ÖB
Umsicht-Maisstärke	Hydrolyse mit H ₃ PO ₄	1 : 0.005	1000g : 3.20g bzw. 1.90ml	10min 140°C ÖB

² ortho-Phosphorsäure 85%

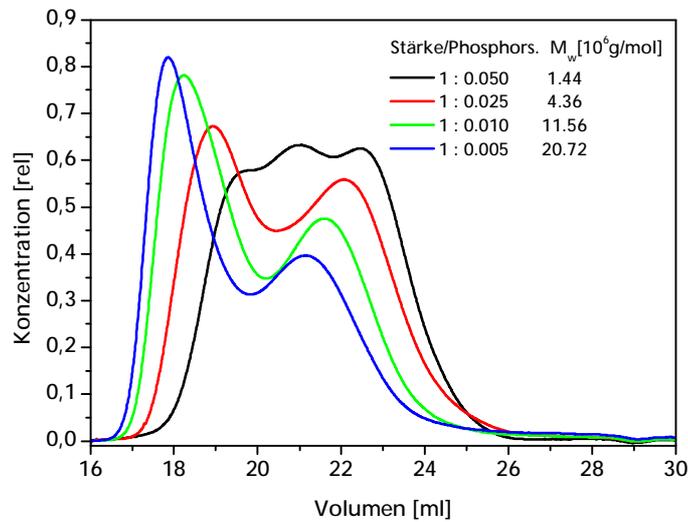


Abb. 4: Partielle Hydrolyse von Maisstärke mit Phosphorsäure

Additive zur Vernetzung der Stärke

Das Ziel der Anwendung von Vernetzern besteht in der Erzeugung von intermolekularen Verbrückungen der Stärke, um dadurch eine höhere Festigkeit des Schaumes zu bewirken. Zu den geeigneten Substanzen für die Stärkevernetzung zählen beispielsweise Maleinsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Borax, Borsäure, Epoxide, Melamin, Formaldehyd, Dialdehyde, Malonaldehyd, Succinaldehyd, Glutaraldehyd, Phosphoroxidchlorid und Trimetaphosphorsäure.

Ausgewählt für dieses Forschungsvorhaben wurden Glyoxal und Epichlorhydrin, weil mit Ihnen die Chance besteht, dass sie bei der kurzen Verweilzeit im Extruder reagieren.

a) Zusatz von Glyoxal

Glyoxal gehört zu den sehr wirksamen Vernetzern. Es wurde untersucht, ob es bei einer Temperatur von 140°C bei destruktuierter Stärke eine Vernetzungsreaktion erzeugt. Da native Stärkekörner an der Oberfläche vernetzt werden und es dann kaum Nachweismethoden für den sehr niedrigen Gehalt des Vernetzungsmittels gibt, wurde eine vorhandene, durch Extrusion destruktuerte Kartoffelstärke der Emslandstärke GmbH mit der Bezeichnung Empre verwendet. Die destruktuerte Stärke Empre wurde im molaren Verhältnis von Stärke : Glyoxal = 1 : 0,1 bei 140°C 10 Minuten behandelt. Die Vernetzung wurde durch rheologische Charakterisierung des Fließverhaltens und des Frequenzweeps vergleichsweise zur unvernetzten Probe nachgewiesen.

In den Abb. 5 und Abb. 6 wurden die Effekte dargestellt. Bei dem angewandten molaren Verhältnis von Stärke zu Glyoxal von 1:0,1 wurde eine Viskositäts-

erhöhung von mehr als eine Größenordnung erreicht. Am Frequenzsweep in Abb. 6 ist deutlich zu sehen, dass durch die Vernetzung aus der Lösung ($G'' > G'$) ein Gel ($G' \geq G''$) entstanden war. In Tab. 6 wurden die konkreten Dosiermengen angegeben.

Tab. 6: Mengenverhältnisse für die Dosierung von Glyoxal im Extruder

Ausgangsstärke	Verfahren	Molverhältnisse Stärke : Glyoxal ²	Mengenverhältnisse Stärke ¹ : Wasser : Glyoxal ²	Reaktionsbedingungen
destrukturierte Umsicht-Maisstärke	Vernetzung mit Glyoxal	1 : 0.1	4.537g : 35.463ml : 0.28ml	10min 140°C ÖB

¹ Stärke mit einem Feuchtegehalt von 11,83%

² bezogen bei Acros-Organics

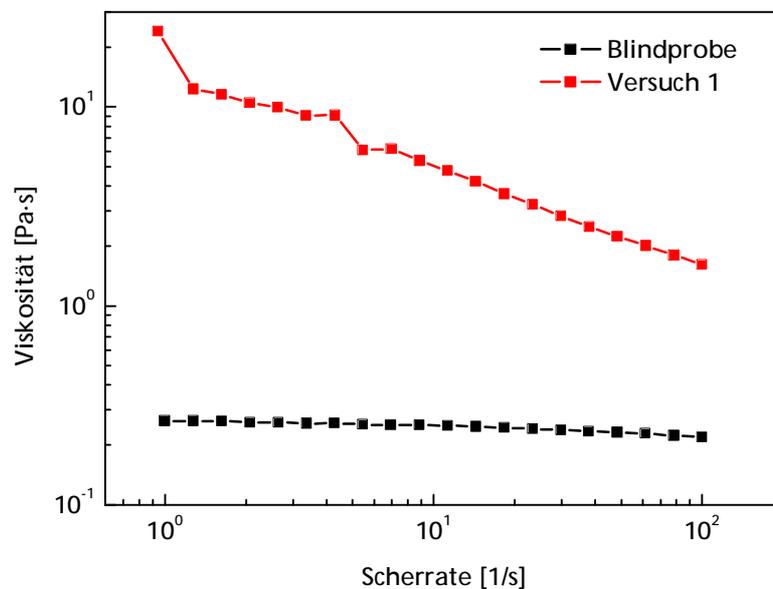


Abb. 5: Die Viskositätsänderung durch Vernetzung mit Glyoxal; Empre+Glyoxal 1 : 0.1

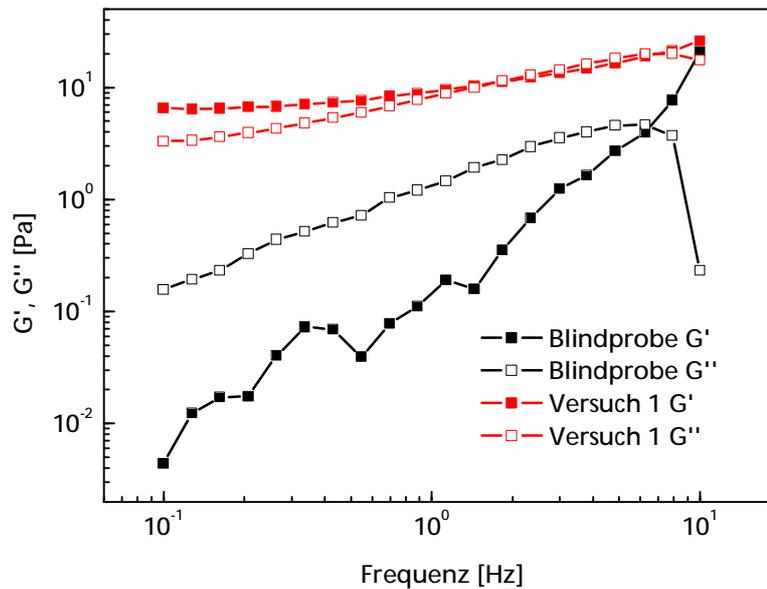


Abb. 6: Frequenzsweep destrukturierter Stärke mit und ohne Vernetzung im Vergleich; Empre+Glyoxal 1 : 0.1

b) Vernetzung mit Epichlorhydrin

Aus zwei Versuchsreihen wurde das Ergebnis erhalten, dass ein Verhältnis von Empre:Epichlorhydrin:NaOH von 1:0.05:0.055 zu einer Vernetzung in kurzer Zeit bei 140°C führt (Abb. 7 und Abb. 8). In Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. wurden die Mengenverhältnisse von Stärke zu Reagenz angegeben. Die Menge an Epichlorhydrin müsste bei der Dosierung des Wassers berücksichtigt werden.

Tab. 7: Mengenverhältnisse für die Dosierung von Epichlorhydrin zur Verarbeitung von Maisstärke im Extruder

Ausgangsstärke	Molverhältnisse		Mengenverhältnisse	Reaktionsbedingungen
	Stärke : Lauge : Epichlorhydrin ³	Stärke ¹ : Wasser : Lauge ² : Epichlorhydrin ³		
destrukturierte Umsicht-Maisstärke	1 : 0.1 : 0.11	4.211g : 32.749ml : 2.714ml : 0.1934ml	10min 140°C ÖB	
destrukturierte Umsicht-Maisstärke	1 : 0.05 : 0.055	4.211g : 34.106ml : 1.357ml : 0.0968ml	10min 140°C ÖB	

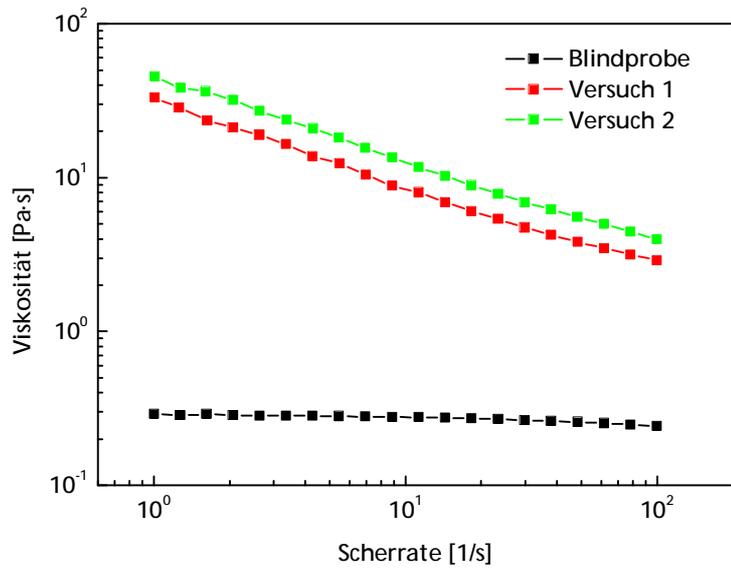


Abb. 7: Erhöhung der Viskosität durch Vernetzung mit Epichlorhydrin; Empre+Epichlorhydrin+NaOH (1 : 0.05 : 0.055)

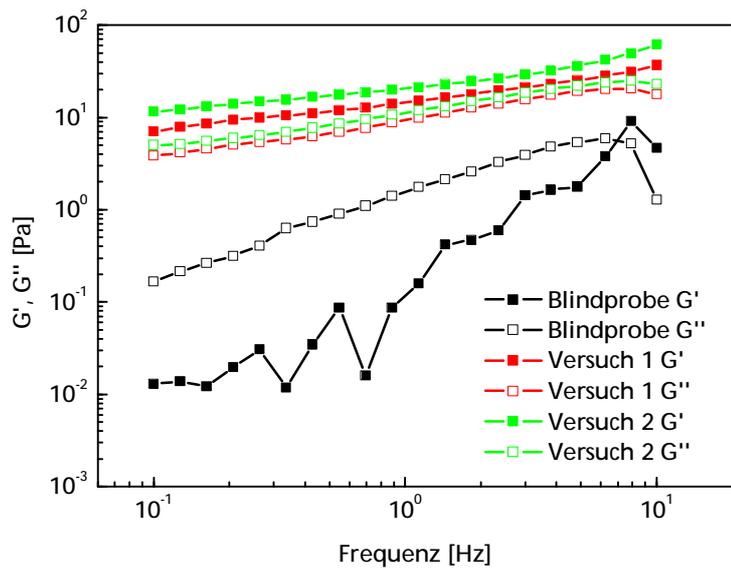
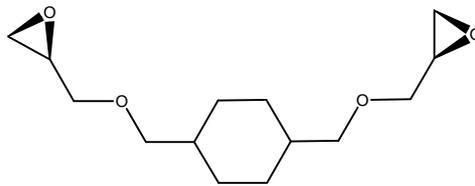


Abb. 8: Frequenzsweep bei 25°C, Empre+Epichlorhydrin+NaOH 1 : 0.05 : 0.055

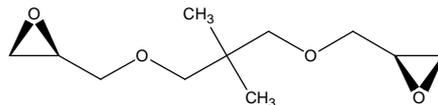
c) Bifunktionelle Glycidether

Bifunktionelle sind Epichlorhydrinderivate, die hydrophobe Gruppen tragen und die Maisstärke sowohl vernetzen als auch hydrophobieren. Die Produkte haben den Vorteil, dass sie nicht toxisch sind. Sie wurden von der Firma UPPC AG unter dem Handelsnamen Polypox zur Verfügung gestellt. Für Voruntersuchungen wurden folgende bifunktionelle Glycidether untersucht:

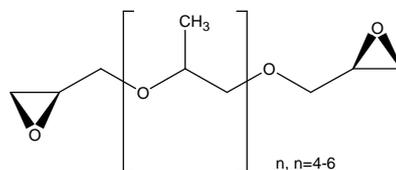
GE11: Cyclohexandimethanol-diglycidether



GE14: Neopentylglycol-diglycidether



GE19: Polypropylenglycol-diglycidether



Die Reaktion wurde mit einem Molverhältnis von Stärke zu Glycidether von 1:0,01 im Slurry bei 90°C mit alkalischer Katalyse durchgeführt. Bei dieser Temperatur betrug die Reaktionszeit 2-4h. Die Produkte wurden nach der Reaktion mit Ethanol ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen Stärkemonifikate wurden durch Druckkochung bei 140°C in Wasser mit einer Konzentration von 6% gelöst und rheologisch durch Aufnahme des Fließverhaltens und des Frequenzsweeps charakterisiert. In Abb. 9 wurde das Fließverhalten von nativer Maisstärke mit Modifikaten durch die Glycidether GE11, 14 und 19 verglichen. Die erhaltene Vernetzung zeigte sich dadurch, dass die Viskosität signifikant höher lag, nach Umsetzung mit GE19 und GE11 war sogar ein Anstieg um mehr als eine Größenordnung zu verzeichnen. Die gleiche Tendenz wurde im Frequenz-Sweep (Abb. 10) erhalten. Beim Amplituden-Sweep (Abb. 11) wurde festgestellt, dass die Viskoelastizität der Maisstärke durch die Vernetzung eingeschränkt war. Das Modifikat mit GE19 besaß die höchste Viskoelastizität von den Modifikaten und wäre daher geeigneter für die Anwendung in der Herstellung eines Konstruktionsschaumes.

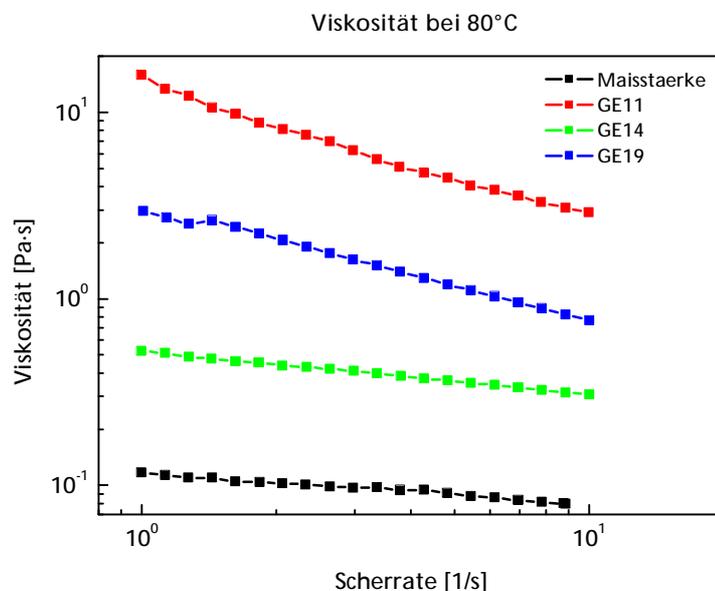


Abb. 9: Vergleich des Fließverhaltens bei 80°C von nativer Maisstärke mit Modifikaten der Maisstärke

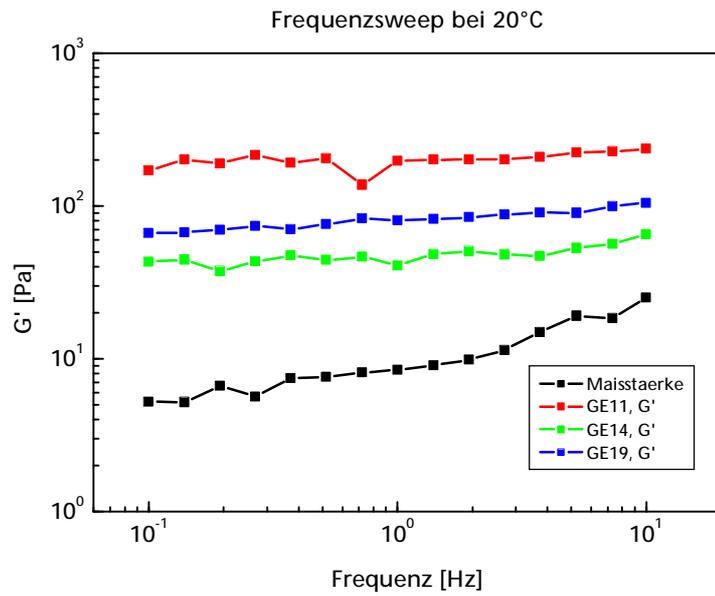


Abb. 10: Vergleich des Frequenz-Sweeps bei 20°C von nativer Maisstärke mit Modifikaten der Maisstärke

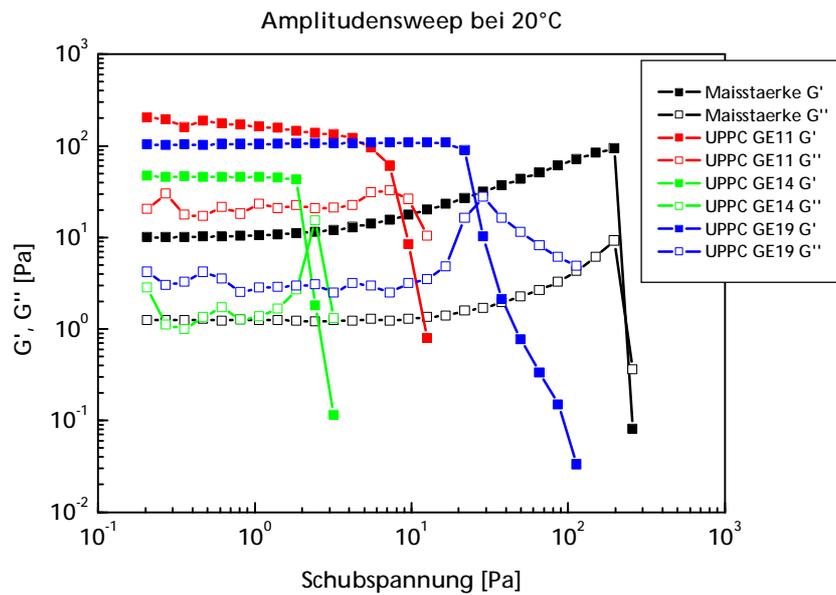
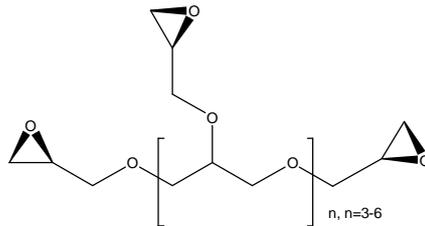


Abb. 11: Vergleich des Amplituden-Sweeps bei 20°C

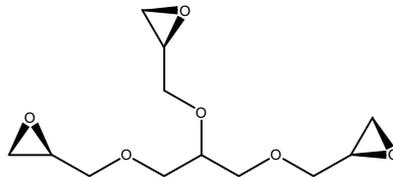
d) Trifunktionelle Glycidether

Folgende Glycidether dieser Substanzklasse wurden getestet:

GE9: Polyglycerol-triglycidether



GE12: Glycerin-triglycidether



Die Reaktionen wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt wie mit den bifunktionellen Ethern. Die Produkte aus dieser Umsetzung besaßen ein deutlich eingeschränktes Quellvermögen in Wasser. Die Viskositätsbildung war infolgedessen sehr eingeschränkt, ein Gelbildungsvermögen konnte nicht mehr festgestellt werden. Die Proben lagen trotz Druckkochung bei 140°C als eine Partikeldispersion vor. Mit den trifunktionellen Glycidethern wurden bereits bei niedriger Funktionalisierung hydrophobe Produkte erhalten. Die rheologischen Effekte wurden in den Abb. 12 - Abb. 14 dargestellt. Die extrem niedrigen Viskositäten für 5%-ige Lösungen, die niedrigen Werte für den Speichermodul und die starke Abhängigkeit des Speichermoduls von der Frequenz als auch größere Werte des Verlustmoduls gegenüber dem Speichermodul weisen hydrophobe Partikel nach, die in einem wässrigen System kaum noch quellen und nicht in Wechselwirkung treten.

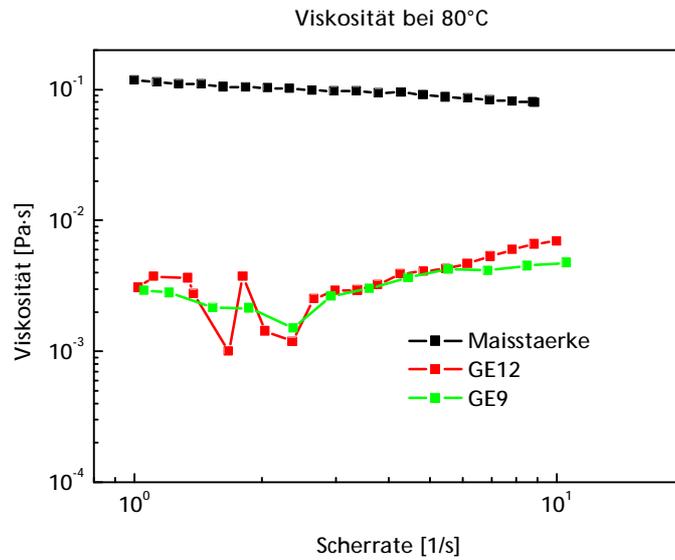


Abb. 12: Vergleich des Fließverhaltens von Modifikaten mit trifunktionellen Glycidethern

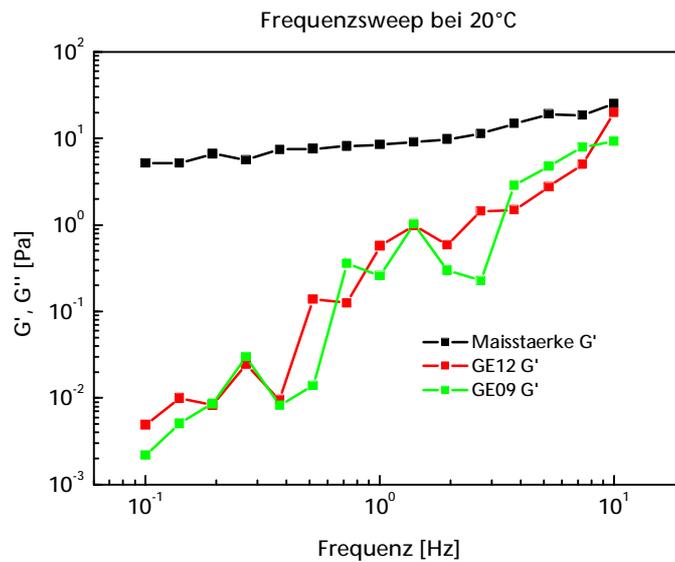


Abb. 13: Vergleich des Frequenz-Sweeps von Modifikaten mit trifunktionellen Glycidethern

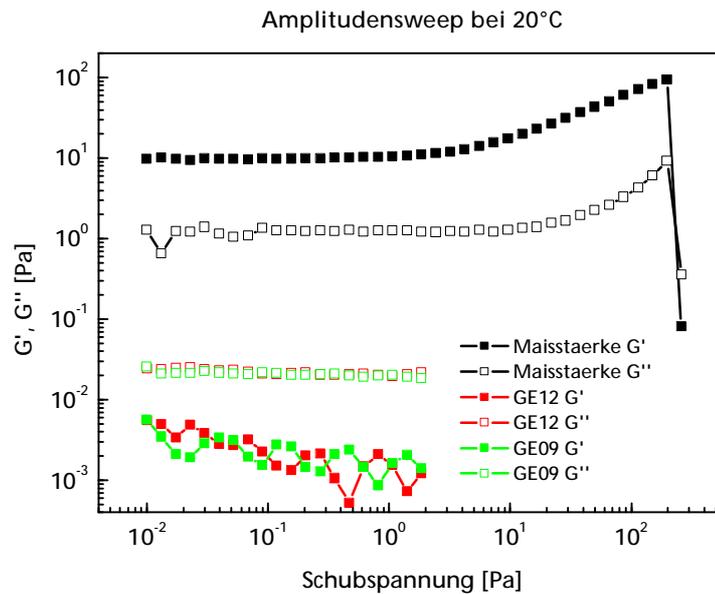


Abb. 14: Vergleich des Amplituden-Sweeps von Modifikaten mit trifunktionellen Glycidethern

e) Rezepturen für die Anwendung von vernetzenden Reagenzien in der Herstellung von Stärkeschäumen

Glycidether vernetzen Stärkepolysaccharide und üben darüber hinaus eine hydrophobierende Wirkung aus. Ein Molverhältnis der Stärke zu Glycidether von 1:0,01 zeigte schon deutliche Effekte. Bei gleichem Molverhältnis wurde die Quellung in Wasser und das Gelbildungsvermögen der Stärke besonders durch trifunktionelle Glycidether inhibiert. Eine Prüfung des Reaktionsvermögens von Glycidethern unter Extrusionsbedingungen für die Schaumherstellung sollte vorgenommen werden. Bei Eignung der Glycidether wäre eine Verfahrensentwicklung auf Basis einer Reaktivextrusion möglich. Eigenschaften von Stärkeschäumen könnten besonders effektiv durch Verarbeitung von Polymerblends mit Glycidethern und/oder Fettalkoholen und/oder epoxidierten Fettsäuren als Additiv modifiziert werden. Die Anwendung modifizierter Stärke als Additiv stellt einen weiteren Lösungsweg dar.

Rezeptur 1 für die Anwendung von GE12 (Glycerin-triglycidether) im Extruder:

- Molverhältnis AGE (Stärke) : Polypox GE11 : NaOH = 1:0,01 :0,005
- Rezeptur für die Mischung zur Extrusion:
- 10 kg Stärke
- 308,6 ml 1n NaOH
- 131,5 ml Polypox GE 11

Da in der Schaumherstellung Wasser zur Anwendung kommt, könnte ein Teil des Wassers durch Natronlauge ersetzt werden. Polypox müsste mit trockener Stärke vermischt werden.

Rezeptur 2 für GE11: Cyclohexandimethanol-diglycidether im Extruder:

- Molverhältnis AGE (Stärke) : Polypox GE11 : NaOH = 1:0,01 :0,005
- Rezeptur für die Mischung zur Extrusion:
- 10 kg Stärke
- 308,6 ml 1n NaOH
- 128,4 ml Polypox GE 11

f) Herstellung von modifizierter Maisstärke mit den Glycidethern GE11 und GE12 im Technikumsmaßstab

Die mit zwei Glycidethern modifizierte Maisstärke wurde dem Umsicht-Institut zur Verfügung gestellt.

1.) Versuchsbeschreibung zur Umsetzung mit Polypox GE11

- 15,555 l Wasser wurden im Büchi-Reaktor (Technikum) vorgelegt und 3,0 kg Na₂SO₄ (wasserfrei) zugegeben und gelöst
- 4,444 kg Cerestar-Maisstärke wurden suspendiert (4,0 kg atro) und 117,5g 1M NaOH zugegeben
- 63,2 g Polypox GE 11 zugegeben (Molverhältnis AGE : Polypox GE 11 : NaOH entsprach 1 : 0,01 : 0,005

- das Reaktionsmedium wurde auf 90°C aufgeheizt → aufheizen dauerte bei $T_{\text{Vorlauf}} = 130^\circ\text{C}$ ca. 60min
- das Reaktionsmedium wurde 4 h bei 90°C mit einer Rührgeschwindigkeit von 150 min^{-1} gerührt
- nach Abkühlung auf 40°C wurde der pH-Wert auf 7,0 eingestellt
- das Produkt wurde chargenweise über der Nutsche abgesaugt und das Na_2SO_4 anschließend mit demselben Volumen an VE-Wasser ausgewaschen (jeweils ca. 5l)
- zur Aufarbeitung wurde das Produkt mit Ethanol gewaschen und anschließend bei 50°C vakuumgetrocknet und danach vermahlen

2.) Versuchsbeschreibung zur Umsetzung mit Polypox GE12

- 15,555 l Wasser wurden im Büchi-Reaktor (Technikum) vorgelegt und 3,000 kg Na_2SO_4 (wasserfrei) zugegeben und gelöst
- 4,444 kg Cerestar-Maisstärke wurden suspendiert (4,0 kg atro) und 117,5 g 1M NaOH zugegeben
- 64,1g Polypox GE 12 zugegeben (Molverhältnis AGE : Polypox GE 11 : NaOH entsprach 1 : 0,01 : 0,005
- Aufheizung des Produktes auf 90°C, 4 h bei 90°C rühren und danach aufarbeiten wie bei Umsetzung mit Polypox GE11.

4.2.5 Polymere Additive

Eine Vielzahl von synthetischen Polymeren sind als Additive für die Verarbeitung von Stärke geeignet: Polyvinylalkohol, Ecoflex EBX 7000 (BASF), Polysiloxane, Polyhydroxybuttersäure, Aliphatische Polyester, Polycaprolacton, Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxybutter-/Polyhydroxyvalerian-säure-Copolymer, Polyvinylacetat, Graft-Copolymer aus hydrolysiertes Stärke und Polyacrylnitril, Eastar Bio (Poly(tetramethylen adipat-co-terephthalat)). Als natürliche Polymere kämen Cellulosefasern, Holzmehl, Cellulosederivate, Celluloseether, Celluloseester, Cellulose-co-ester, Proteine wie Zein, Gluten, Casein, Chitosan, Alginat – CaCl_2 , Carrageenan, Guar-Gum, Locust bean Mehl, Tragacanth, Pektin, Gummi Arabicum, Polymilchsäure infrage, wobei bis auf Cellulosefasern und Holzspäne diese Additive aus wirtschaftlichen Gründen nicht unbedingt einbezogen werden sollten.

Für das Projekt wurde festgelegt, Polyvinylalkohol einzubeziehen und mit geeigneten chemisch modifizierte Stärken als Additiv zu kombinieren. Zwei Produktgruppen modifizierter Stärken wurden in die Rezeptur einbezo-

gen; zum einen Substanzen, die als partiellen Ersatz von Polyvinylalkohol geeignet sind, zum anderen Substanzen, die teilweise anstelle von Maisstärke zum Einsatz kommen. Produktgruppe 1 (Tab. 8) für den teilweisen Ersatz von Polyvinylalkohol und Produktgruppe 2 (Tab. 9) für den teilweisen Ersatz von Maisstärke. Die Produkte modifizierter Stärken wurden von der Stärkeindustrie, Emsland-Stärke GmbH, Cargill Deutschland und Südzucker AG (Zuckerforschung Tulln), zur Verfügung gestellt.

Tab. 8: Produktgruppe 1

Bezeichnung	Modifizierungsart
ZFT 1280	Hydroxypropyl-Maisstärke
Emsol K55	Hydroxypropyl-Kartoffelstärke
Emsol K115	Hydroxypropyl-Kartoffelstärke
Emsol KG 150 HV/E2	Hydroxypropyl-Kartoffelstärke
C*Dry MD 01910	Maltodextrin (enzymatisches Hydrolyseprodukt)

Tab. 9: Produktgruppe 2

Bezeichnung	Modifizierungsart
IAP-Produkt	GE11 mit Maisstärke
IAP-Produkt	GE12 mit Maisstärke
Emcol CK5	vernetzte Hydroxypropyl-Kartoffelstärke
ZFT 1278	vernetzte Maisstärke
ZFT 1279	vernetzte Maisstärke

4.2.6 Einfluss von Additiven auf Verarbeitungseigenschaften

Die molekularen Charakteristika der Stärkeadditive befinden sich in

Tab. 10. Die vernetzten industriellen Stärken ZFT1278 und ZFT1279 sowie das Präparat mit GE12 konnten nicht molekular charakterisiert werden, weil sie aufgrund der chemischen Vernetzung nicht mehr mit geeigneten Lösungsmitteln für Stärke in Lösung gebracht werden konnten. Alle anderen Produkte lagen bis auf die Probe Emcol CK5 molekular dispers vor. Die Probe EmcolCK5 war zu etwa 87% vernetzte Hydroxypropylstärke. Die höchste Molmasse mit $15,23 \cdot 10^6$ g/mol wies das Produkt ZFT 1280, die niedrigste EmsolK55 mit $0,67 \cdot 10^6$ g/mol auf. Für die anderen Produkte lagen die Molmassen zwischen 1 und $6,3 \cdot 10^6$ g/mol.

Die getesteten Rezepturen, die Kenndaten der Verarbeitung mit dem Extruder, die optische Einschätzung der entstandenen Schäume als auch die molekulare Zusammensetzung des Stärkeproduktes im Schaum wurde in den Tab. 12 - Tab. 19 angegeben.

Mit den modifizierten Stärken der Produktgruppe 1 wurde ein Drittel des Polyvinylalkohols durch vier unterschiedliche Produkte von Hydroxypropylstärken (ZFT1280, EmsolK55, EmsolK115 und EmsolKG150) und einem Maltodextrin (abgebaute Stärke ohne chemische Gruppen) ersetzt (Tab. 12 und Tab. 13). Diese Mischungen waren verarbeitbar. Es konnten Schäume erhalten werden, die eine homogene Struktur besaßen. Die Drehzahl des Extruders wurde bei 270 UPM bei allen Versuchen konstant gehalten. Der Druck wurde durch das Maltodextrin kaum beeinflusst, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß durch die Hydroxypropylstärken. Die stärkste Erhöhung des Druckes wurde durch die HP-Stärken ZFT1280 und EmsolKG150 erzeugt, die die höchsten Molmassen aufwiesen. Die Homogenität des Schaumes wurde vom optischen Eindruck her nicht beeinflusst. Der Schaum mit dem Zusatz der höchstmolekularsten HP-Stärke, ZFT1280, zeigte die geringste Sprödigkeit. Die Extrusion der Maisstärke mit der Grundrezeptur führte bereits zu einem molekularen Abbau von 23 auf $9,8 \cdot 10^6$ g/mol (Abb. 15). Durch die Additive der Produktgruppe 1 wurde die Molmasse weiter auf $4 - 5,3 \cdot 10^6$ g/mol erniedrigt (Tab. 12). Die WF-Raten wiesen hierzu aus, dass der überwiegende Anteil der Mischung der Stärkeprodukte nach der Verarbeitung in hohem Anteil molekular dispers vorlag.

In einer zweiten Versuchsreihe (Tab. 14 und Tab. 15) wurden 6% der nativen Maisstärke durch hochmolekulare HP-Stärke (ZFT1280), vernetzte native Stärke (ZFT1278 und ZFT1279), vernetzte HP-Stärke (EmcolCK5) sowie hydrophobe vernetzte Stärke (IAP-Produkte) ersetzt. Auch hier waren alle Mischungen verarbeitbar. Bei der konstant gehaltenen Drehzahl von 270 UPM wurde der Druck besonders durch die vernetzten nativen Maisstärken, ZFT1278 und ZFT1279, erhöht. Optisch waren die Schaumstrukturen gut bis sehr gut. Eine geringere Sprödigkeit erzeugten die Proben vernetzte Maisstärke mit GE12 sowie vernetzte native Maisstärke ZFT1278. In der molekularen Charakteristik lagen die Molmassen zwischen $3-8 \cdot 10^6$ g/mol. Erstaunlicherweise wurden die Wiederfindungsraten zwischen 77 und 79% bestimmt. Die Schäume enthielten auch hier einen sehr hohen Anteil molekular disperser Stärke, welche eine gute Expandierbarkeit der Stärke in der Mischung hervorrief.

Mit den Stärkeadditiven ZFT 1280, GE12 und ZFT 1278, wurde die Rezeptur variiert (Versuchsnr. 1061, 1075, 1076 und 1077, Tab. 12 - Tab. 15), um sowohl PVOH als auch native Maisstärke auszutauschen. Der Druck war am höchsten in Versuch 1061, bei diesem ein Drittel des PVOH ersetzt wurde. Bei Ersatz der halben Menge an PVOH war die Schaumstruktur wenig beeinträchtigt, die Sprödigkeit jedoch erhöht. In Kombination mit GE12 war ein sehr guter Schaum gebildet worden, der eine größere Sprödigkeit zeigte als die Kombination mit nativer Maisstärke.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Verhältnis von Stärke zu PVOH und den niedermolekularen Zusätzen PEG, Fett und Talkum verändert. Dafür wurden 20% Sorbit und 4% verschiedener HP-Stärken und Maltodextrin zugesetzt (Versuchsnummer 1078 – 1081;

Tab. 16 und Tab. 17. Diese Rezepturen führten während der Verarbeitung bei der Drehzahl von 275UPM zu einer Verminderung des Druckes. Bei den HP-Stärken war der Effekt der Druckminderung größer als beim Maltodextrin. Diese Druckminderung verschlechterte die Expansion und auch die Thermoplastifizierung der Stärke und Stärkeadditive. Die Molmassen waren erhöht und die Wiederfindungsrate der Stärke im Schaum war erniedrigt auf etwa 54%. Das bedeutet, etwa die Hälfte der Stärkesubstanz lag nicht molekular dispers vor. Der große Anteil an Überstrukturen verhinderte das Expansionsvermögen. Als Ergebnis wurde eine unzureichende Schaumstruktur erhalten.

Die Rezepturänderung in ähnlicher Weise für die vernetzten Stärken zeigte gleiche Effekte (Versuchsnr. 1082 – 1085; Tab. 18 und Tab. 19). Stärke wurde zu wenig destrukturiert, die Expansion und Schaumstruktur waren unzureichend.

Aus diesen Verarbeitungsversuchen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die untersuchten Additive auf Basis modifizierter Stärke für eine Verarbeitung zu Verpackungsschäumen geeignet waren. Ein erniedrigter Druck, der im Wesentlichen durch die Verarbeitungstemperatur, die Drehzahl und die Rezeptur bestimmt wird, hat eine negative Auswirkung auf die Schaumbildung und die mechanischen Eigenschaften des Schaumes. Die untersuchten Rezepturen könnten Eckpunkte für einen statistischen Versuchsplan darstellen.

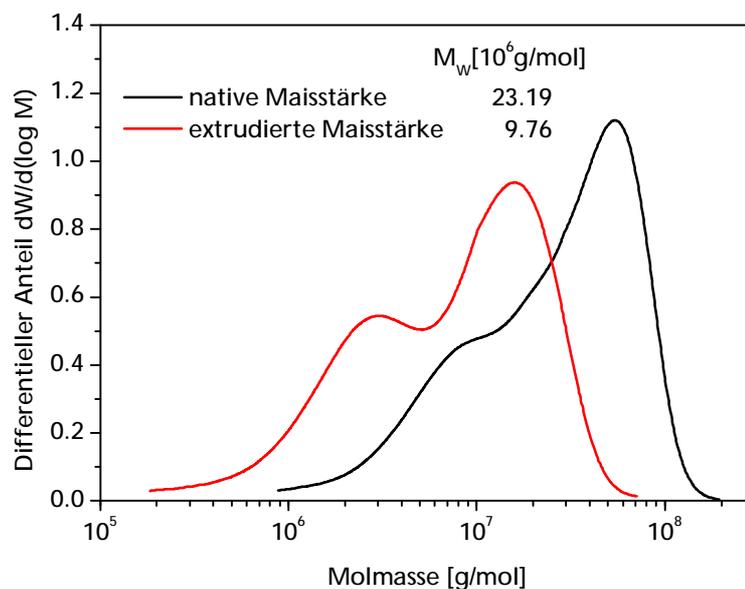


Abb. 15: Molekularer Abbau nativer Maisstärke durch Anwendung der Grundrezeptur

Tab. 10. Molekulare Daten modifizierter Stärken

Probenbezeichnung	M_w [10⁶g/mol]	Wiederfindung [%]
ZFT 1280	15.23	74.27
Emsol K55	0.67	85.22
Emsol K115	2.63	78.65
Emsol KG 150 HV/ E2	4.38	85.14
Emsol KG 150 HV/ E3	4.22	82.61
UPPCGE11	6.30	74.74
Emcol CK5	1.75	12.79

Tab. 11: Molekulare Strukturdaten von Stärke im Schaum nach Verarbeitung mit Citronensäure

Probenbezeichnung	M_w [10⁶g/mol]	Wiederfindung [%]
1052	4.478	84.95
1053	2.461	85.09
1054	2.732	85.54
1055	4.481	85.13
1056	4.141	85.91

Tab. 12: Verarbeitungsdaten mit Additiven modifizierter Stärken

Probe	Stärke [%]	PVOH [%]	PEG [%]	Fett [%]	Talkum [%]	ZFT1280	Emsol K55	Emsol K115	Emsol KG150	C-Dry MD01910	H ₂ O
0-Vers.	82.50	16.42	0.73	0.25	0.13						1.5
1061	82.50	11.42	0.73	0.25	0.13	5.0					1.5
1062	82.50	11.42	0.73	0.25	0.13		5.0				1.5
1063	82.50	11.42	0.73	0.25	0.13			5.0			1.5
1064	82.50	11.42	0.73	0.25	0.13				5.0		1.5
1068	82.50	11.42	0.73	0.25	0.13					5.0	1.5

Tab. 13 (zu Tab. 12): Verarbeitungsdaten mit Additiven modifizierter Stärken

Probe	UPM	Druck	DM [%]	Dos	Schaum	Ergebnis	M _w [10 ⁶ g/mol]	WF [%]
0-Vers.	270	80	15	15	sS		5.311	73.08
1061	270	100	17	15	sS			
1062	270	95	18	15	sS	spröde	4.635	81.87
1063	270	109	21	15	sS	spröde	4.196	82.50
1064	270	96	19	15	sS	spröde	4.465	79.25
1068	270	85	15	15	sS	spröde	4.892	75.09

sS = sehr schöner Schaum

Tab. 14: Verarbeitungsdaten mit Additiven modifizierter Stärken

Probe	Stärke [%]	PVOH [%]	PEG [%]	Fett [%]	Talkum [%]	ZFT1280	GE11	GE12	Emcol CK 5	ZFT 1278	ZFT 1279	H ₂ O
1069	77.50	16.42	0.73	0.25	0.13		5.0					1.5
1070	77.50	16.42	0.73	0.25	0.13			5.0				1.5
1071	77.50	16.42	0.73	0.25	0.13				5.0			1.5
1072	77.50	16.42	0.73	0.25	0.13					5.0		1.5
1073	77.50	16.42	0.73	0.25	0.13						5.0	1.5
1075	77.50	11.42	0.73	0.25	0.13	5.0		5.0				1.5
1076	77.50	11.42	0.73	0.25	0.13	5.0				5.0		1.5
1077	82.50	6.42	0.73	0.25	0.13	10.0						1.5

Tab. 15 (zu Tab. 14): Verarbeitungsdaten mit Additiven modifizierter Stärken

Probe	UPM	Druck	DM [%]	Dos	Schaum	Ergebnis	M _w [10 ⁶ g/mol]	WF [%]
1069	270	88	19	15	sS	spröde		
1070	270	90	16	15	gS	etwas besser		
1071	270	98	20	15	sS	spröde		
1072	270	102	20	15	sS	leicht spröde	4.035	79.55
1073	270	108	21	15	sS	spröde		
1075	270	89	18	15	sS	spröde		
1076	270	79	14	15	gS	nicht so spröde		
1077	270	78	16	15	gS	spröde		

gS = gute _Schaumstruktur

sS = sehr schöner Schaum

Tab. 16: Verarbeitungsdaten mit Additiven modifizierter Stärken

Probe	Stärke [%]	PVOH [%]	PEG [%]	Fett [%]	Talkum [%]	Emsol K55	Emsol K115	Emsol KG150	C-Dry MD01910	Sorbit	H ₂ O
1078	66.00	9.14	0.58	0.20	0.10	4.0				20	1.3
1079	66.00	9.14	0.58	0.20	0.10		4.0			20	1.3
1080	66.00	9.14	0.58	0.20	0.10			4.0		20	1.3
1081	66.00	9.14	0.58	0.20	0.10				4.0	20	1.3

Tab. 17 (zu) : Verarbeitungsdaten mit Additiven modifizierter Stärken

Probe	UPM	Druck	DM [%]	Dos	Schaum	Ergebnis	M _w [10 ⁶ g/mol]	WF [%]
1078	275	52	12	15	uS	schlechte Expansion	10.30	54
1079	275	50	10	15	uS	schlechte Expansion		
1080	275	50	10	15	uS	schlechte Expansion		
1081	275	73	15	15	uS	schlechte Expansion	9.67	54

uS = unzureichende Schaumstruktur

Tab. 18: Verarbeitungsdaten mit Additiven modifizierter Stärken

Probe	Stärke [%]	PVOH [%]	PEG [%]	Fett [%]	Talkum [%]	GE11	Emcol CK 5	ZFT 1278	ZFT 1279	Sorbit	H ₂ O
1082	62.00	13.14	0.58	0.20	0.10	4.0				20	1.3
1083	62.00	13.14	0.58	0.20	0.10		4.0			20	1.3
1084	62.00	13.14	0.58	0.20	0.10			4.0		20	1.3
1085	62.00	13.14	0.58	0.20	0.10				4.0	20	1.3

Tab. 19 (zu Tab. 18): Verarbeitungsdaten mit Additiven modifizierter Stärken

Probe	UPM	Druck	DM [%]	Dos	Schaum	Ergebnis	M _w [10 ⁶ g/mol]	WF [%]
1082	275	85	17	15	uS	schlechte Expansion		
1083	275	78	17	15	uS	schlechte Expansion	7.90	55
1084	275	78	17	15	uS	schlechte Expansion	7.70	58
1085	275	83	17				7.39	56

uS = unzureichende Schaumstruktur

4.3 Extrusionsversuche

4.3.1 Inbetriebnahme der Versuchsanlage und Grundrezepturen

Die praktischen Untersuchungen werden auf einer Doppelschneckenextrusionsanlage durchgeführt. Die Anlage wurde zunächst auf die Verarbeitung von Maisstärke umgerüstet. Es musste insbesondere die Schneckenengeometrie, das heißt die Reihenfolge und Art der modularen Schneckenteile, bestimmt werden, mit denen die Extrusionsanlage für die Verarbeitung von Maisstärkemischungen verwendet werden kann. Weiter müssen die Stellen festgelegt werden, an denen die Einzelbestandteile (z.B. Stärke, Wasser, Additive) zudosiert werden.

Die Versuchsanlage ist ein Doppelschneckenextruder der Firma TSA, Typ „EM 26 - 40“ (Abbildung 1).

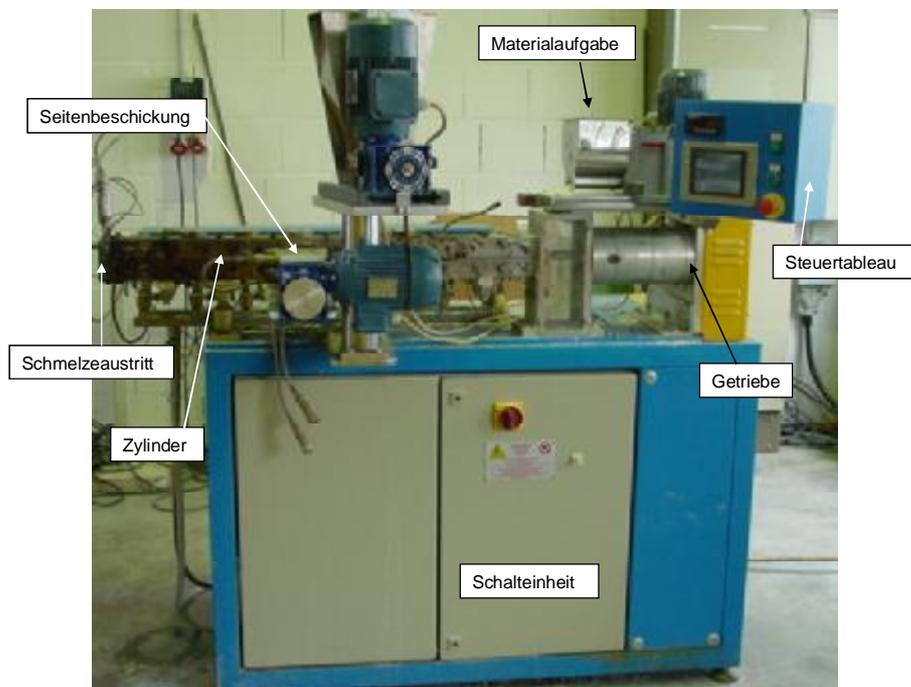


Abbildung 1: Versuchsextruder TSA

Bei diesem Typ handelt es sich um einen gleichlaufenden Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von $\varnothing 25$ mm und einer Schneckenlänge von 1.000 mm. Die Schneckenelemente haben eine Länge von jeweils $1xD$, wobei die Einzugs- und Austragelemente eine Länge von $1,5xD$ haben. Die maximale Antriebsleistung beträgt 21 kW.

Der Extruder verfügt über eine wassergekühlte Einzugszone für die Materialaufgabe und im Anschluss daran über sieben separat geregelte, wassergekühlte Heizzonen. Bei der folgenden 8. Zone handelt es sich um eine reine Heizzone, in der die Düse, hier eine Zwei-Loch-Düse mit einem Lochdurchmesser von 4 mm bzw. eine Drei-Loch-Düse mit einem Lochdurchmesser von 1,2 mm, angebracht werden kann. Im Bereich der 7. Zone wurden die Massetemperatur und der Massendruck aufgenommen.

Zur Durchführung der Versuche wurde im Bereich der 5. Heizzone eine Seitenbeschickung angebracht. Im Bereich der 6. Heizzone wurde eine Lanze mit angeschlossener Flüssigdosierung eingesetzt, um der Schmelze Treibmittel (hier: Wasser) zuzugeben.

Dabei wurde zunächst eine gravimetrische Dosiereinrichtung verwendet, aus der das Material dem Extruder über eine Seitenbeschickung zugeführt wird. Auf Grund von Brückenbildung traten bei der bestehenden Anlage Dosierschwankungen auf, die zu einem ungleichmäßigen Extrudat geführt haben. Durch den Einsatz einer volumetrisch dosierenden Flex-Wall-Dosierung konnte die Brückenbildung vermieden werden. Diese Einrichtung fördert das Material über die Hauptdosierung in den Extruder. Später wurden die Schnecken des Extruders zusätzlich mit tiefer geschnittenen Einzugselementen versehen, was den Materialfluss ebenfalls verbesserte.

Auf der Grundlage von Vorschlägen der Projektpartner wurden dann Basisrezepturen entwickelt, auf deren Grundlage die nachfolgenden Entwicklungsarbeiten durchgeführt wurden. Dazu wurden verschiedene Mischungen aus Stärke, Maisgrieß, Polyvinylalkohol und Wasser hinsichtlich der Extrusionsfähigkeit, der Fleißfähigkeit und der Schaumbildung getestet.

Folgende Basisrezepturen wurden festgelegt:

Basisrezeptur 1:	Basisrezeptur 2:
70 - 80 % Maisstärke	75 - 85 % Maisstärke
5 - 10 % Maisgries	10 - 20 % PVOH
10 - 15 % PVOH	0,5 - 1,5 %
1 - 5 % Wasser	Weichmacher/Gleitmittel
	1 - 5 % Wasser

Die Verwendung von Maisgries in der Basisrezeptur 2 erfolgte unter dem Gesichtspunkt, dass Maisgries eine Verarbeitungsstufe unterhalb der Verarbeitung von Maisstärke liegt und sich dementsprechend auch preismindernd bei der Rohstoffbeschaffung auswirkt.

Die festgelegten Basisrezepturen wurden dahingehend untersucht, wie die im Anforderungskatalog erarbeiteten Eigenschaftsziele erreicht werden können. In einem ersten Schritt wurden insbesondere Verbesserungen in den Bereichen Stabilität der Schaumstruktur und Feuchtigkeitsresistenz angestrebt. Dazu wurde ein Lösungsansatz gewählt, bei dem der Einsatz reaktiver Additive zunächst im Labormaßstab und dann in praktischen Extrusionsversuchen untersucht wurde.

4.3.2 Praktische Versuche mit Glycidethern

Entsprechend den Ergebnissen der Untersuchungen zum Einsatz von hydrophobierenden Additiven in Stärkecompounds wurden in den verschiedenen Basisrezepturen die unterschiedlichen Glycidether in wechselnden Konzentrationen getestet. Als Ergebnis konnte festgestellt werden, dass das Verhalten beim Kontakt mit Wasser erst ab einer Zugabe des Glycidether in Höhe von 2% eine leichte Verbesserung erkennen lässt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit den erarbeiteten Rezepturvorschlägen keine signifikanten Verbesserungen der hydrophoben Eigenschaften erreicht werden konnten.

4.3.3 Rheometermessungen

Einleitung

Gegenstand der Arbeiten ist die Untersuchung des Prozessverhaltens des Extruders sowie die Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern und den rheologischen Eigenschaften des plastifizierten Maisstärkecompounds und den damit verbundenen Einflüssen auf die Schaumbildung und das rheologische Verhalten. Hierzu wurde ein spezielles Kapillarrheometer entwickelt und an eine Extrusionsprozesslinie gekoppelt. Hier hat das Kapillarrheometer als Strömungskanal einen Schlitzkanal, da ein Schlitzkanal messtechnisch eine Reihe von Vorteilen bietet. Das Messprinzip des Kapillarrheometers besteht darin, dass das zu messende Fluid von dem Extruder durch den Kanal extrudiert wird. Der Volumenstrom \dot{V} und der Druckabfall Δp werden gemessen. Dabei lassen sich durch Variation der System- und Prozessparameter die Fließkurven ermitteln. Die Düsengeometrie und die Druckmessung können an die Messaufgaben einfach angepasst werden.

Umsetzung der Rheometermessung am Versuchsextruder

Die praktischen Untersuchungen werden auf dem Versuchsextruder durchgeführt. Auf der Grundlage von Vorschlägen wurden dann Basisrezepturen entwickelt, auf deren Grundlage die nachfolgenden Rheologiemessungen durchgeführt wurden. Dazu wurden verschiedene Mischungen aus Stärke, Maisgrieß, Polyvinylalkohol und Wasser hinsichtlich der Extrusionsfähigkeit, der Fließfähigkeit und der Schaumbildung getestet.

Die Anlage wurde zunächst auf die Verarbeitung von Maisstärke umgerüstet. Es musste insbesondere die Schneckengeometrie, das heißt die Reihenfolge und Art der modularen Schneckenteile, bestimmt werden, mit denen die Extrusionsanlage für die Verarbeitung von Maisstärkemischungen verwendet werden kann. Weiter mussten die Stellen festgelegt werden, an denen die Einzelbestandteile (z.B. Stärke, Wasser, Additive) zudosiert werden sollten.

Danach werden experimentelle Vorversuche mit dem Laborextruder durchgeführt, um festzustellen, welches Stärkecompound mit welchem Durchsatz für die nachfolgenden Rheologiemessungen geeignet ist.

Die Vorversuche erfolgten mit den nachfolgend beschriebenen Maschinen- und Ausrüstungsgegenständen. Als Rohstoffe dienten Maisstärke, PVAL, PEG, LO-XIOL P 728, Talkum, Sojaprotein und Wasser, die mit einem Extruder extrudiert wurden. Dadurch wurden geeignete Versuchsanordnungen, die Stärkerezeptur und der höchst mögliche Durchsatz für die Rheologiemessungen bestimmt.

Versuchsanlagen

1) Extruder

Die Herstellung des geschäumten Extrudates wird auf einem Extruder der Firma TSA Industriale S.r.l. Italien, Typ „EMP 26 - 40“ durchgeführt. Bei diesem Typ handelt es sich um einen gleichlaufenden Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 26 mm und einer Schneckenlänge von 1040 mm (40D). Die maximale Antriebsleistung beträgt 21 kW.

Der Extruder verfügt über eine wassergekühlte Einzugszone für die Materialaufgabe und sieben weitere, separat geregelte, wassergekühlte Heizzonen. Bei der achten Zone handelt es sich um eine reine Heizzone, in die unterschiedliche Düsenplatten eingesetzt wurden. Die Düsenplatten unterschieden sich dadurch, dass sie entweder fünf oder zwei Bohrungen mit unterschiedlichen Durchmessern besitzen.

Im Bereich der siebten Zone wurden Massedruck und Massetemperatur aufgenommen. Die Stärkemischungen wurden dem Extruder mit einer volumetrisch gesteuerten Feststoffdosierung zugeführt.



Abbildung 2: Fünf- und Zweilochdüse

An der sechsten Zone wird Wasser durch eine Dosierpumpe zugeführt, um die Schäumung durch die Verdampfung des überhitzten Wassers beim Austritt aus der Düse zu erzeugen.

Weitere technische Daten:

Merkmale	Spezifikation
Heizleistung	9 kW
Wasserverbrauch	150 kg/h bei 20°C
Drehzahl Extruder	0 bis 650 min ⁻¹

Tabelle 1: Daten des Doppelschneckenextruders TSA

2) Wasserdosier-System

Die Wasserdosierung erfolgte aus einem Vorratsbehälter über einen Filter, ein Metallrohr und eine Kolbenpumpe Typ N-P31 der Firma Bran-Luebbe. Der Wasserdurchsatz wurde gravimetrisch ermittelt. Dazu wurde die Fördermenge über eine bestimmte Zeit gesammelt, ausgewogen und protokolliert.

3) Feststoffdosierung

Der Massenstrom der Feststoffdosierung wurde mit der Steuereinheit am Flexwall - Dosierer eingestellt. Die Massenströme des Feststoffes wurden ausgeliefert. Dazu wurde die Fördermenge über die Zeit gemessen und protokolliert. Das Dosiermodul, der Brabender-Flexwall-Dosierer mit flexiblem Polyurethantrog und seitlicher Paddelmassage, sorgt für höchste Dosiersicherheit der Maisstärkerezeptur.

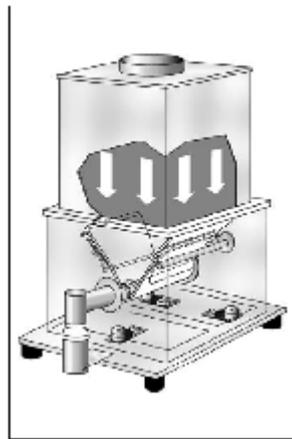


Abbildung 3: Brabender-Flexwall-Dosierer

Vorversuche auf dem Extruder mit Seitenbeschickung

Zur Durchführung der Vorversuche wurden zuerst Versuchsmaterialien im Bereich der 5. Zone mit einer gravimetrischen Dosiereinrichtung über die Seitenbeschickung dem Extruder aufgegeben. Für die Vorversuche wurden Maisstärke und Wasser auf dem Extruder vermengt. Die Maschinenparameter des Extruders können der Tabelle 2 entnommen werden.

Heizzone	1 Einzug	2	3	4	5	6	7	8 Düse
Temperatur [°C]	-	-	-	-	70	90	110	130

Tabelle 2: Maschinenparameter des Extruders

Bei den Versuchen wurden die eingestellten Maschinenparameter und die Probenmenge gemäß Tabelle 3 vorgegeben

Versuche.	Zusammensetzung	Wasser [g/min]	Wasser [%]	Drehzahl Extruder [min ⁻¹]	Drehzahl Seitenbeschickung [%]	Fördermenge [g/min]	Drehmoment [%]
	Maisstärke und Wasser						
V1		10,94	8,0	250	100	125,9	13 - 19
V2		8,00	4,0	250	100	189,7	15 - 20
V3		5,50	3,0	250	100	172,0	19 - 25
V4		6,11	3,5	250	100	168,6	17 - 21
V5		5,21	3,0	250	100	168,6	20 - 25
V6		3,44	1,6	300	100	168,6	20 - 25
V7		3,90	1,6	224	100	189,7	22 - 30

Tabelle 3: Versuchs- und Maschinenparameter bei der Seitenbeschickung

Zuerst wurde eine gravimetrische Dosiereinrichtung verwendet, aus der die Maisstärke dem Extruder über eine Seitenbeschickung zugeführt wurde.

Durch Brückenbildung im Einzugsbereich der Seitenbeschickung traten bei der bestehenden Anlage Dosierschwankungen auf, die zu einem ungleichmäßigen Extrudat geführt haben. Um die Materialförderung zu verbessern, wurde deshalb durch Zumischung einer geringen Konzentration von hochdisperssem Calcium- und Magnesiumstearat, die Maisstärke rieselfähiger eingestellt. Aber trotz des zugemischten Hilfsmaterials konnte die Brückenbildung nicht verhindert werden. Die unzureichende Materialaufgabe über die Seitenbeschickung zeigte, dass die Umsetzung der Förderanlagen an dem Haupteinzugsbereich des Extruders notwendig war. Da an der 5. Zone, an der sich die Seitenbeschickung befindet, die Fördererlemente der Schnecke eine geringere Gangsteigung und schließlich eine geringere Materialförderung als im Haupteinzugsbereich haben.

Vorversuche auf dem Extruder über Haupteinzugsbereich

Bei der Durchführung der weiteren Vorversuche wurde der Extruder umgerüstet und die Einzugselmente der Schnecke im Einzugsbereich umgesteckt, was den Materialfluss deutlich verbesserte. Für die weiteren Vorversuche wurden Maisstärke, PVAL, LOXIOLE P 728, PEG, Soja Protein und Wasser vermengt. Die Mischungen wurden weiter über die volumetrische Dosierung in den Haupteinzugsstrichter des Extruders gegeben. Durch den Einsatz eines Flexwall-Dosierers konnte die Brückenbildung vermieden werden. Diese Einrichtung wurde zusätzlich mit einer kleineren Schnecke und einen sternförmigen Draht am Dosierausgang ausgerüstet. Diese Einrichtung förderte das Material fließend und gleichmäßig über die Hauptdosierung in den Extruder. Später wurden die Schnecken des Extruders zusätzlich mit tiefer geschnittenen Einzugselmenten versehen,

was den Materialfluss weiter verbesserte. Tabelle 4 zeigt die Maschineneinstellungen bei der Materialzufuhr über den Haupteinzug des Extruders.

Heizzone	1 Einzug	2	3	4	5	6	7	8 Düse
Temperatur [°C]	20	20	20	20	70	90	110	130

Tabelle 4: Maschinenparameter des Extruders

Die Aufgabe des Probematerials erfolgte gemäß Tabelle 5.

Versuch	Zusammensetzung	Wasser [g/min]	Wasser [%]	Drehzahl Extruder [min ⁻¹]	Feststoffdosierer [g/min]	Drehmoment [%]
	Maisstärke 83,5% + 1% PEG + 1% Soja + 14% PVAL+ 0,5% P 728					
V1		16,80	9	250	168,6	30 - 35
V2		10,60	6	250	168,6	28 - 35
V3		4,10	2	250	168,6	28 - 37
V4		22,60	12	250	168,6	26 - 34
V5		16,80	9	250	168,6	28 - 38
V6		19,4	10	250	168,6	16 - 30

Tabelle 5: Versuchs- und Maschinenparameter am Haupteinzugstrichter

Herstellung des Versuchscompounds

Auf der Grundlage der Erfahrung des Institutes wurden Basisrezepturen entwickelt, auf deren Grundlage die nachfolgenden Entwicklungsarbeiten durchgeführt wurden. Dazu wurden verschiedene Mischungen hinsichtlich der Extrusionsfähigkeit, der Fließfähigkeit und der Schaumbildung getestet. Mit den als geeignet identifizierten Versuchscompounds wurden nach Abschluss der Rezepturentwicklung mit der beschriebenen Versuchsanlage mit der Fünflochdüse geschäumte Maisstärkeprofile hergestellt.

Die Herstellung des Versuchscompounds erfolgte auf einem Doppelschneckenextruder. Bei der Herstellung des Versuchscompounds wurde die Polymermatrix Maisstärke mit einem Gleitmittel (P 728), dem PVAL und dem Weichmacher

(PEG) in den erforderlichen Gewichtsprozenten in einem diskontinuierlichen Mischer vorgemischt.

Die fertige Mischung wurde über einen Flexwall-Dosierer in den Haupteinzugstrichter des Doppelschneckenextruders gegeben. Das erforderliche Wasser wird mit Hilfe einer Flüssigkeitspumpe an der sechsten Heizzone in verschiedenen Mengen in den Extruder gegeben.

Die Maschinenparameter des Extruders und die verwendete Rezeptur der weiteren Versuche zeigen Tabelle 6 und Tabelle 7.

Versuch	Zusammensetzung	Wasser [g/min]	Wasser [%]	Drehzahl Extruder [min ⁻¹]	Fördermenge [g/min]	Drehmoment [%]
	Maisstärke 83% + 0,7% PEG + 0,1 Talkum + 16% PVAL+ 0,2% P 728					
V1		16,80	32	200	35,80	10 - 13
V2		10,60	22	200	35,80	11 - 16
V3		7,30	17	200	35,80	11 - 16
V4		4,50	11,5	200	35,80	14 - 19
V5		4,10	11	200	35,80	14 - 19
V6		3,60	9	200	35,80	15 - 20
V7		3,10	7	200	35,80	14 - 20
V8		2,50	6,5	200	35,80	14 - 20

Tabelle 6: Versuchs- und Maschinenparameter an dem Haupteinzugtrichter

Nach Durchführung der Vorversuche, zeigte sich, dass die in Tabelle 7 genannte Basisrezeptur für die weiteren Versuche am besten geeignet ist.

Basisrezeptur				
Maistärke [%]	PVAL [%]	Weichmacher [%]	Gleitmittel [%]	Talkum [%]
82,50	16,42	0,73	0,25	0,13

Tabelle 7: Basisrezeptur

Die Abbildung 4 zeigt die Ausbildung des extrudierten Maisstärkeprofils bei Einsatz unterschiedlichen Düsen und Rezepturen.

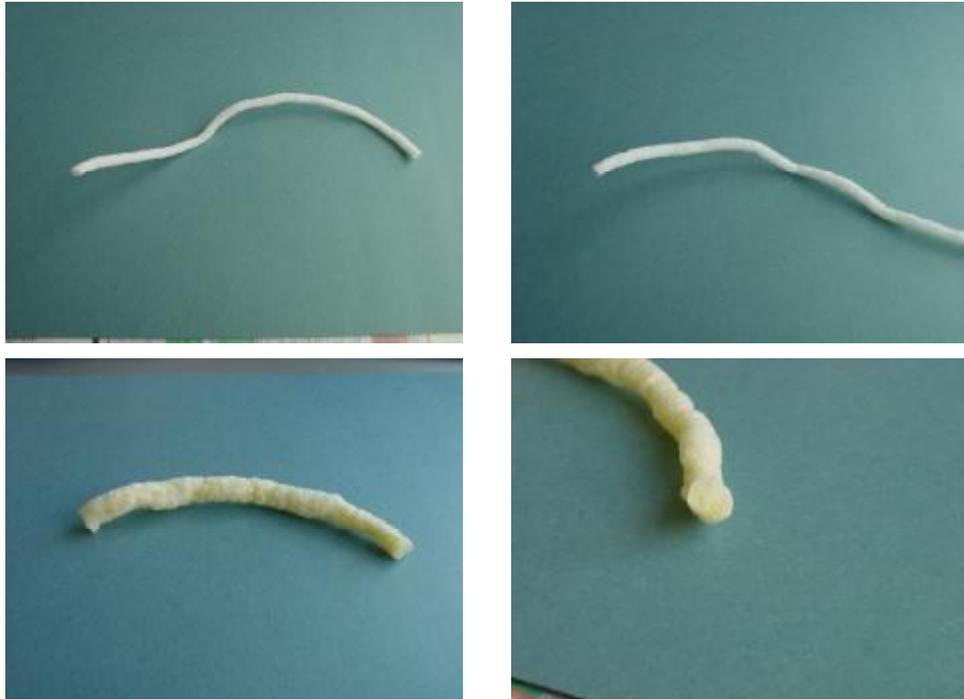


Abbildung 4: Maisstärkeextrudat - oben: Düse 1 mm - unten : Düse 4 mm

Zur Konstruktion und Festlegung der Schlitzdüsengeometrie wurde der Durchsatz mit der Basisrezeptur bestimmt.

Konstruktion und Herstellung der Rheometerdüse

Schlitzrheometer gestatten eine physikalisch sinnvolle und mathematisch einfache Charakterisierung des Fließverhaltens.

Die Schlitzgeometrie bietet gegenüber kreisförmigen Kapillaren den Vorteil, dass durch die Möglichkeit der Anbringung von Druckmessfühlern innerhalb der Messstrecke, die tatsächlichen Druckverhältnisse im Fließkanal in der Fließrichtung gemessen werden können.

Zum anderen ist dadurch, dass der rechteckförmige Strömungskanal herstellungsbedingt aus zwei demontierbaren Metallteilen gebildet wird, der Schlitz zugänglich und somit die Möglichkeit der einwandfreien Reinigung sowie die Kontrolle der Schlitzgeometrie gewährleistet.

Beschreibung des Schlitzrheometers

Die rechteckige Messstrecke wird aus zwei Hälften, dem Schlitzunterteil und dem Schlitzoberteil, gebildet.

Das Schlitzoberteil nimmt die Druck- bzw. Temperaturmessfühler auf. In der Innenfläche des Unterteils ist der Rechteckschlitz eingefräst. Durch Auswechslung des Unterteils können verschiedene Schlitzhöhen realisiert werden. Die Versuche werden mit den im Kapitel 3.2.2 beschriebenen geometrischen Daten durchgeführt. Die Abdichtung der beiden Schlitzteile erfolgt durch metallische Berührung der geschliffenen Innenflächen.

Für die Temperierung des Kapillarrheometers wurde ein Rahmenheizkörper von der Firma ETB mit der Leistung von 2000W und bis zu 300°C maximaler Betriebstemperatur eingesetzt. Ein Thermofühler vom Typ J (Fe-CuNi) von HASCO ist mittig zwischen dem 1. und 2. Massedruckaufnehmer von der Düsenspitze aus gesehen montiert. Der Thermofühler signalisiert die gemessene Temperatur an ein Heißkanalregelgerät. Mit dem Heißkanalregelgerät wurde die Temperatur des Rahmenheizkörpers eingestellt und geregelt.

Eine Vorsatzdüse (Blende) ermöglicht eine Veränderung des Austrittsquerschnitts. Durch die Veränderung des Austrittsquerschnitts kann der sich einstellende Gegendruck beeinflusst werden. Gegendruck und Druckgradient am Austritt beeinflussen wesentlich die Struktur der Schaumbildung. Bei einem zu niedrigen Gegendruck beginnt die Schaumbildung bereits im Fließkanal. Durch die Fließbewegung bzw. die auftretenden Scherkräfte werden die Blasen aber bereits im Fließkanal wieder zerstört. Eine Adapterplatte sorgt für den Übergang zwischen dem Extruder und der Schlitzdüse. Abbildung 5 zeigt das Rheometer und die Ausbildung des extrudierten Maisstärkeprofils.

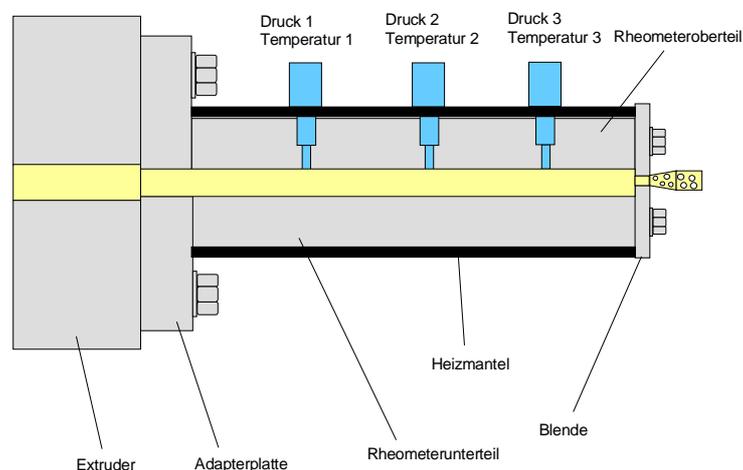


Abbildung 5: Aufbauprinzip des Schlitzkapillarrheometers

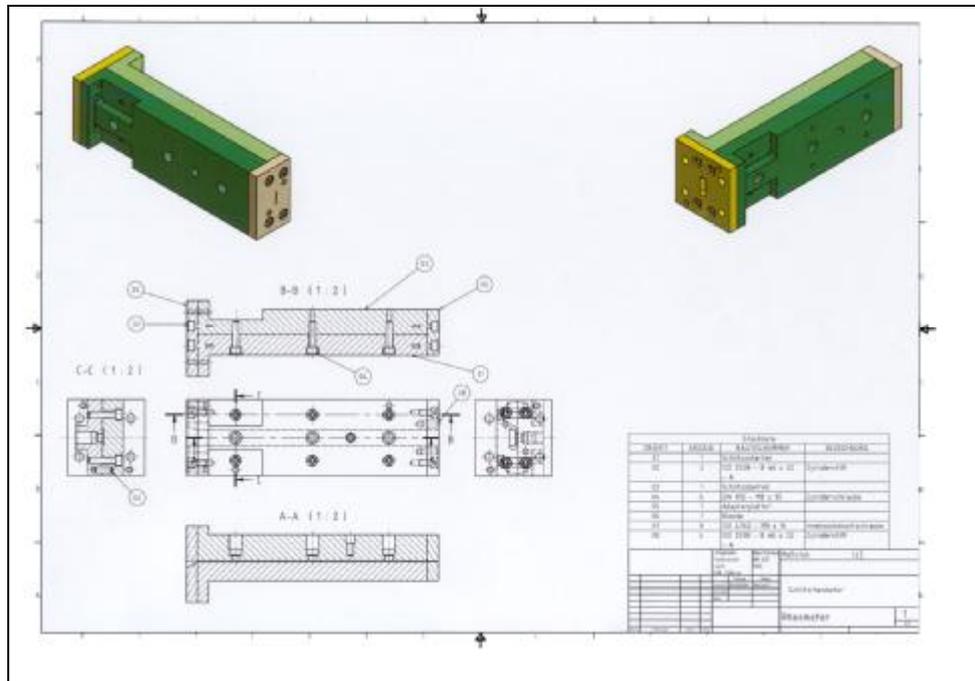


Abbildung 6: Konstruktion Schlitzrheometerdüse

Bestimmung der Schlitzgeometrie

Die Bestimmung und Festlegung der Geometrie ist für die objektive Darstellung der scheinbaren Fließkurve und für die weitere Beschreibung des Fließverhaltens von Bedeutung. In den Voruntersuchungen die Durchsätze und Druckwerte ermittelt werden. Die Berechnung der Geometrie der Düse erfordert die Bestimmung des Volumenstromes und der Dichte. Mit dem Durchsatz \dot{V} und der Dichte der Stärke kann die Volumenströmung berechnet werden. Dadurch können mit dem Hagen-Poiseuillschen Gesetz für Schlitzströmungen Druckgradient (bar/mm), Höhe und Breite der Düse über die Kapillarlänge näherungsweise berechnet werden. Die Dichte der plastifizierten Masse konnte nach einer Methode von Millauer [25] berechnet werden. Dadurch ist es möglich, die Dichte der plastifizierten Stärke in Abhängigkeit von den Parametern Massedruck (p) und Produkttemperatur (PT) zur bestimmen. Hier wurde die Dichte der Stärke bei einer Temperatur von 130°C und einer Druck vom 100 bar berechnet.

$$r = 1,419487 - (41,9 \cdot PT + 7,4 \cdot P) \cdot 10^{-5}$$

In der Literatur findet sich der Hinweis, dass bei einem Verhältnis von $B/H \geq 10$ der berechnete Viskositätswert maximal um 7% von dem idealen Wert abweicht. Soll dieser Fehler unterschritten werden, so muss das Seitenverhältnis B/H größer gewählt werden.

Da zur Berechnung der Düsengeometrie die Viskosität der Stärke unter der Berücksichtigung der Versuchsbedingungen nicht zur Verfügung stand, wurde die Viskosität von PVAL $\eta = 10^2$ Pas angenommen. Um einen vernünftigen Druckunterschied über die Länge der Düse zu erlangen, wird die Schlitzlänge 300 mm

und Schlitz Breite-zu-Höhe (B/H) der Düse vom 20/2 in das Hagen-Poiseuillsche Gesetz eingesetzt. So wird einen Druckgradient über 70 bar/mm über die Kapillarlänge erwartet. Dabei werden noch zwei verschiedene Schlitzhöhen bzw. Breiten realisiert.

Höhe [mm]	Breite [mm]	Länge [mm]
1	10	300
2	20	300
3	30	300

Tabelle 8: Festlegung der Schlitzgeometrie

Bestimmung der Prozessgrößen

Zur Ermittlung der Prozessgrößen werden die Messwerte direkt vom Extruder aufgenommen. Die Drehzahl der Schnecke und Gehäusetemperatur und das Drehmoment des Extruders wurden mit der Steuereinheit des Extruders eingestellt und geregelt.

Die Werte können direkt vom Display aufgenommen werden. Die Fördermenge der Feststoff- und Wasserdosierungen wurden über eine bestimmte Zeit gesammelt, ausgewogen und protokolliert.

Bestimmung der Systemgrößen

Die Systemgrößen der Extrusion sind durch das systemanalytische Modell zur Extrusion von Stärke und stärkehaltigen Rohstoffen definiert (Abbildung 7).

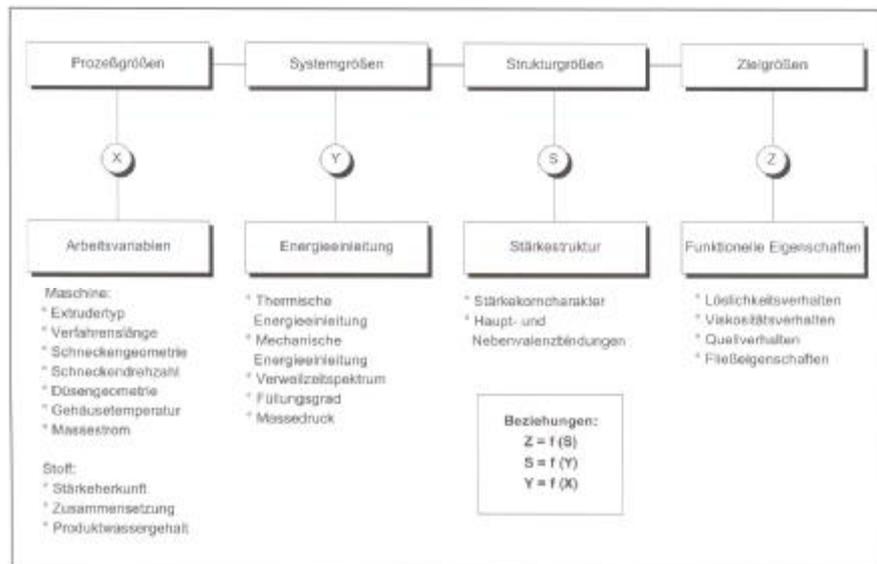


Abbildung 7: Systemanalytisches Modell zur Extrusion von Stärke und stärkehaltigen Rohstoffen

Hier werden die Messwerte für die Systemgrößen thermische und mechanische Energieeinleitung, Massedruck und Verweilzeit der Masse im Extruder bestimmt. Dabei wird die thermische Energieeinleitung durch die Produkttemperatur angegeben. Die Messwertaufnahme für die Systemgrößen Produkttemperatur (PT) und Massedruck erfolgte während der Extrusionsversuche. Im Gegensatz dazu werden die Werte für die Systemgrößen spezifische mechanische Energieeinleitung und die Verweilzeit der Masse im Extruder im Anschluss an die Extrusionsversuche bestimmt

1) Spezifische mechanische Energieeinleitung

Bei der Berechnung der spezifischen mechanischen Energieeinleitung (SME) wird davon ausgegangen, dass die Summe der entlang der Schneckenwellen auftretenden mechanischen Kräfte in das Drehmoment des Antriebs eingeht. Dabei sind die mechanischen Kräfte durch die Druck- und Schergradienten bestimmt, die an den Elementen der Schneckenwellen auftreten. Das zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Drehzahl der Schneckenwellen erforderliche Drehmoment ist definitionsgemäß der Quotient aus der Antriebsleistung und der Winkelgeschwindigkeit der Schneckenwellen. In Zusammenhang mit der Extrusion kann deshalb die bei einer bestimmten Drehzahl der Schneckenwellen in eine Masseneinheit pro Zeit eingebrachte mechanische Energie nach folgender Gleichung berechnet werden.

$$SME = \frac{\left(\frac{n_{akt}}{n_{max}} \cdot \frac{Md_{akt}}{100} \right) \cdot P_{max}}{\dot{m}}$$

mit:

n_{akt} = Aktuelle Schneckendrehzahl

n_{max} = Maximale Schneckendrehzahl = 650 min⁻¹

Md_{akt} = Aktuelles Drehmoment (% vom maximalen Drehmoment)

P_{max} = Maximale Leistung des Antriebsmotors = 21kW

\dot{m} = Massestrom [kg / h]

2) Bestimmung der Verweilzeit

Die Verweilzeit der Masse im Extruder wurde durch Markierung der Masse mit einem Farbstoff ermittelt. Hierzu wurde eine kleine Menge PCL- Carbon-Black zum Produktmassenstrom in die Einzugsöffnung des Extruders gegeben. Von diesem Zeitpunkt an wurde beobachtet, wann eine Färbung aus der Extruderdüse austrat. Dieser Zeitpunkt entspricht der Verweilzeit der Masse im Extruder.

3) Druckmessung

An den Messfühleranschlüssen für die Druck und Temperatur ist das Schlitz-oberteil angebohrt. Zur Druckmessung wurde zwei Druckmessfühler der Firma Gefran, Type M31, und ein Massedruck- und Temperatursensor Type M32 verwendet, wobei sich die erste Messstelle 50 mm nach dem Schlitzanfang und die letzte 50 mm vor dem Schlitzenden befindet. Die Abstände zwischen den einzelnen Drucksensoren betragen 100 mm (Abbildung 8). Die Druckaufnahme arbeitet nach dem Dehn-Messstreifenprinzip (DMS).

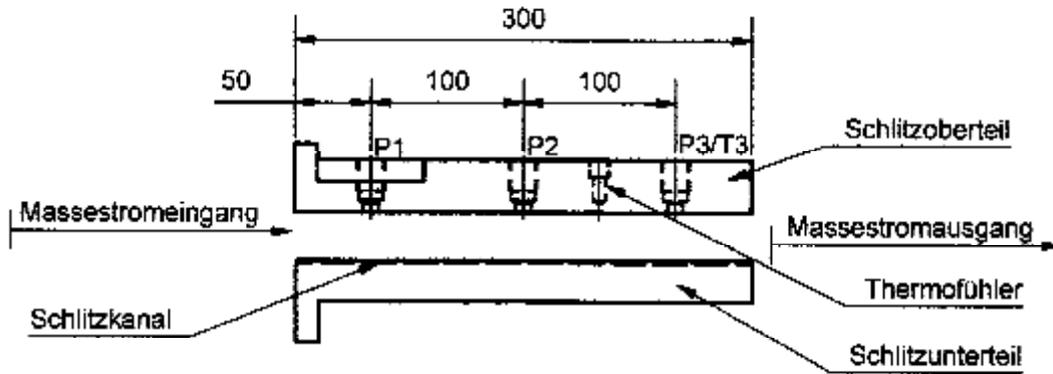


Abbildung 8: Schema der Schlitzdüse

4) Temperaturmessung

Die Temperaturmessung der Schlitzdüse erfolgt in der Bohrung des Schlitzoberteiles mittels eines integrierten Thermoelements von HASCO. Für die Messung der Massetemperatur wurde ein Massedruck- und Temperatursensor Type M32, direkt am Medium angebracht. Die Prozessanzeige ist ein universell programmierbares Anzeigegerät mit bis zu zwei Eingängen. Zwei verfügbare Alarmausgänge können schnell über Über- bzw. Unterdruck informieren.

Messdatenerfassung

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse wurden eine Reihe von Messdaten, z.B. Schneckendrehzahl, Drehmoment und Temperatur des Extruders, am Extruder aufgenommen. Der Massestrom der Feststoffdosierung wurde mit der Steuereinheit am Flexwall - Dosierer eingestellt. Die Masseströme der Feststoff- und Wasserdosierung wurden ausgelitert. Die Temperatur des Rheometers wurde mit einem Thermofühler von HASCO gemessen und an ein Heißkanalregelgerät weitergeleitet. An der Düse wurde die Produkttemperatur (PT) und der Materialdruck mit insgesamt drei Massedruckaufnehmern (Gefran Typ M32 und M31) gemessen. Die Berechnungen wurden mit Hilfe des Tabellenkalkulations-Programms MS-Excel unter Windows durchgeführt.

Versuchdurchführung

Die Vorversuche hatten zum Ziel, die Prozessparameter so zu wählen, dass ein möglichst weiter Extrusionsbereich ermöglicht wurde. Dadurch waren Düsengeometrie und Massendurchsatz festgelegt worden. Die weiteren Versuche er-

folgten fast ausschließlich mit der Maschine und den Geräten wie in Kapitel 3. Um die weiteren Versuche durchzuführen, musste ein höherer Durchsatz durch den Strömungskanal realisiert werden. Durch Einsatz einer speziellen Einrichtung mit der Seitenbeschickung konnte der Durchsatz auf bis zu 8 kg/h erhöht werden. Die Seitenbeschickung wurde an der 2. Zone am Extruder angeschlossen. Sie sorgt dafür, dass das geförderte Material wieder in dem Prozess zurückgeführt wird und gleichzeitig die Luft im Einzugsbereich entweichen kann. Dadurch konnte das Stärkecompound einwandfrei, ohne Brückenbildung, weitergefördert werden.

Rheometermessung mit Maisstärkerezepturen durch die Schlitzdüse

Zur Bestimmung des rheologischen Verhaltens der eingesetzten Versuchsmaterialien wurde zunächst mit der beschriebenen Schlitzdüse durchgeführt. Dabei wurde versucht, funktionale Zusammenhänge zwischen den rheologischen Eigenschaften der Maisstärkecompounds und Systemgrößen sowie die Prozessgrößen zu untersuchen. Bei dem ersten eingestellten Versuchs- und Maschinenparameter zeigte die Auswertung der Versuche, dass diese nicht weiter geführt werden können, da durch einen hohen Druckaufbau eine zu hohe Belastung des Extruders auftrat. Dies führte dazu, dass Schmelze an den Kontaktflächen des Zylinders aus dem Extruder austrat.

Dies hing damit zusammen, dass in Abhängigkeit vom Schlitzquerschnitt sich jeweils ein hoher Druck vor der Schlitzdüse einstellte. Daraus resultierte ein Rückstau, der die weiteren Versuchsdurchführungen unmöglich gemacht hat. Diese Belastung konnte zum Teil durch die Entfernung der Blende und der Adapterplatte verbessert werden, der unkontrollierte Schmelzeaustritt bestanden jedoch weiterhin. Dieser Ansatz konnte jedoch nicht befriedigen, da es niemals möglich war, unterschiedliche Volumenströme durch die Düse erzeugen. Aufgrund dieser Unzulänglichkeit wurde nach einem Weg gesucht, an identischem Material möglichst verschiedene Volumenströmungen bzw. Schergeschwindigkeit innerhalb einer Düse ohne Rückstau messen zu können.

Dies führte zu der Überlegung, die Schlitzhöhe mittels eingelegter Leiste zu variieren. Die Leisten lassen sich einfach in vier verschiedenen Höhen 3 mm, 4 mm, 5 mm und 6 mm in den Schlitzkanal einbauen. Durch diese wird ein relativ hoher Bereich für die Schergeschwindigkeiten eingestellt.

Heizzone	1 Einzug	2	3	4	5	6	7	8 Düse
Temperatur [°C]	20	20	20	20	70	90	110	130
Durchsatz (\dot{m} , [kg / h])	2.5 – 5.5							
Düsetemperatur ($T_{Düse}$, [°C])	130 - 140							
Wassergehalt [%]	20 – 30							
Schneckendrehzahl (n, 1/min)	200							
Hohe der Düse (H, [mm])	2							
Breite der Düse (B, [mm])	20							

Tabelle 9: Prozess-und Sytemgrößen an der Anlage

Rheometermessung mit eingebauten Leisten

Die weiteren Versuche zur Bestimmung des Fließverhaltens wurden durch Änderung der Höhe des Strömungskanals mit den eingebauten Leisten durchgeführt. Die Änderung der Schergeschwindigkeit kann in der Schlitzdüse durch die Änderung der Fließkanalhöhe variiert werden. Dies erfolgte durch vier verschiedene Leisten in vier Versuchsserien. In der Düse wurden bei konstantem Massenstrom durch die Änderung der Leistenhöhen verschiedene Schergeschwindigkeit und Schubgeschwindigkeit erzeugt, die zur Bestimmung der Fließkurve wichtig sind. Zu der Berechnung der Schergeschwindigkeit und Schubspannung gilt Folgendes:

Der Volumenstrom der plastifizierten Masse in dem Düseaustritt soll bestimmt werden. Dafür musste die Dichte der plastifizierten Masse mit der oben genannten Gleichung nach Militzer berechnet werden.

Ein geometrischer Korrekturfaktor wird durch den Fehler, der durch die Änderung des Breite-zu-Höhe-Verhältnisses (<10) verursacht wird, durchgeführt. Die Notwendigkeit für die Anwendung des Geometriefaktors basiert darauf, dass das Strömungsprofil in einem rechteckigen Kanal Randeffekte aufweisen kann, die in dessen Ecken entstehen. Es wird davon ausgegangen, dass die Randeffekte in der Strömung bis hin zu den Druckaufnehmern in der Mitte des Schlit-

zes wirken können. Demzufolge kann die Druckdifferenzmessung in Abhängigkeit von der Schlitzgeometrie beeinträchtigt werden.

$$t = \frac{\Delta p}{L} \cdot \frac{H \cdot B}{2 \cdot (H + B)}$$

Für die scheinbare Schergeschwindigkeit g_s gilt:

$$g_s = \frac{3 \cdot v}{2 \cdot B \cdot H^2}$$

Die Versuche wurden so angeordnet, dass ein Parameter variiert wird, während die anderen Werte konstant sind. Dieser Versuchsplan musste mit allen Leisten wiederholt werden. Damit konnte festgestellt werden, welcher Versuchsparameter Einfluss auf das Fließverhalten des Stärkecomplexes hat.

Variation der Versuchparameter

Die Durchführung der Versuchsreihen durch die Änderung der Prozessgrößen Wassergehalt, Temperatur und Durchsatz sind in Zusammenhang mit der Variation der Fließkanalhöhe durch die Verwendung der vorgesehenen Leiste für die Rheologiemessungen notwendig. Deshalb musste ein geeigneter Versuchsplan erstellt werden. Der Versuchsplan umfasste insgesamt 16 Versuche, in denen die Prozessvariablen Durchsatz, Wassergehalt, Drehzahl und Düsentemperatur variiert wurden. Variiert man jeweils eine der Prozessvariablen, so sind die verbleibenden Parameter konstant. Die Versuche werden mit der Basisrezeptur durchgeführt. Der Versuchsplan wurde für die Maisstärkerezeptur in der Tabelle 10 dargestellt.

Parameter				
Schlitzhöhe [mm]	3	4	5	6
n [min ⁻¹]	200 – 275			
T [°C]	20°C für die Zone 1 – 4 70 -140°C für die Zone 4 - 8			
WG [%]	15 – 25 % vom gesamten Massestrom			
\dot{m} [kg/h]	5 - 8			

Tabelle 10: Versuchplan und Versuchsanordnung

Auswertung der Versuche

Das Fließverhalten der Stärkerezeptur wurde durch die Änderung der Prozessvariablen untersucht und folgende Auswertungen haben sich ergeben:

1) Einfluss des Wassergehaltes

Die Versuche zeigten, dass mit der Wasserzunahme der Druck in der Düse abnimmt. Dadurch wurde die Schaumbildung am Düsenausgang schlechter. Die Erhöhung des Wassergehaltes bewirkt eine Zunahme der Fließfähigkeit der Maisstärkerezeptur, da Wasser die Rolle eines Verflüssigers einnimmt. Die Wassererhöhung sorgte dafür, dass sich wenig Belastung auf den Extruderschnecken, durch die Zunahme der Fließfähigkeit der Schmelze befindet. Die Abnahme der SME-Werte zeigte, dass die Masse während der Extrusion niedrige Drehmomente brauchte, wenn Drehzahl und Massestrom konstant bleiben. Dessen Auswertung ergab, dass die Systemgröße SME und der Druck von dem Prozessparameter WG abhängt.

Dadurch nahm das Expansionsverhältnis durch die Wasserzunahme stark ab. Das Expansionsverhältnis ist das Verhältnis zwischen dem Querschnitt des Extrudats und dem Querschnitt des Schlitzes.

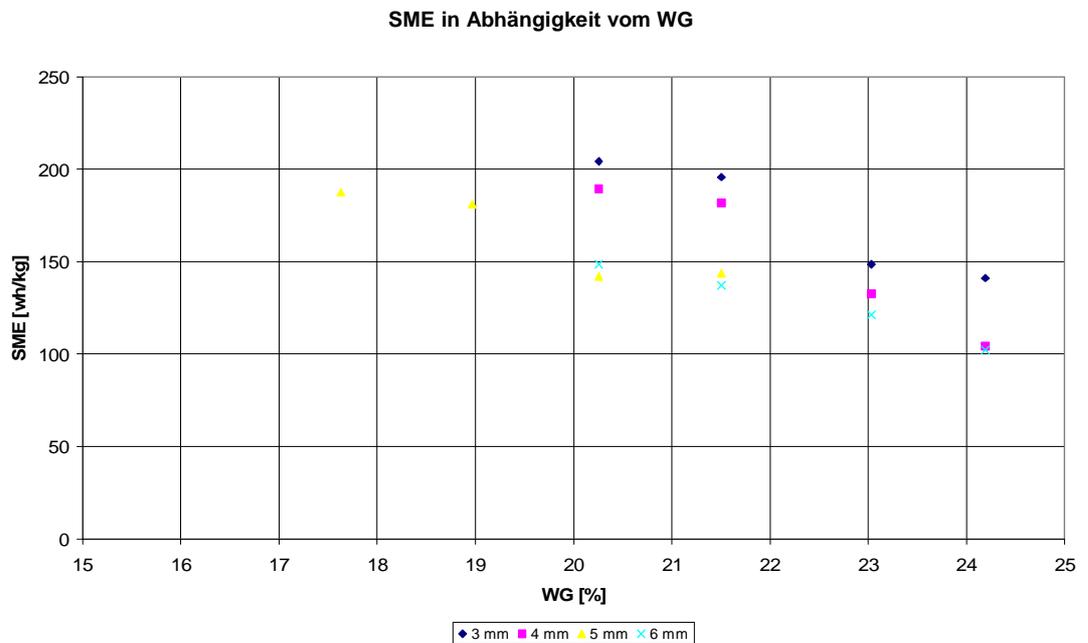


Abbildung 9: SME in Abhängigkeit vom Wassergehalt

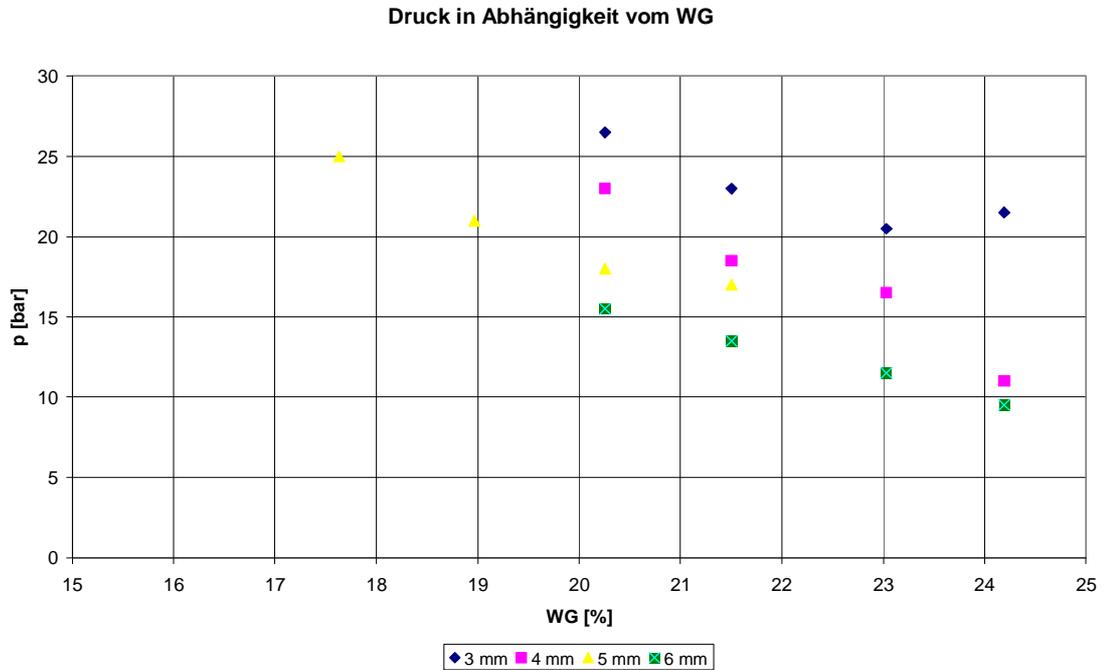


Abbildung 10: Druck in Abhängigkeit vom Wassergehalt

2) Einfluss der Düsentemperatur

Hier wird die Produkttemperatur als Düsentemperatur betrachtet werden und deshalb kann die Änderung der Düsentemperatur auf die PT zurückgeführt werden. Mit einer Erhöhung der PT sinken die SME- und Druckwerte. Die Änderung der SME - Werte können eine Änderung der Fließfähigkeit der Masse in dem Extruder verursachen. Die Temperaturerhöhung kann eine Ausdehnung des Volumens hervorrufen. Dadurch vergrößert sich die molekulare Bewegung und somit nimmt die Reibung zwischen den Strömungsschichten ab. Deshalb nimmt die Fließfähigkeit der Masse zu.

SME in Abhängigkeit von der Temperatur

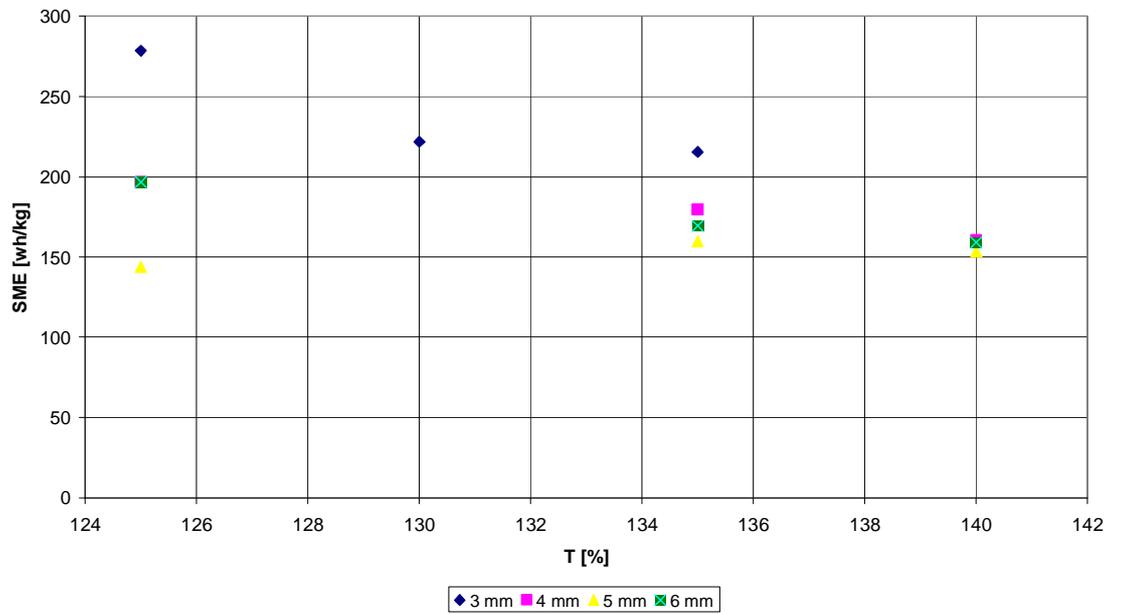


Abbildung 11: SME in Abhängigkeit von der Tempetatur

Druck in Abhängigkeit von der Temperatur

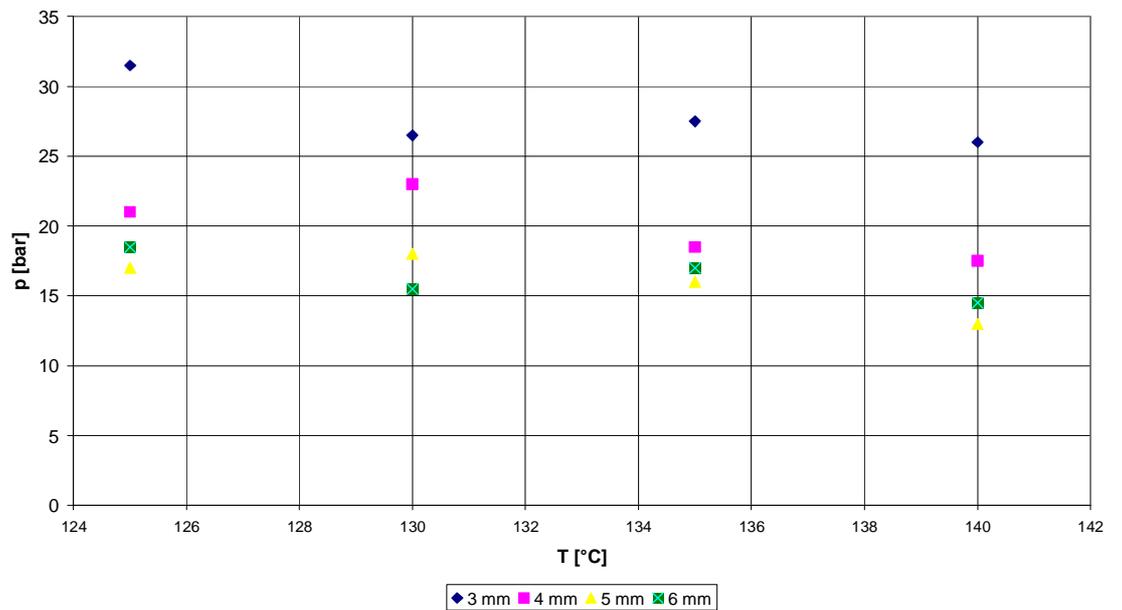


Abbildung 12: Druck in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine leichte Druckabnahme lässt sich dadurch erklären, dass mit der Temperaturzunahme die Reibung der Strömungsschichten abnimmt und dadurch die Fließgeschwindigkeit zunimmt. Die Versuche zwischen 132 – 136 °C zeigten, dass die Schaumbildung und das Expansionsverhältnis deutlich zunahm, Abbildung 4-4. Zudem haben die Versuche gezeigt, dass durch die Erhöhung der

Druckgradienten in der Düse, es insbesondere zu einem vernünftige Schaumbildung, führen kann.

3) Einfluss der Drehzahl

Die Erhöhung der Drehzahl der Schnecken führte zu einer Steigerung der Fließgeschwindigkeit der Masse aus der Düse und zu einer leichten Steigerung der Temperatur der plastifizierten Masse (PT). Die SME - Werte wurden dadurch verringert, welche eine Zunahme und der Fließfähigkeit der Masse zeigte, Abbildung 4-6. Der Einfluss der Drehzahl kann durch die Erhöhung der mechanischen Energieeinleitung, der Scherung und der Reibung auf der Masse erklärt werden. Dadurch stieg die Fließfähigkeit der Schmelze und nahm der SME ab. Eine Drehzahlerhöhung sollte begrenzt sein, da der Füllungsgrad der Schnecke und die Aufenthaltzeit der Masse im Schneckenraum beeinflusst werden können. Dies kann ebenfalls zu einer Abnahme der SME zur Folge haben.

Mit der Drehzahlzunahme bei 250 und 275 min^{-1} haben sich die Schaumbildungen und Expansionsverhältnisse verbessert. Die Druckgradienten bleiben jedoch unverändert.

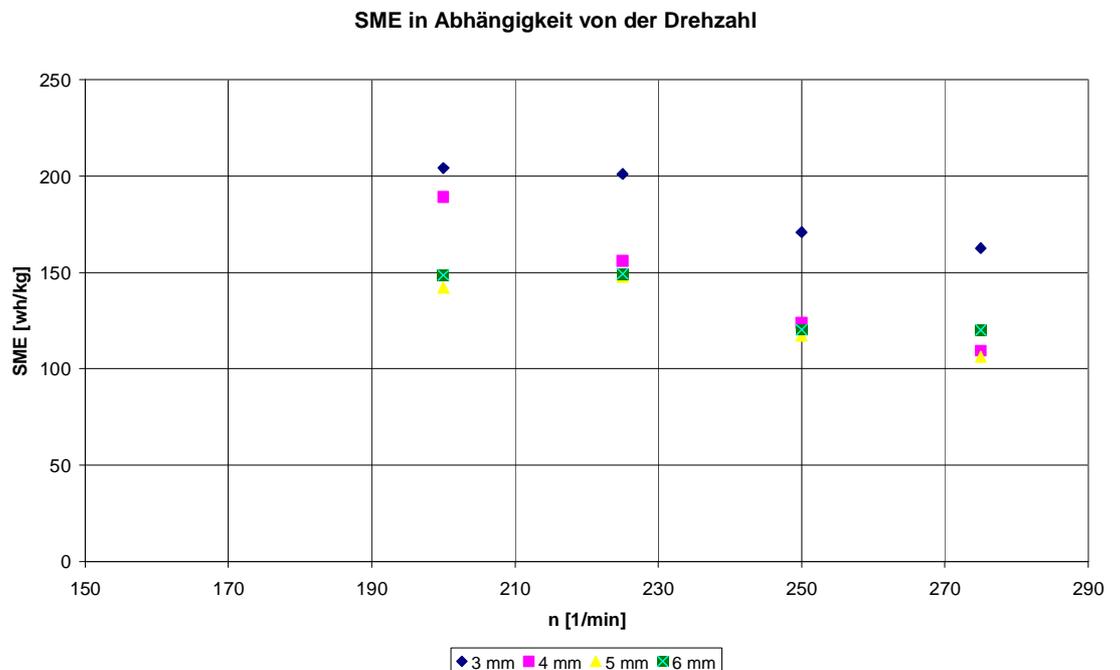


Abbildung 13: SME in Abhängigkeit von der Drehzahl

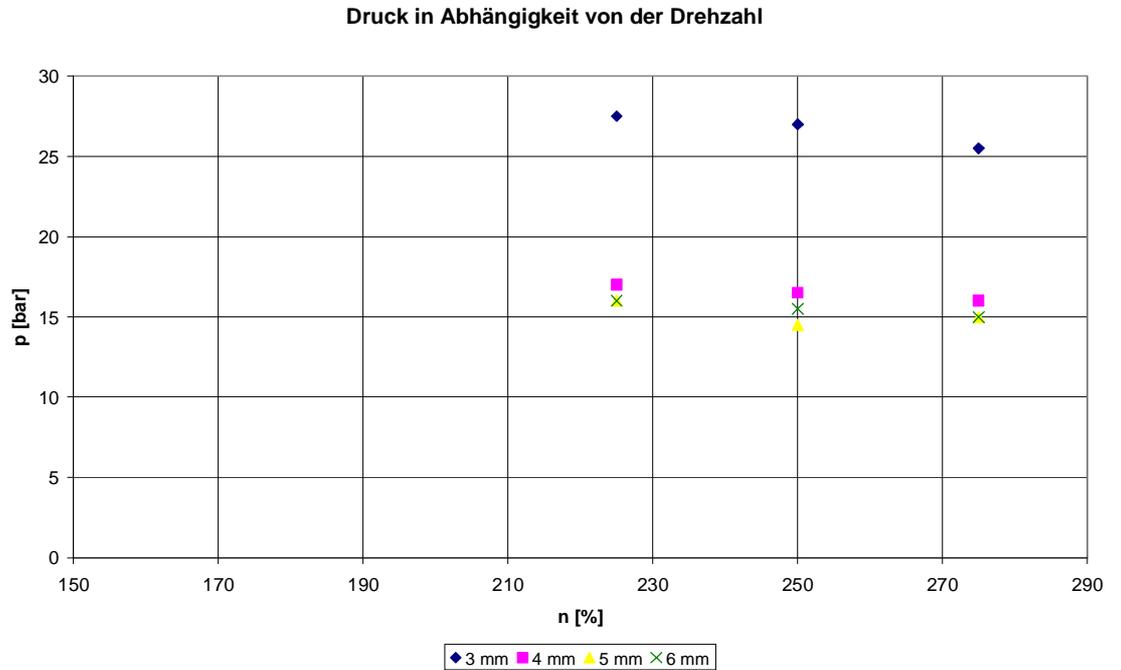


Abbildung 14: Druck in Abhängigkeit von der Drehzahl

4) Einfluss des Durchsatzes

Da der Ausgangspunkt für die Berechnung der rheologischen Eigenschaften, die Schergeschwindigkeit in der Düse ist, wurde das Material bei verschiedenem Gesamtdurchsatz durch die unterschiedlichen Schlitzhöhen gefördert. Bei jeder Schlitzhöhenänderung wurde der Druckabfall über eine definierte Messtrecke in der Düse mit zwei Drucksensoren gemessen.

In der Düse wurden bei konstantem Massenstrom, durch die vier verschiedenen Schlitzhöhen, vier verschiedene Schergeschwindigkeiten erzeugt. Mit den so ermittelten Werten, konnten die errechneten Schergeschwindigkeiten und die aus dem Druckabfall gewonnenen Schubspannungen, in den dazugehörigen linearen Fließkurven ($t = f(\frac{\sigma}{\rho g})$) graphisch dargestellt werden.

Fließkurve mit 6,39 [kg/h] Massestrom

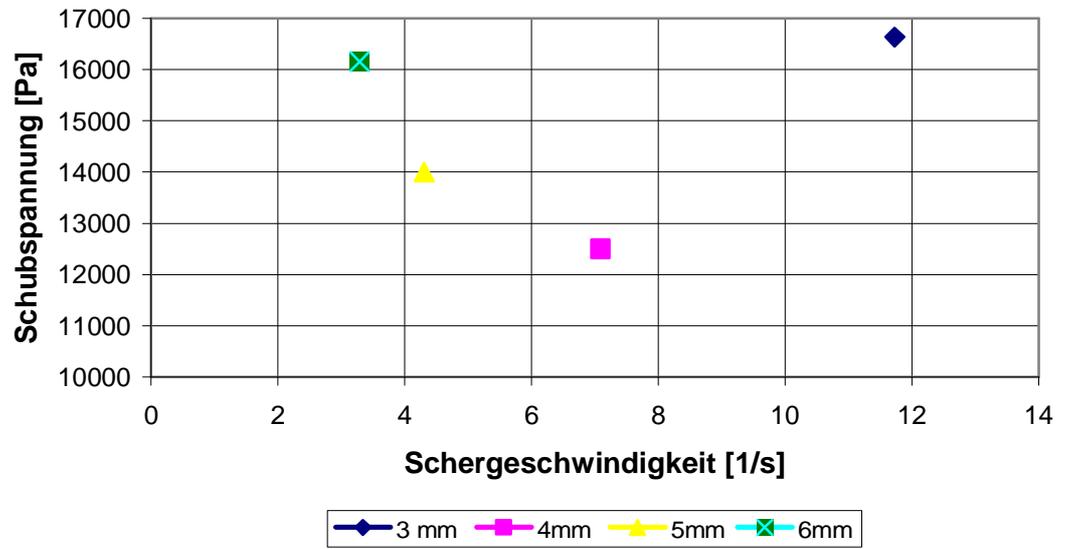


Abbildung 15: Fließkurve 6,39 kg/h

Fließkurve mit 6,92 [kg/h] Massestrom

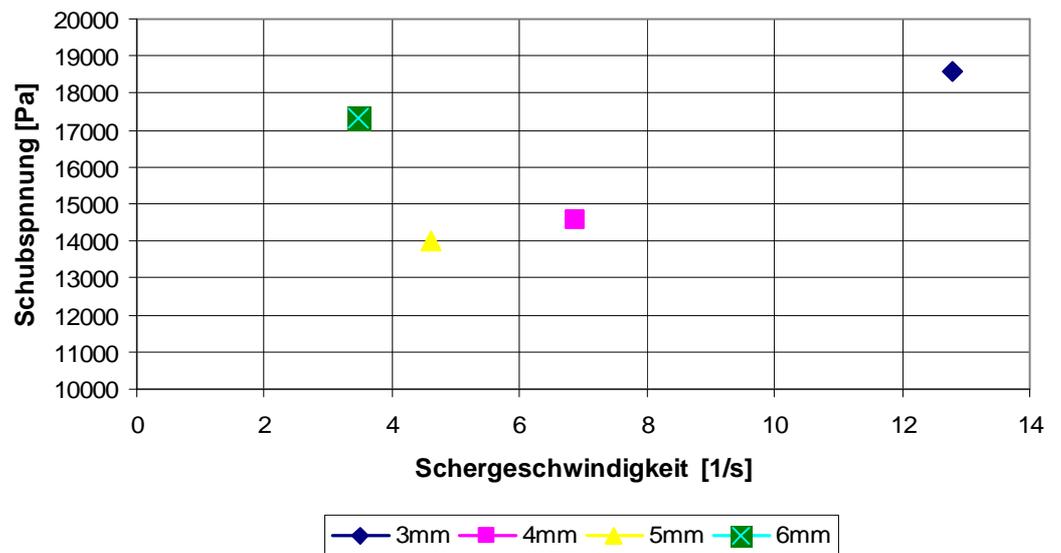


Abbildung 16: Fließkurve 6,92 kg/h

Fließkurve mit 7,52 [kg/h] Massestrom

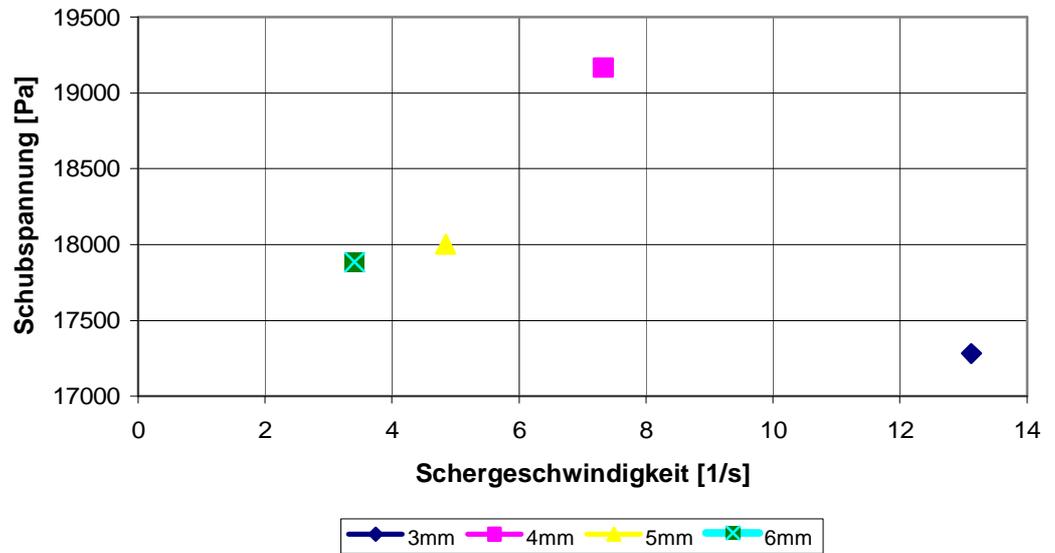


Abbildung 17: Fließkurven 7,52 kg/h

Mathematische Beschreibungen der Messungen durch Fließ- und Stoffmodelle

Eine mathematische Beschreibung konnte aus folgenden Gründen nicht hergeleitet werden:

Bezüglich der graphischen Darstellung der Fließkurven in Abbildung 4.7 konnte weder ein newtonsches noch ein strukturviskoses Verhalten erkannt werden. Ziel dieser Arbeit war es, mit verschiedenen Leisten und durch unterschiedliche Massenströme und daraus verschiedene Schergeschwindigkeiten und Schubspannungen in der Düse zu erzeugen und daraus Fließkurven abzuleiten.

Mit den ermittelten Versuchswerten für die Schergeschwindigkeiten und für die Schubspannungen, wurde der Fließindex n beispielsweise mit jeweils: 5 und 6 mm Schlitzhöhe mit der folgenden Gleichung berechnet.

$$n_{56} = \frac{\log(t_5) - \log(t_6)}{\log(\dot{g}_5) - \log(\dot{g}_6)}$$

Der Fließindex n wurde mit allen vier Schlitzhöhen mit einem 6,39 kg/h Durchsatz berechnet. Die Ergebnisse zeigten unmögliche Fließindexe, die kleiner als Null waren.

Dadurch konnten die ermittelten Versuchsdaten nicht zur Aufstellung einer Fließfunktion bzw. Viskositätsfunktion der Maisstärkerezeptur verwendet werden.

Ergebnisdiskussion

Die Versuchreihen wurden mit einer, in der Höhe einstellbaren Schlitzdüse durchgeführt. Zunächst mussten die Voraussetzungen für die Kapillarrheometrie erfüllt sein. Die Bedingungen sind, laminare Strömung, Wandhaftung (keine Gleiteffekte) und isotherme Bedingungen. Diese waren für die vorliegende Arbeit weitestgehend erfüllt.

Während der Versuche nahm der Druckverlust entlang der Messstrecke linear ab. Die Druckaufnehmer zeigten konstante Druckwerte in der Messstrecke, weshalb keine Störungen in der Schlitzdüse auftraten. Die Gleiteffekte konnten ausgeschlossen werden.

Durch den umgebauten Heizkörper konnte der Prozess isotherm durchgeführt werden. Die Temperatur der Schlitzdüse wurde mit einem Regelgerät in einem konstanten Zustand gehalten.

Mit der einstellbaren Düse wurden vier Versuchsreihen durchgeführt, um das rheologische Verhalten mit Hilfe des Schlitzrheometers zu erklären. Obwohl die Ergebnisse belegten, dass durch die mathematische Auswertung der Messwerte für die Scherspannung, die Fließkurve für unterschiedliche Massenströme aufgestellt werden konnte, ist darauf hinzuweisen, dass bei den Fließkurven unterschiedliches Fließverhalten auftrat. Deshalb konnte keine Modellierung festgestellt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Rheologiemessungen mit der veränderbaren Schlitzgeometrie den in der Zielsetzung gestellten Anforderungen nicht genügen.

Die technischen bzw. verfahrenstechnischen Erkenntnisse können, bezüglich dieser Arbeit, für zukünftige Versuche zur Bestimmung des Fließverhaltens der Stärkerezeptur genutzt werden.

Im Rahmen der Arbeiten sollte durch Konstruktion und Aufbau eines Online - Rheometers das rheologische Verhalten vom Maisstärkecompound mit entsprechenden Rezeptuierung charakterisiert werden.

Hierzu konnte eine Basisrezeptur unter Berücksichtigung der Schaumbildung entwickelt und als geeignete Rezeptur für rheologische Untersuchungen bestimmt werden.

In der weiteren Vorgehensweise wurde ein Schlitzrheometer, der messtechnisch und herstellungsbedingt viele Vorteile anbietet, entwickelt und Online an den Extruder angebracht.

Nach Auswertung der Versuch konnte die Abhängigkeiten zwischen den eingestellten Parametern und den rheologischen Eigenschaften der Schmelze unter Berücksichtigung der Schaumbildung zum Teil gezeigt werden. Es wurde gezeigt, dass die Temperatur und der Druckgradient die Schaumbildung am meisten beeinflussen.

Durch die Untersuchungen wurde festgestellt, dass eine Variation der Düsenkonfiguration notwendig ist. Da der Ausgangspunkt für die Berechnungen der rheologischen Eigenschaften der Stärkerezeptur die Schergeschwindigkeit in der

Düse ist, sollte durch den Einsatz der verstellbaren Schlitzhöhen ein weiter Bereich für die Schergeschwindigkeit geschaffen werden. Diese Aufgabe konnte mit dem Laborextruder nicht ganz erfüllt werden, da mit der Extruderanlage nur bis zu 8 kg/h gefördert werden konnte. Mit diesem Durchsatz konnten nur geringere Schergeschwindigkeiten zwischen 3 - 12 1/s erreicht werden. Aus der Literatur ist zu schließen, dass Versuche zur Viskositätsmessung der Stärke und stärkehaltiges Material mit einer größeren Schergeschwindigkeit zwischen 6 bis 250 1/s durchgeführt worden sind. Deshalb werden größere Massendurchsätze benötigt, um größere Schergeschwindigkeiten zu erzeugen. Daraus kann hergeleitet werden, dass dieser Laborextruder nicht für Versuche mit höheren Durchsätzen geeignet ist.

In zukünftigen Arbeiten könnten die Schwierigkeiten, die durch die Variation der Düsengeometrie auftreten, durch Einsatz einer mehrstufigen Schlitzdüse von Millauer, die in Breite und Höhe verstellbar ist, vermieden werden. So könnten die notwendigen Variationen der Düsengeometrie und die Variation des Durchsatzes entfallen und es müssten entsprechend weniger Versuche durchgeführt werden. Damit ist gewährleistet, dass das Extrudat unter identischen Bedingungen im Extruder beansprucht wird.

Eine Überprüfung des Rheometers kann vorteilhaft sein, wenn Versuche mit dem strukturviskosen Material mit bekannter Viskosität durchgeführt werden. Die Testmessungen könnten nachweisen, ob die, mit dem Schlitzrheometer gemessenen Viskositätswerte, mit der theoretisch vorhersagbaren Viskosität übereinstimmen.

4.3.4 Formwerkzeug

Des Weiteren wurde ein Versuchswerkzeug zur Herstellung von Formteilen konzipiert, konstruiert und gebaut. Das Versuchswerkzeug wird direkt an den Extruder angeflanscht und die Kavität kann durch ein Intrusionsverfahren gefüllt werden. Während des Aushärtens und Abkühlens wird der Massestrom durch einen Bypass abgeführt.

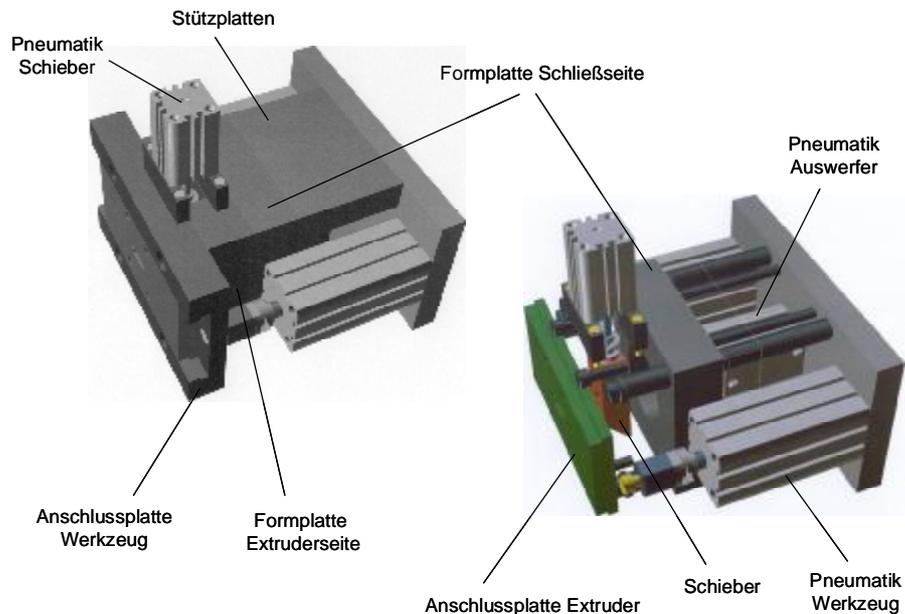


Abbildung 18: Konstruktionskonzept Formteilewerkzeug

Mit diesem Versuchswerkzeug wurden nach mechanischer Fertigstellung im Quartal IV/2006 Versuche durchgeführt. Auf Grund der Neuartigkeit des Verfahrens war es mehrfach erforderlich, mechanische Änderungen und Modifizierungen an dem Werkzeug vorzunehmen. Durch diese Werkstattarbeiten hat sich der Projektablauf gegenüber dem vorgesehenen Arbeitsplan verzögert. Zu Beginn des Jahres 2007 ist es gelungen, mit dem Formwerkzeug kontinuierlich und zielführend im Sinne der Projektziele zu arbeiten.

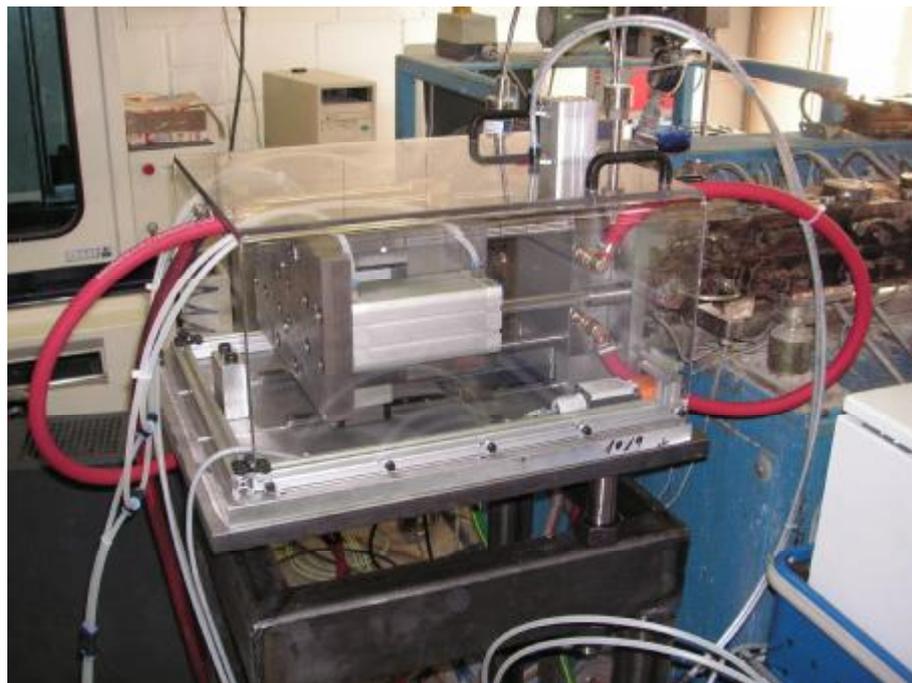


Abbildung 19: Formwerkzeug Konstruktion und Umsetzung

Zu Beginn der Arbeiten war es nicht möglich, durch Intrusion Formteile herzustellen. Die Schaumstruktur des aus der Düse austretenden Maisstärkestranges fiel sofort zusammen, weil die Feuchtigkeit (Wasser als Treibmittel) nicht aus dem Werkzeughohlraum entweichen konnte.

Am Werkzeug wurden dann Entlüftungen vorgesehen. Dies führte hinsichtlich der Schaumstruktur zu einer Verbesserung. Der Maisstärkestrang hat sich im Werkzeughohlraum aber nicht gleichmäßig verteilt (Abbildung 20 links).

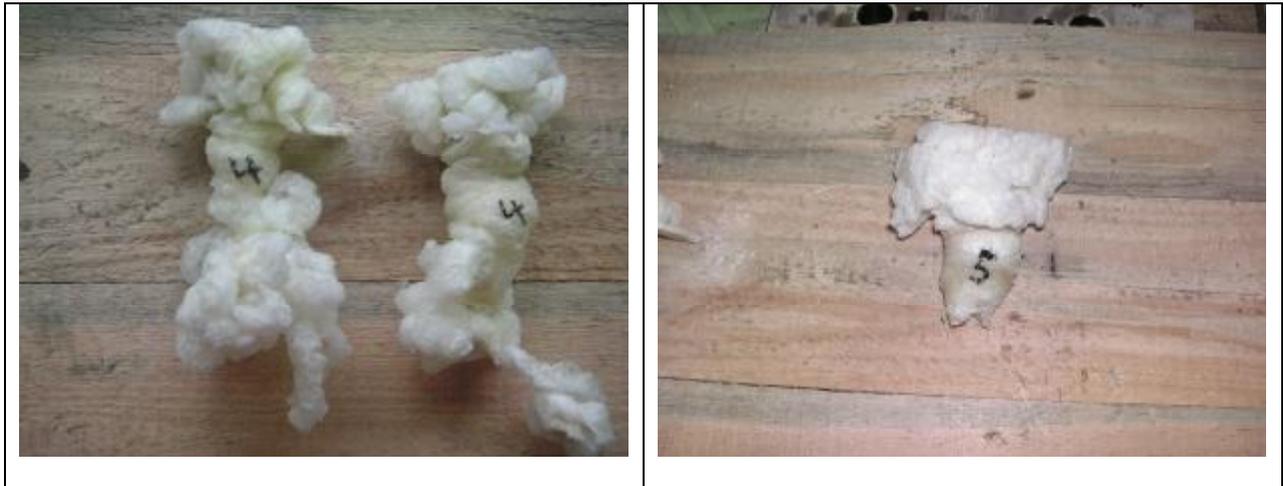


Abbildung 20: Stärkeformteile (links geschlossenes Werkzeug, rechts mit Teilöffnung)

Wie zu erkennen ist, trifft der Strang zunächst auf die der Düse gegenüberliegende Werkzeugwand. Er verteilt sich dann aber nicht im Werkzeughohlraum, sondern staut sich in Richtung Düse auf. Das Ergebnis ist somit geometrisch nicht durch die Werkzeugwände festgelegter Stärkeschaumkörper.

Bessere Ergebnisse brachten dann Versuchsreihen, bei denen in ein teilgeöffnetes Werkzeug eingespritzt wurde (Abbildung 20 rechts). Das Werkzeug wird mit einer Öffnung von ca. 10 mm mit dem Stärkeschaum befüllt. Nach einer experimentell bestimmten Zeit wird das Werkzeug geschlossen (Pressvorgang). Dabei wird der sich im Werkzeug befindliche Stärkeschaum formgebend im Werkzeughohlraum verteilt. Der kegelförmige Bereich ist der Anguss. Das zylindrische Formteil ist einigermaßen gut ausgeprägt.

Mit dem vorhandenen Versuchswerkzeug war keine weitere Optimierung möglich. Es sind zur Erreichung besserer Formteile deutliche Änderungen in den Bereichen Entlüftung und Anguss durchzuführen, um die Schaumbildung und Formgebung zu verbessern. Der Anguss muss so gestaltet werden, dass die Schaumverteilung im Werkzeughohlraum verbessert wird. Dies kann z.B. durch eine Mehrfachdüse oder eine rotierende Düse erreicht werden. Weiter wäre zu Prüfen, ob durch ein entlüftetes Tauchkantenwerkzeug Verbesserungen möglich sind.

Zu den Formteilversuchen ist abschließen festzustellen, dass Verbesserungen hinsichtlich einer reproduzierbaren Formteilherstellung zwar möglich erscheinen. Die erreichbare Qualität der Formteile wird aber bei Verwendung eines reinen Intrusionsverfahrens nach jetzigem Stand nicht den Ansprüchen an ein Verpackungsformteil genügen können.

4.3.5 Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung der Feuchteresistenz

Zur quantitativen Ermittlung der Wasserresistenz und zur Beurteilung der Hydrophobierungsmittel wurde eine Versuchsanordnung entwickelt und umgesetzt (Abbildung 21).

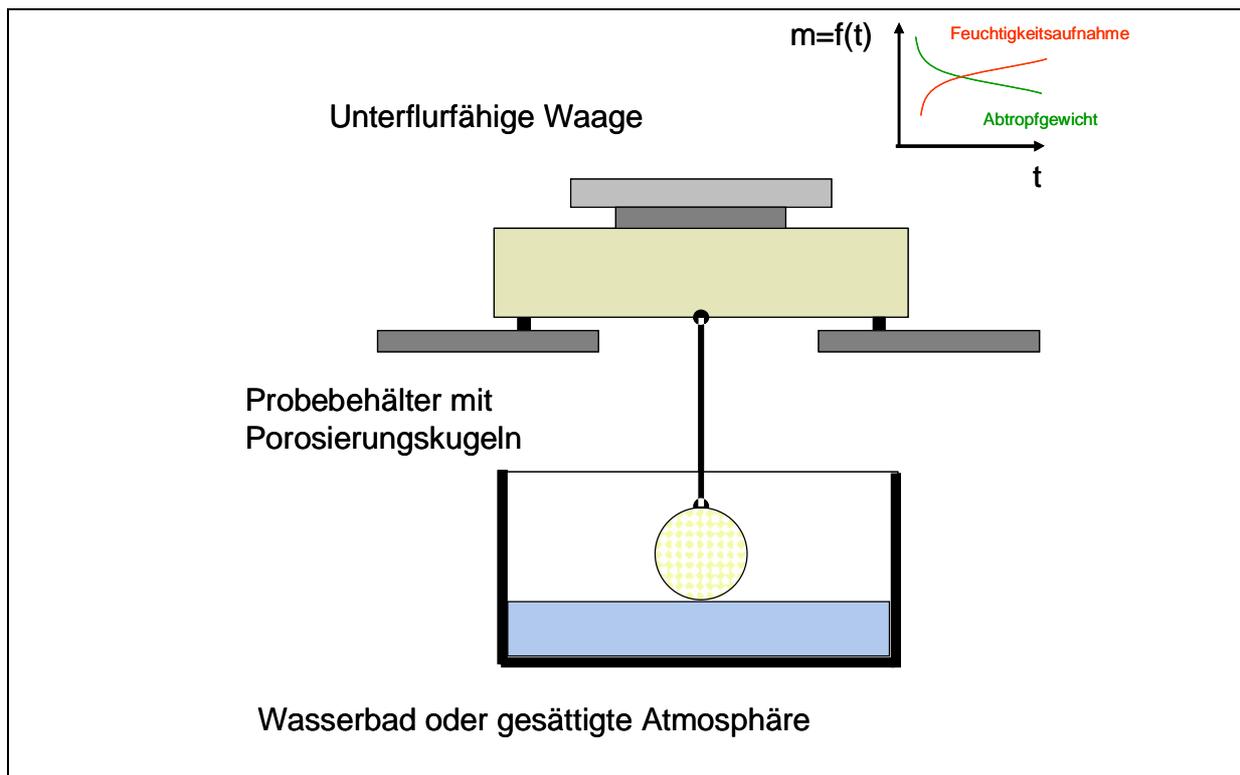


Abbildung 21: Versuchsanordnung zur Messung der Hydrophobierung

Mit einer unterflurfähigen Waage wird die Masse der Porosierungskugeln in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Dazu wurden zwei Varianten angedacht. Bei der Variante 1 wird der Probebehälter mit den Porosierungskugeln in ein Wasserbad eingetaucht und nach einer einheitlichen, festgelegten Zeit wieder herausgezogen. Je schneller das Wasser abtropft und umso geringer der Unterschied zum Ausgangsgewicht ist, desto besser ist die Wirkung des Hydrophobierungsmittels. Bei der Variante 2 wird der Probebehälter mit den Porosierungskugeln in eine gesättigte Wasserdampf-atmosphäre gebracht und die Gewichtszunahme über der Zeit gemessen. Je flacher die Gewichtszunahme ansteigt, desto besser ist das Hydrophobierungsmittel.

Der umgesetzte Versuchsaufbau ist in der Abbildung 22 dargestellt.



Abbildung 23: Versuchsanordnung zur Messung der Hydrophobierung

Versuchsdurchführung

Mit einer unterflurfähigen Waage wird die Masse der Porosierungskugeln in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Der Probebehälter mit den Porosierungskugeln wird in eine gesättigte Wasserdampfatosphäre bei einer Wassertemperatur 50°C gebracht und die Gewichtszunahme über der Zeit gemessen.

Bevor die Versuchsanordnung aus Abbildung 2 zum Einsatz kommt, wird die entsprechende Probenmenge mit einem Feuchtebestimmer (Kern MLS 50-3) getrocknet. Es wurde hierfür ein mildes Trocknungsprogramm ausgewählt, bei welchem der Temperaturanstieg von Raumtemperatur auf die gewünschte Endtemperatur von 60° C über einem Zeitraum von 20 Minuten stattfindet und die Gesamtmessung 60 Minuten dauert.

Mit Hilfe der Software Origin Pro wurde durch die Messwerte der zeitlichen Aufnahme der Gewichtszunahme eine Funktion geplottet. Diese gehorcht folgendem Zusammenhang:

$$f(x) = y_0 - A * e^{(-x/t)}$$

Hierbei entsprechen:

Y_0 := Wert der Asymptote (Grenzwert bzw. Sättigungswert)

$Y_0 - A$:= Startmenge, negatives Vorzeichen von A gibt an, dass es sich um eine wachsende Funktion handelt.

$(-1/t) := k$:= Absorptionskoeffizient: gibt an, wie schnell eine Sättigung erreicht wird (Abbildung 3)

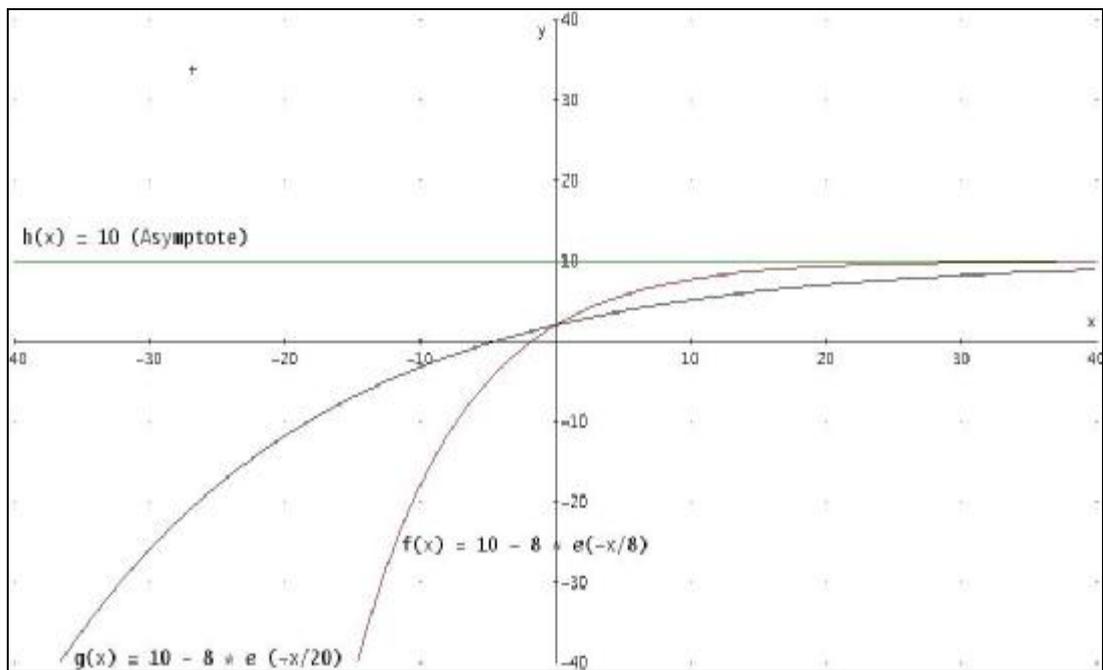


Abbildung 24: Beispielgraphen mit eingeführter Asymptote zur Verdeutlichung

An der Abbildung 24 ist zu erkennen, dass sich beide Funktionsgraphen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit an die Asymptote $h(x) = 10$ anschmiegen. $f(x)$ mit $k = (-1/8)$ besitzt den größeren Absorptionskoeffizienten und erreicht somit schneller die Sättigung.

Einige ermittelte Funktionsgraphen aus den Messungen sind in Abbildung 4 zu sehen.

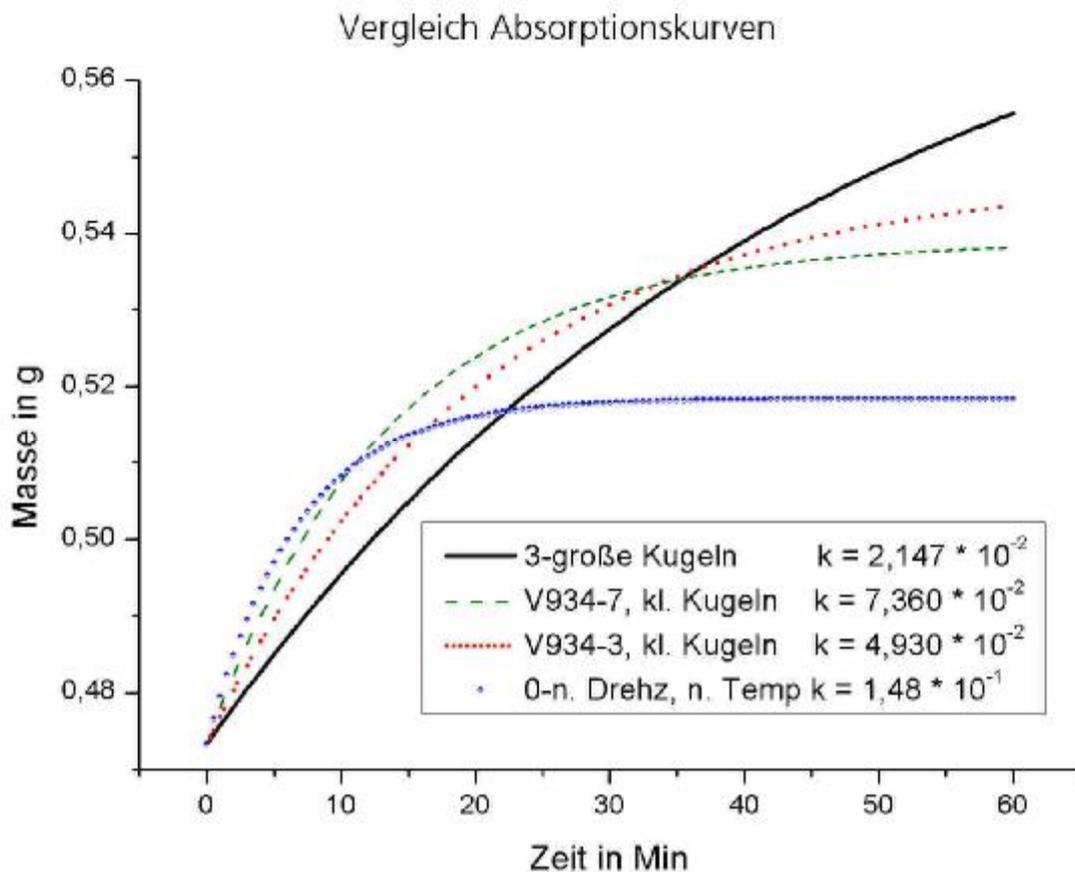


Abbildung 25: Zeitliche Absorptionsverläufe unterschiedlicher Proben (um die Graphen besser miteinander vergleichen zu können wurden diese auf den gleichen Ursprungspunkt (Anfangsmasse) gelegt)

Aus den gewonnenen Daten wurde mit folgender Formel die prozentuale Feuchteabsorption nach 60 Minuten berechnet :

$$\text{Feuchteabsorption} = \left(1 - \frac{mt}{mf}\right) * 100 = \left(\frac{mf - mt}{mt}\right) * 100$$

Hierbei entsprechen:

mt := Masse in trockenem Zustand

mf := Masse nach 60 Minuten Absorption

Die Messung ist allerdings mit gewissen Ungenauigkeiten verbunden, welche sich auf die Auswertung nicht unerheblich fortpflanzen. Diese resultieren zum einen daraus, dass Schwingungen des Behälters an der Unterflurwaage nicht zu vermeiden und zum anderen daraus, dass durch die Schüttung der Probe in dem Behälter selber eine inhomogene Aufnahme der Feuchtigkeit resultiert. Des Weiteren muss der Wasserstand im Becherglas immer konstant gehalten werden.

Einflussgrößen auf die Feuchteabsorption

1. Absorptionskoeffizient:

Der Absorptionskoeffizient gibt nur an, wie schnell eine Sättigung erreicht wird. Somit kann anhand dieser Größe keine Aussage über die Menge der Absorption gemacht werden.

Beispiel (1):

Name der Probe	Größe der Kugeln	Feuchteabsorption [%]	Absorptionskoeffizient
V 841-2 (g)	Groß	8,18	$1,48 \cdot 10^{-1}$
V 841-4 (g)	Groß	12,23	$1,41 \cdot 10^{-1}$

V 934-6	Klein	14,2	$7,18 \cdot 10^{-2}$
V 934-7	Klein	6,41	$7,36 \cdot 10^{-2}$

An den beiden Beispielen ist deutlich zu erkennen, dass obwohl fast identische Absorptionskoeffizienten (Geschwindigkeiten, mit welcher eine Sättigung erreicht wird) vorliegen eine Differenz der Feuchteabsorption oben von 4 % und unten von 8% vorliegt.

Die Rezepturen der miteinander verglichenen Proben sowie die bei der Extrusion verwendeten Düsen sind gleich. Es wurden nur unterschiedliche Verarbeitungsparameter gewählt. Bei Probe V 841-2 (g) lagen eine niedrigere Schnecken-drehzahl und eine niedrigere Temperatur vor.

2. Größe der Oberfläche

Die Größe der Oberfläche übt einen deutlichen Einfluss auf die Feuchteabsorption aus. Um dies zu verdeutlichen, wird folgendes Beispiel (2) betrachtet:

Name der Probe	d der Kugeln [mm]	Schüttdichte [kg/m ³]	Feuchteabsorption [%]	Absorptionskoeffizient
V 841-2 (g)	9,95	20	8,18	$1,48 \cdot 10^{-1}$
V 841 (g)	8,88	30,7	14,09	$6,12 \cdot 10^{-2}$

Um den Durchmesser der Kügelchen im groben zu ermitteln, wurden diese mit einem Elektronenmikroskop untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung stehen mit den Schüttdichten im Einklang. Aus einem kleineren Durchmesser geht eine größere Oberfläche hervor, folglich eine höhere Schüttdichte und somit eine größere Feuchteabsorption hervor.

Weiterhin kann man den Ergebnissen entnehmen, dass die Größe der Oberfläche einen Einfluss auf den Absorptionskoeffizienten ausübt. Eine größere Oberfläche bewirkt einen kleineren Absorptionskoeffizienten.

Auch hier handelt es sich um identische Rezepturen und die gleiche Düse. Nur die Verarbeitungsparameter sind unterschiedlich.

3. Struktur der Oberfläche:

Bei der optischen Untersuchung der Proben aus Beispiel (2) können Unterschiede in der Oberflächenstruktur nicht erkannt werden, was vermutlich an der Untersuchungsmethode liegt. Angenommen, es gäbe wirklich keine grundlegende Unterschiede in der Oberflächenstruktur, so könnte man vermuten, dass die Zellstruktur der Oberflächen keinen Einfluss auf die Feuchteabsorption ausübt. Als Weiteres Beispiel (3) hierzu werden folgende Proben betrachtet:

Name der Probe	Größe der Kügelchen	Schüttdichte [kg/m ³]	Feuchteabsorption [%]	Absorptionskoeffizient
V 934-7	Klein	55	6,41	$7,36 \cdot 10^{-2}$
V 937	Klein	69,7	10,36	$3,05 \cdot 10^{-2}$

Die optische Untersuchung dieser beider Proben hat ergeben, dass gravierende Unterschiede in der Oberflächenstruktur vorliegen:



Abbildung 26: V 934-7, Hexagonale Zellstruktur, hohe Zelldichte

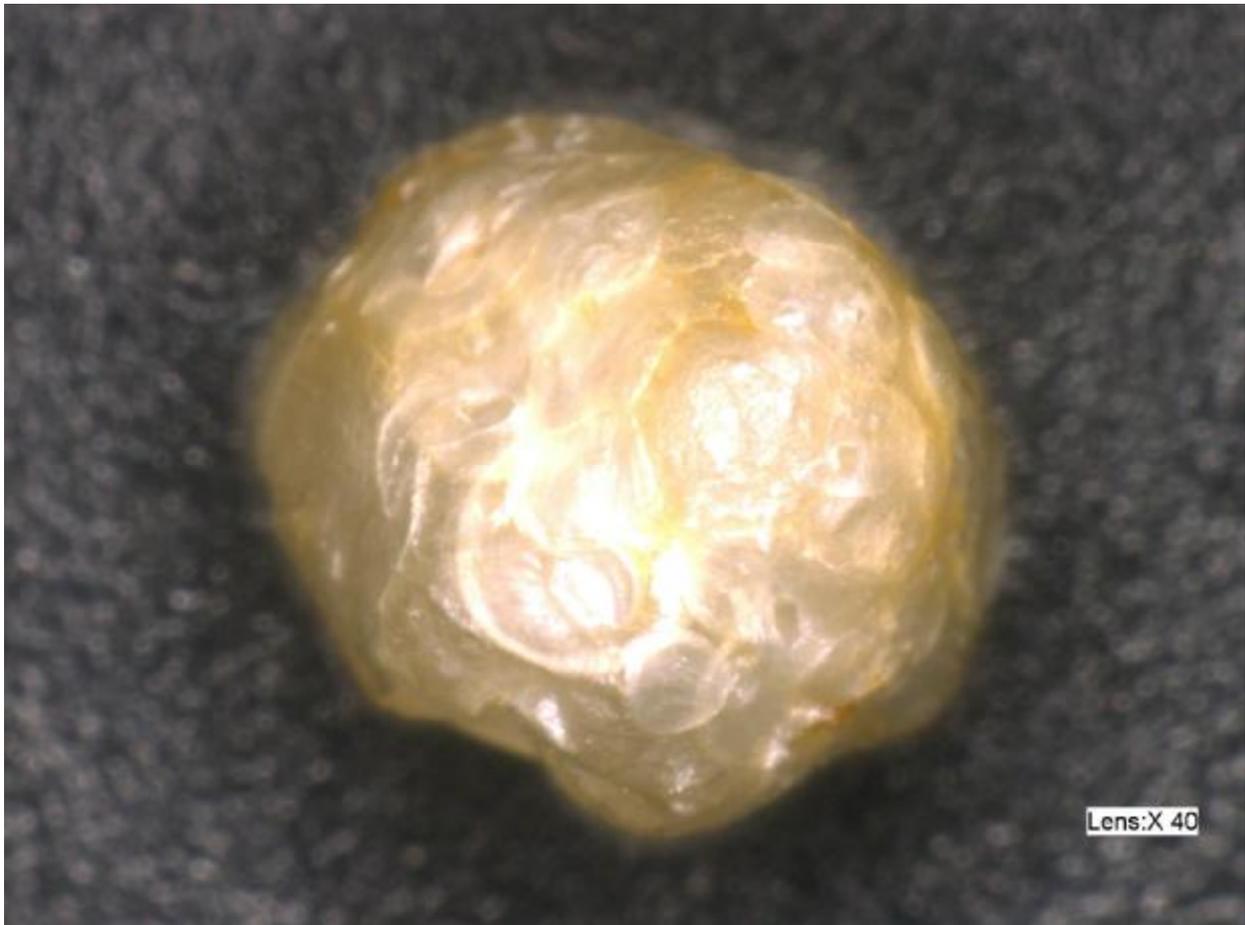


Abbildung 27: V937, runde Zellstruktur, geringe Zelldichte erkennbar an glatten Stellen an der Oberfläche

Die Unterschiede in der Oberflächenstruktur sind hier sicherlich Ursache der unterschiedlichen Rezepturen und Verarbeitungsparameter.

V 934-2 (k)	93 % Grundrezeptur, 2 % Soja, 5 % Ethylcellulose
V 937 (k)	98% Maisgries + 2% Soja

Grundrezeptur: 83% Maisstärke, 16,5 Polyvinylalkohol, Rest Additive

Auf den Einfluss durch die verwendeten Hydrophobierungsmittel wird später gesondert eingegangen.

Bei einer höheren Zelldichte wird eigentlich eine höhere Feuchteabsorption erwartet. Allerdings scheint dieser Einfluss gegenüber der Schüttdichte bei Betrachtung der Messwerte geringfügig zu sein, denn obwohl V 934-7 eine höhere Zelldichte besitzt wird von dieser Probe weniger Feuchtigkeit absorbiert. Folglich ist der Einfluss durch die Oberflächengröße und somit der Schüttdichte wesentlich größer. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Zusammen-

hang zwischen Schüttdichte und Feuchteabsorption nur bei ähnlich großen Proben betrachtet werden kann. Vergleicht man „0-Versuch, groß“ und V 937 , so trifft der Zusammenhang hier nicht zu.

Was Beispiel (3) weiterhin entnommen werden kann, ist der Einfluss der Oberflächenstruktur auf den Absorptionskoeffizienten. Aus einer geringeren Zelldichte geht ein geringerer Absorptionskoeffizient hervor.

Liegen allerdings ähnliche Werte für die Schüttdichte sowie für den Absorptionskoeffizienten vor, so erkennt man sehr wohl einen Einfluss durch die Oberflächenstruktur (Beispiel (4)):

Name der Probe	Größe der Kugeln	Schüttdichte [kg/m ³]	Feuchte- absorption [%]	Absorptionskoeffizient
V 934-6	Klein	54	14,20	$7,18 * 10^{-2}$
V 934-7	Klein	55	6,41	$7,36 * 10^{-2}$

Gleiche Rezepturen und Düse, unterschiedliche Verarbeitungsparameter

Aus der optischen Untersuchung geht hervor, dass an der Oberfläche der Probe V934-6 größere Zellen vorliegen als bei Probe V934-7.

4. Hydrophobierungsmittel

Betrachtet man die Messwerte der Probe V 930, so erkennt man, dass durch Verwendung von 5% Ethylcellulose weniger Feuchtigkeit aufgenommen wird, obwohl eine sehr hohe Schüttdichte vorliegt.

Probe	Rezeptur	F _a [%]	K _a	S _d [kg/m ³]
V 930 (k)	95 % Grundrezeptur, 5% Ethylcellulose	7,70	3,81E-02	73

Diese Aussage trifft ebenfalls zu, wenn folgendes Beispiel (5) betrachtet wird.

Beispiel (5)

Probe	Rezeptur	F _a [%]	K _a	S _d [kg/m ³]
V 841 (g)	83 % Maisstärke, 16,5% PVOH (+Additive)	14,09	6,12E-02	30,7
V 841 (k)	"	12,44	1,13E-01	42,3
V 841-2 (g)	" <u>(niedrigere Drehzahl und Temperatur)</u>	8,18	1,48E-01	20
V 841-3 (g)	" (veränderte Maschinenparameter)	13,15	3,84E-02	21
V 841-4 (g)	" (veränderte Maschinenparameter)	12,23	1,41E-01	22,7
V 841-5 (g)	" (veränderte Maschinenparameter)	16,36	2,15E-02	26,7
V 934-2 (k)	93 % Grund, 2 % Soja, 5 % Cellderiv.	10,71	5,66E-02	49,3
V 934-3 (k)	" (veränderte Maschinenparameter)	7,49	4,93E-02	57,3
V 934-4 (k)	" (veränderte Maschinenparameter)	6,49	4,46E-02	54
V 934-5 (k)	" (veränderte Maschinenparameter)	6,98	4,63E-02	39
V 934-6 (k)	" (veränderte Maschinenparameter)	14,20	7,18E-02	54
V 934-7 (k)	" (veränderte Maschinenparameter)	6,41	7,36E-02	55

Hier ist deutlich (unter Nichtbeachtung von V 841-2 (g) und V 934-6 (k)) zu erkennen, dass obwohl bei der V 934er-Reihe höhere Schüttdichten vorliegen durch Verwendung von 5% Ethylcellulose und 2% Soja weniger Feuchte absorbiert wird.

Die Absorptionskoeffizienten liegen im Mittel auch deutlich niedriger, da es sich hierbei fortlaufend um Größenordnungen von 10⁻² handelt, während bei der V 841er-Reihe Koeffizienten der Größenordnung 10⁻¹ vorliegen.

Ein direkter Vergleich zwischen Ethylcellulose und Soja kann hier nicht durchgeführt werden, da entsprechende Rezepturen mit gleichen Mischungsverhältnissen nicht vorliegen.

Zusammenfassung:

Folgende Einflussfaktoren auf die Feuchteabsorption konnten festgestellt werden:

Absorptionskoeffizient	keiner
Größe der Oberfläche (Schüttdichte)	groß
Oberflächenstruktur	gering
Hydrophobierungsmittel	groß
Verarbeitungsparameter	groß

4.3.6 Mechanische Prüfungen

Bezüglich der Anforderungen an Maisstärke als Verpackungsmaterial besitzt die Elastizität den höchsten Stellenwert.. Des Weiteren ist eine niedrige Feuchteabsorption gewünscht, sowie ein kleiner Absorptionskoeffizient, so dass eine Sättigung der Feuchteabsorption erst spät eintritt, dieser Vorgang also langsam abläuft. Günstig ist ebenfalls ein hoher prozentualer Anteil der Feuchteabgabe, was mit einem hohen Abnahmekoeffizienten im Einklang steht (linearer Zusammenhang), die aufgenommene Feuchtigkeit also schnell wieder abgegeben wird.

Zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften wurden ein Druckversuch an Maisstärkekugeln durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau des Druckversuchs ist in der Abbildung 28 dargestellt.

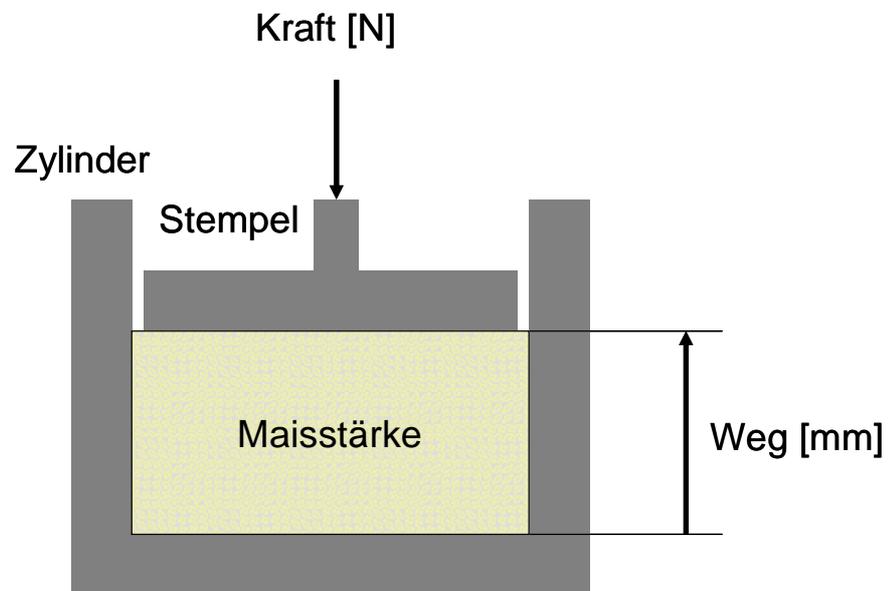


Abbildung 28: Aufbau Druckversuch

Zunächst wurde eine repräsentative Auswahl an Proben untersucht. Geprüft wurden Maisstärkekugeln, wie sie beim Schneiden von Extrusionssträngen aus Rundlochdüsen direkt am Extruderaustritt entstehen. Die Ergebnisse dieser Druckversuche sind in der Abbildung 29 dargestellt.

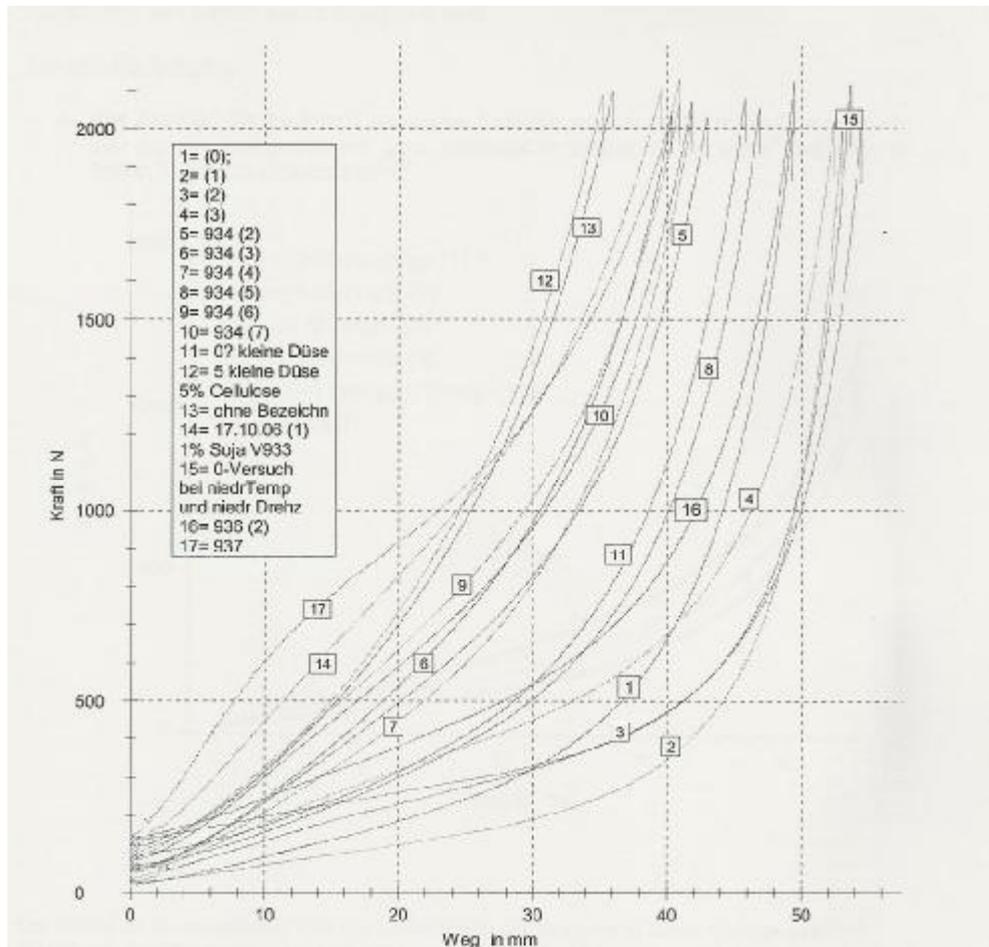


Abbildung 29: Messkurven Druckversuch

In der folgenden Tabelle werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Feuchteresistenz und zur Schüttdichte von Maisstärkekugeln dargestellt.

Probe	Rezeptur	F _t [%]	A _t [g]	F _a [%]	A _a [g]	K _a	F _b [%]	A _b [g]	K _b	S _d [kg/m ³]
V 841 (g)	83 % Maisstärke, 16,5% PVOH (+Additive)	8,41	0,043	14,09	0,085	6,12E-02	5,07	0,133	2,22E-03	30,7
V 841 (k)	"	6,83	0,039	12,44	0,036	1,13E-01	21,12	0,336	5,60E-03	42,3
V 841-2 (g)	" (niedrigere Drehzahl und Temperatur)	8,38	0,030	8,18	0,048	1,48E-01	9,09	0,168	2,80E-03	20
V 841-3 (g)	" (veränderte Maschinenparameter)	7,88	0,045	13,15	0,094	3,84E-02	9,36	0,194	3,23E-03	21
V 841-4 (g)	" (veränderte Maschinenparameter)	8,06	0,041	12,23	0,071	1,41E-01	9,13	0,160	2,67E-03	22,7
V 841-5 (g)	" (veränderte Maschinenparameter)	7,40	0,037	16,36	0,091	2,15E-02	5,71	0,128	2,13E-03	26,7
V 930 (k)	95 % Grundrezeptur, 5% Ethylcellulose	7,18	0,073	7,70	0,081	3,81E-02	12,89	0,157	2,61E-03	73
V 933 (k)	99 % Grundrezeptur, 1 % Soja	6,38	0,068	11,32	0,120	2,60E-02	11,29	0,190	2,92E-03	59
V 934-2 (k)	93 % Grund, 2 % Soja, 5 % Ethylcell.	7,49	0,030	10,71	0,041	5,66E-02	19,10	0,193	3,27E-03	49,3
V 934-3 (k)	" (veränderte Maschinenparameter)	7,54	0,078	7,49	0,079	4,93E-02	8,04	0,097	3,60E-03	57,3
V 934-4 (k)	" (veränderte Maschinenparameter)	6,73	0,068	6,49	0,069	4,46E-02	nicht möglich			54
V 934-5 (k)	" (veränderte Maschinenparameter)	6,81	0,068	6,98	0,069	4,63E-02	40,00	0,506	8,57E-03	39
V 934-6 (k)	" (veränderte Maschinenparameter)	8,19	0,084	14,20	0,017	7,18E-02	8,27	0,112	1,86E-03	54
V 934-7 (k)	" (veränderte Maschinenparameter)	7,42	0,075	6,41	0,064	7,36E-02	8,54	0,220	3,67E-03	55
V 936-2 (k)	98 % Grundrezeptur, 2 % Soja	7,68	0,114	9,45	0,099	4,20E-02	5,75	0,154	2,56E-03	29
V 937 (k)	98% Maisgries + 2% Soja	7,92	0,083	10,36	0,112	3,05E-02	18,93	0,202	3,60E-03	69,7

F_t := Messung Feuchtebestimmer

A_t := Absoluter Gewichtsverlust Feuchtebestimmer

F_a := Feuchtaufnahme

Abschlussbericht zum AIF-Projekt Nr. 13870 BG „Maisstärke“
31. August 2007

A_a := Absolute Aufnahme

K_a := Aufnahme Koeffizient

F_b := Feuchtabnahme Eintauchversuch

A_b := Absolute Abnahme

K_b := Abnahmekoeffizient

S_d := Schüttdichte

Seite 79 von 85

Aus dem Diagramm der durchschnittlichen Schüttdichte verschiedener Maisstärkerezepturen, lassen sich unterschiedliche Werte je nach Rezepturen erkennen. Diese können in drei Gruppen aufgeteilt werden:

1. Rezepturen mit einer Schüttdichte ungefähr kleiner als 40 kg/m³.
2. Rezepturen mit einer Schüttdichte zwischen 40- und 60 kg/m³.
3. Rezepturen mit einer Schüttdichte größer als 60 kg/m³.

Für die erste Gruppe handelt es sich um Rezepturen (0), (1), (3), 934 (5), 0? - kleine Düse, 0-Versuch bei niedr Temp und niedr Drehz und 936(2).

Die zweite Gruppe besteht aus Rezepturen: 934 (2), 934 (3), 934 (4), 934 (6) und (934 (7)).

Und in der dritte Gruppe befinden sich: 5 kleine Düse 5% Cellulose, ohne Bezeichnung, 17.10.06 (1) 1% Soja V933 und 937.

Bei der Untersuchung durch Druckversuch der mechanischen Eigenschaften (Elastizität) dieser Rezepturen stellen wir aus der Seriengrafik eine Widerspiegelung der oben aus der Schüttdichte vorgenommenen Gruppierung fest. Auf der Seriengrafik erkennt man eindeutig, dass Rezepturen der dritten Gruppe (Schüttdichte größer als 60 kg/m³) elastischer sind als die der zweite Gruppe (Schüttdichte zwischen 40- und 60 kg/m³), die wiederum elastischer sind als Rezepturen aus der ersten Gruppe (Schüttdichte kleiner als 40 kg/m³).

Diese Erkenntnis lässt auf eine gewisse Abhängigkeit zwischen Schüttdichte und Elastizität von Maisstärkerezepturen schließen. Die Elastizität einer Maisstärkerezeptur ist proportional zu ihrer Schüttdichte.

Zur Auswahl der am besten geeigneten Rezeptur für Verpackungen werden zunächst die Druckversuch-Kurven von Rezepturen mit einer Schüttdichte kleiner als 40 kg/m³ (inklusive 0-Probe, kleine Düse) betrachtet (Abbildung 30).

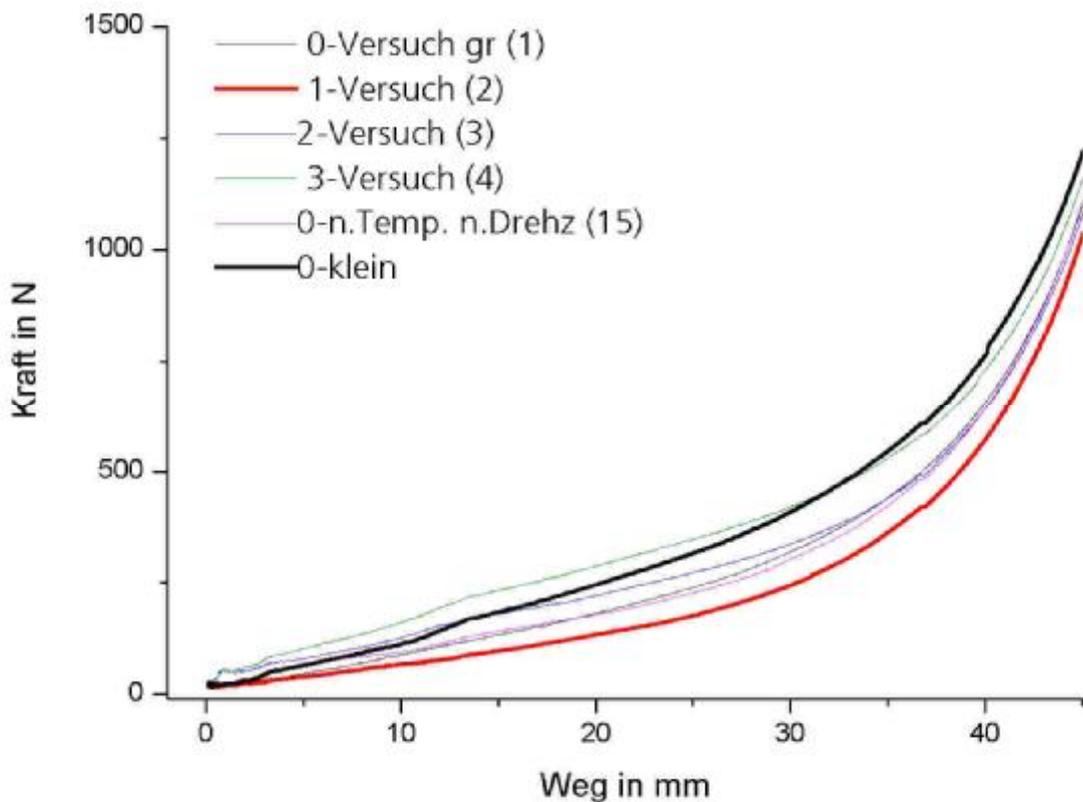


Abbildung 30: Druckversuch

Der Grafik ist zu entnehmen, dass die Elastizitäten der Rezepturen dieser Gruppe nahe bei einander liegen. Rezeptur 1-Versuch (2) besitzt die größte Elastizität, gefolgt von Rezeptur 0-n.Temp. n.Drehz. (15)

An den Messwerten ist deutlich zu erkennen, dass Probe (15) am wenigsten Feuchtigkeit aufnimmt. Wie bereits oben erwähnt, besitzt diese Probe die zweitgrößte Elastizität, allerdings aber auch den größten Absorptionskoeffizienten und einen kleinen Abnahmekoeffizienten. Die hohe Elastizität und die geringe Feuchteabsorption haben gegenüber den Koeffizienten eine höhere Priorität, folglich ist Probe (15) am besten als Verpackungswerkstoff geeignet.

4.4 Ergebniszusammenfassung und Fazit

Zur Rheologie und zur Schaumbildung konnten interessante Ergebnisse erarbeitet werden. Insbesondere für die Unternehmen des projektbegleitenden Ausschusses wird es zukünftig leichter sein, Prozessanpassungen und Neuentwicklungen auf der Basis von wissenschaftlichen Grundlagen zielorientiert zu planen und durchzuführen.

Die Einflussfaktoren auf die Schaumbildung sind im Wesentlichen der Feuchtegehalt und die Schmelze- und Werkzeugtemperatur. Bei zu geringer

Feuchtigkeit ist zunächst keine Extrusion möglich. Mit steigendem Feuchtegehalt beginnen dann die Expansion des Wasserdampfes und damit das Schäumen des Maisextrudates. Nach dem Überschreiten eines Maximums der Schaumbildung führt ein zu viel an Feuchtigkeit zu einem Zusammenfallen der Schaumstruktur. Die Ursache wird in dem Anteil an nicht verdampfendem Wasser gesehen.

Die Temperaturführung im Extruder und im Werkzeug hat wesentlichen Einfluss auf die Struktur der Stärke. Der Extruder muss der Stärkemasse genug Wärme zuführen, um den Aufschluss der Stärke zu gewährleisten. Die Temperatur der Extruderdüse entscheidet über die Stärke der Expansion. Bei kalten Düsen kann die Expansion vollständig unterdrückt werden. Je heißer die Düse ist, desto stärker expandiert der Wasserdampf. Die Schaumstruktur wird daher mit steigender Düsentemperatur ungleichmäßiger bis hin zum Aufplatzen der Poren an der Oberfläche.

In den Versuchsreihen wurden vorzugsweise Hydrophobierungsmittel eingesetzt, die hinsichtlich des Einsatzes in einem Naturprodukt für ökologisch anspruchsvolle Anwendungen keine diesbezüglichen Nachteile verursachen. Der Effekt der Hydrophobierung war bei vielen getesteten Zusätzen messbar vorhanden. Dennoch wurde er durch die Schaumstruktur, die im Wesentlichen durch Feuchtegehalt und Düsentemperatur dominiert wird, deutlich überlagert. Dickwandige Schäume mit kleinen Poren sind deutlich feuchtestabiler. Mit keinem der getesteten Chemikalien konnten einem Polystyrolschaum vergleichbare Feuchteresistenzen erreicht werden.

Mit dem Versuchswerkzeug zur Herstellung von Formteilen konnten interessante Versuchsergebnisse für die Partner im projektbegleitenden Ausschuss erarbeitet werden. Nach jetzigem Stand ist zwar die Herstellung von Formteilen durch das im Projektantrag angedachte einfache Intrusionsverfahren nicht möglich. Ein Grund dafür ist der Formfüllvorgang. Es findet kein gleichmäßiges Fließen statt, so dass komplexere Strukturen nicht hergestellt werden können. Des Weiteren war es auch durch Teilöffnungen des Werkzeugs nicht möglich, das verdampfende Wasser aus dem Werkzeughohlraum zu entfernen. Gemeinsam mit den Projektmitgliedern wurden weiterführende Ideen für die Herstellung von Formteilen erarbeitet. Dazu sind umfangreiche Modifizierungen an der Extrusionsdüse und am Werkzeug erforderlich, die im Rahmen dieses Projektes nicht mehr umgesetzt werden konnten. Es bestehen gute Erfolgchancen, dass diese Ideen gemeinsam mit den bestehenden und neuen Partnern zur Entwicklung einer industriell nutzbaren Fertigungstechnologie zur Herstellung von Formteilen aus Maisstärke führen können.

5 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

5.1 Nutzung der Forschungsergebnisse

5.1.1 Nutzung in den Fachgebieten

Durch die kombinierte Verfahrens- und Werkstoffentwicklung ergeben sich in den Fachgebieten Rohstoffe, Werkstoffe, Materialien, Verfahrenstechnik, Umwelttechnik, Konstruktion und Produktion vielfältige und interdisziplinäre Nutzungspotenziale.

5.1.2 Nutzung in den Wirtschaftszweigen

Der Anteil von Verpackungen aus expandiertem Polystyrol (EPS) erreichte 1999 etwa 25.000 Tonnen mit einem Gesamtwert von 77 Mio. €. Nach der Einschätzung des IK Industrieverbandes Kunststoffverpackungen wird der Markt für Kunststoffverpackungen auch in den nächsten Jahren weiterhin wachsen.

Produkte aus Stärkecompounds sind aufgrund der teuren Zusatzstoffe, des aufwändigen Herstellverfahrens sowie der geringen Produktionsmengen bislang erheblich teurer als EPS-Produkte. Neben dem Preis sind reproduzierbare und vergleichbare Eigenschaften wichtige Kriterien für die Konkurrenzfähigkeit von Produkten aus WNR.

Vor allem in den Branchen Verpackungsindustrie, Maschinen- und Anlagenbau und Landwirtschaft können die Ergebnisse des Forschungsprojektes angewendet werden und tragen so zur Standortsicherung Deutschlands bei.

Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kleinen und mittleren Unternehmen

Für kleine und mittlere Unternehmen in der Verpackungs- und Cateringindustrie werden durch die Entwicklungsarbeiten und die wissenschaftlichen Ergebnisse die Voraussetzungen geschaffen, biologisch abbaubare Verpackungen aus nachwachsenden Rohstoffen wirtschaftlich herzustellen. Weiterhin bietet der Anbau von nachwachsenden Rohstoffen den landwirtschaftlichen Betrieben eine interessante alternative Nutzungsmöglichkeit der Flächen, die auf Beschluss der EU wegen Überproduktion stillgelegt werden sollen. Die Herstellung der WNR's wird überwiegend in kleinen und mittleren Produktionsstätten im Umfeld der landwirtschaftlichen Erzeugerbetriebe erfolgen. Für den mittelständisch geprägten Maschinen- und Anlagenbau ergeben sich durch das neuartige Verfahren neue Impulse.

6 Umsetzung der Forschungsergebnisse

Die Durchführung des Projektes erfolgte in enger Zusammenarbeit mit klein- und mittelständischen Industrieunternehmen. Nachfolgeprojekte zur Formteilherstellung sind mit Partnern aus dem projektbegleitenden Ausschuss und neuen Partnern geplant. Dabei werden zwar andere, grundsätzlich neuartige

Verfahrenswege zur Herstellung von Formteilen vorgeschlagen. Die Projektarbeiten im grundlagenorientierten Maisstärkeprojekt haben aber wesentlich zur Entwicklung dieser neuen Ideen beigetragen.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wurden interessierten Besuchern auf der Kunststoffmesse K in Düsseldorf vom 24. bis 31. Oktober 2007 vorgestellt. Vorträge auf Fachveranstaltungen, Publikationen in Fachzeitschriften der betroffenen Industriezweige, in Internetpräsentationen sowie in eigenen anwendungstechnisch orientierten Workshops der Industrie und den Forschungseinrichtungen werden zurzeit vorbereitet. Auf der Fachmesse Interpack in Düsseldorf Anfang 2008 besteht bald erneut die Gelegenheit, die Projektarbeiten vorzustellen. Eine Internetseite zur Präsentation der Ergebnisse wird ebenfalls vorbereitet.

Durch den Einsatz von WNR's wird Deutschland seiner internationalen Vorreiterrolle im Hinblick auf Umwelt und Technik gerecht. Die Entwicklung von leistungsfähigen und marktgerechten Maisstärkewerkstoffen, deren Darstellung in einem Verpackungsprodukt sowie die Erarbeitung der Verfahrens- und Maschinenteknik gewährleisten eine Technologieführerschaft deutscher kmU. Vor diesem Hintergrund ergeben sich jetzt konkrete wirtschaftliche Chancen für die klein- und mittelständischen Unternehmen, die in Eigenregie oder in Kooperation mit der Fraunhofer-Gesellschaft die Projektergebnisse aufgreifen und eigene Ideen umsetzen möchten.

Basierend auf den wissenschaftlichen und technischen Ergebnissen des Forschungsvorhabens kann in Anschlussprojekten auch untersucht werden, wie die Eigenschaften von WNR's durch Zugabe von nativen Füll- und Verstärkungsstoffen, wie z.B. Holz, Hanf, Flachs, Sisal, variiert werden können. Des Weiteren dienen die Ergebnisse zur Weiterentwicklung von WNR's auf Basis anderer Rohstoffe, wie z.B. Cellulose, Polymilchsäure oder Chitin. Ein weiterer zukünftiger Forschungsschwerpunkt unter Verwendung von Teilergebnissen dieses Projektes stellt die Entwicklung neuer Produkte aus WNR's für die unterschiedlichsten Anwendungen sowie die Weiterentwicklung der modifizierten Verfahren dar.

7 Durchführende Forschungsstellen

7.1 Fraunhofer UMSICHT

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Osterfelder Str. 3, 46047 Oberhausen
Telefon: 02 08/85 98-0

Institutsleiter:
Prof. Dr.-Ing. Eckhard Weidner

Projektleiter: Dipl.-Ing. Thomas Wodke
Telefon: 02 08/85 98-12 63
Telefax: 02 08/85 98-12 68
E-Mail:
thomas.wodke@umsicht.fraunhofer.de

7.2 Fraunhofer IAP

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP
Geiselbergstr. 69, 14476 Golm
Telefon: 03 31/5 68-10

8 Institutsleiter:
Dr. Hans-Peter Fink

Projektleiterin: Dr. Waltraud Vorweg
Telefon: 03 31/5 68-16 09
Telefax: 03 31/5 68-31 63
E-Mail: vorweg@iap.fhg.de