



Volkswagen und Fraunhofer legen Grundstein für geschlossene Kreisläufe bei automobilen Kunststoffen

Alexander Bunjes

Wolfsburg | 22. Januar 2021

Kunststoffe im Automobil

 Mechanische Eigenschaften

 Beständigkeit

 Geruch/Emissionen



 Nachhaltigkeit 

▪ NaWaRos

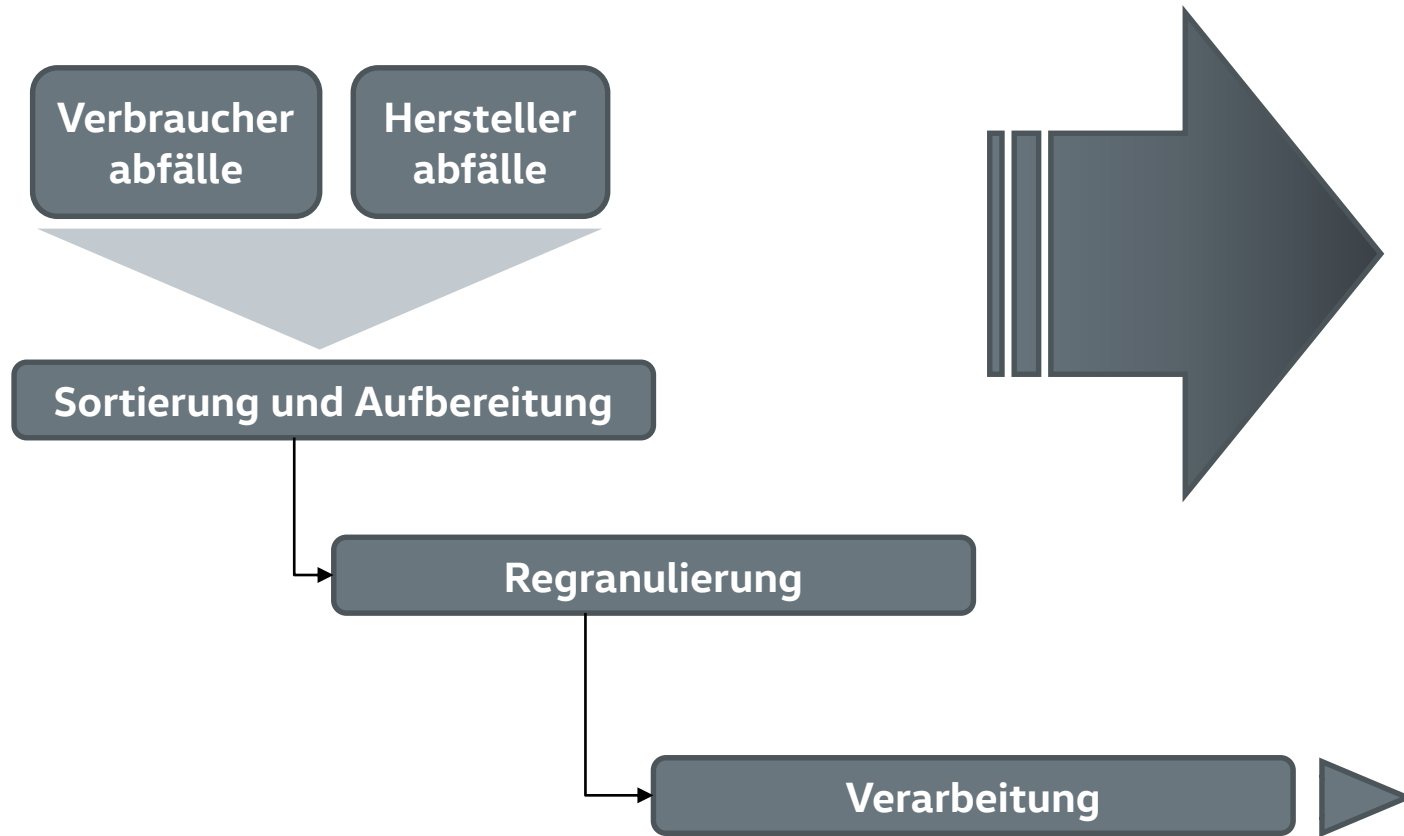
▪ Biobasierte Kunststoffe

▪ Chemische Rezyklate

▪ Mechanische Rezyklate



Kunststoffe und Nachhaltigkeit



- **Verunreinigungen**
- **Mechanische und thermische Belastung**
- **Additivierung**

Variierende Einflüsse



Herausforderungen

Wie kann eine schnelle Qualitätskontrolle in Serie erreicht werden?

- Eigenschaften von Rezyklaten können von Charge zu Charge schwanken
- Aktuelle Verfahren sind zu zeitaufwendig zur Kontrolle jeder Charge

	Festigkeit	Kerbschlagzähigkeit	Alterungsbeständigkeit
Charge 1	28 MPa	4 N/mm ²	✓
Charge 2	27 MPa	4,2 N/mm ²	✗

Wie kann ein Rezyklat von einer Neuware unterschieden werden?

- Zukünftig ist eine hohe Nachfrage für hochwertige Kunststoffrezyklate zu erwarten
- Wie können mechanische Rezyklate zuverlässig von Neuwaren unterschieden werden?

➔ Nutzung analytischer Methoden



Unterschiede Rezyklat-Neuware

Eigenschaft	Gelpermeations- chromatographie (GPC)	ATR-Infrarot- spektroskopie (ATR)	Hochleistungs- flüssigkeitschrom. (HPLC)
Verunreinigung			
Molekulargewicht			
Oxidationsgrad			

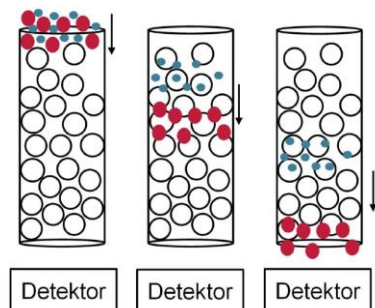
 Empfindlich



Analytische Untersuchungsmethoden

Gelpermeationschromatographie

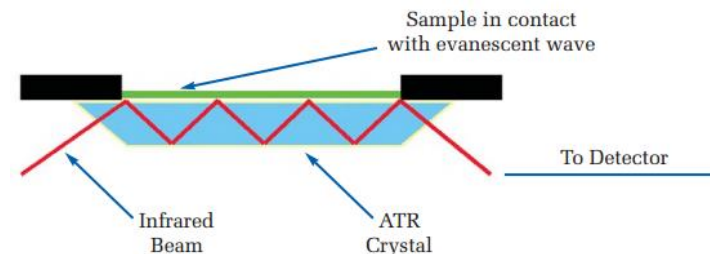
- Chromatographische Trennung der Makromoleküle beim Durchlaufen einer Säule durch das zur Verfügung stehende Volumen (kleine Moleküle mehr Diffusionsvolumen → länger in Säule)
- Eichung der Säule durch Standards mit bekannten Molmassen ergibt Zusammenhang zwischen Volumen der Makromoleküle und ihrer Molmasse
- Ergebnis ist eine Molmassenverteilung (Kettenlängenverteilung) des untersuchten Kunststoffes



Nach Striegel, André M. (2009): Modern size-exclusion liquid chromatography. Practice of gel permeation and gel filtration chromatography. 2. ed. Hoboken

ATR-Infrarotspektroskopie

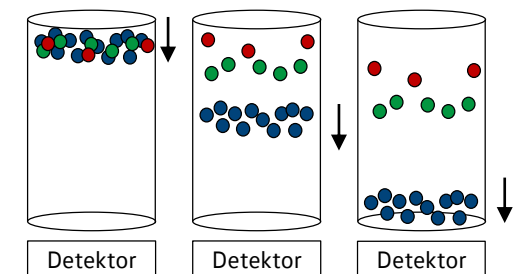
- ATR: Abgeschwächte Totalreflexion; Methode der Infrarotspektroskopie
- Prinzip: Infrarotstrahlung führt zu Schwingungsanregung der Molekülverbindungen und somit zu einer Absorption (in Form von Peaks im Spektrum erkennbar) der Energie
- Unterschiedliche Molekülverbindungen werden durch Infrarotstrahlung einer spezifischen Wellenlänge angeregt und haben somit charakteristische Peaks



<http://chemists.princeton.edu/bernasek/files/2014/08/atr-ftir.png>
Stand: 07.12.2020

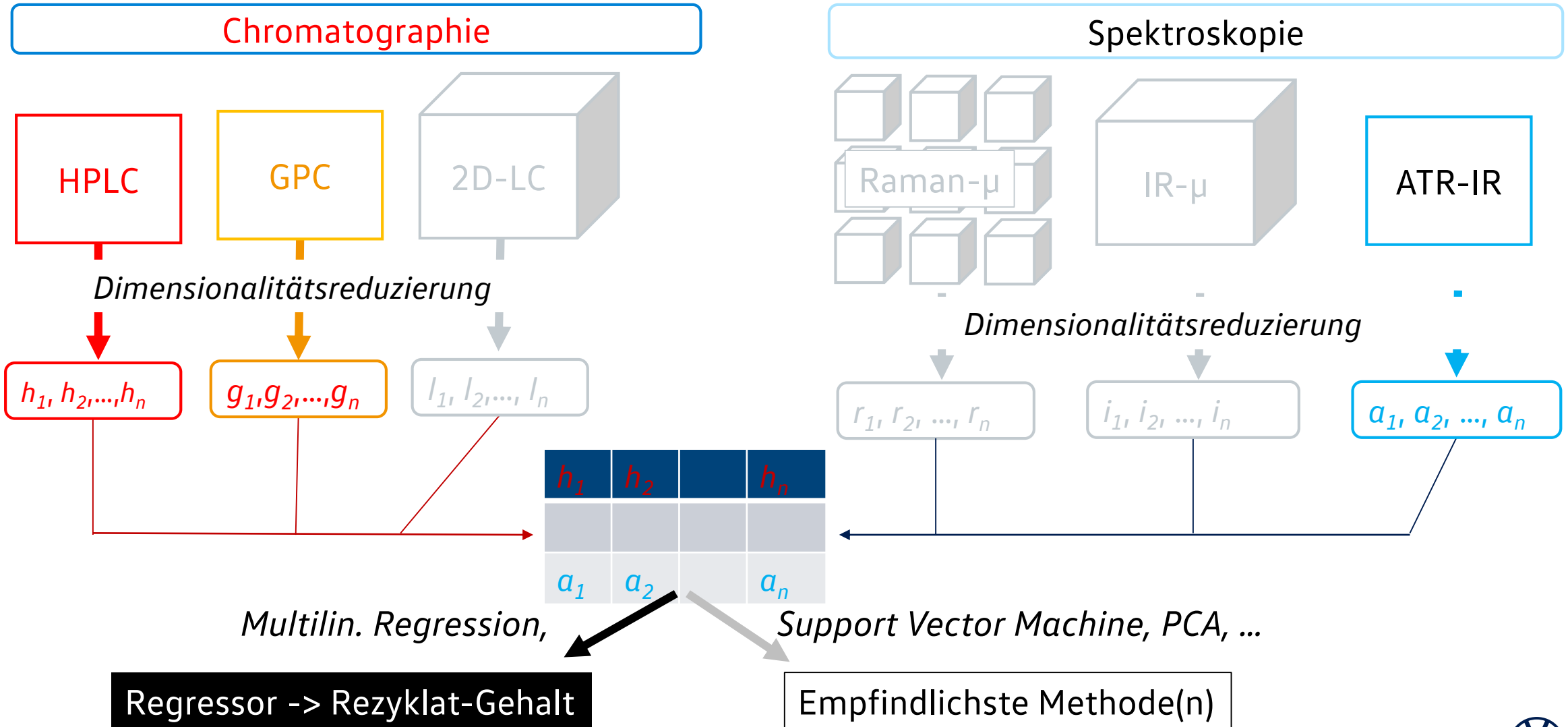
Hochleistungsflüssigkeitschrom.

- Chromatographische Trennung der Substanzen im Kunststoff beim Durchlaufen einer Säule durch Wechselwirkung mit dem Material in der Säule (stationäre Phase)
- Wechselwirkt ein Bestandteil des Kunststoffes stark mit der stationären Phase, verbleibt er lange in der Säule, bei schwacher Wechselwirkung kurz
- Bestandteile werden getrennt und Verunreinigungen können nachgewiesen werden



Nach Striegel, André M. (2009): Modern size-exclusion liquid chromatography. Practice of gel permeation and gel filtration chromatography. 2. ed. Hoboken

Chemometrie: Auswertungsstrategie



Chemometrie: Auswertungsstrategie

Chromatographie

Spektroskopie

GPC

Dimensionalitätsreduzierung

g_1, g_2, \dots, g_n

h_1	h_2		h_n
a_1	a_2		a_n

Multilin. Regression,

Support Vector Machine, PCA, ...

Regressor -> Rezyklat-Gehalt

Empfindlichste Methode(n)



Chemometrie: Auswertungsstrategie

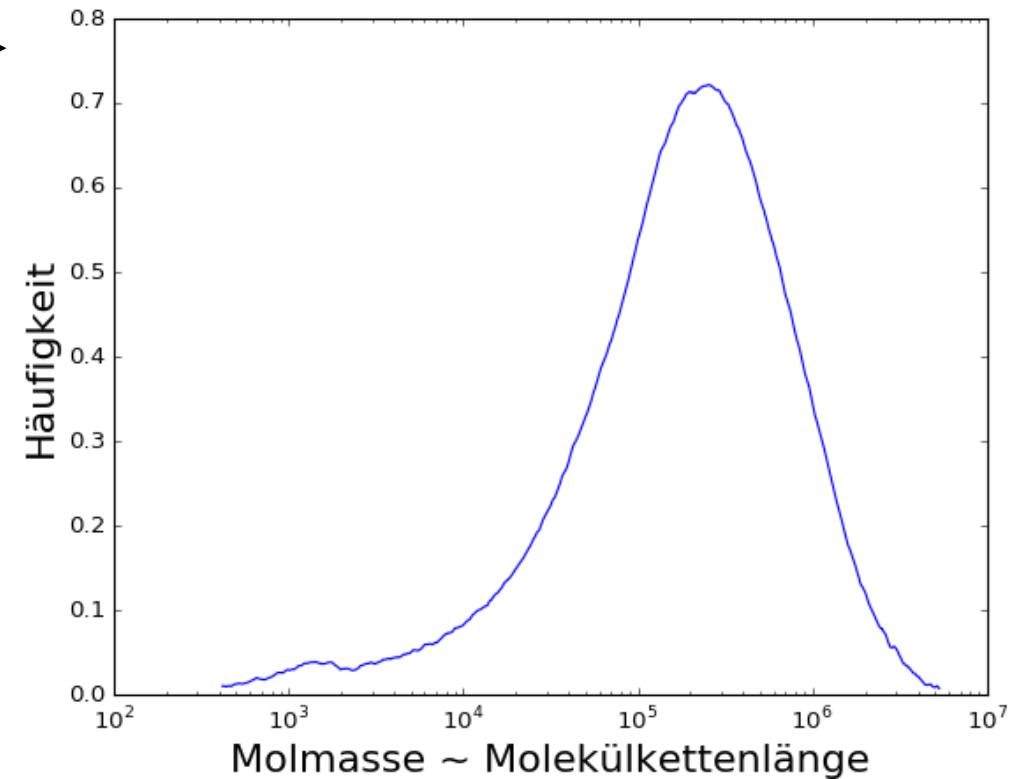
Chromatographie

Spektroskopie

GPC

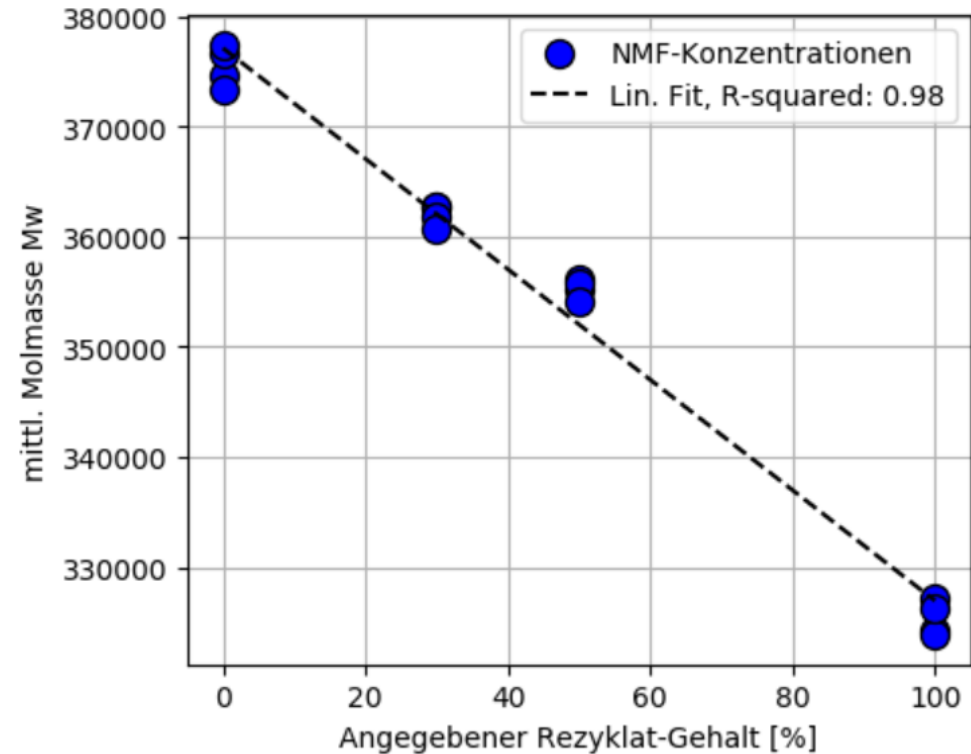
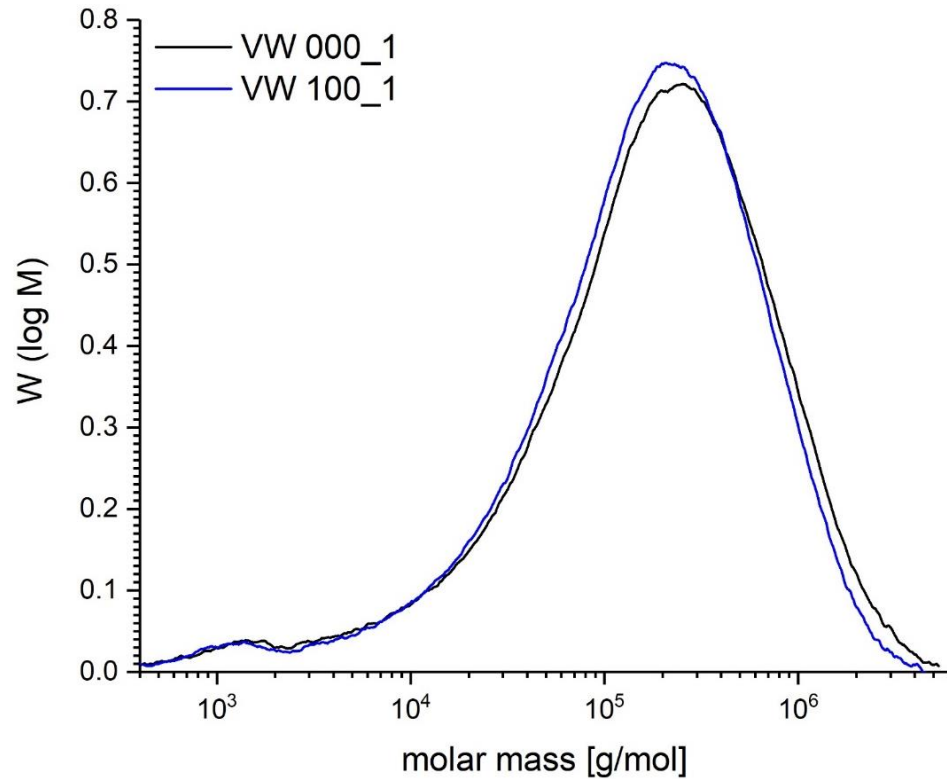


Molmassenverteilung



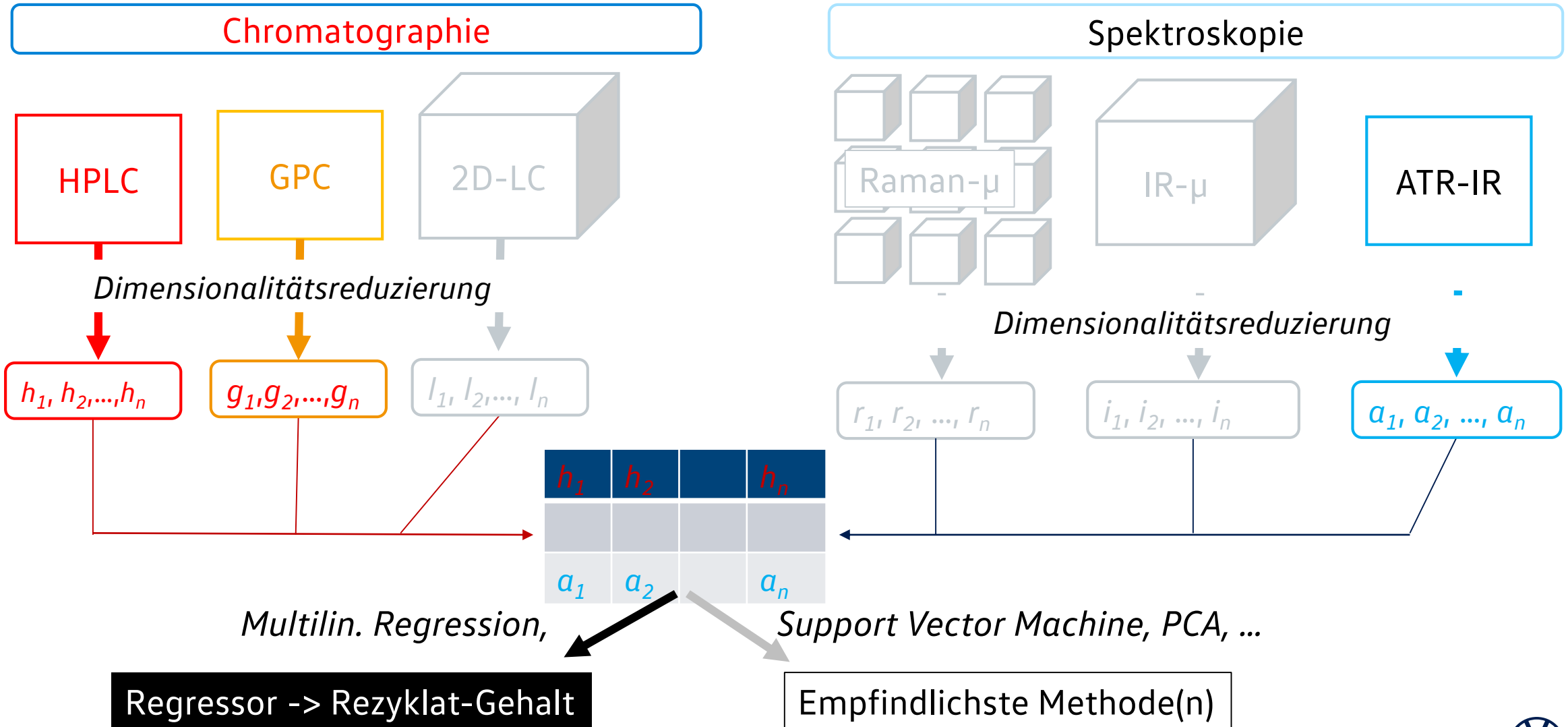
Gelpermeationschromatographie

Mittlere Molmasse



- Dimensionalitätsreduzierung des Chromatogramms (links) durch die massenmittlere Molmasse (rechts)

Chemometrie: Auswertungsstrategie



Chemometrie: Auswertungsstrategie

Chromatographie

Spektroskopie

ATR-IR

Dimensionalitätsreduzierung

a_1, a_2, \dots, a_n

h_1	h_2		h_n
a_1	a_2		a_n

Multilin. Regression,

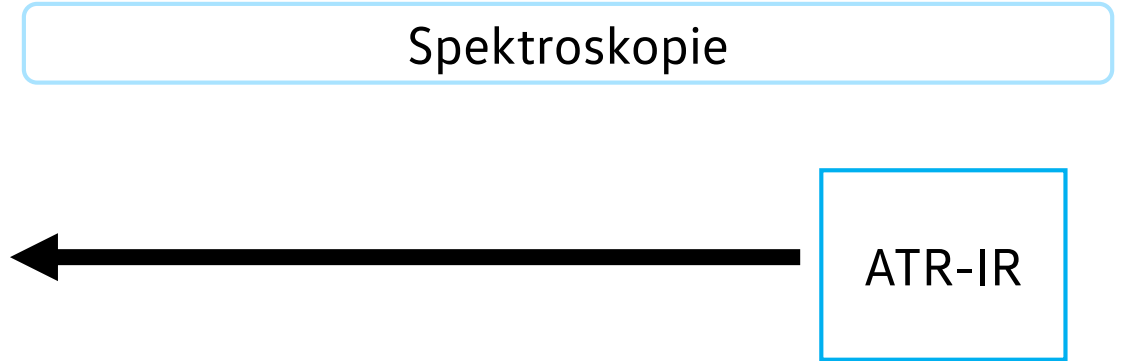
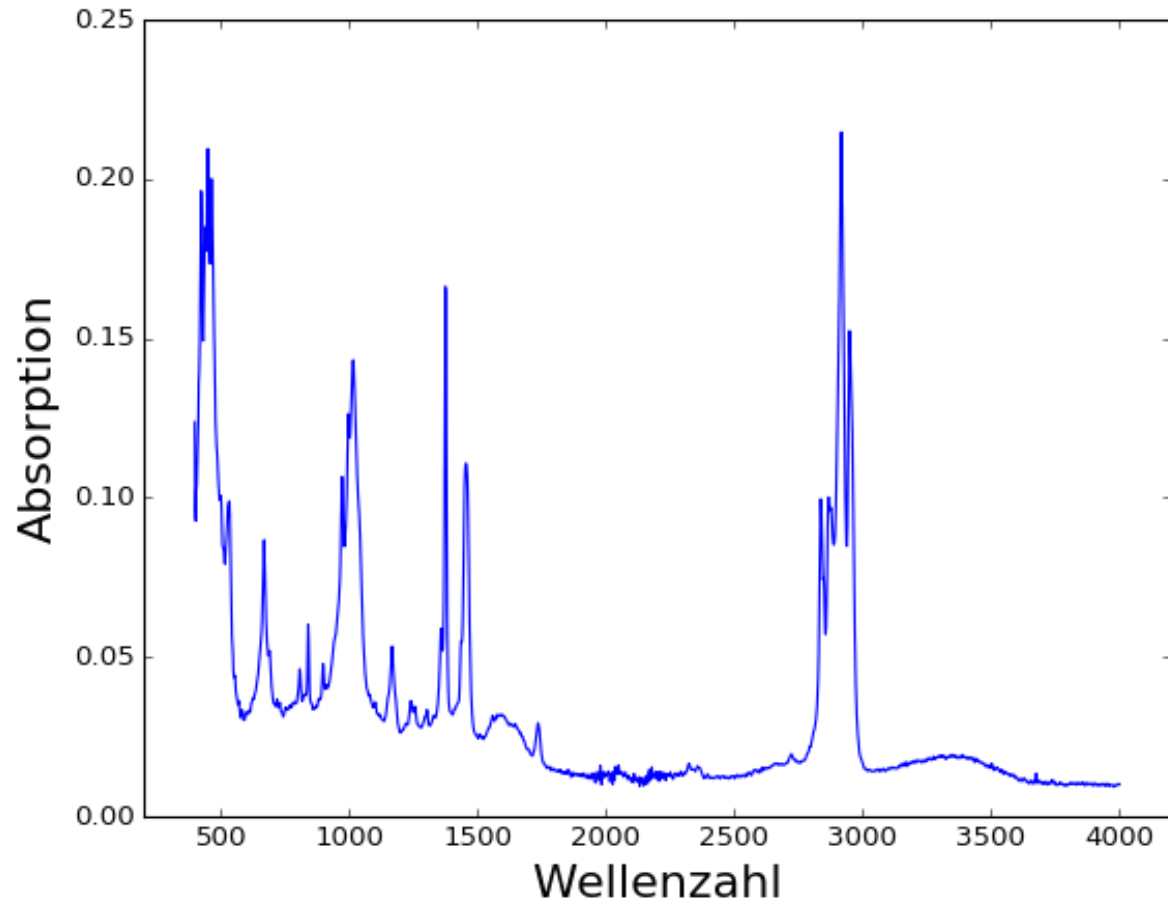
Support Vector Machine, PCA, ...

Regressor -> Rezyklat-Gehalt

Empfindlichste Methode(n)

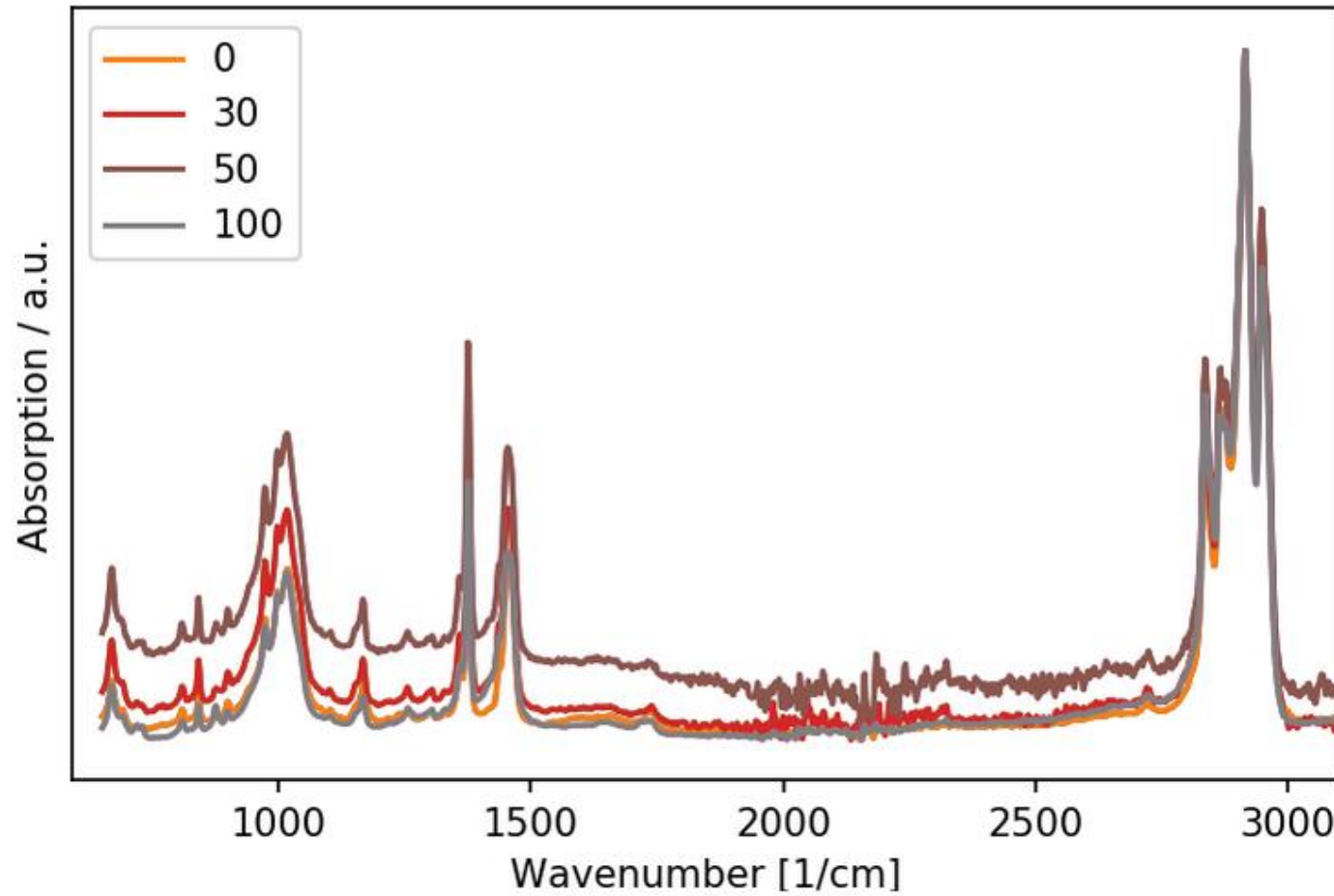


Chemometrie: Auswertungsstrategie

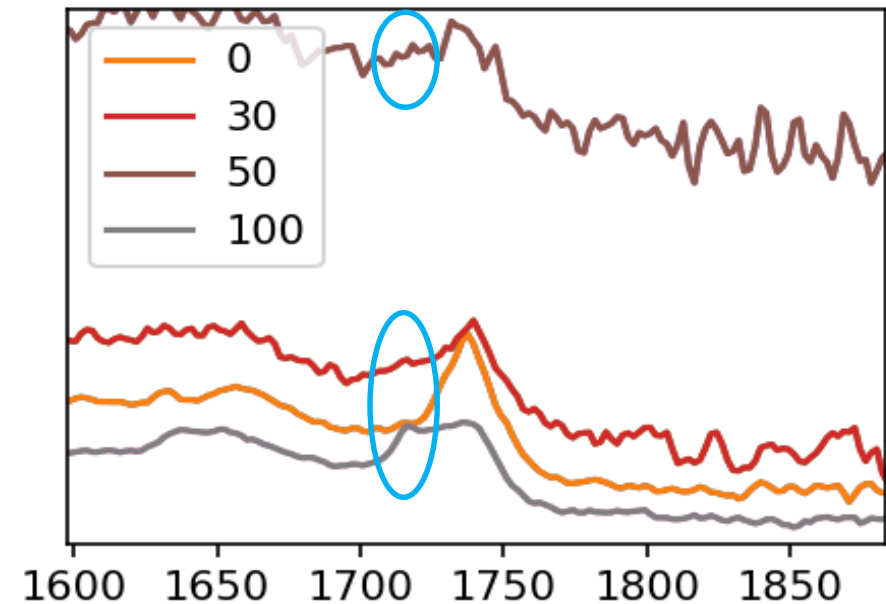


ATR-Spektroskopie

Univariate Auswertung der Carbonyl-Bande im Bereich 1717 cm^{-1}

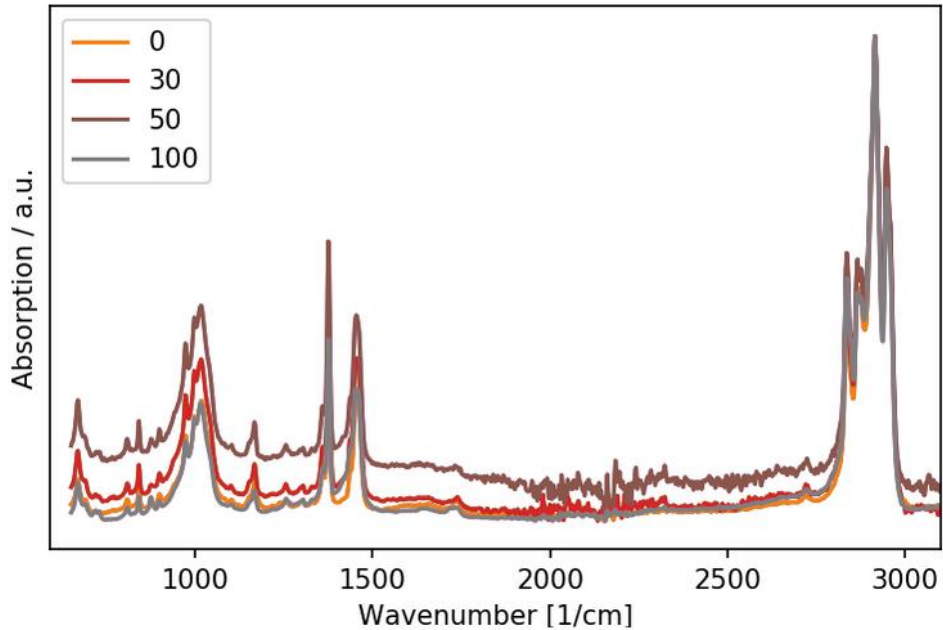


- „Klassische“ Methode der Auswertung
- Vergleich einzelner Peaks
- Großer Anteil der Daten wird nicht betrachtet
→ geht verloren

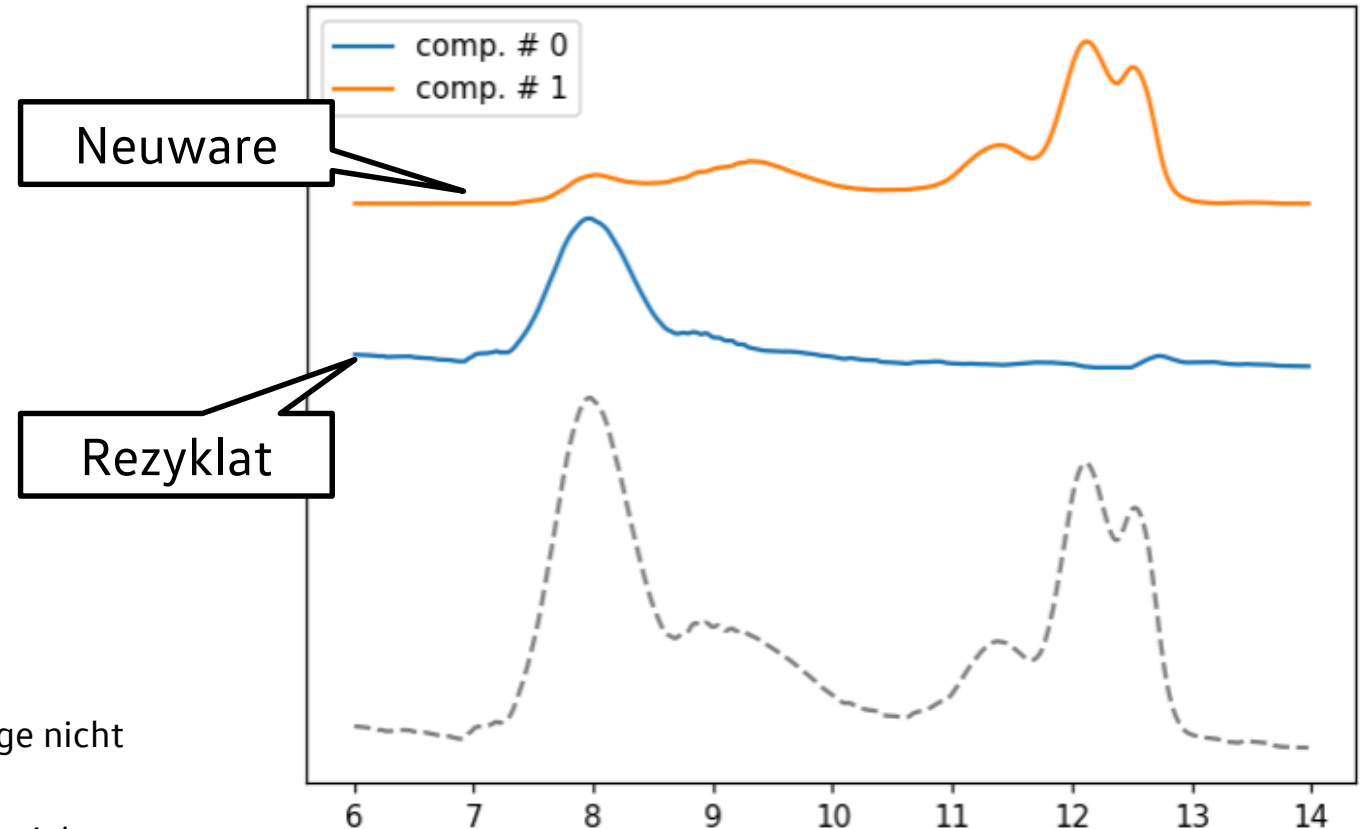


ATR-Spektroskopie

Multivariate Auswertung der ATR-Spektren mittels NMF

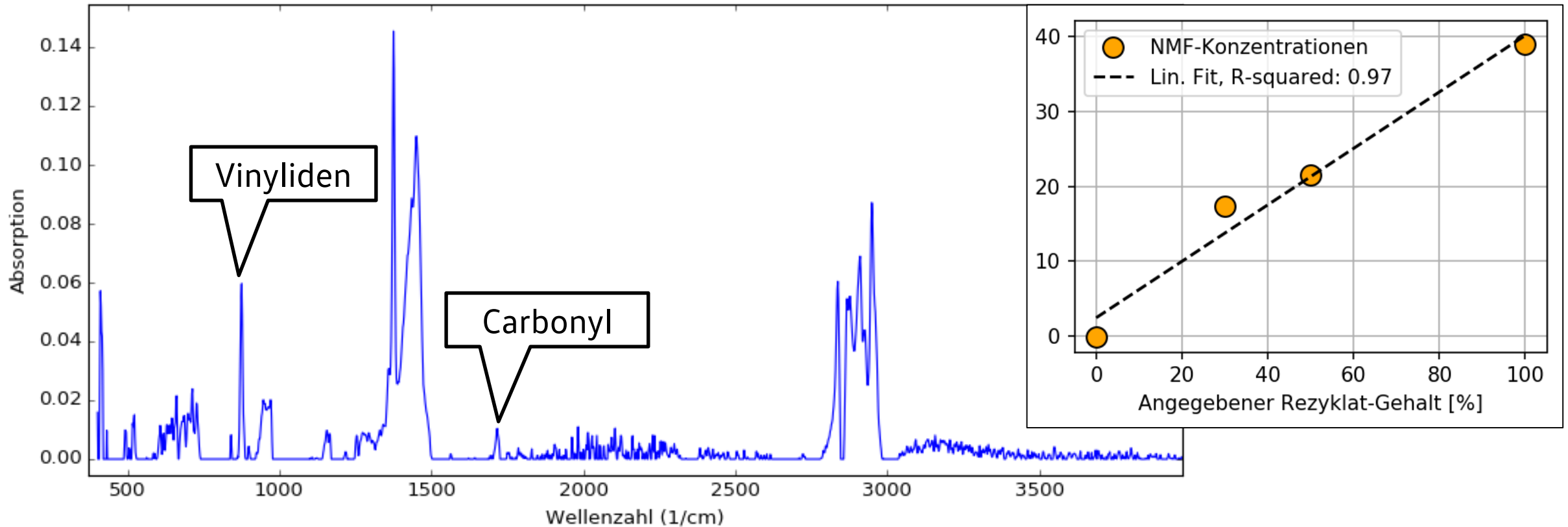


- „Moderne“ Methode der Auswertung
- Gesamter Datensatz wird betrachtet → Mit bloßem Auge nicht erkennbare Unterschiede können sichtbar werden
- „Entmischung durch NMF“ ein multivariater Ansatz von vielen



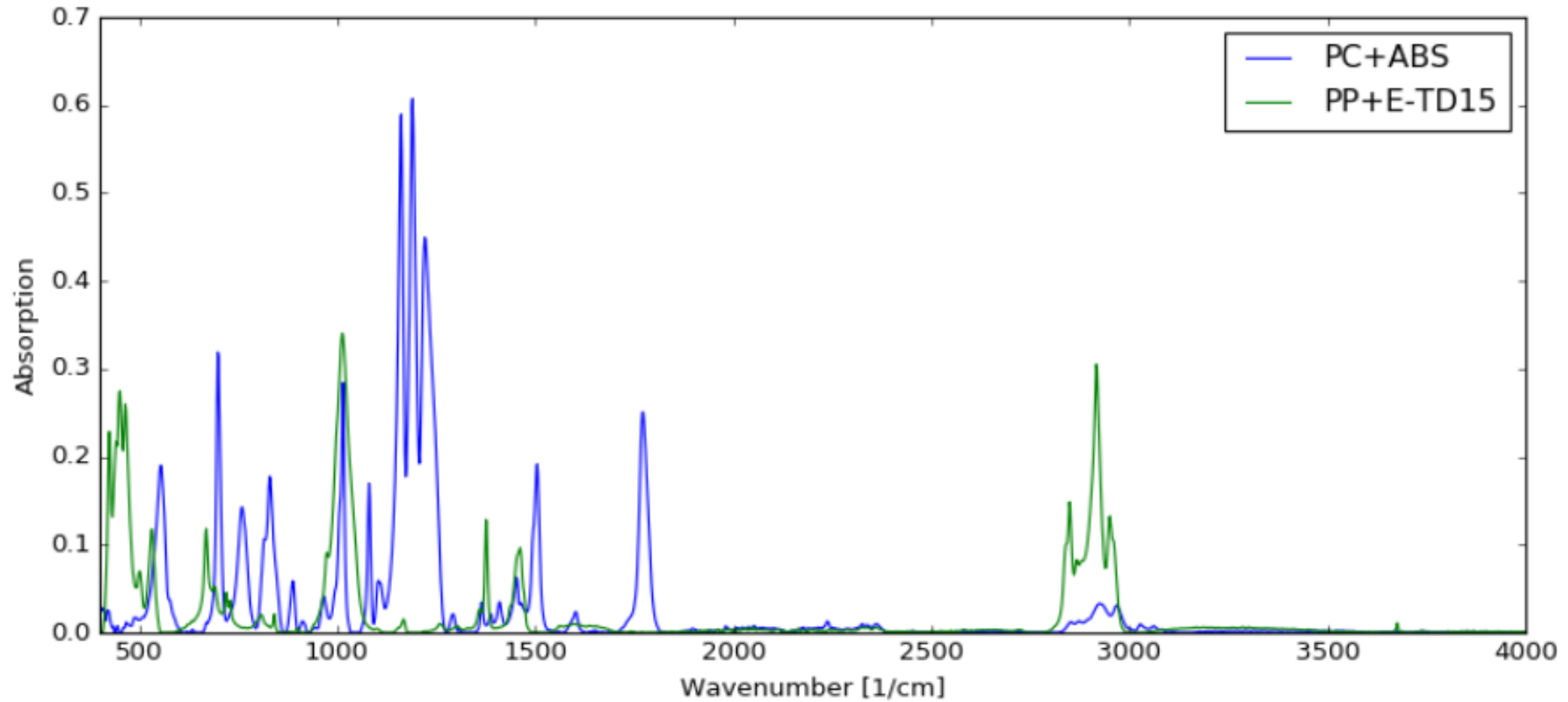
ATR-Spektroskopie

Multivariate Auswertung der ATR-Spektren mittels NMF

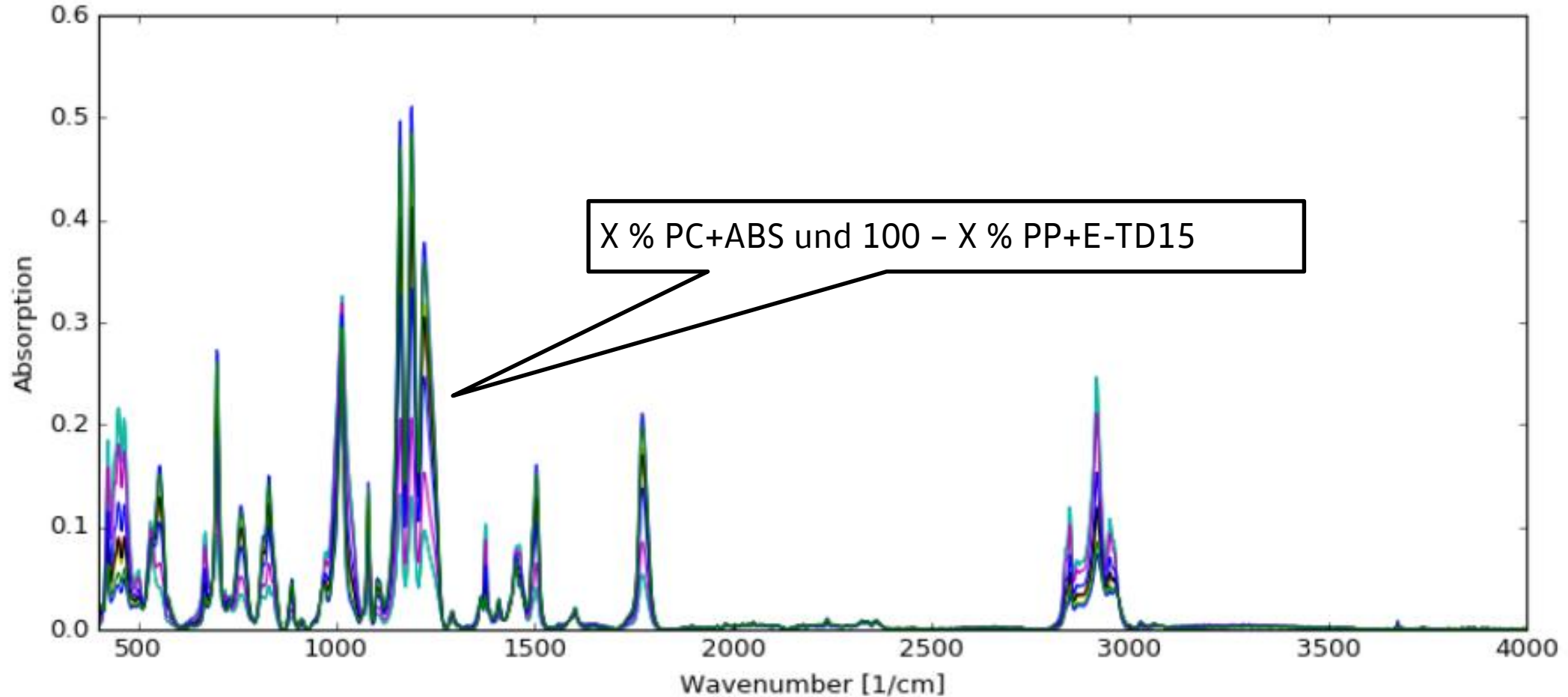


- Multivariate Entmischung durch NMF führt zu einem Spektrum, das nur im Rezyklat vorhanden ist
- Rückwärts kann geprüft werden, wie stark das Rezyklatspektrum in einer unbekanntem Probe enthalten ist
- Rezyklatspektrum nicht enthalten → Neuware

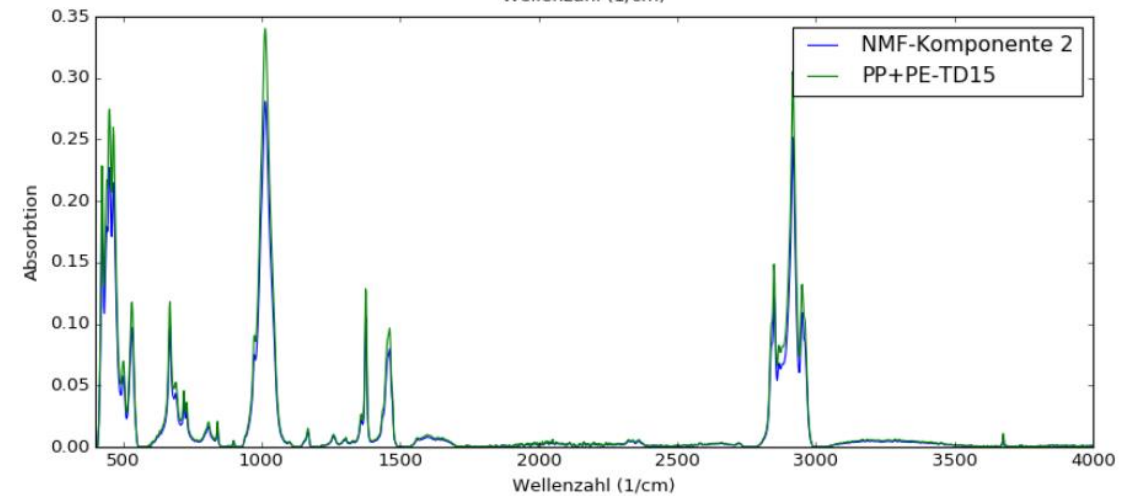
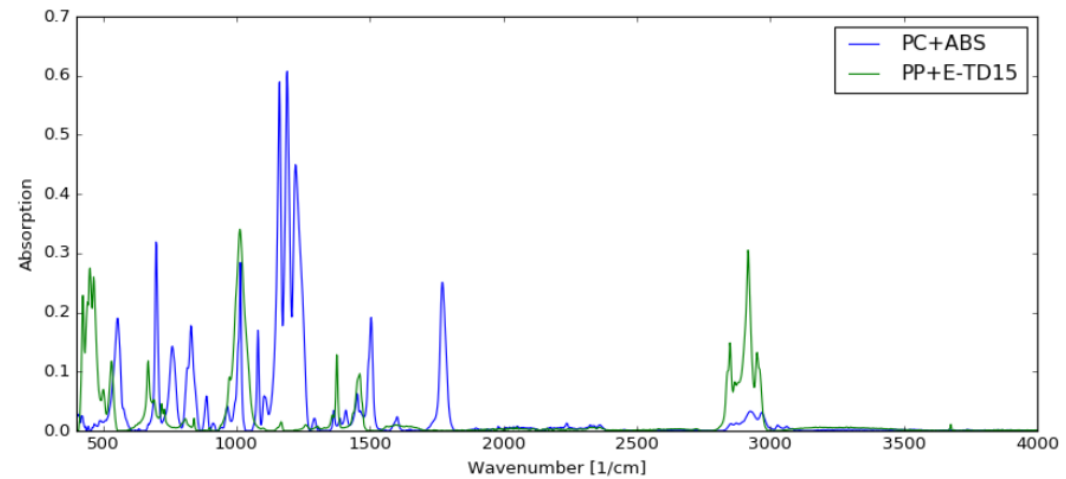
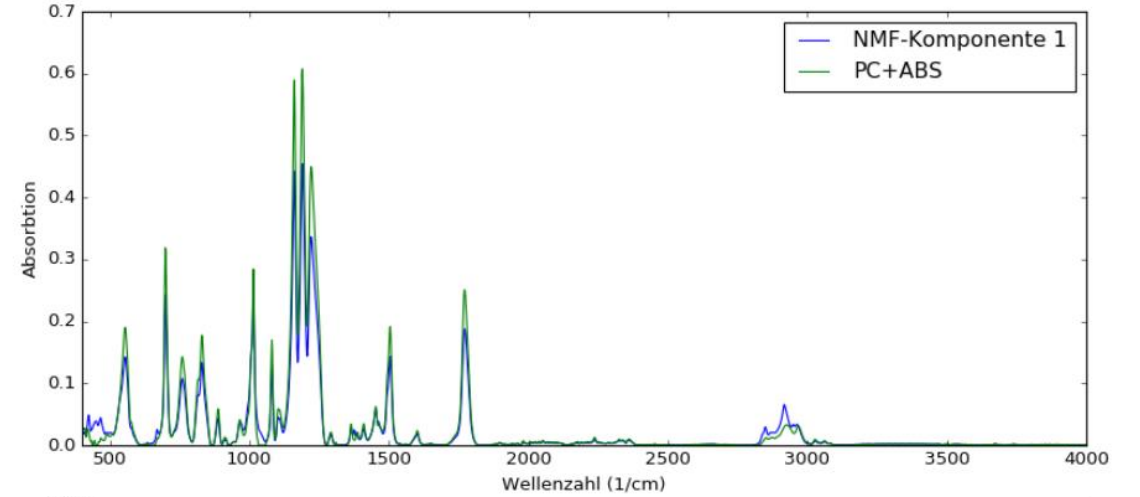
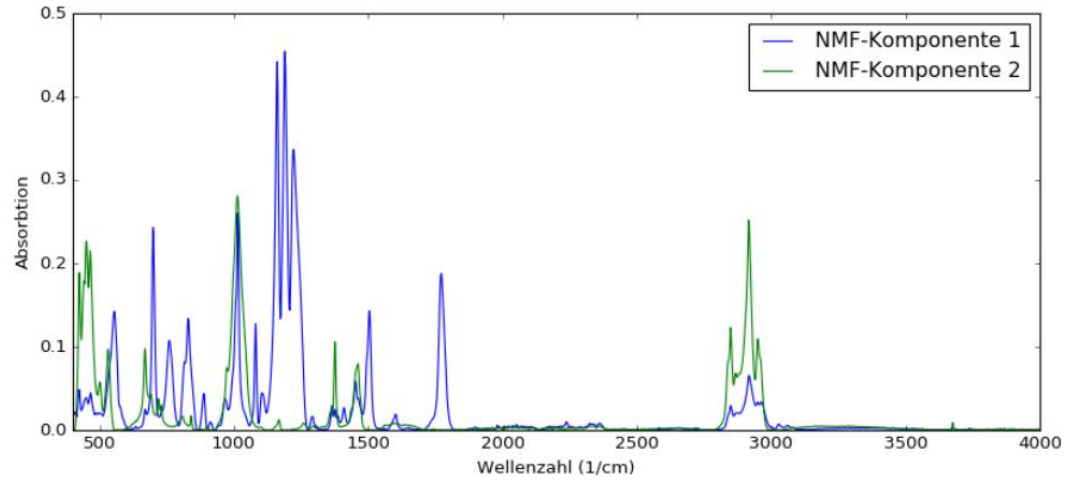
Exkurs: Spektrenentmischung mittels NMF



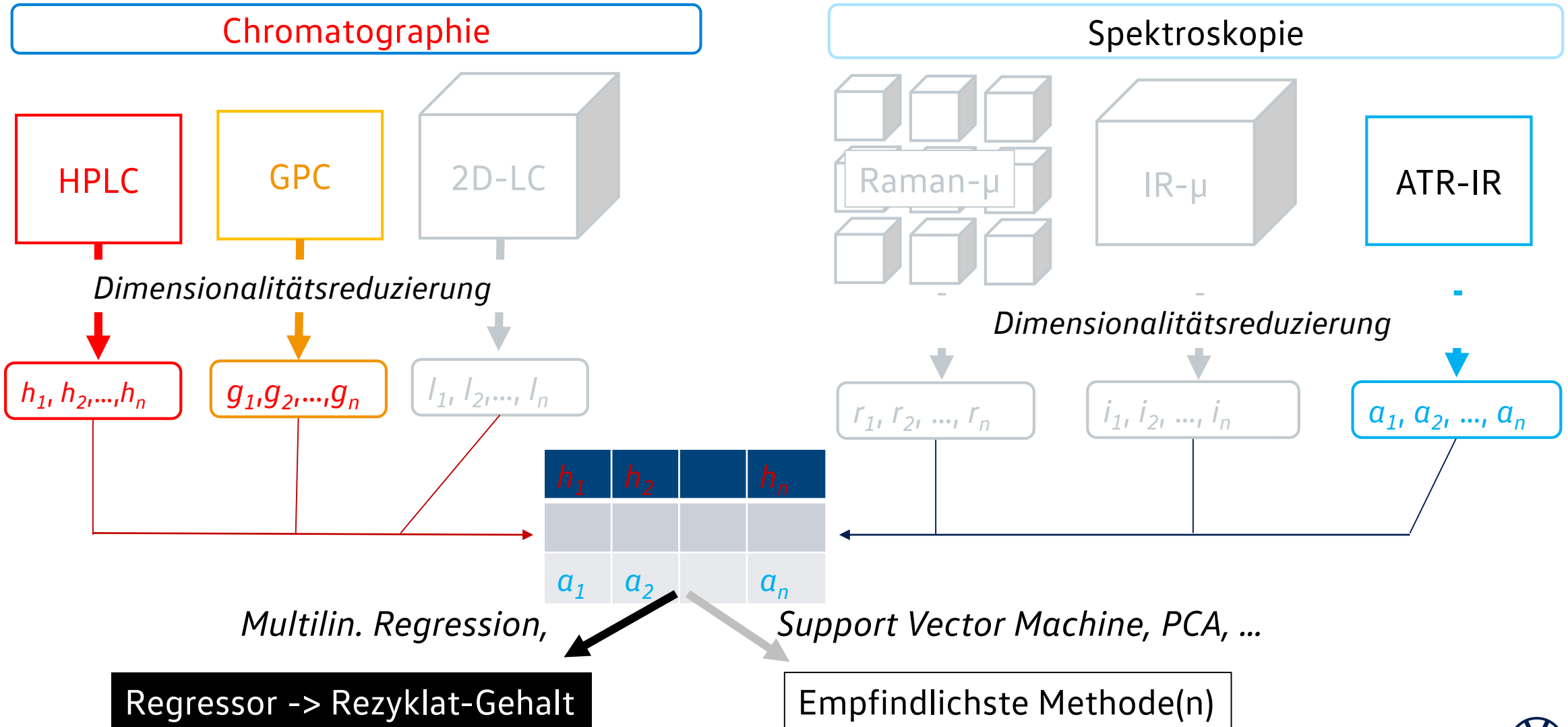
Exkurs: Spektrenentmischung mittels NMF



Exkurs: Spektrenentmischung mittels NMF



Chemometrie: Auswertungsstrategie



Regression

Messdaten
Features

Bekannte RG
Targets

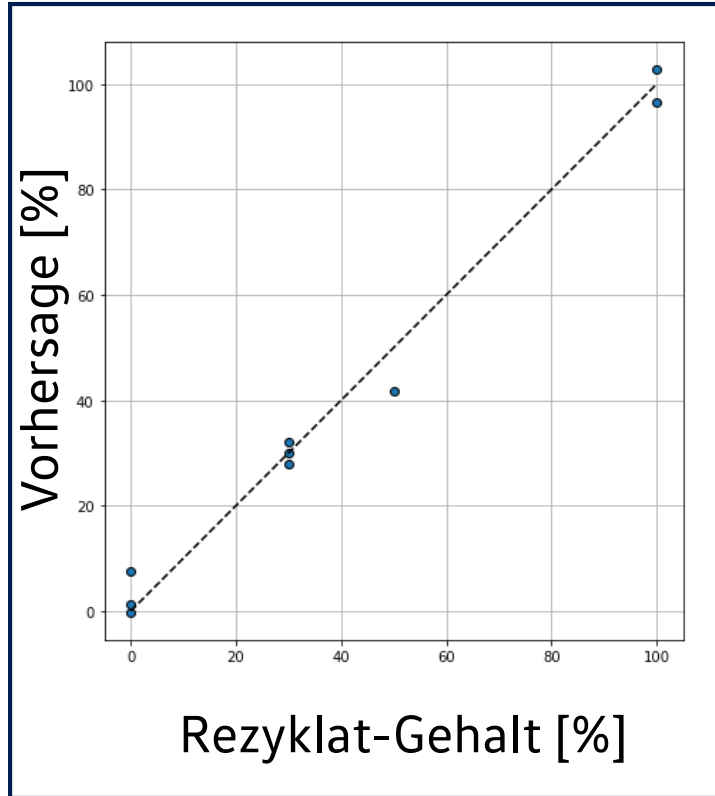
	ATR_Fingerprint	ATR_Vinyliden	ATR_Carbonyl	ATR_CH2_rock	GPC_WlogM1	HPLC_nmf_middle	HPLC_raw_hdpe	HPLC_rel_hdpe	RG	Messung
0	0.586398	0.334724	1.000000	1.000000	374600.0	0.009755	0.018590	0.018763	0.0	1.0
1	0.590843	0.342071	1.000000	1.000000	376630.0	0.000000	0.006340	0.006611	0.0	2.0
2	0.500007	0.360746	1.000000	0.959757	373410.0	0.000000	0.005805	0.005656	0.0	3.0
3	0.545477	0.377326	1.000000	1.000000	377440.0	0.000000	0.006853	0.007176	0.0	4.0
4	0.733935	0.566590	0.017608	0.839556	362740.0	0.162037	0.030240	0.029614	30.0	1.0
5	0.832212	0.649744	0.022698	0.847263	362770.0	0.237349	0.033945	0.029759	30.0	2.0
6	0.805776	0.627854	0.021799	0.869759	361700.0	0.147130	0.030120	0.027277	30.0	3.0
7	0.835365	0.656685	0.020152	0.884149	360610.0	0.260474	0.040280	0.033435	30.0	4.0
8	0.685240	0.600984	0.009514	0.762422	356090.0	0.363993	0.053961	0.046699	50.0	1.0
9	0.890985	0.749211	0.010703	0.762247	355270.0	0.390630	0.057070	0.051609	50.0	2.0

- Regression um Ergebnisse der Analytik (Features) in einem Modell zur Bestimmung des Zielwerts (Targets) zu vereinen
- Optimierung der multilinearen Regression und Gewichtung der einzelnen Features durch machine-learning Tools

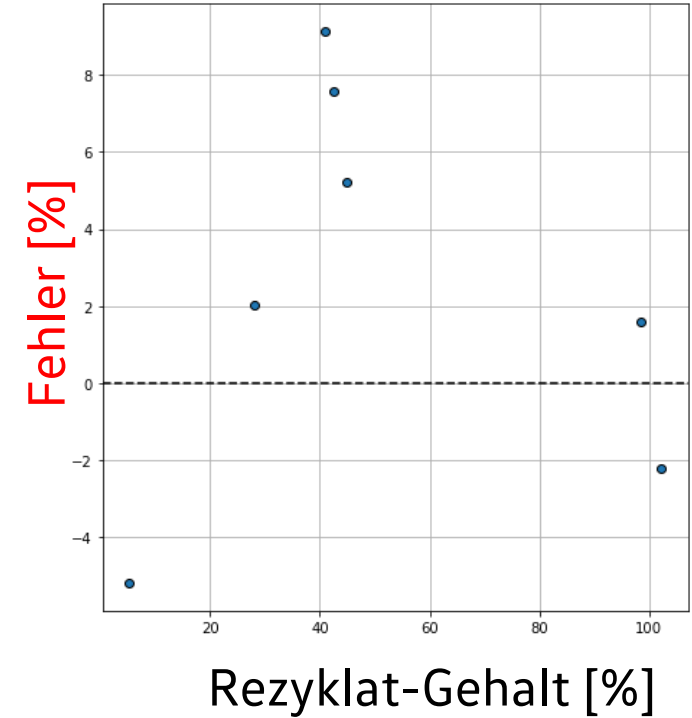
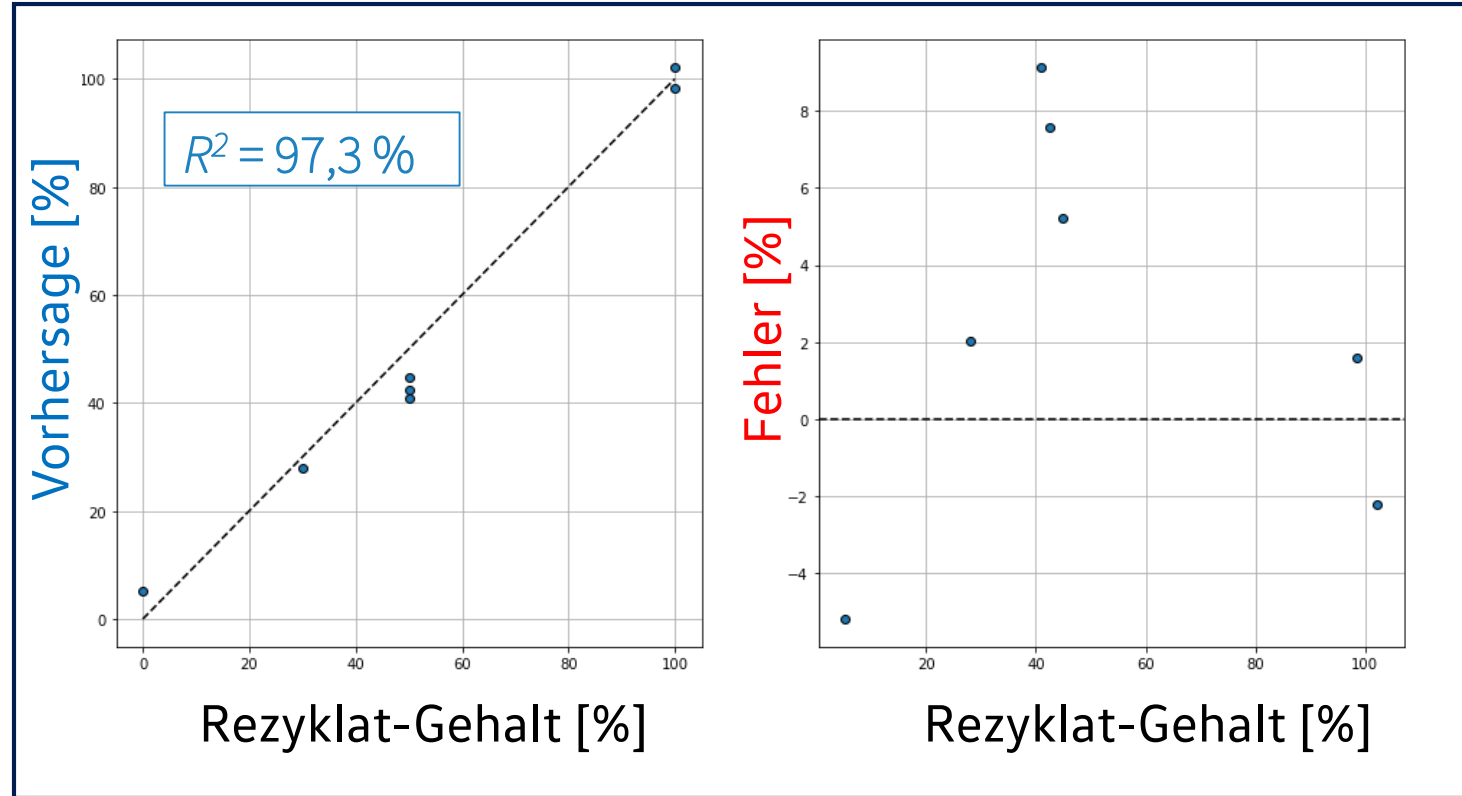


Multilineare Regression

Training (9 Muster)



Test (7 Muster)



- Multilineares Modell ermöglicht Vorhersage von Rezyklatgehalt der vorhandenen Proben mit einem Fehler < 10%
- Durch starke Varianz der Rezyklate könnte der Fehler bei anderen Rezyklattypen höher liegen
- Um den Fehler zu minimieren wird zukünftig die Datengrundlage weiter vergrößert



Zusammenfassung

- Neue Herausforderungen durch den Einsatz von Kunststoffrezyklaten
 - Wie kann eine konstante Qualität gewährleistet werden?
 - Wie kann ein Rezyklatgehalt geprüft werden?
- Analytik als Lösung für diese Herausforderungen
 - Nutzung verschiedener Analytikmethoden
 - Dimensionalitätsreduzierung und Vereinigung der Methoden in einem Modell durch machine-learning

