

Kunststoffrecycling aus Sicht des analytischen Chemikers

Dr. Peter Montag,
Polymer Standards Service GmbH

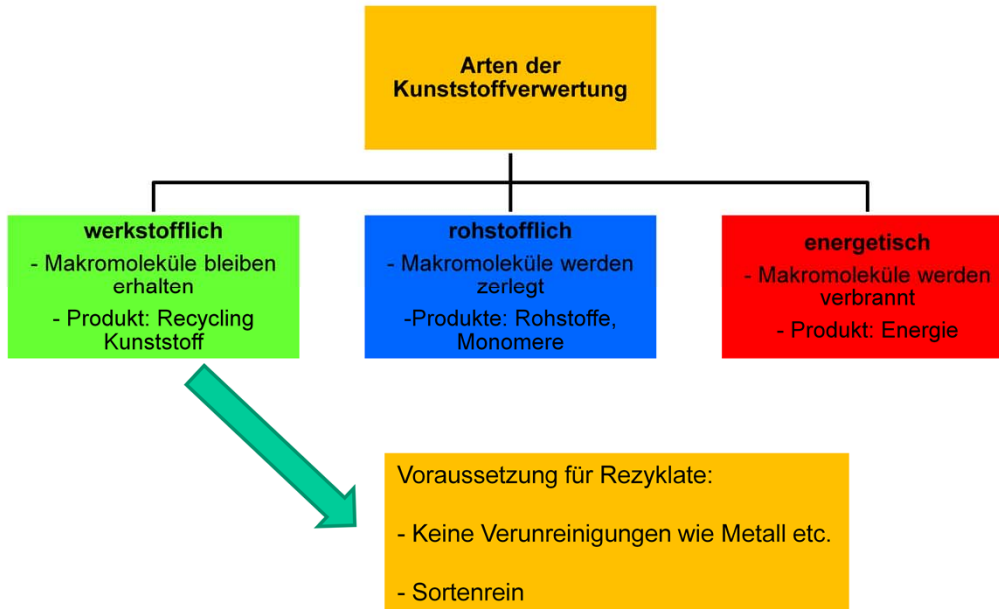


„Mittelalter
Recycling“ in Rom



Päpste nutzten Kolosseum als Steinbruch

Verwertung von Kunststoff



Kunststoffe können auf unterschiedliche Arten recycelt bzw. wiederverwertet werden.

Der beste/erste Weg ist der Mehrweegeinsatz. D.h., Flaschen werden z.B. gereinigt und wieder eingesetzt.

Einwegprodukte oder Mehrwegprodukte, deren Eigenschaften zu schlecht geworden sind, können dann unter Umständen werkstofflich verwertet werden, das Produkt ist dann ein Recyclingkunststoff.

Alternativ lassen sich Kunststoffe aber auch rohstofflich „recyclen“. Durch Pyrolyse oder Hydrierung lassen sich Kunststoffe wieder in Ihre Ausgangsstoffe (Monomere) oder ähnliche niedermolekulare Verbindungen spalten; man erhält eine Art „Rohöl“.

Kunststoffe werden auch gerne in der Müllverbrennung eingesetzt (hoher Brennwert). Hierbei besteht der Nutzen im Energiegewinn, allerdings zu Lasten der Umwelt (CO₂-Ausstoß).

Die schlechteste Alternative ist schließlich das Deponieren, schlimmstenfalls in den Ozeanen!

Das Idealbild in der Werbung



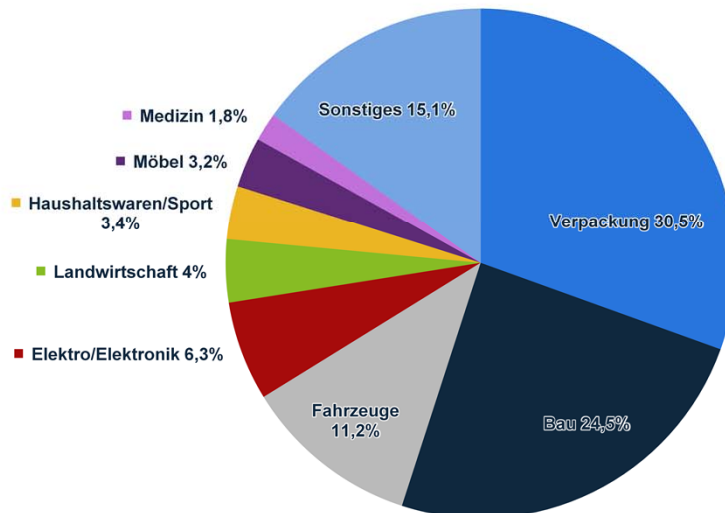
Der Trend in der Verpackungsindustrie geht eindeutig in Richtung Recycling.

Werbeträchtig wird hier verkündet, dass man mit 100% Recyclingmaterial arbeitet. Aber kann dieses Konzept global wirken, mit anderen Worten, gibt es überhaupt ausreichende Mengen geeignetes Recyclingmaterial?

Und ist dieses Material auch immer bedenkenlos einsetzbar (Schadstoffbelastungen, Verunreinigungen)?

Im Nachfolgenden soll deshalb exemplarisch an dem Kunststoff Polypropen die Problematik aus der Sicht eines analytischen Labors betrachtet werden.

Anteile der Verwendung von Kunststoff nach Einsatzgebieten in Deutschland im Jahr 2017



Hinweis(e): Deutschland
Weitere Angaben zu dieser Statistik, sowie Erläuterungen zu Fußnoten, sind auf [Seite 74](#) zu finden.
Quelle(n): PlasticsEurope; Conversio; [ID 226759](#)

4

Das Kuchendiagramm zeigt die typische Aufteilung der Verwendung von Kunststoffen. Zwischen einzelnen Ländern bestehen hier wenig Unterschiede.

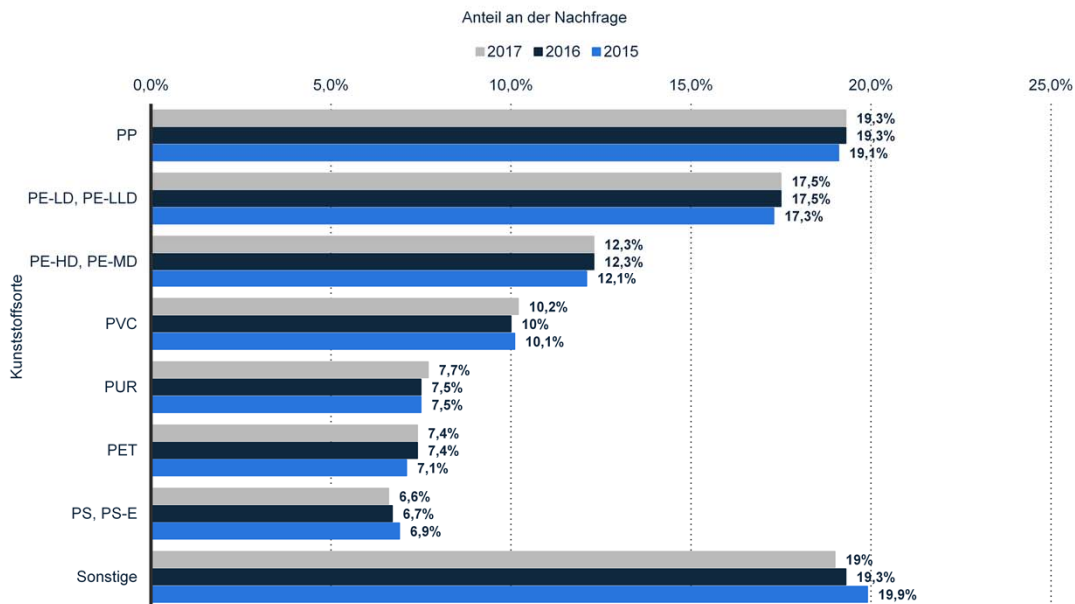
In den meisten Anwendungsbereichen wie z.B. der Bauindustrie werden diese Kunststoffe längere Zeit eingesetzt, bis hin zu Jahrzehnten (z.B. unterirdische PE-Rohre).

Demgegenüber steht der nicht unerhebliche Bereich der Verpackung, der mehr als 30% ausmacht.

Hier finden mit wenigen Ausnahmen Einmalanwendungen statt.

D.h. die Kunststoffe fallen nach kurzer Zeit als „Abfall“ an.

Anteile der Kunststoffsorten an der europäischen Kunststoffnachfrage in den Jahren 2015 bis 2017



Hinweis(e): Europa
 Weitere Angaben zu dieser Statistik, sowie Erläuterungen zu Fußnoten, sind auf [Seite 62](#) zu finden.
 Quelle(n): PlasticsEurope; Consultic; myCEPPI; Conversio; [ID 206539](#)

5

Aufgrund der vielen unterschiedlichen technischen Ansprüche an Kunststoffe existieren auch die unterschiedlichsten Kunststoffarten. Dabei kann es sich um Homopolymere handeln, vielfach werden aber Copolymere eingesetzt, weil hier gezielte Eigenschaften „designed“ werden können.

Schaut man sich die Graphik an, so kann man erkennen, dass hierbei fast 50% auf die sogenannten Polyolefine (PP, PE etc.) entfallen.

Da diese Gruppe der Kunststoffe auch im Verpackungsbereich eingesetzt wird, spielen die Polyolefine auch im Bereich des Recyclings eine große Rolle.

Da es sich um Kohlenwasserstoffe handelt, die keine weiteren Atome/funktionelle Gruppen enthalten, kann man vermuten, dass hier das Recycling einfacher ist als bei anderen Kunststoffen.

Ob das tatsächlich so ist, sollen die nachfolgenden analytischen Betrachtungen zeigen.

Sortenreines PP ?

| | | | |
|--|--|--|--------------|
| | PET or PETE Polyethylene terephthalate water bottles - juice bottles - shampoo bottles egg boxes - strawberry clamshells one of the safer plastics - when stored in a cool & dry location out of direct sunlight should not be reused (it supports bacterial growth) should not be heated (it can leach into food) widely recycled - suitable for 3D printing | | PETE |
| | HDPE High-density polyethylene milk jugs - juice bottles - butter tubs cleaning products - toiletry bottles one of the safest plastics - low risk of leaching strong and durable HDPE can handle sunlight and freezing widely recycled - can be recycled repeatedly | | HDPE |
| | V or PVC Polyvinyl chloride pipes - window profiles building materials - shower curtains some cling film and food wrapping electric cable insulation not recommended around kids or food high risk of leaching sometimes recycled in Europe, not widely recycled elsewhere | | PVC |
| | LDPE or PE-LD Low-density polyethylene six pack rings - plastic bags some cling film - flexible tubes - many lids tubing - bread bags considered reasonably safe for food use and reuse not as durable as HDPE not widely recycled - requires special handling, collection points usually found in stores | | PE-LD |
| | PP Polypropylene rope - fishing nets - plastic straws - yogurt pots some toothbrushes - some toys - cereal bags disposable diapers - bottle tops - microwave dinner one of the safer plastics - excellent heat tolerance considered safe for reuse often found washed up miles away - it floats! can be recycled - becoming more common | | PP |
| | PS Polystyrene / Styrofoam disposable coffee cups - take out containers soup containers - packaging foam packaging peanuts - insulation - coolers lightweight and a good insulator - flammable not considered safe for food use - do not heat leaches styrene, a known carcinogen often found washed up miles away - it floats! very rarely recycled - cost prohibitive | | PS |
| | OTHER Polycarbonates, PLA, LEXAN, ABS PLA "bio-plastics" - compostable plastics some baby bottles - some water bottles some food containers #7 is a catch-all for plastics not included in the other 6 codes. Safety for food and reuse varies. May contain BPA #9 - ABS (Acrylonitrile butadiene styrene) is used in toys, 3D printing, TVs & electronics. rarely recycled - ABS is recyclable for 3D printing | | OTHER |

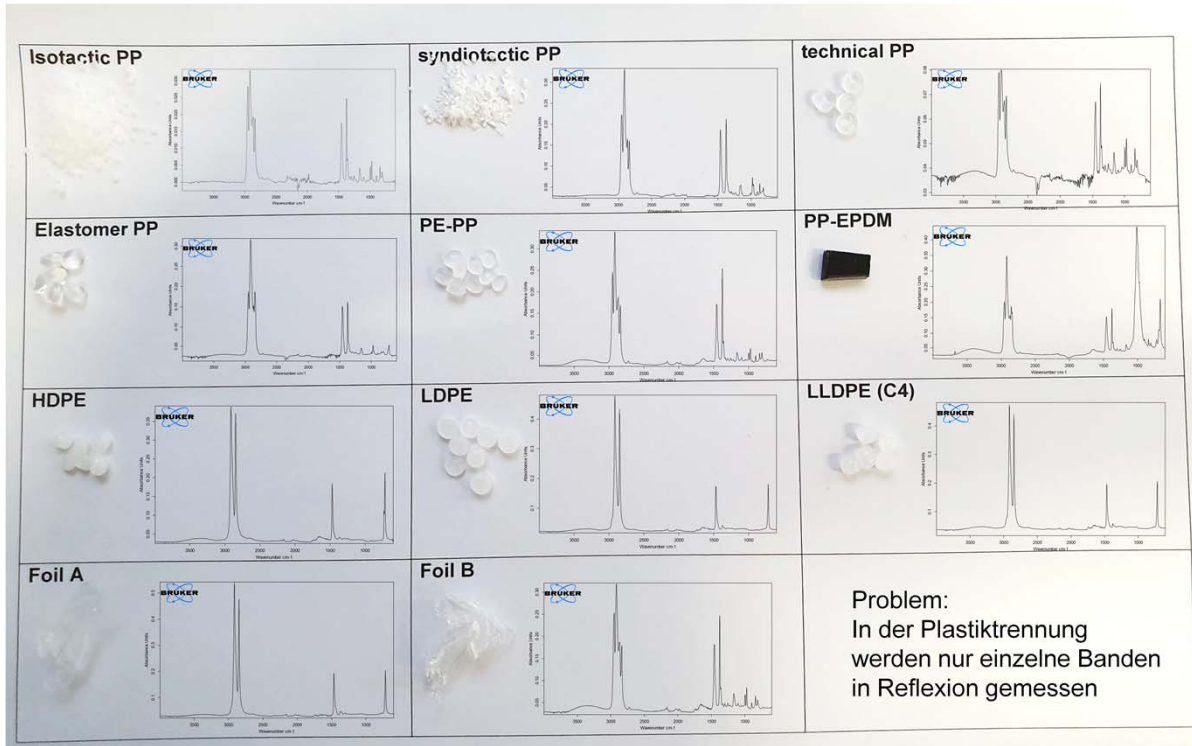
Sortenreinheit und Trennung wird durch FTIR geprüft/durchgeführt

Eine Grundanforderung an das Recycling ist, dass man für die Herstellung von z.B. Formteilen sortenreinen Kunststoff einsetzt. Man kann sich vorstellen, dass es fatale Folgen haben kann, wenn z.B. bei 155° schmelzendes Polypropen mit PET verunreinigt ist, welches erst bei 260°C schmilzt. Man wird unweigerlich Einschlüsse erhalten, die das Produkt unbrauchbar machen. Noch fataler kann die Anwesenheit von Metallverunreinigungen sein, da diese dann sogar die Spritzgussmaschinen durch Abrieb zerstören können.

In Deutschland soll durch den „grünen Punkt“ gewährleistet werden, dass die Kunststoffe einzuordnen sind, sie tragen einen entsprechenden Zahlencode. Hierbei wird sogar zwischen HDPE und LDPE unterschieden. Diese beiden sind zwar chemisch gleich aufgebaut, aber aufgrund unterschiedlicher Topologie so anders aufgebaut, dass sie sich anwendungstechnisch völlig verschieden verhalten und nicht vermischt werden sollten.

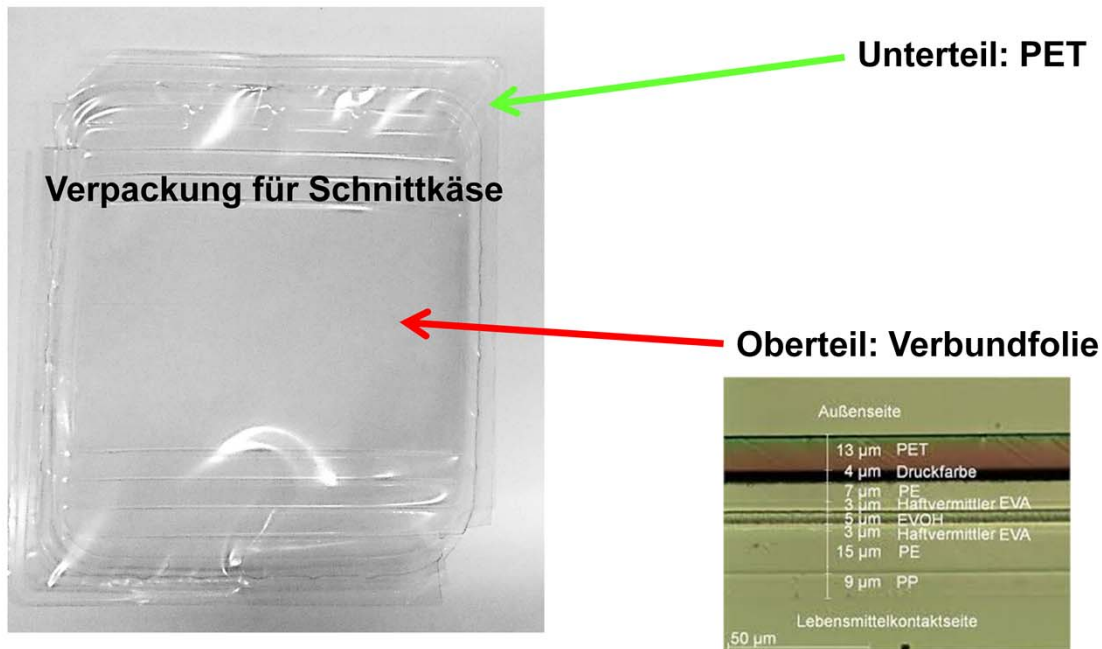
Das hier untersuchte Polypropen hat hierbei die Nummer 5. Es fragt sich nun, ob alle mit „5“ gesammelten PP-Abfälle wirklich sortenrein sind und wie man eigentlich „sortenrein“ für eine gute Wiederverwendbarkeit definieren muss.

Was bedeutet „sortenrein“ und wie kann man es detektieren?



Um Kunststoffe im Verpackungsabfall sortenrein trennen zu können, benötigt man eine schnelle Detektionsmethode. Manuelles Sortieren findet hier zwar auch statt, aber, wenn man nicht gerade die gerade beschriebene Kennzeichnung sieht, ist die Identifizierung schwierig. Eine schnelle Methode stellt hier die Infrarotspektroskopie dar. Jeder Kunststoff hat charakteristische Schwingungen, mit denen man ihn identifizieren kann. Dieses zeigen die hier aufgeführten Beispiele auf. Man kann relativ leicht den Unterschied der ersten 5 PP Proben im Vergleich zu den 3 PE-Typen erkennen. Aber es ist schwierig zwischen den unterschiedlichen PP-Typen untereinander und den verschiedenen PE-Typen zu unterscheiden. Erschwerend kommt hinzu, dass aus Zeitgründen bei der Sortierung nicht das gesamte FTIR-Spektrum genutzt werden kann und in Reflexion gemessen wird (man also nur die Oberfläche des Abfallstücks erfasst). Das kann zu einigen Problemen führen. Sieht man sich das FTIR-Spektrum des PP-EPDMs an, so unterscheidet es sich deutlich von den anderen, aber warum? Der große Unterschied kommt hier durch den Füllstoff. Also wie behandelt man Kunststoffe mit Füllstoffen im Recycling? Diese sollten konsequenterweise aus dem Recyclingmaterial entfernt werden.

Problem: Verbundfolien



Schaut man sich die Folien A und B und ihre Spektren auf der vorhergehenden Darstellung an, so könnte man meinen, dass die Sachlage klar ist, die eine Folie besteht aus PE, die andere aus PP.

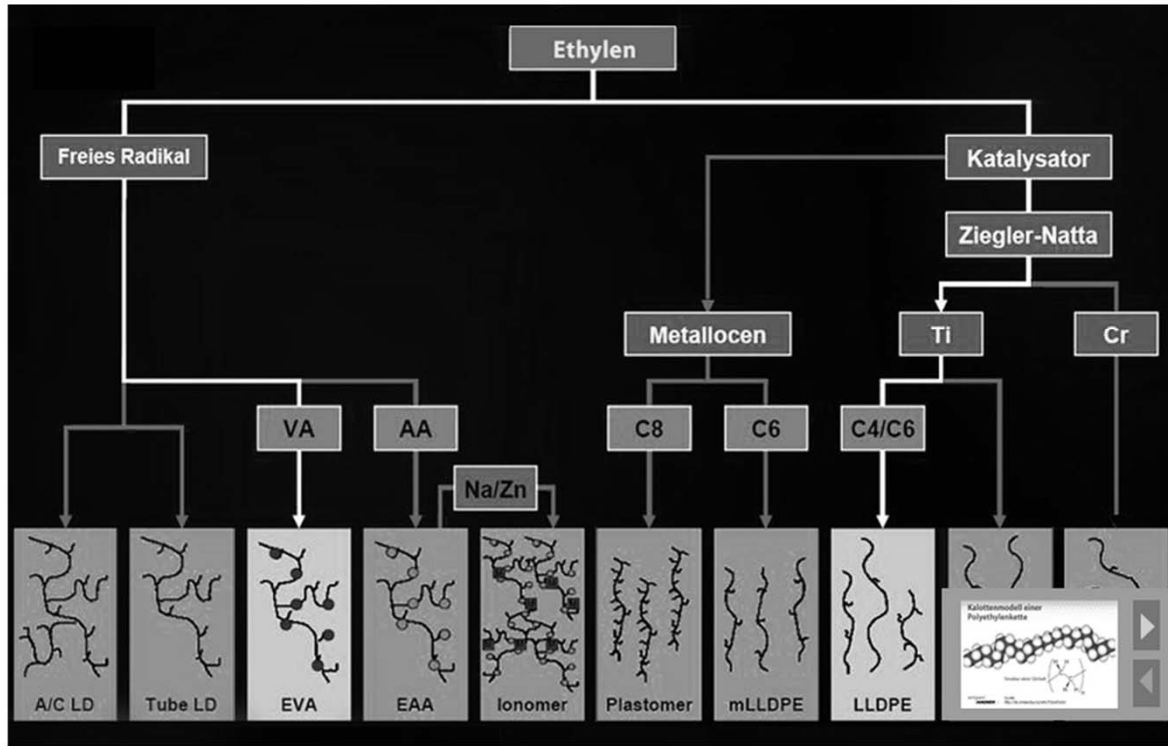
Doch hier kommen die Einschränkungen der Reflexionsmessung zum tragen. Aufgrund der unterschiedlichen, für die FTIR nicht durchstrahlbaren, Schichtdicken, muss man in Reflexion messen und erhält ein FTIR-Spektrum der Oberfläche.

Die oben dargestellte Verpackung für Schnittkäse zeigt das Problem auf.

Die Unterschale besteht aus reinem PET und lässt sich daher sortenrein wieder verwenden.

Anders die dünne Deckfolie. An diese werden hohe Ansprüche an Gasdurchlässigkeit, Wasserdurchlässigkeit, Bedruckbarkeit, Klebeeigenschaften und vieles mehr gestellt. D.h. hier kommen Verbundfolien zum Einsatz, deren Aufbau man in dem Mikroskopbild sieht. Sie besteht aus 8 Schichten unterschiedlicher Polymere. Da diese z.T. unverträglich sind, werden diese mit z.B. EVA-Zwischenschichten gekoppelt. Ein sehr komplexes System, was im IR als PP oder PET erscheint, je nachdem von welcher Seite der IR-Strahl auftritt. Diese Folie lässt sich nicht leicht sortenrein auftrennen und sollte auf keinen Fall so in den Recyclingprozess gelangen !

Verschiedene Strukturen von Polyethylen

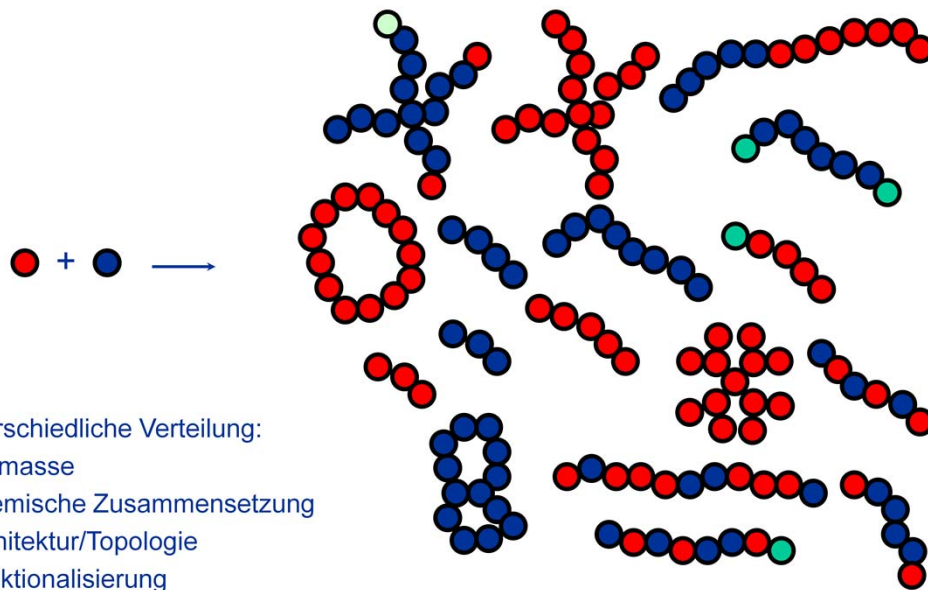


Auch wenn Polyethen „nur“ aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, weist es strukturell je nach Herstellmethode diverse strukturelle Unterschiede auf.

Diese beruhen überwiegend auf dem architektonischen Aufbau, so dass diese spektroskopisch schwer zu fassen sind.

Dabei zeigen die unterschiedlichen PE-Typen makroskopisch deutliche Unterschiede und werden deshalb für unterschiedliche Anwendungen genutzt. Daher sollte auch hier eine Vermischung vermieden werden!

Synthese von Makromolekülen



Polymere weisen keine monodisperse Molmasse oder einheitliche chemische Struktur auf. Sie werden vielmehr bei der Polymerisation durch statistische Prozesse gelenkt. Hierdurch erhält man verschiedene Verteilungen. Bei den Homopolymeren, also Polymeren aus nur einem Typ Monomer, treten Verteilungen hinsichtlich der Molmasse/Kettenlänge auf, die Architektur/Topologie kann unterschiedlich sein. Es können lineare Ketten oder verzweigte Strukturen auftreten, Ringstrukturen oder Dendrimere sind möglich.

Noch komplexer werden Polymerisationen, wenn man statt einen Monomer zwei oder mehrere einsetzt. Dann spielt auch die chemische Zusammensetzung eine große Rolle (Blockcopolymer, statistische Copolymer, Endgruppenfunktionalisierung).

Während man bei Polymerisationen noch steuernd in den Prozess eingreifen kann, muss man in einem „Kunststoffabfallgemisch“ davon ausgehen, dass alle diese Strukturen aufgefunden werden können. Dieser Komplexität muss dann bei der Aufarbeitung Rechnung getragen werden.

Einflüsse der Molmassenverteilung



Kunststoffe sind physikalische Mischungen verschiedener langer Polymerketten

Kettenlänge und Kettenlängenverteilung beeinflussen die physikalischen Eigenschaften

| Eigenschaft | Molmassenzunahme bewirkt | Engere Verteilung bewirkt |
|---------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Zugfestigkeit | + | + |
| Dehnbarkeit | + | - |
| Festigkeit | + | + |
| Sprödigkeit | + | - |
| Härte | + | - |
| Abriebfestigkeit | + | + |
| Glastemperatur | + | + |
| Schmelzviskosität | + | + |
| Adhäsion | - | - |
| Chem. Beständigkeit | + | + |
| Löslichkeit | - | o |

Eigenschaft wird: + ausgeprägter
- schwächer
o wenig beeinflusst

Die Molmasse und deren Verteilung hat einen großen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften. So ist z.B. das Butan (Dimer des „Polyethens“) ein Gas, das Pentamer n-Dekan eine Flüssigkeit, niedermolekulare PE´s sind Wachse und letztendlich UHMWPE ist ein Feststoff, der nicht mehr aufgeschmolzen werden kann.

Bei vielen Eigenschaften, die in der Tabelle dargestellt sind, werden diese Eigenschaften mit steigender Molmasse größer.

Einfluss auf die Schmelzviskosität



Polypropylen 1
(Molmasse M_{PP1})

Ideale Schmelze



Polypropylen 2
(Molmasse M_{PP2})

$M_{PP2} < M_{PP1}$
Zu weich



Polypropylen 3
(Molmasse M_{PP3})

$M_{PP3} > M_{PP1}$
Zu zäh

Exemplarisch soll hier der Einfluss auf die Schmelzviskosität betrachtet werden.

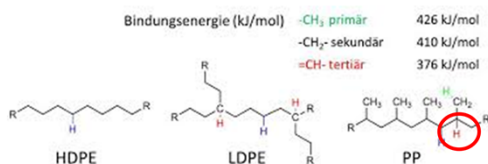
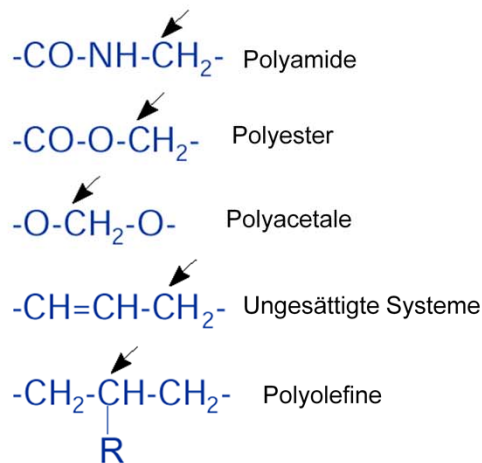
Um zum Beispiel Becher aus Polypropylen herzustellen, muss das Material aufgeschmolzen werden und wird dann in einer Spritzgussmaschine verarbeitet. Als kritische Parameter müssen hier dann an der Maschine die Temperatur und die Geschwindigkeit des Schneckenextruders eingestellt werden, da das Material eine definierte Schmelzviskosität besitzt. Ziel ist dabei bei möglichst großem Durchsatz perfekte Formteile zu erhalten.

Polypropylen 1 hat eine Molmassenverteilung für die die optimalen Parameter eingestellt wurden. Was passiert nun, wenn die Molmasse kleiner wird? Das Formteilwerkzeug wird voll gefüllt und ein guter Becher wird aus der Maschine ausgeworfen. Dieser ist allerdings noch warm und weich. Da die Molmasse zu niedrig ist, fällt der Becher „in sich zusammen“. Wenn die Molmasse höher als die originäre ist, dann ist die Formstabilität kein Problem. Aber die Schmelzviskosität ist größer, die Schmelze verteilt sich langsamer und die Form wird nicht richtig gefüllt. Da man die Spritzgussmaschine nicht einfach jedes Mal „nachjustieren“ kann, ist eine gleichbleibende Molmassenverteilung in unterschiedlichen Chargen extrem wichtig.

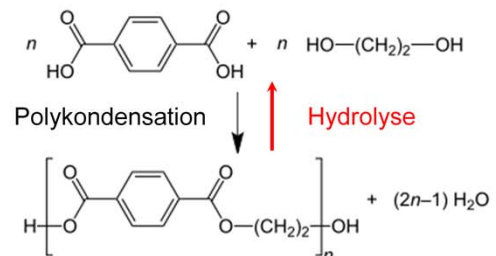
Warum sind einige Kunststoffe gut zu recyceln, andere aber nicht?



Radikalbildung am Polymer



Hydrolyse von Polykondensaten



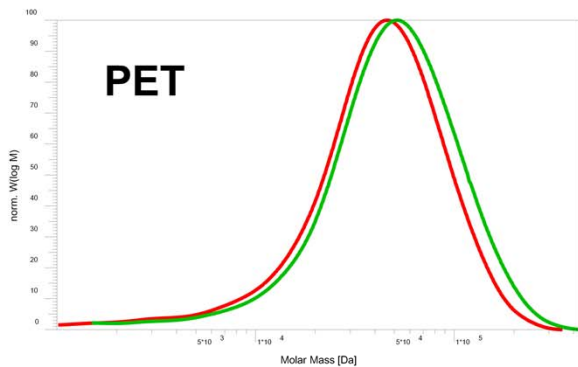
PP ?

Das „Paradebeispiel“ im Recycling ist PET. Hauptsächlich werden PET-Flaschen im Mehrweg eingesetzt. Und selbst wenn nicht, so lassen sich die benutzten Flaschen schreddern und neu blasformen. Gilt das auch für das Polypropen?

Das PET ist ein sogenanntes Polykondensat. Bei der Polykondensation findet die klassische Umsetzung „Säure plus Alkohol gibt Ester plus Wasser“, statt, hier Polyester. Die Reaktion ist reversibel, d.h. der Polyester kann hydrolysiert werden.

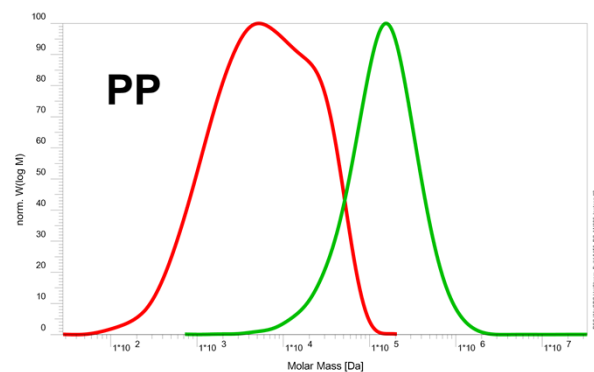
Anders sieht es bei Polymeren aus. Diese werden z.B. durch radikalische Polymerisation erzeugt und bauen auch wieder bevorzugt radikalisch ab. Je nach chemischer Zusammensetzung sind die unterschiedlichen Funktionalitäten leichter radikalisch „anzugreifen“. Beim PP kann dieses bevorzugt am tertiären H-Atom am Methylgruppen-C-Atom erfolgen. Diese Bindung ist vergleichsweise schwach.

Warum sind einige Kunststoffe gut zu recyceln, andere aber nicht?



Hydrolyse:
Kettenabbau vom Kettenende
Langsamer Abbau

Radikalbildung:
Statistischer
Kettenabbau
Schneller Abbau

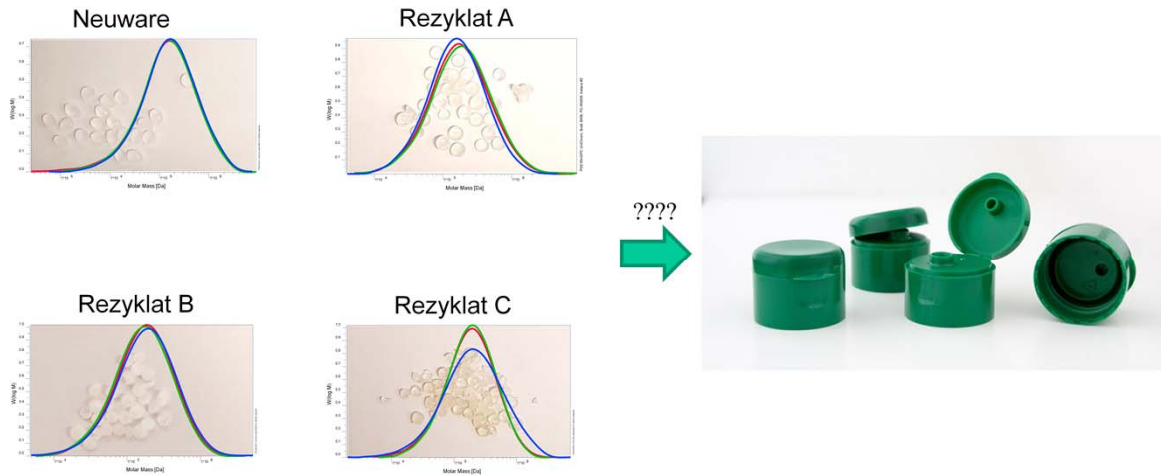


Schauen wir uns zunächst das Polykondensat PET an. Die grüne Kurve zeigt das Ausgangsmaterial. Findet nun vom Kettenende her durch Hydrolyse Abbau statt, so geschieht das langsam. Dadurch sieht es so aus, als würde sich die Molmassenverteilung verschieben. Dieses liegt daran, dass jede Polymerkette mit relativ gleicher Wahrscheinlichkeit am Ende die gleiche Kettenlänge „verliert“. Dadurch wird die Verteilungsbreite nicht geändert sondern die Molmassenverteilungskurve nur verschoben.

Ganz anders ist der Ablauf beim Polypropylen. Aus dem grün dargestellten Originalmaterial wird nun durch einen statistischen radikalischen Kettenabbau das Polymer verändert. Hierbei können die beschriebenen Methylgruppen-C-Atome an einer beliebigen Kettenstelle angegriffen werden und nicht nur am Kettenende! Da längere Ketten mehr diese „Angriffspunkte“ besitzen als kürzere, ist der Abbau bei höheren Molmassen wahrscheinlicher. Die entstehenden Bruchstücke sind unterschiedlich groß und erzeugen in der Regel eine breitere Verteilung, die kaum noch etwas mit der Originalverteilung zu tun hat.

Man erkennt also, warum man PP nicht wie PET beliebig in einen Zyklus recyceln kann. In Konsequenz bedeutet das, recyceltes PP muss immer aus hochwertigerem Material ursprünglich bestanden haben, als für die neue Anwendung nötig. Es ergibt sich eine „Abwärtsspirale“ der Qualität in der Anwendung.

Kann man PP-Neuware durch Rezyklate ersetzen ?



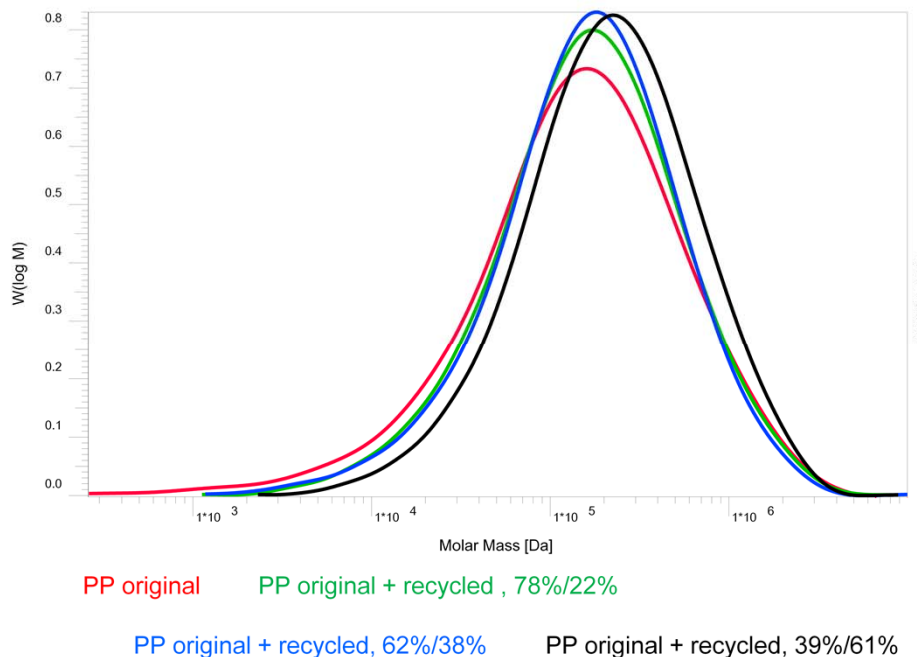
Wie in der einleitenden Werbung aufgeführt, werden z.B. Reinigungsmittelverschlusskappen aus PP gefertigt. Dabei darf man nicht außer Acht lassen, dass diese Verschlüsse hohe Ansprüche an das polymere Material stellen. Das Scharnier muss flexibel sein und darf nicht nach kurzer Nutzung zerreißen. Der sogenannte Dorn muss die Dosageöffnung dicht verschließen, soll aber leicht zu öffnen sein u.v.m.. Dieses System ist demnach für Störungen in den Molmassenverteilungen als empfindlich anzusehen. Wenn man sich Neuware, also frisch hergestellte PP-Granulate, mittels GPC anschaut, so sind diese sehr homogen. Bei der Untersuchung einzelner Granulat Körner weisen alle im Rahmen der Messgenauigkeit identische Molmassenverteilungen auf.

Ganz anders bei den untersuchten Rezyklaten. Rezyklat A zeigt zwischen einzelnen Granulaten leichte Unterschiede in den Verteilungen, einige Granulate neigen zur „Clusterbildung“.

Rezyklat B ist deutlich homogener, aber die Granulat Körner sind im Vergleich zum Originalmaterial trübe.

Rezyklat C weist sehr unterschiedliche Verteilungen auf. Außerdem sind die Granulat Körner gelblich verfärbt. Es wird schon durch die GPC Messungen deutlich, dass aufgrund der Inhomogenität der einzelnen Granulat Körner mit Schwierigkeiten zu rechnen ist. Z.B. ist das Granulat Korn mit der blauen Kurve in Rezyklat C schwerer zu schmelzen. Gelangt dieses ausgerechnet an die Scharnierstelle, so muss man damit rechnen, dass dieses nur teilweise vorhanden sein wird, weil die dünne Form nicht gefüllt wird.

Kann man PP-Neuware durch Rezyklate ersetzen ?



Wieviel Veränderung in der Molmassenverteilung ist makroskopisch tolerierbar?

Aus den bisherigen Betrachtungen wird klar, dass man PP Neuware nur schwer durch 100% Rezyklat ersetzen kann.

Was wäre eine Alternative? Man kann sich überlegen, dem Originalmaterial soviel Rezyklat zuzudosieren, dass die Eigenschaften sich nicht verändern. Dieses kann man mittels GPC experimentell über die Molmassenverteilungen ermitteln. Die Überlagerung zeigt, dass sich Rezyklat, welches nicht die exakt gleiche Molmassenverteilung hat, zudosieren lässt und je nach Dosage die Verteilung verändert. Dabei erscheinen Dosagen bis 50% nur eine geringe Verbreiterung der Verteilung zu liefern. Bei 60% wird die Verteilung breiter und insbesondere die hochmolekularen Anteile steigen an. Spätestens hier sind Probleme beim Spritzgießen mit dem Produkt zu erwarten.

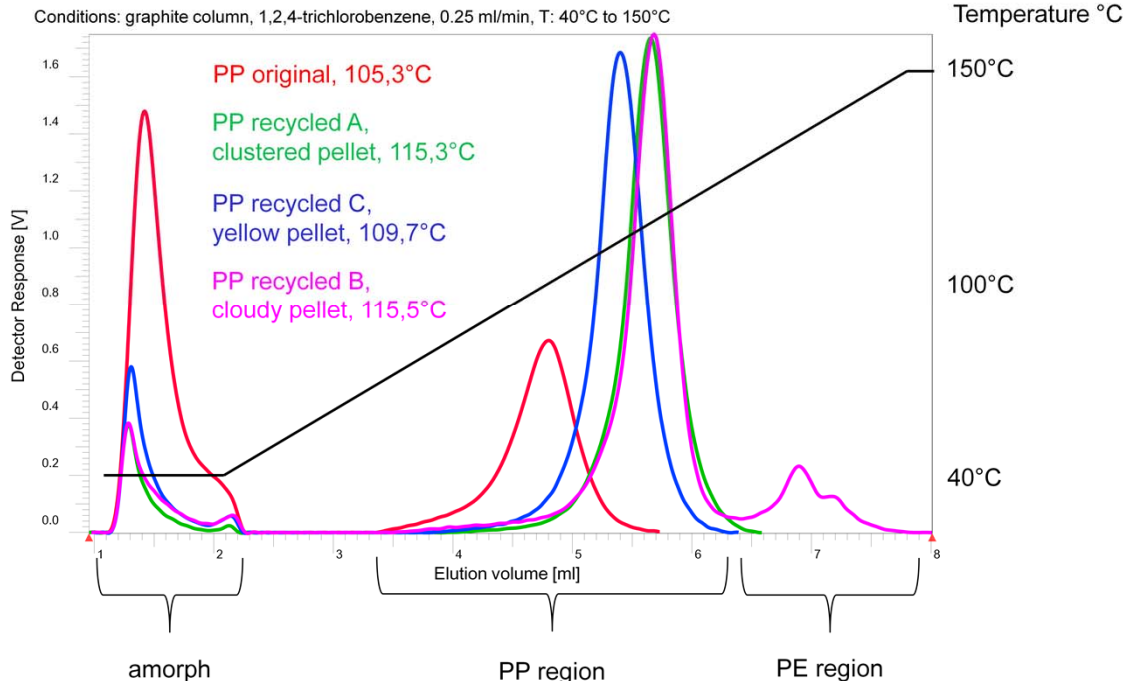
Der Vorteil der GPC ist hier, dass man noch nicht einmal physikalische Mischungen untersuchen muss, sondern rechnerisch aus den beiden GPC-Ergebnissen Neuware/Rezyklat, die Mischungsverteilungen berechnen kann.

Natürlich müssen diese Mischungen dann im realen Einsatz überprüft werden, da es sich hier allenfalls um eine Annäherung handelt. Grundvoraussetzung ist allerdings die Homogenität der Proben, also sollten diese vorextrudiert werden!

Kann man PP-Neuware durch Rezyklate ersetzen ?



Temperature Gradient Interaction Chromatography



Neben der Molmassenverteilung spielen auch topologische Unterschiede und chemische Zusammensetzung eine große Rolle. Im Falle von Polyolefinen kann man hier die patentierte TGIC-Chromatografie einsetzen. Hier wird die Probe zunächst gelöst und durch schnelles Abkühlen auf einer Graphitsäule ausgefällt. Durch langsames Erwärmen wird die Probe wieder gelöst. Dabei findet eine Trennung nach Löslichkeit/Kristallinität statt. Zusätzlich findet über die Graphitoberfläche ein Trennung nach Ethenkettensegmenten statt. Das Originalmaterial weist 2 Bereiche auf. Zunächst eluieren die amorphen Anteile, die auch noch bei niedrigen Temperaturen löslich sind. Diese sorgen für die Flexibilität des Materials, was z.B. wichtig für das Filmscharnier ist.

Bei einer Temperatur von 105,3°C lösen sich die kristallinen Anteile wieder auf und sie eluieren, da sie keine Wechselwirkung zeigen, dann direkt.

Rezyklat A zeigt ein ähnliches Verhalten. Auch hier findet man einen amorphen und einen kristallinen Anteil. Aber der amorphe Anteil ist wesentlich geringer und die Lösetemperatur höher. Da die Lösetemperatur mit dem Schmelzpunkt korreliert, kann man davon ausgehen, dass sich A schlechter verarbeiten lässt und die Eigenschaften anders sind! C ist ähnlich, aber durch die niedrigere Lösetemperatur dem Originalmaterial ähnlicher.

Das Rezyklat B ist fast identisch mit dem Material A. Es besteht aber ein wesentlicher Unterschied: Es lässt sich im Elutionsbereich von PE ein nicht unerheblicher Anteil PE detektieren! Also handelt es sich beim Rezyklat B um ein Blend aus PP und PE. Dieses erklärt auch die Trübung der Granulatkörner!

Kann man PP-Neuware durch Rezyklate ersetzen ?



- „Sortenrein“ wie z.B. „PP“ alleine reicht nicht zur Charakterisierung aus
- Die Molmassenverteilung Rezyklat muss der Neuware entsprechen
- Es ist fast unmöglich 100% Rezyklat einzusetzen, um gleiche Eigenschaften wie mit Neuware zu erhalten
- Physikalische Gemische sind nahezu unbrauchbar wegen starker Molmassenschwankungen
- Rezyklate müssen zur Homogenisierung vorextrudiert werden
- Geeignete Rezyklate lassen sich bis maximal 50% der Neuware zudosieren ohne dass die Eigenschaften verändert werden

Warum Additive/ was sind Additive

Additive dienen zur Stabilisierung von Polymeren

- Prozeßstabilisierung
- Temperatur und Oxidationseinflüsse
- UV-Stabilisierung

Additive dienen zur Veränderung der Eigenschaften von Polymeren

- Gleiteigenschaften, Sprödigkeit etc.
- Farbe, Leitfähigkeit
- Kristallisationseigenschaften, Lichtdurchlässigkeit etc.

.....und und und

Wenn Additive “versagen...”:

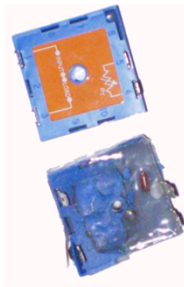


Verfärbungen



Additive beeinflussen:

- Brüche
- Verfärbungen
- Risse
- Reinheit
- Kontamination
- Migration
- Verformung, Formstabilität
- Homogenität



Warum haftet der Lack nicht am Schuhabsatz ?

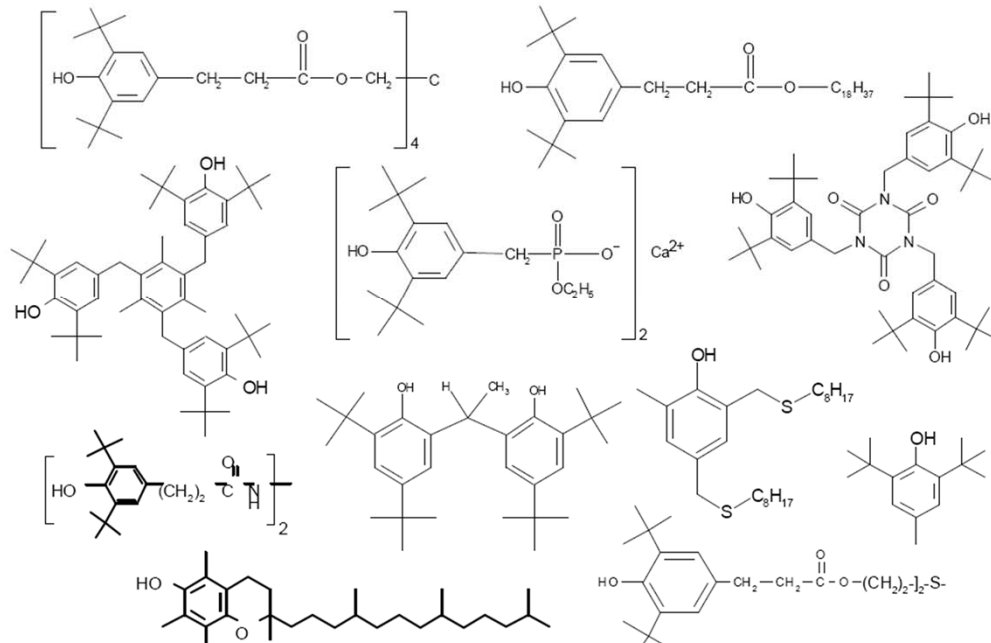
Zersetzungen

Eine falsche Additivierung oder der Verbrauch der Additive kann drastische Auswirkungen auf den eingesetzten Kunststoff haben.

Verfärbungen sind dabei noch die „kleineren Übel“, je nach Anwendung! Die abgebildete Waschmaschine zeigt ein typisches Beispiel. Die auftretende Verfärbung mindert zwar nicht die Nutzungsfähigkeit, sollte aber bei einem so hochpreisigen Gerät nicht auftreten. Die Verfärbung stammt vom Irganox 1010. Wenn dieses seine Aufgabe erfüllt, bildet es gelb-braune Abbauprodukte. Dieses ist auch nachgewiesenermaßen der Grund für die Verfärbung von Rezyklat C. Hier sollten dann einfach andere Antioxidantien eingesetzt werden, welche keine gefärbten Abbauprodukte bilden. Sind Additive nicht mehr vorhanden oder verbraucht, dann führt das letztendlich zum Abbau des Kunststoffs.

Es können aber auch durch falsche Additivierung Probleme entstehen. So lässt sich z.B. der dargestellte Schuhabsatz nicht mehr lackieren, weil ein Entformungsmittel auf der Oberfläche des ABS-Schuhabsatzes eine Anhaftung verhindert.

Antioxidantien

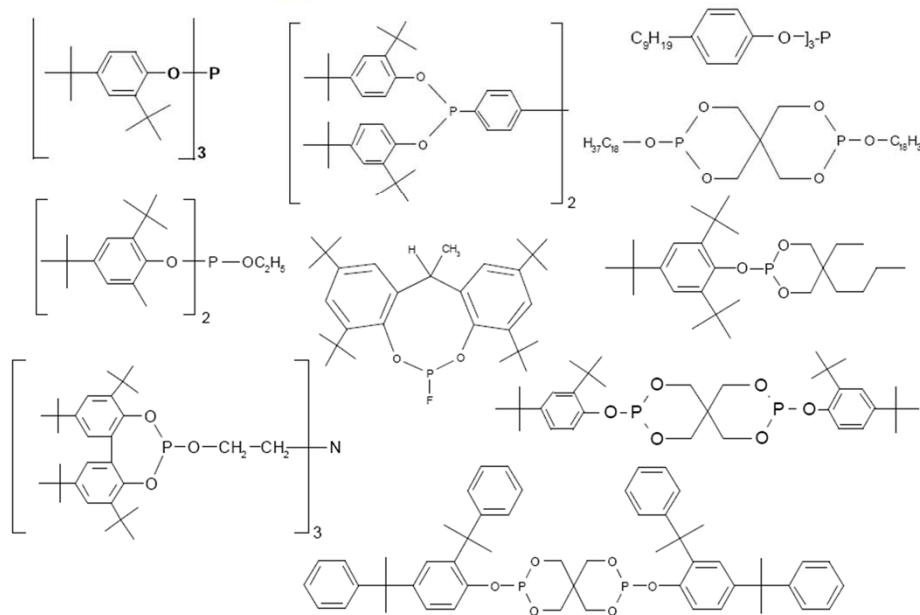


Antioxidantien dienen als Langzeitschutz von Kunststoffen. Ihre Aufgabe ist das Abfangen von Radikalen.

Vielfach wird hierbei eine phenolische Gruppierung genutzt, wobei die OH-Gruppe durch tert-Butylgruppen sterisch abgeschirmt wird.

Die unterschiedlichen chemischen Strukturen wie z.B. längere Kohlenwasserstoffketten oder anderes dienen dann zur Anpassung an die unterschiedlichen Polymertypen (Verträglichkeit, Migration u.v.m.).

Prozeßstabilisatoren



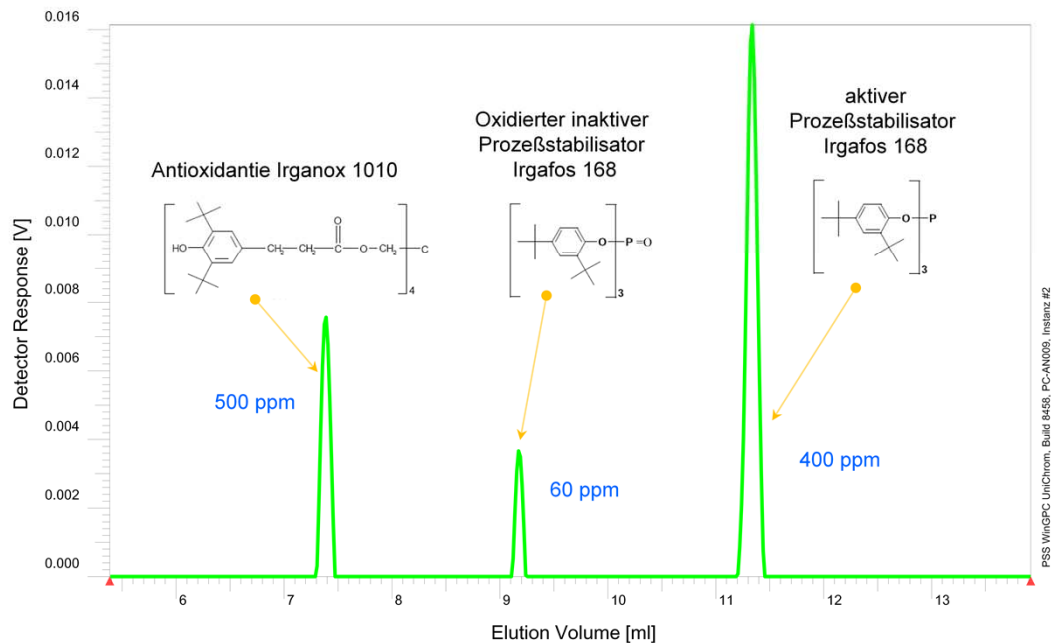
Ähnlich variantenreiche chemische Strukturen für unterschiedliche Polymere besitzen Prozessstabilisatoren. Ihnen allen gemein ist, dass sie eingesetzt werden, um das Polymere während der Verarbeitung zu schützen (vor Peroxiden, Radikalen und mehr).

Vielfach nutzt man als funktionelle Gruppe ein Phosphit. Dessen dreiwertiger Phosphor wird dann zum 5wertigen Phosphor oxidiert.

Dieses Phosphat hat dann keine stabilisierende Wirkung mehr!

Additivbestimmung mit HPLC (UV-Detektion)

PP Granulat neu

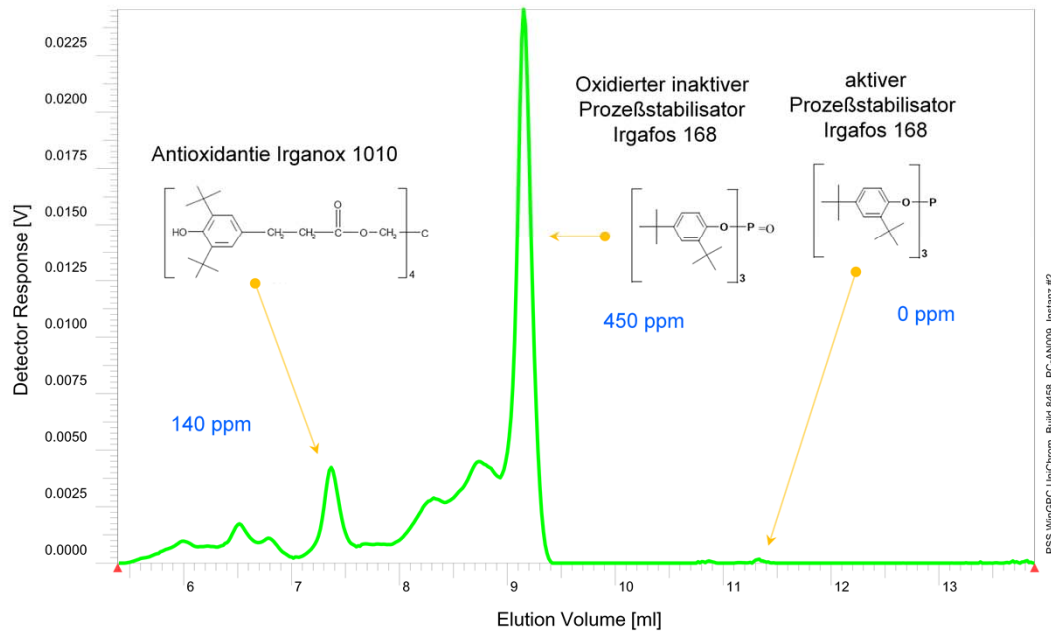


Sind unterschiedliche Additive vorhanden, so müssen diese chromatografisch aufgetrennt werden. Dem vorgelagert ist meistens eine Anreicherung durch Extraktion, da die Additive nur in geringen Mengen zugesetzt werden und die Polymermatrix bei der Analyse stört.

Die Auftrennung und Identifizierung kann dann z.B. mit HPLC erfolgen (Identifizierung mit FTIR oder MS). Bei dem neuwertigen PP-Granulat findet man eine typische Grundstabilisierung mit Irganox 1010 und Irgafos 168. Es zeigt sich aber, dass sich schon beim Granulieren 60 ppm Irgafos 168 verbraucht haben und nicht mehr für den nächsten Verarbeitungsschritt zur Verfügung stehen.

Additivbestimmung mit HPLC (UV-Detektion)

PP Rezyklat



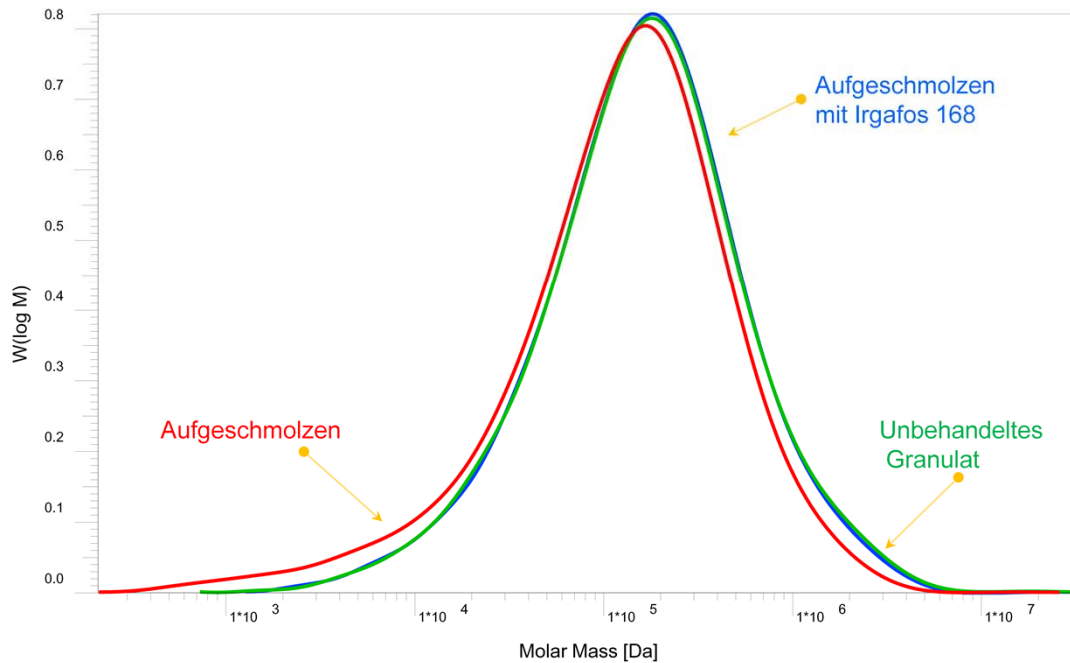
Deutlich unterschiedlich sind die Ergebnisse in Rezyklaten aus PP. Auch hier war die Grundstabilisierung Irganox 1010 / Irgafos 168. Allerdings hat dieses Material noch weitere Verarbeitungsstufen durchlaufen und es hat eine Alterung stattgefunden. Vom Prozessstabilisator finden sich nur noch inaktive Anteile. D.h. ein nächster Verarbeitungsschritt geht voll „zu Lasten der Polymerkette“. Auch die Antioxidantie ist soweit verbraucht, dass nur noch wenig aktive Spezies vorhanden ist. Welche Konsequenzen das für eine Verarbeitung von Rezyklaten hat, soll daher im Nachfolgenden betrachtet werden.

„Spritzgußsimulation“ , Rühren 45 min bei 250°C



PP Granulat Neuware

1000 ppm Irganox 1010, 1500 ppm Irgafos 168



Um die Belastungen beim Spritzgießen im Labor im kleinen Maßstab zu simulieren, wurden einige Granulat Körner aufgeschmolzen und 45 Minuten bei 250°C mit dem Magnetrührer gerührt. Der gleiche Versuch wurde unter zusätzlicher Beimischung von Irgafos 168 im Überschuss wiederholt.

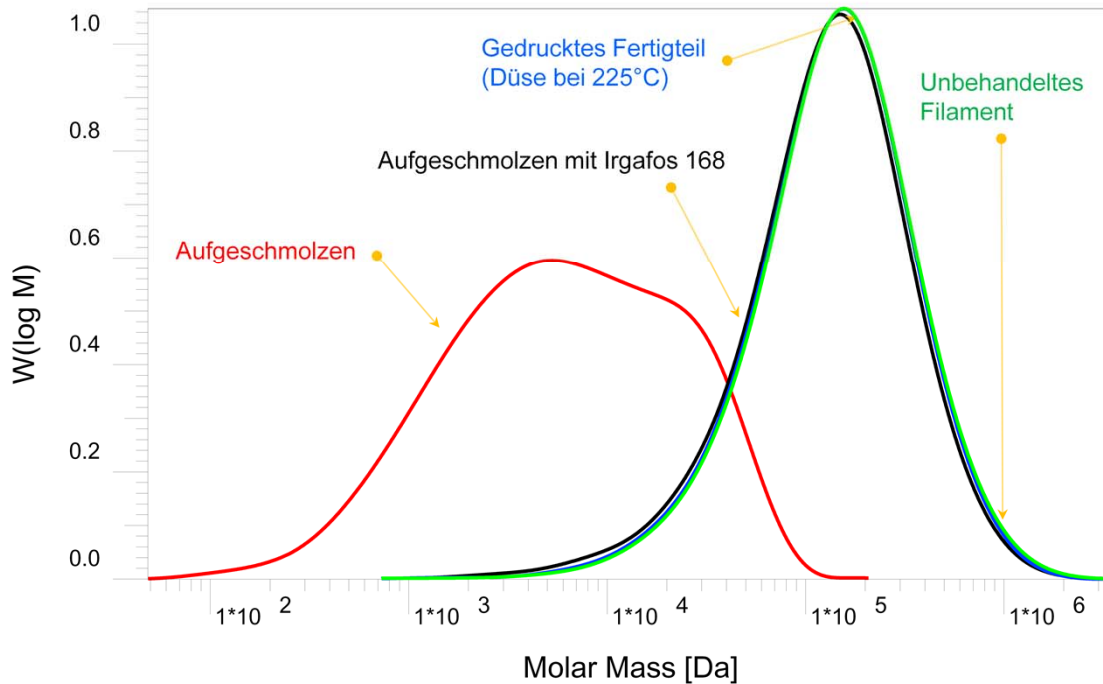
Beim Originalgranulat mit vorhandener Grundadditivierung zeigt sich ein leichter Kettenabbau.

Ist ausreichend Prozessstabilisator vorhanden, so lässt sich kein Abbau mehr feststellen. Da die Belastung beim Spritzgießen deutlich kürzer ist, sollte das Granulat ausreichend geschützt sein.

„Spritzgußsimulation“ , Rühren 45 min bei 250°C

PP-Filament 3D-Drucker

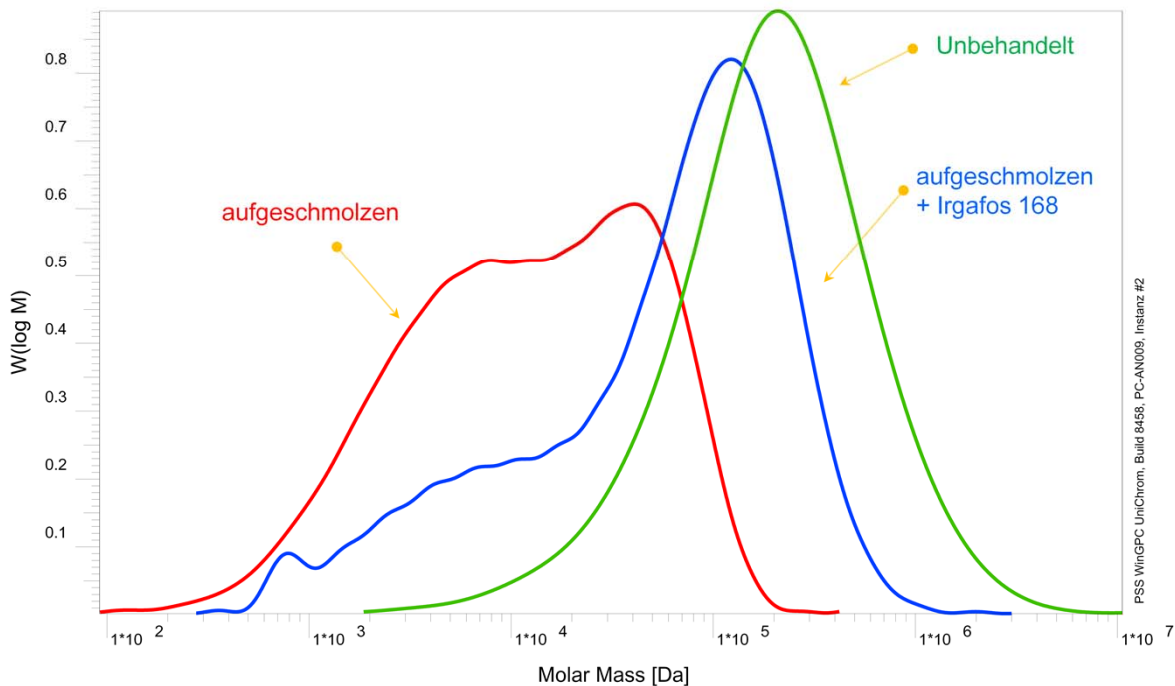
400 ppm Irganox 1010, 400 ppm Irgafos 168



Als weiteres Beispiel dient ein PP-Filament. Dieses wird im 3D Druck eingesetzt und hat deutlich weniger Prozessstabilisator (400 im Vergleich zu 1000 ppm). Die Molmassenverteilung eines 3D gedruckten Objektes weist eine fast identische Molmassenverteilung auf wie das Originalfilament. Unter den längere Zeit anhaltenden Laborbedingungen dagegen wird das PP-Filament extrem abgebaut. Aber auch hier zeigt sich, dass bei einem Überschuss an Irgafos 168 der Polymerabbau verhindert werden kann.

Es zeigt sich also, wie essentiell eine passende Additivierung insbesondere mit Prozessstabilisatoren ist.

PP Rezyklat



Und wie verhalten sich nun PP-Rezyklate?

Ohne weitere Zugabe von Irgafos 168 bauen diese deutlich stärker ab als das Originalgranulat.

Dieses ist nicht weiter verwunderlich, da ja die Untersuchungen gezeigt haben, dass kein aktives Irgafos 168 mehr im Rezyklat vorhanden ist. Also sollte man per „Nachdosierung“ das Problem lösen können !?

Dem ist aber nicht so, wie die blaue Kurve zeigt. Obwohl auch hier im Überschuss Irgafos 168 zugesetzt wurde, baut das Rezyklat sehr deutlich ab.

Wie lässt sich dieses Ergebnis deuten? Man muss vermuten, dass die Polymerketten schon vor dem Aufschmelzen vorgeschädigt (anoxidiert) sind und nun durch Wärme und mechanische Belastung endgültig zerreißen.

Dieses stellt den Einsatz von PP-Rezyklaten insgesamt in Frage. Auch wenn man geeignetes Material innerhalb der Rezyklate findet, kann dadurch nicht automatisch davon ausgegangen werden, dass das hergestellte Produkt dann noch identische Eigenschaften wie aus neuwertigem PP-Granulat hergestelltes besitzt.

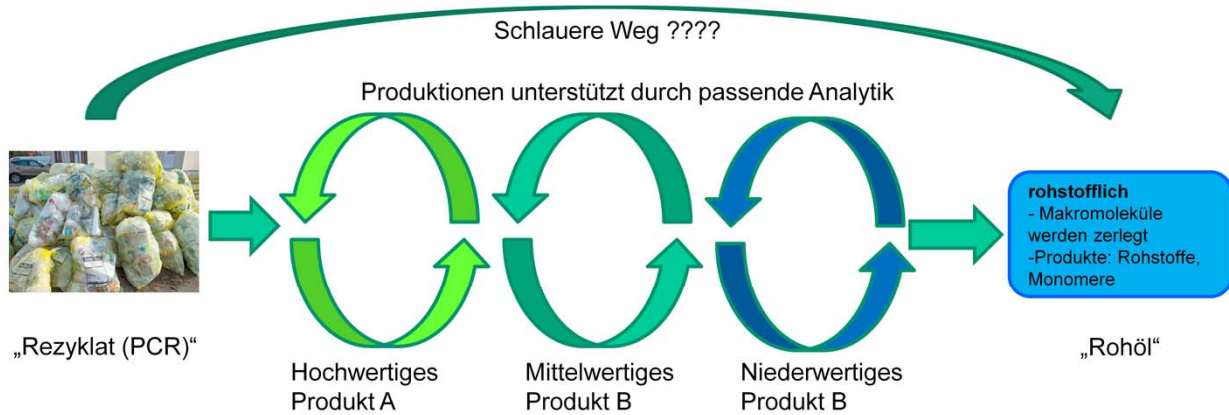
Fazit



- „Sortenrein“ wie z.B. „PP“ alleine reicht nicht zur Charakterisierung aus
- Die Molmassenverteilung Rezyklat muss der Neuware entsprechen
- Es ist fast unmöglich 100% Rezyklat einzusetzen, um gleiche Eigenschaften wie mit Neuware zu erhalten
- Physikalische Gemische sind nahezu unbrauchbar wegen starker Molmassenschwankungen
- Rezyklate müssen zur Homogenisierung vorextrudiert werden
- Geeignete Rezyklate lassen sich bis maximal 50% der Neuware zudosieren ohne dass die Eigenschaften verändert werden
- Additivierung in Rezyklaten ist unbrauchbar, Nachdosierung ist notwendig („Faustformel“: größer 1000 ppm, Vorextrudierung)

- Optimierung der Rezyklatbeimengung sollte durch entsprechende Analytik begleitet werden
- Im Vorfeld Simulationen aus Materialien durchführen (GPC, DSC)

Fazit: „ideale“ Verwertung von Kunststoff



Was machen wir mit all den Parkbänken ???

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !!!



Was ergibt sich nun für die Verwendung von (PP)-Rezyklaten?

Aufgrund der beschriebenen Abbaumechanismen lassen sich aus Rezyklaten nicht beliebig oft hochwertige Produkte fertigen. Entlang einer „Recycling-Schiene“ gelangt man zu immer niederwertigen Produkten, teilweise werden dann Produkte hergestellt, die nicht gebraucht werden, sondern nur als „Materialentsorgung“ dienen, siehe Parkbänke aus Recyclingmaterial. Dieses löst aber nicht wirklich das Problem. Am Ende der Recyclingkette steht dann bestenfalls die rohstoffliche Verwertung. Daher ist die Frage, ob man sich den „Umweg“ über das Materialrecycling spart, und direkt durch Hydrierung und/oder Pyrolyse rohölartige Produkte herstellt, aus denen Monomere gewonnen werden und daraus wieder neuwertige Polymere.

Dieses ist aber keine wissenschaftliche Frage, da die Methoden vorhanden sind, sondern leider eine rein wirtschaftliche und damit politische.....