
BEDARF UND TRENDS IN DER LICHTSTABILISIERUNG VON POLYOLEFINEN

15. Tagung des Arbeitskreises Polymeranalytik, 21.01.2021

Polymeranalytik in der Kunststoff-Kreislaufwirtschaft



Dr. Simon Gölden
www.lbf.fraunhofer.de

BEDARF UND TRENDS IN DER LICHTSTABILISIERUNG VON POLYOLEFINEN

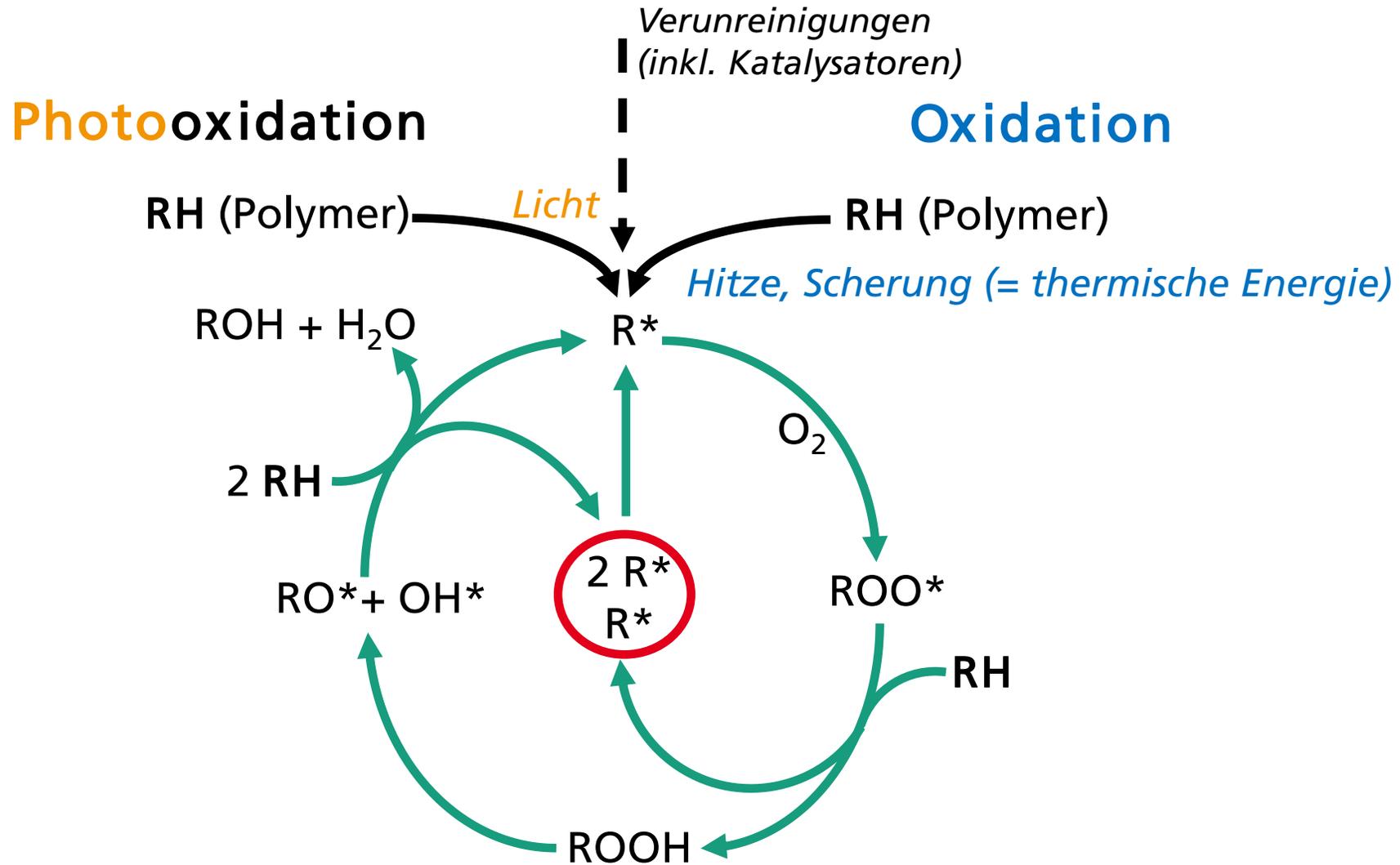
- Einführung
- Trend 1: Nachhaltigkeit – Folgen des Klimawandels für Polyolefine
- Trend 2: Nachhaltigkeit – Biobasierte Lichtstabilisierung
- Trend 3: Stabilisierung von Rezyklaten
- Trend 4: UV-C-Desinfektion

Einführung: Kunststoffe - Nichts ist für die Ewigkeit

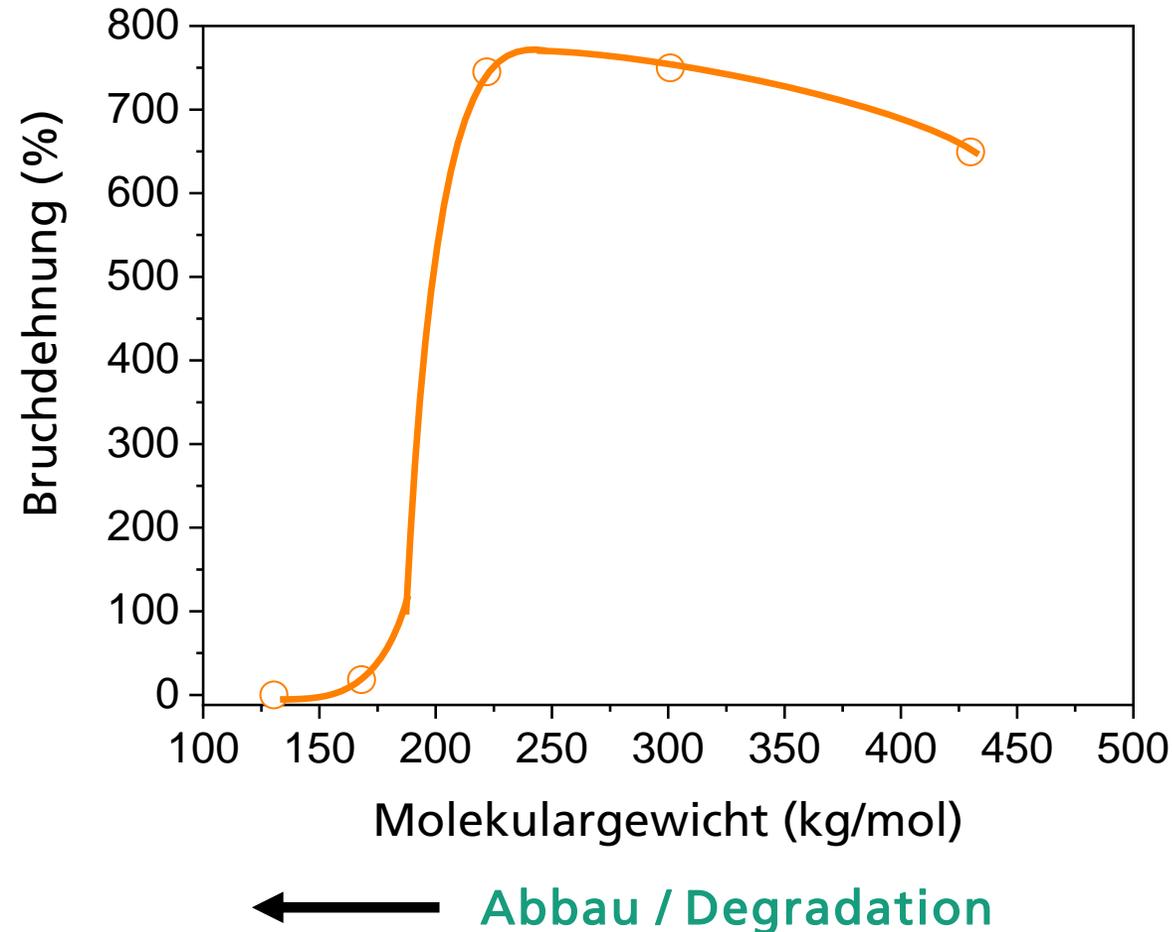


- Schwächung mechanischer Eigenschaften bis zum Versagen
- Entfärbung, Ausbleichen, Rissbildung
- Funktions- und Wertverlust

Einführung: Zyklus der Autoxidation

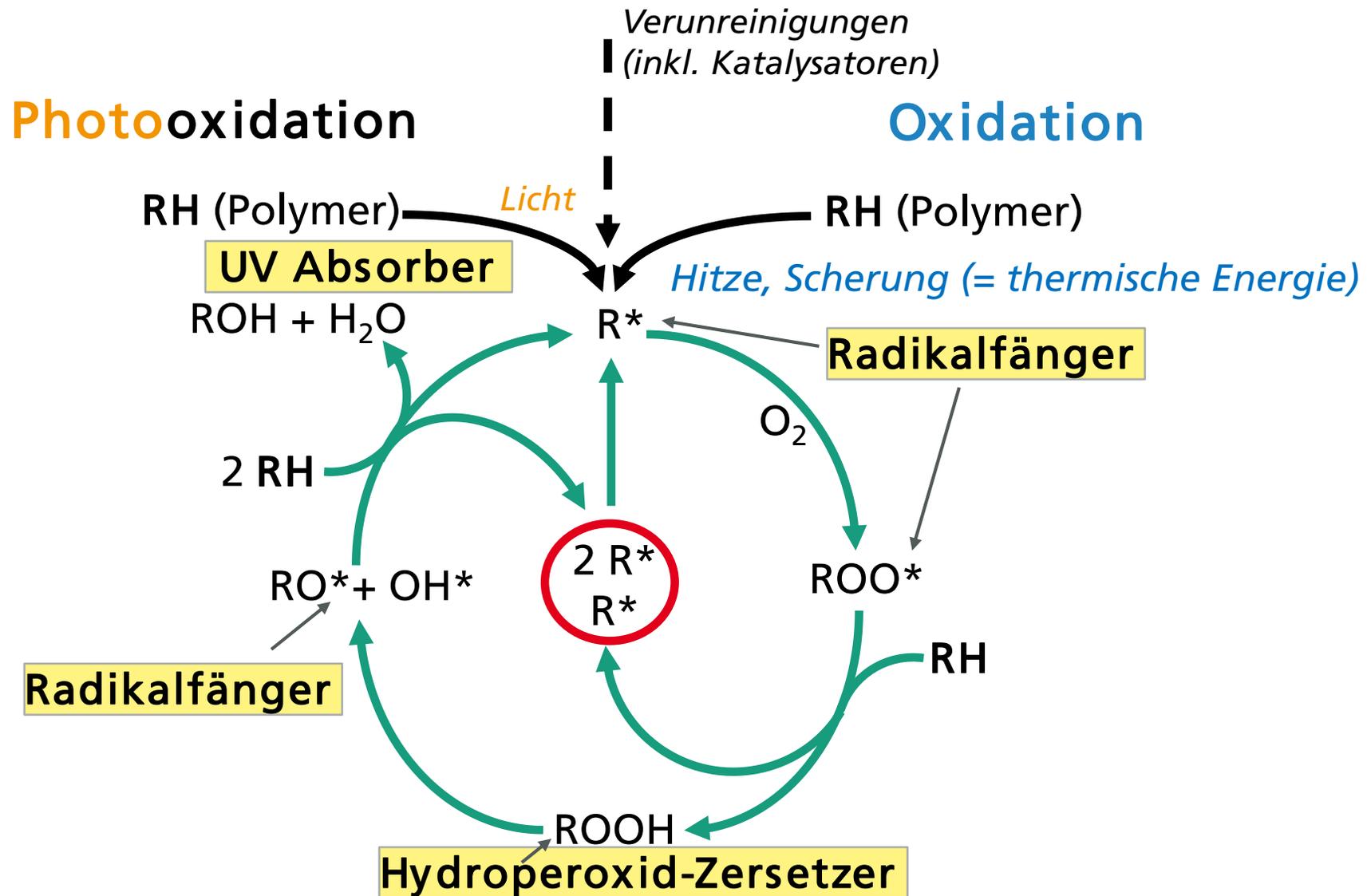


Einführung: Einfluss des (photo)oxidativen Abbaus auf Polypropylen



Adaptiert aus: Plastics Additives Handbook; 6. Auflage, 2009, Seite 22.

Einführung: Stabilisierung gegenüber (Photo)oxidation



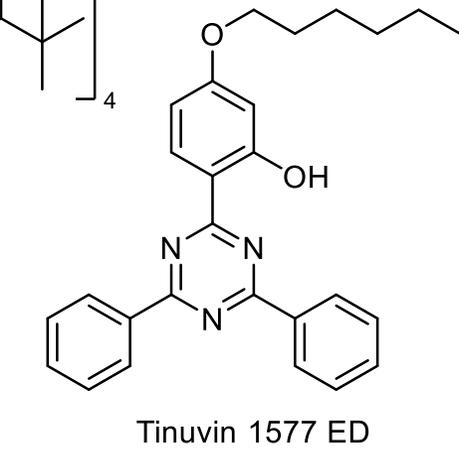
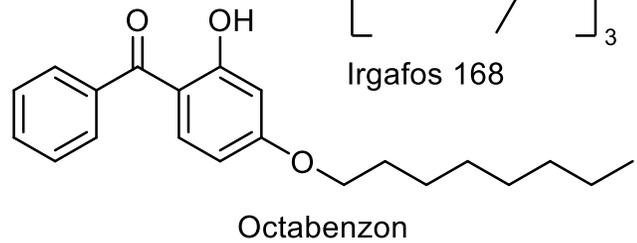
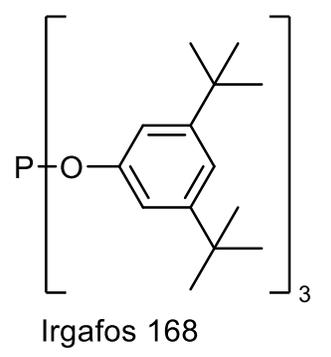
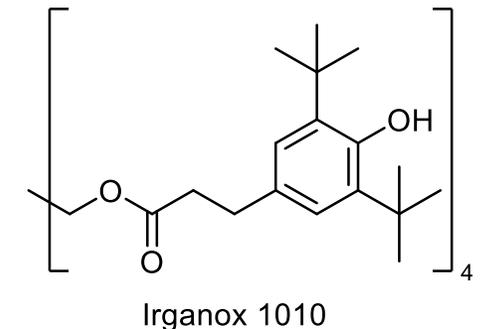
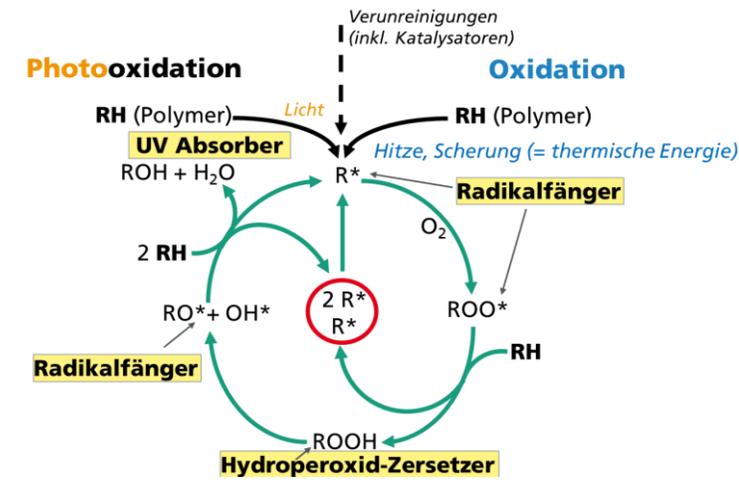
Einführung: Stabilisierung gegenüber (Photo)oxidation

(Fast) alle Polymere benötigen Stabilisatoren

- Radikalfänger, z.B.
 - Phenolische Antioxidantien
 - Hindered amine (light) stabilisers (HALS)

- Hydroperoxidzersetzer
 - Organische Phosph(on)ite

- UV-Absorber
 - Auch streuende Füllstoffe



Einführung: Lichtstabilisierung in der Praxis umsetzen

- Fraunhofer LBF als Entwicklungspartner:
 - Fachlich breit aufgestellt
 - Enger Austausch spezialisierter Arbeitsgruppen
 - Gemeinsame Zielsetzungen



BEDARF UND TRENDS IN DER LICHTSTABILISIERUNG VON POLYOLEFINEN

- Einführung
- Trend 1: Nachhaltigkeit - Folgen des Klimawandels für Polyolefine
- Trend 2: Nachhaltigkeit - Biobasierte Lichtstabilisierung
- Trend 3: Stabilisierung von Rezyklaten
- Trend 4: UV-C-Desinfektion

Trend 1 und 2: Nachhaltigkeit Motivation(en)

- Umwelt und Regulierung:
 - Umweltschutz
 - Phase-Out von Additiven
 - Förderung // Hinderung
 - Wirtschaft:
 - Ad... ger preissensitiv als Kunststoffe
 - Ver... g von Abfällen
 - Un... angigkeit von fossilen Rohstoffen
- Konkrete Folgen? Konkrete Potentiale?



Trend 1: Klimawandel und Ansprüche an Polyolefine

- Dynamische Probleme
 - Neue Bewitterungsstandards
 - Verfeinerte Analysemethoden
- Dynamische Zielsetzung
 - Wie stabil soll Material sein?
 - Wie wird dies erreicht?
- Interessenkonflikte
- Konkurrenz durch andere Materialien

Gegenseitige Beeinflussung

Einflüsse durch Klimawandel:

- Steigende Durchschnittstemperaturen
- Höhere/niedrigere Extremtemperaturen
- Veränderte Bewölkung
- Veränderte Feuchtigkeit und Niederschlag

Weitere Umwelteinflüsse:

- Ozonloch
- Verschmutzung, insb. partikulär

Andrady et al. (2019): Interactive effects of solar UV radiation and climate change on material damage. In: Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology 18 (3), S. 804–825. DOI: 10.1039/c8pp90065e.

Trend 1: Klimawandel und Ansprüche an Polyolefine

Zu Berücksichtigende Belastungen

- Welche Szenarien werden zugrunde gelegt?
 - Im Durchschnitt und/oder spitze wärmer?
 - Zusätzlich mehr Feuchtigkeit und Wind?
 - Mehr UV-Belastung, obwohl Ozonloch schrumpft?
- Viel Erfahrung bei Werkstoffen und Bauteilen
- Lückenhaftes Wissen über **Verhalten** von Absorbern und Stabilisatoren in Matrix
 - ... und veränderter Matrix



Andrady et al. (2019): Interactive effects of solar UV radiation and climate change on material damage. In: Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology 18 (3), S. 804–825. DOI: 10.1039/c8pp90065e.

Trend 1: Klimawandel und Ansprüche an Polyolefine

Praktisches Beispiel: Solarzellen

- Schwächung von Bauteilen in Photovoltaik:
 - Ausfall senkt Wirtschaftlichkeit
 - Eindringen von Feuchtigkeit, Staub
 - Ausfall von Anbauteilen?

- Gesamtkonstruktion betrachten, einzelne Bauteile verbessern

Andrady et al. (2019): Interactive effects of solar UV radiation and climate change on material damage. In: Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology 18 (3), S. 804–825. DOI: 10.1039/c8pp90065e.

Trend 2: Nachhaltigkeit - Biobasierte Lichtstabilisierung

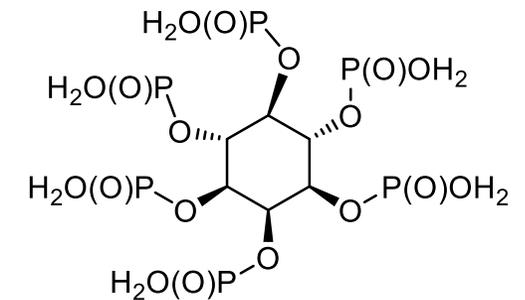
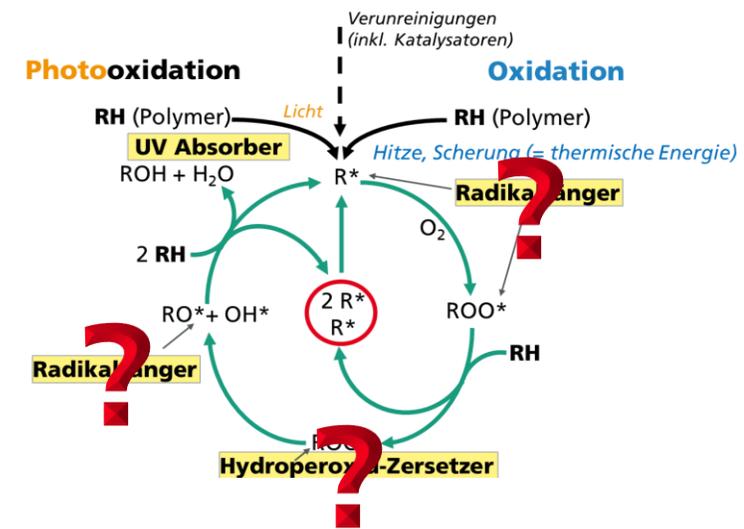
- „Global denken, lokal handeln“
- Biobasierte Stabilisatoren
 - Typisch Antioxidantien, Polyphenole ...
 - Zwei aktuelle Fallbeispiele mit expliziter **Photostabilisierung**
 - Verwenden landwirtschaftliche Abfälle



Trend 1: Biobasierte Lichtstabilisatoren

Phytinsäure aus Getreide

- Phytinsäure stabilisiert gegen UV-B-Bestrahlung
- Einsetzende Oxidation ggü. nichtstab. PP verzögert (ca. 50h zu 150h bei sonst gleichen Bedingungen)
- Phytinsäure stabilisiert gegen thermischen Abbau
- Erster Kettenabbau detektiert bei ca. 700h statt 0h bei nichtstab. PP
- Verlangsamter Kettenabbau

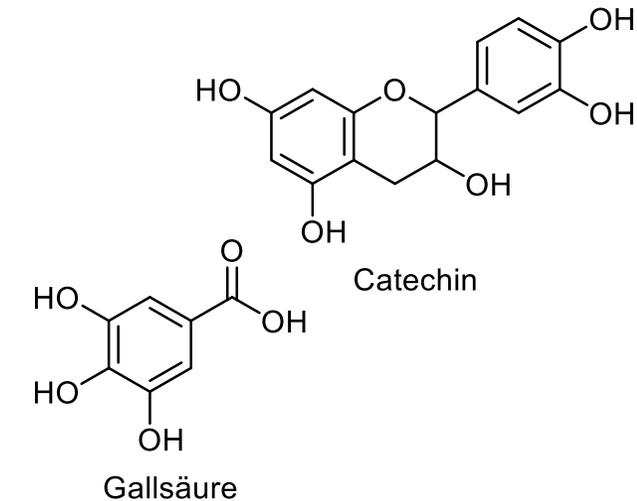
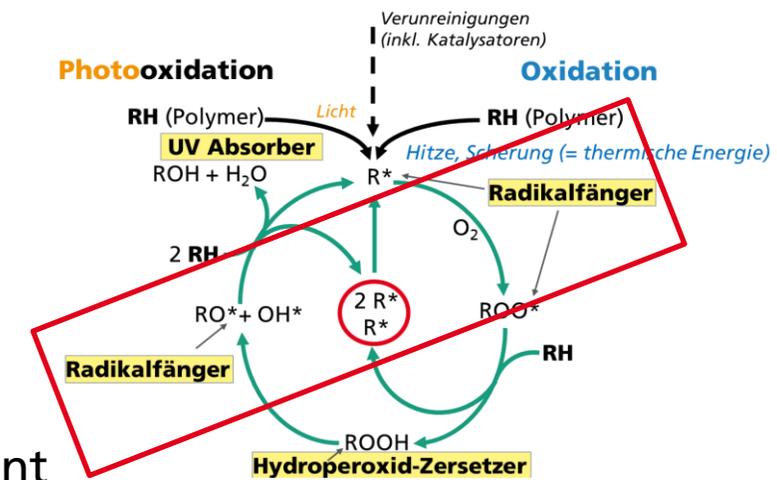


Phytinsäure

Diouf-Lewis, Audrey; Commereuc, Sophie; Verney, Vincent (2017): Toward greener polyolefins: Antioxidant effect of phytic acid from cereal waste. In: European Polymer Journal 96, S. 190–199. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.09.014.

Trend 1: Biobasierte Lichtstabilisatoren Extrakte aus Traubenkernen

- Traubenkernextrakt 3x effizienter als Tanninextrakt gegen UV-A
- Oxidation setzt nach ca. 40h statt nach ca. 12,5h ein
- Traubenkernextrakt hocheffizient als thermischer Stabilisator
- In MFR nach 600h kein Kettenabbau detektiert, setzt bei anderen Stabilisatoren nach 150h deutlich ein



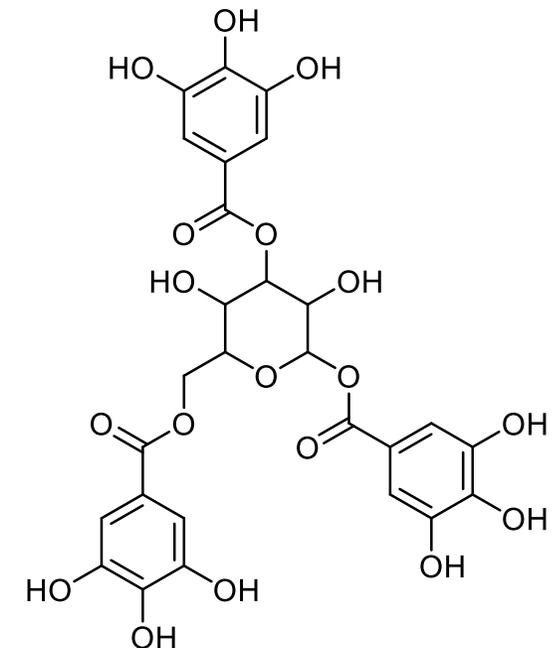
+ 8 weitere
Hauptbestandteile

A. Nanni et al. (2019): Thermal and UV aging of polypropylene stabilized by wine seeds wastes and their extracts. In: *Polymer Degradation and Stability* 165, S. 49–59. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.020.

Trend 1: Biobasierte Lichtstabilisatoren

Potential und Hemmschuhe

- Riesiges natürliches Reservoir an Polyphenolen sind Lignin sowie Tannine
 - Gewinnung, Aufschluss, Reinigung werden besser
 - Ziel: Einheitliche technische Produkte ohne Chargenschwankungen
- Aber ...
 - Reinheit, Versorgungssicherheit?
 - Wirtschaftliche und nachhaltige Prozesse?
 - „Sekundäreigenschaften“:
 - Transparenz in VIS
 - Recyclingfähigkeit
 - REACH-Registrierung



Tanninsäure

BEDARF UND TRENDS IN DER LICHTSTABILISIERUNG VON POLYOLEFINEN

- Einführung
- Trend 1: Nachhaltigkeit - Folgen des Klimawandels für Polyolefine
- Trend 2: Nachhaltigkeit - Biobasierte Lichtstabilisierung
- Trend 3: Stabilisierung von Rezyklaten
- Trend 4: UV-C-Desinfektion

Trend 3: Stabilisierung von Rezyklaten

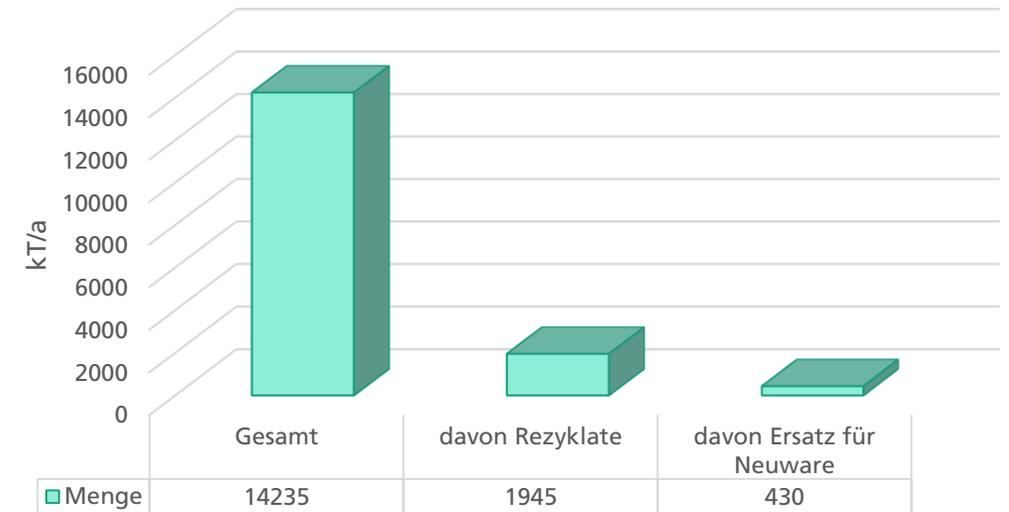
Stand in Deutschland, 2019

- Rezyklat ca. 13,5% der Gesamtmenge
- Ca. 3,5% sind Ersatz für Neuware

➤ Gründe sind:

- Niedrig bleibende Preise von Neuware
- Post Consumer Recyclate (PCR) teuer durch Sammlung, Sortierung...
- Qualität von PCR (mech. Eigenschaften, Farbe, Geruch)
- Zum Teil: Regulative Fragestellungen

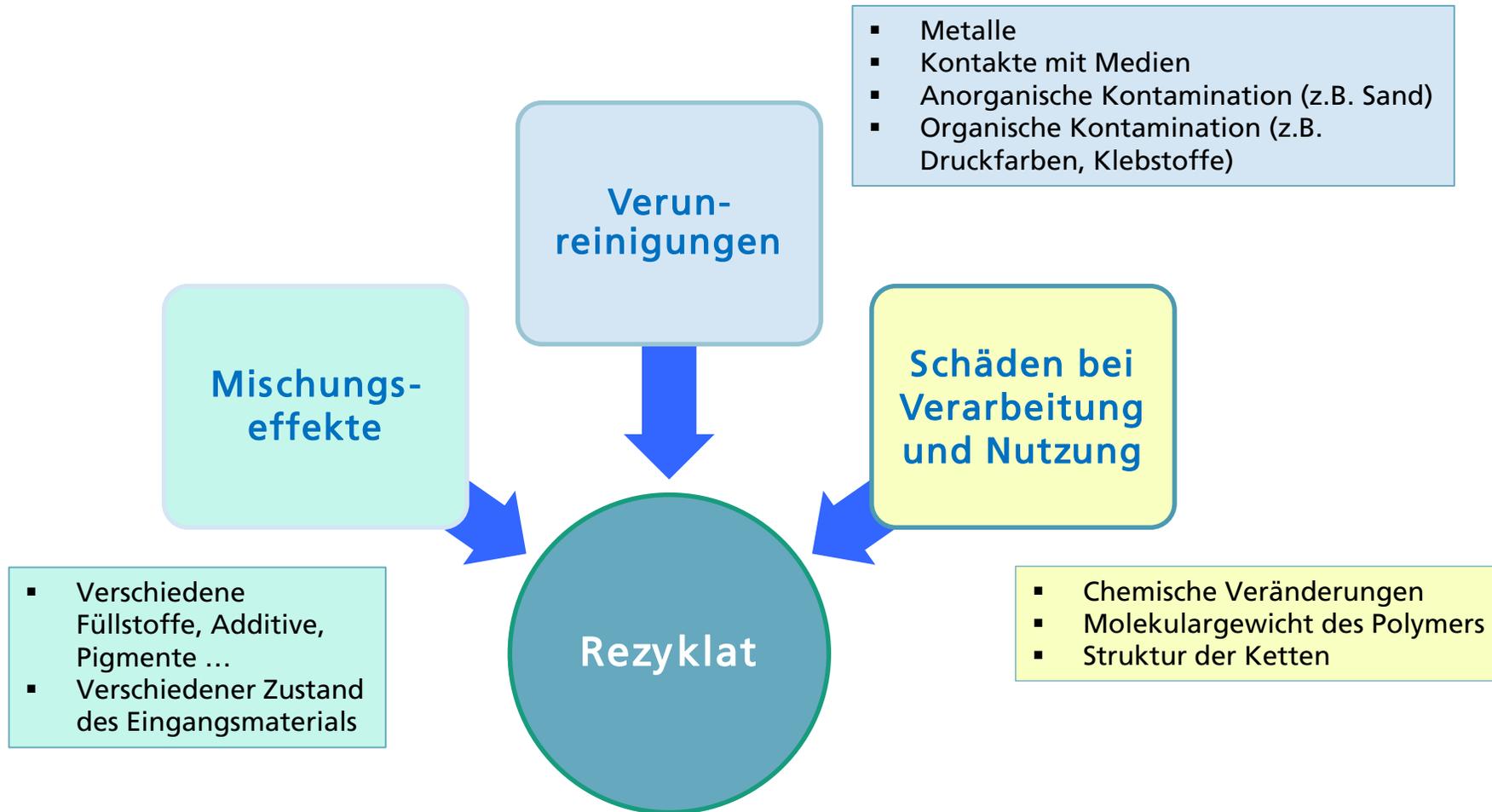
Verarbeitete Kunststoffmengen in Deutschland, 2019 (alle Typen)



Datenquelle: BVSE

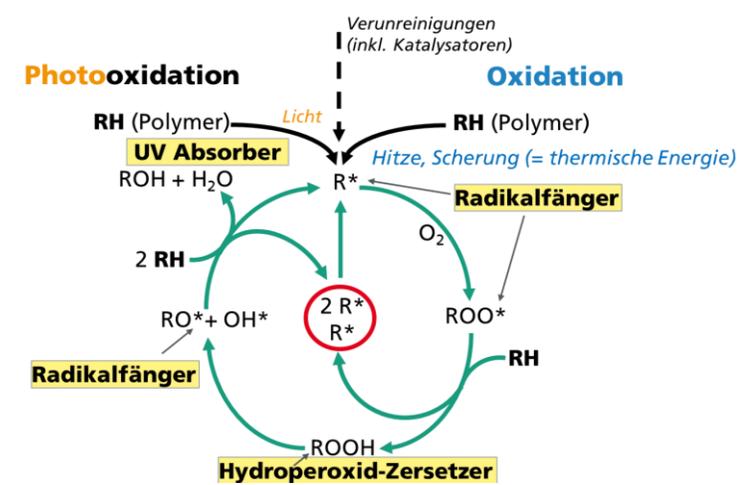
Trend 3: Stabilisierung von Rezyklaten

Veränderungen gegenüber Neumaterial



Trend 3: Stabilisierung von Rezyklaten

Strukturelle Unterschiede zu Neumaterial



Eigenschaft	Neue POs	Rezyklate	Folgen
Konzentration Carbonylgruppen [mmol/kg]	< 2	10 – 100+	Initiierungspunkte für beschleunigten oxidativen Abbau und Photooxidation
Konzentration Säuregruppen [mmol/kg]	< 1	10 – 100	Beschleunigter oxidativer Abbau
Konzentration Doppelbindungen [mmol/kg]	10	5 – 200	Beschleunigter oxidativer Abbau, mehr Vernetzung (Gelierung) in PE, Verfärbung bei Konjugation
Metallische Verunreinigungen [ppm]	< 50	50 – 2000+	Katalysierte Oxidation

Trend 3: Stabilisierung von Rezyklaten

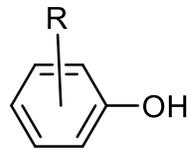
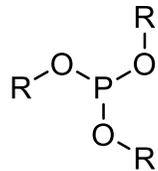
Aktuelles Kundenprojekt des LBF

■ Ausgangsmaterial Polypropylen:

- Neuware
- Batteriegehäuse, ca. 5a Gebrauch

■ Stabilisatoren:

- Phosphit und Phenol in Kombination
- Kommerzieller Rezyklatstabilisator
- Neue Additive auf Basis nachwachsender Rohstoffe



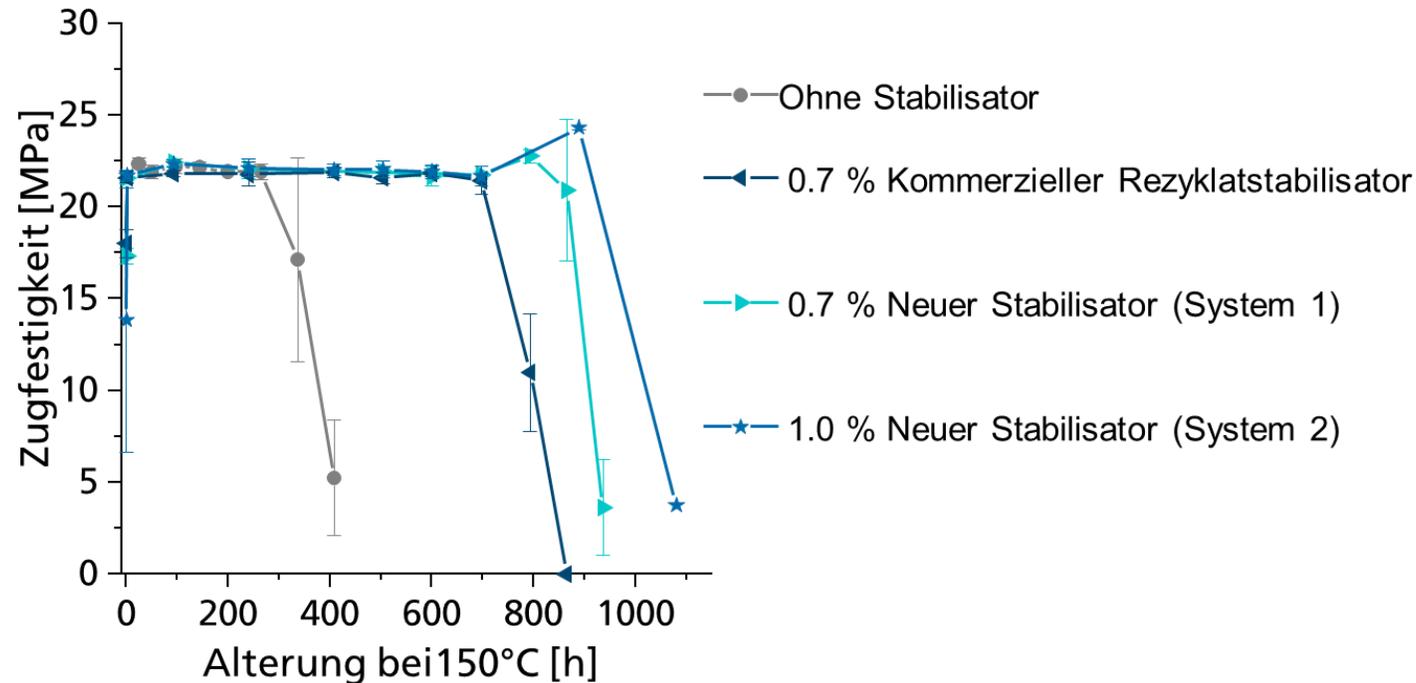
■ Künstliche Alterung:

- Thermisch bei 150°C
- UV-Bestrahlung bei 60°C



Trend 3: Stabilisierung von Rezyklaten

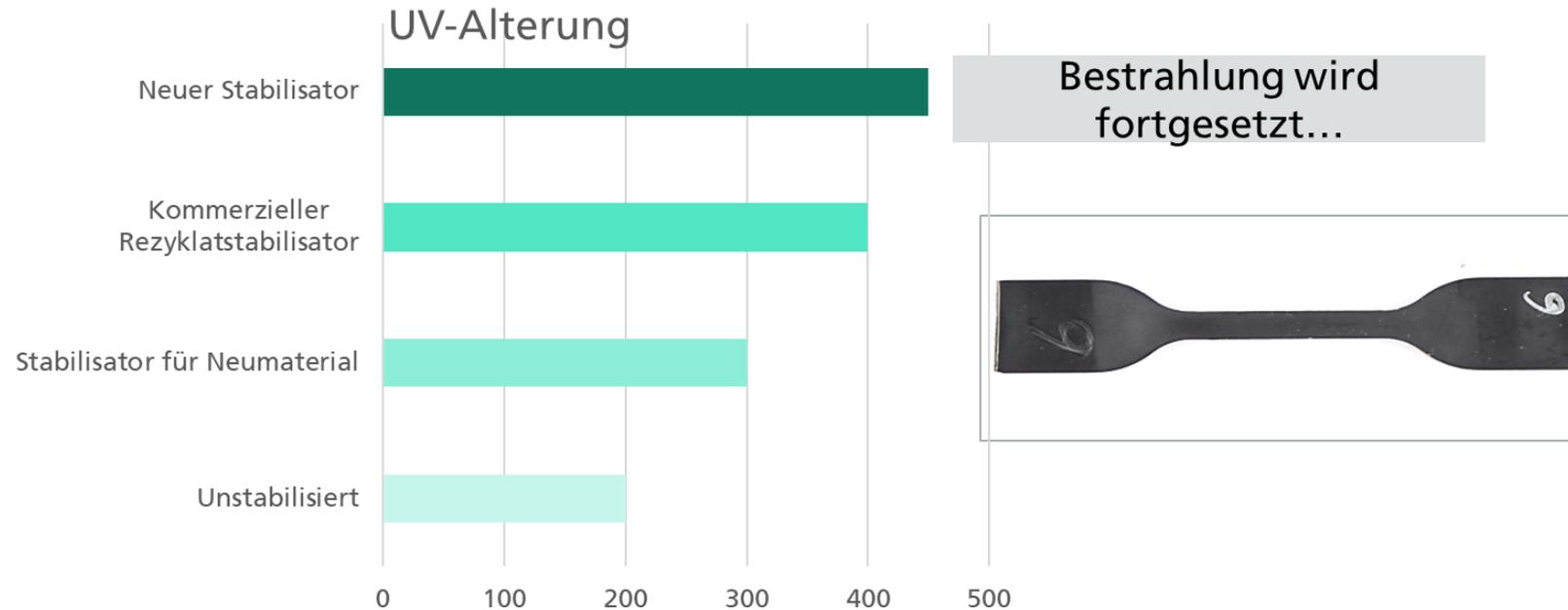
Aktuelles Kundenprojekt des LBF – Thermische Stabilisierung



- Alterungsbeständigkeit liegt vor
- ~ 25% erhöhte Lebensdauer ggü. Kommerziell verfügbaren System

Trend 3: Stabilisierung von Rezyklaten

Aktuelles Kundenprojekt des LBF – UV-Stabilisierung



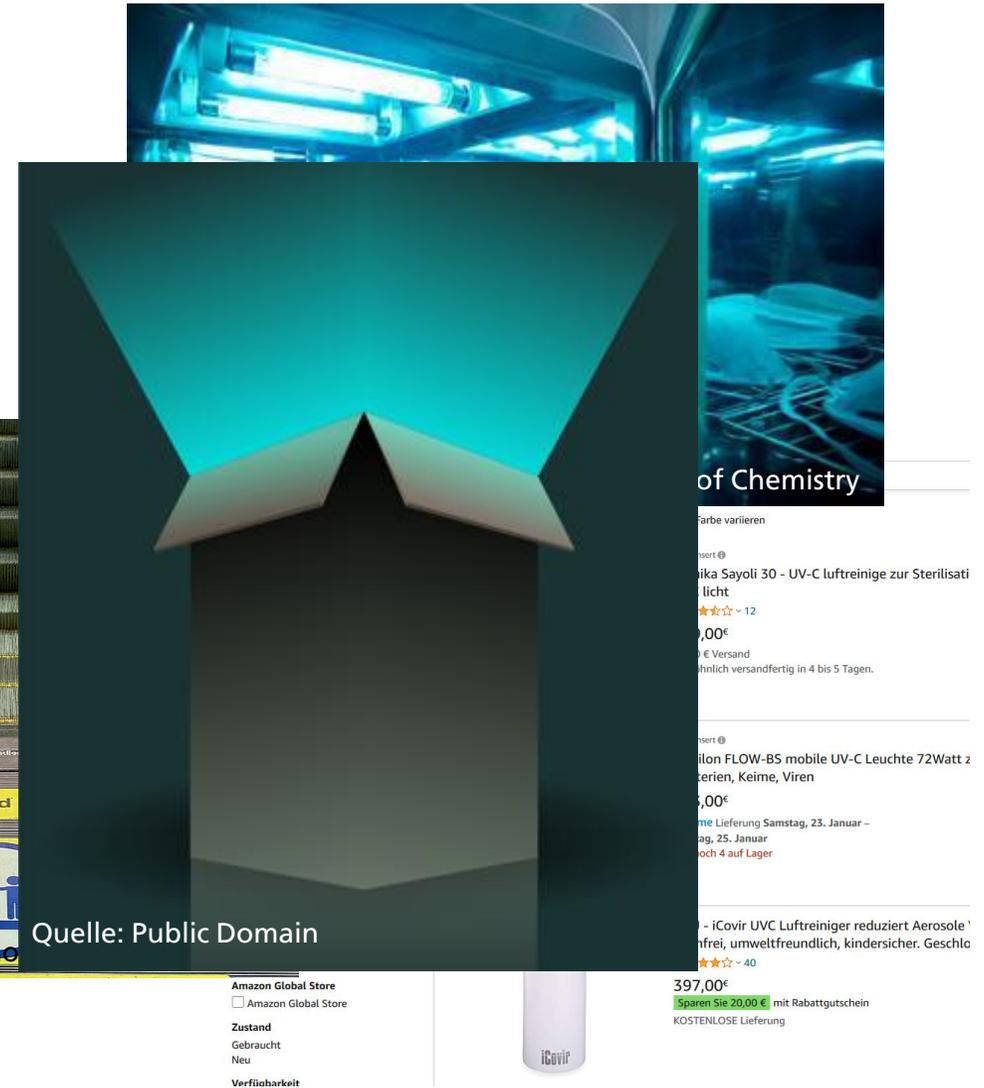
- Optische Änderung: mind. doppelt so lange haltbar wie unstabilisiert
- > 10% verlängerte Haltbarkeit ggü. kommerziellem System

BEDARF UND TRENDS IN DER LICHTSTABILISIERUNG VON POLYOLEFINEN

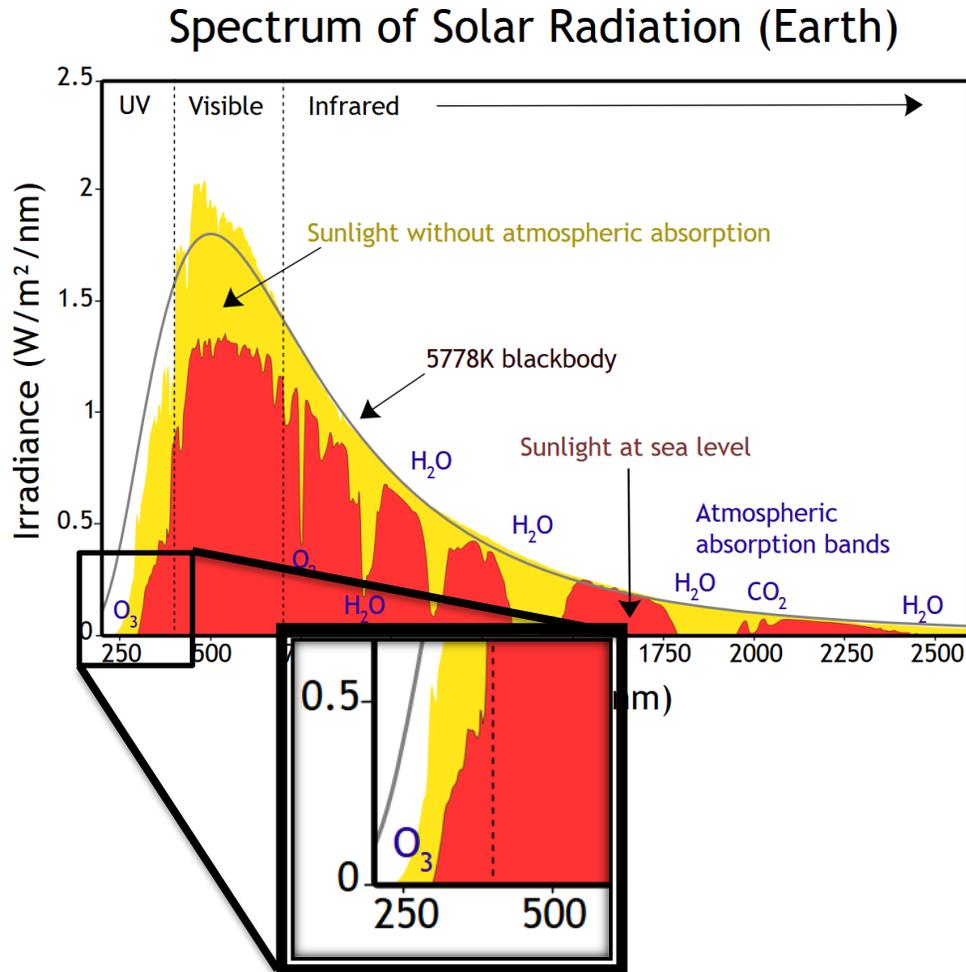
- Einführung
- Trend 1: Nachhaltigkeit - Folgen des Klimawandels für Polyolefine
- Trend 2: Nachhaltigkeit - Biobasierte Lichtstabilisierung
- Trend 3: Stabilisierung von Rezyklaten
- Trend 4: UV-C-Desinfektion

Trend 4: UV-C-Sterilisation – Verbreitung wegen SARS-CoV-2

- Einsatz immer weiter verbreitet, auch privat
- LEDs erlauben Integration und kleine Geräte
- Einfluss auf Polymere, Kunststoffe und Konstruktionen kaum untersucht



Trend 4: UV-C-Sterilisation – Grundlage der Desinfektion

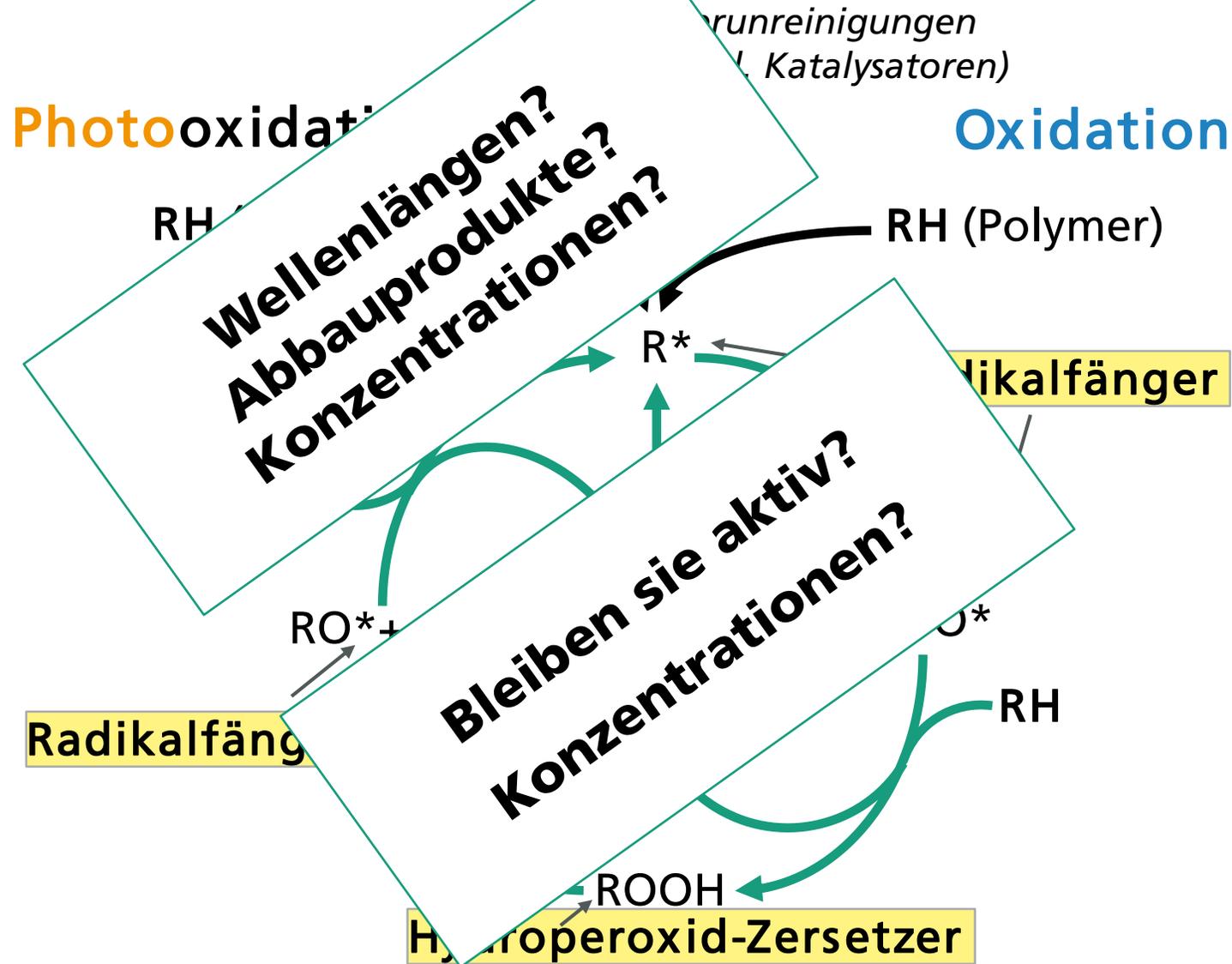


Bundesamt für Strahlenschutz warnt bereits vor UV-C:
https://www.bfs.de/DE/themen/opt/anwendung-alltag-technik/uv/uv-c-strahlung/uv-c-desinfektion_node.html/

Abbildung: „Solar irradiance spectrum above atmosphere and at surface“
Online verfügbar unter <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=24648395>, zuletzt aktualisiert am 14.02.2013

Abbildung: setup4u gmbh. Anif (AT).
Online verfügbar unter <https://uvc-licht-desinfektion.com/dna-before-dna-after/>, zuletzt geprüft am 18.01.2021.

Trend 4: UV-C-Sterilisation – Wie muss stabilisiert werden?



Abschluss: Lichtstabilisierung in der Praxis umsetzen

- Fraunhofer LBF als Entwicklungspartner:
 - Fachlich breit aufgestellt
 - Enger Austausch spezialisierter Arbeitsgruppen
 - Gemeinsame Zielsetzungen

- Betriebsfestigkeit von Konstruktionen bedenken



Abschluss: Take-Home-Messages

(1) Veränderter Bedarf an (Photo)stabilisierung von Polyolefinen

- Tieferes Verständnis für Mechanismen und Funktionserhalt
- Umweltbedingungen, Verbote und Gebote spielen hinein

(2) Biobasierte Stabilisatoren werden wichtiger

- ... aber brauchen systematischere Forschung

(3) Spezialanwendungen wie UV-C-Stabilisierung bieten neue Märkte und Herausforderungen

- Viele offene Fragen bei Funktion und Mechanismen

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Kontakt für weitere Fragen:

Dr. rer. nat. Simon Gölden

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF

Bereich Kunststoffe

Gruppe Additivierung (RD-AD)

Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt

+49 6151 705 8649

Simon.Goelden@lbf.fraunhofer.de, www.lbf.fraunhofer.de

