

---

# UNTERSUCHUNG VON LIMONEN- RÜCKSTÄNDEN IN HDPE- FLASCHENMATERIAL

Guru Geertz, Jan Oliver Schoormann

---



Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF  
[www.lbf.fraunhofer.de](http://www.lbf.fraunhofer.de)



---

# AGENDA

---

- Einführung: Problematik, Lösungsansatz, Vorgehen
- Erklärung des Versuchs
- Ergebnisse

# Problematik

- Zu recycelnde Kunststoffabfälle riechen unangenehm



# Aufgabenstellung

- Ausreichende Qualität für breite Anwendung des Recyklats ist nur durch Entfernung der Duftstoffe möglich.
- Dafür soll ein geeignetes Verarbeitungsverfahren entwickelt werden.



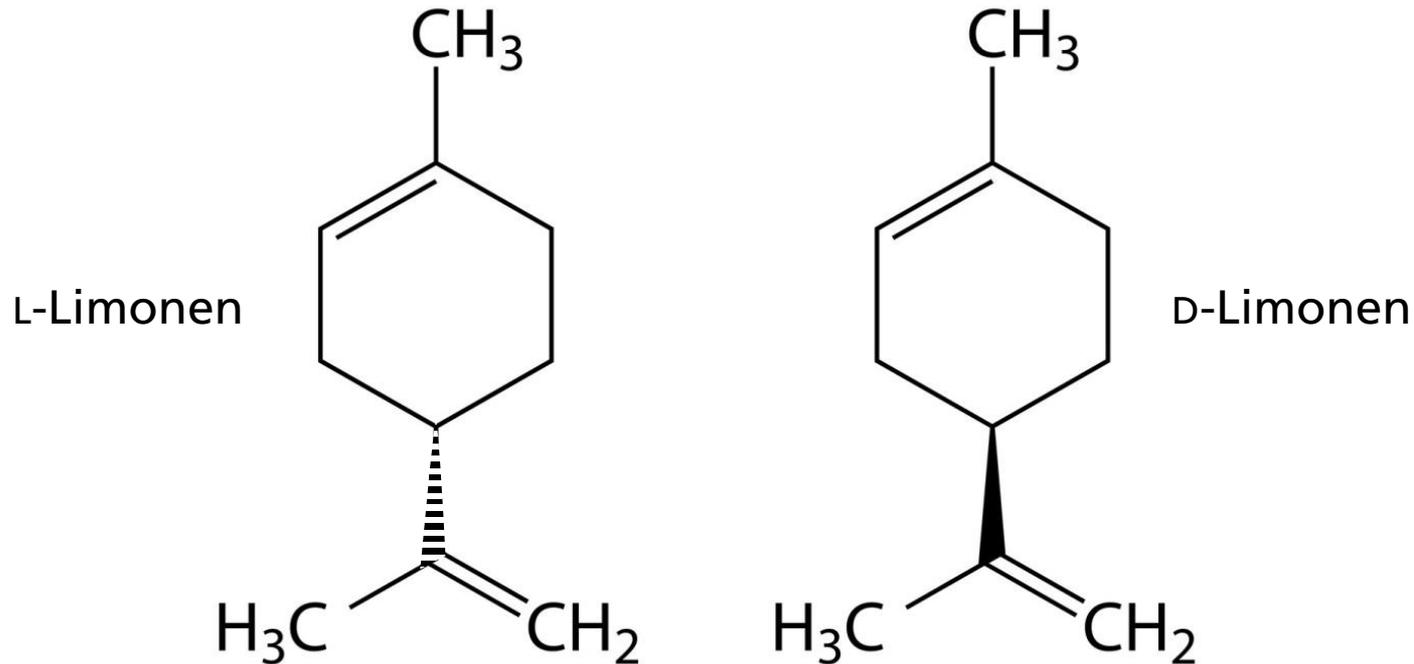
# Vorgehen

- Entfernung von Duftstoffen aus Verpackungskunststoff mittels Druckwasser-Extraktion und prozessbegleitende Analytik



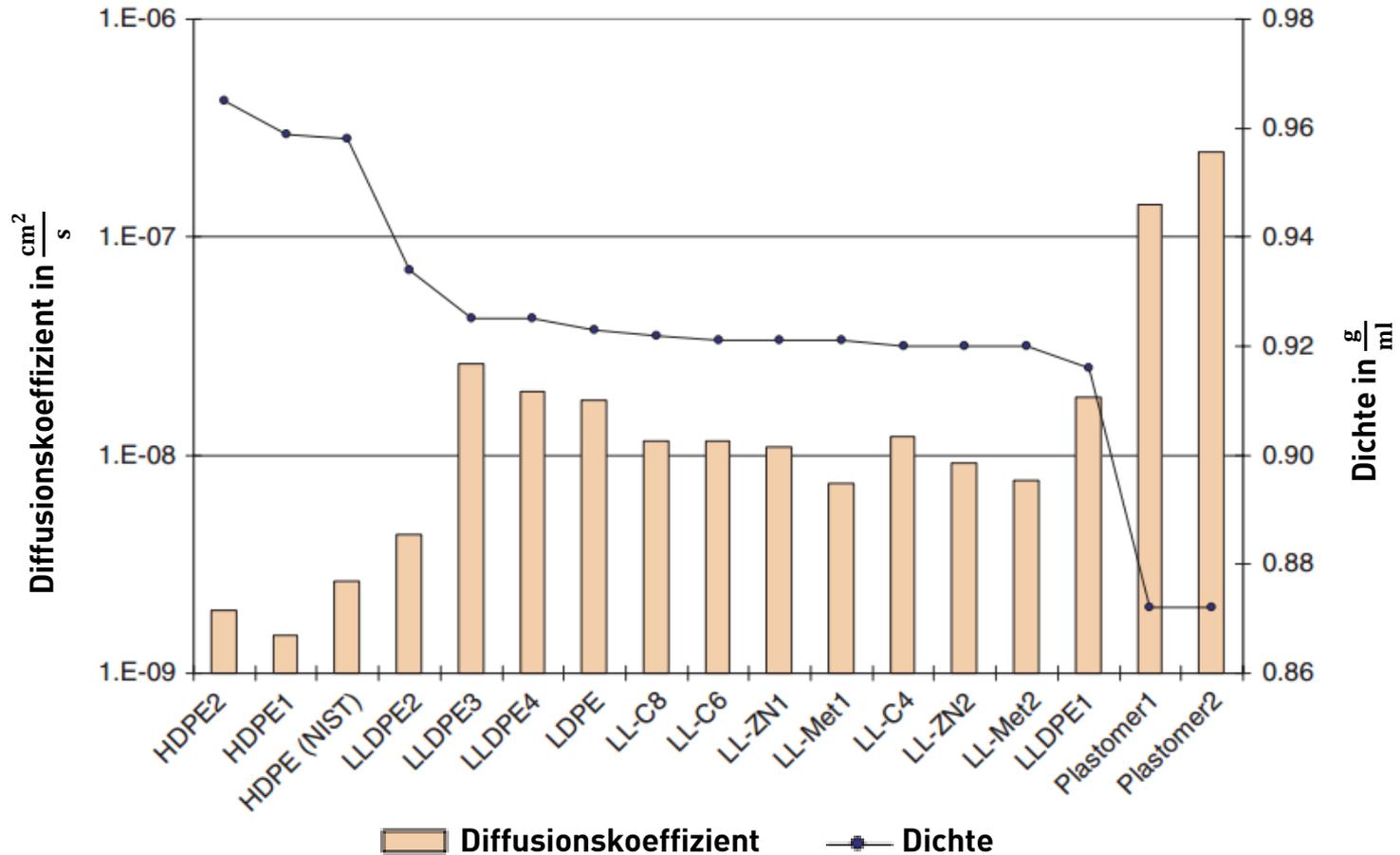
# Limonen

- Es wurde D-Limonen untersucht, welches eine charakteristische Zitrus-Note aufweist.
- Auf Grund seiner niedrigen Wahrnehmungsschwelle ist es ein geeigneter Tracer für Geruchsstoffe in Kunststoffen.



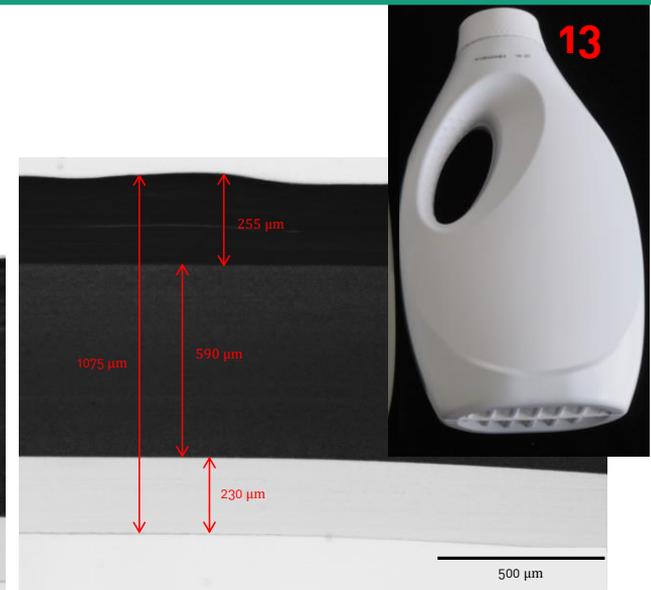
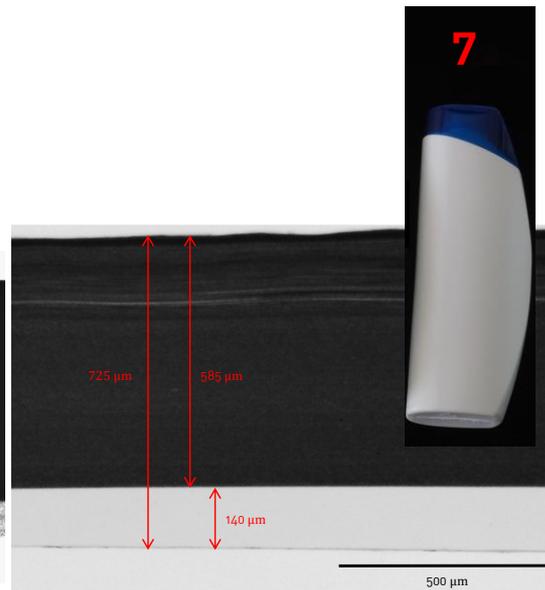
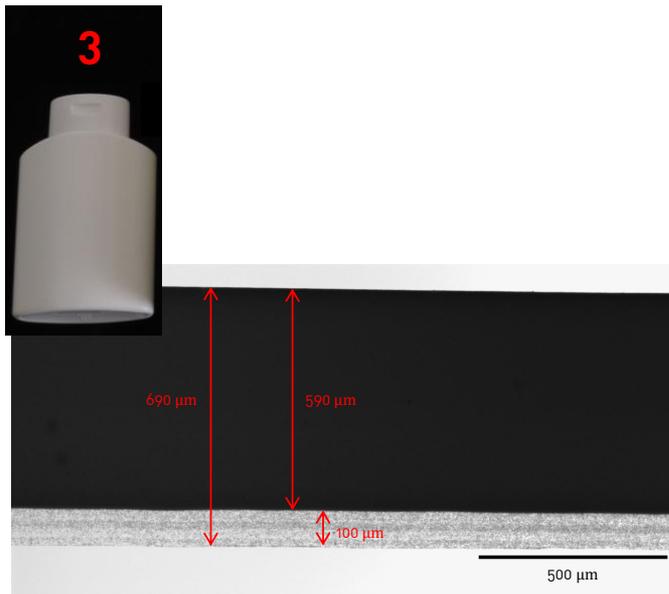
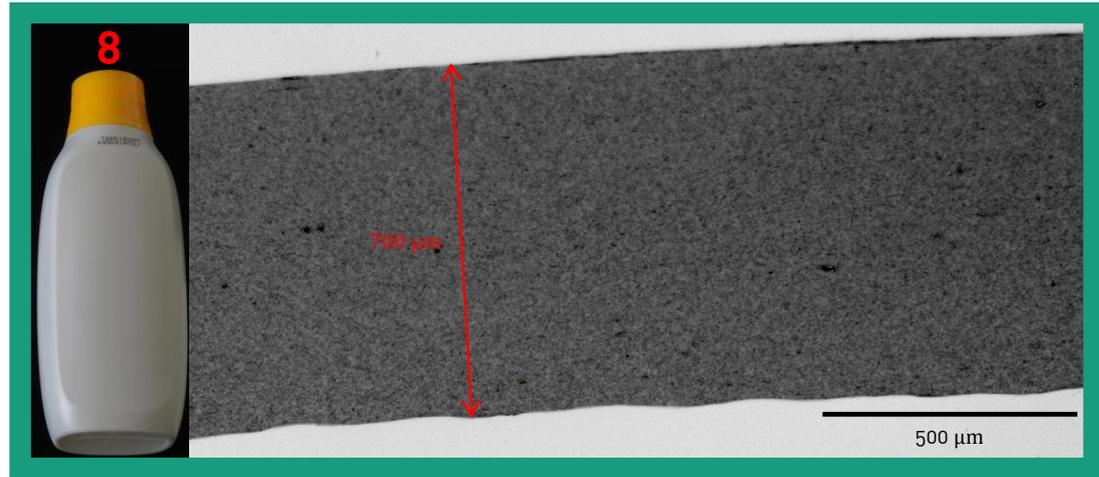
# Limonen

- Limonen diffundiert aus dem Packgut in die Verpackung aus HDPE.



# Lichtmikroskopische Untersuchung

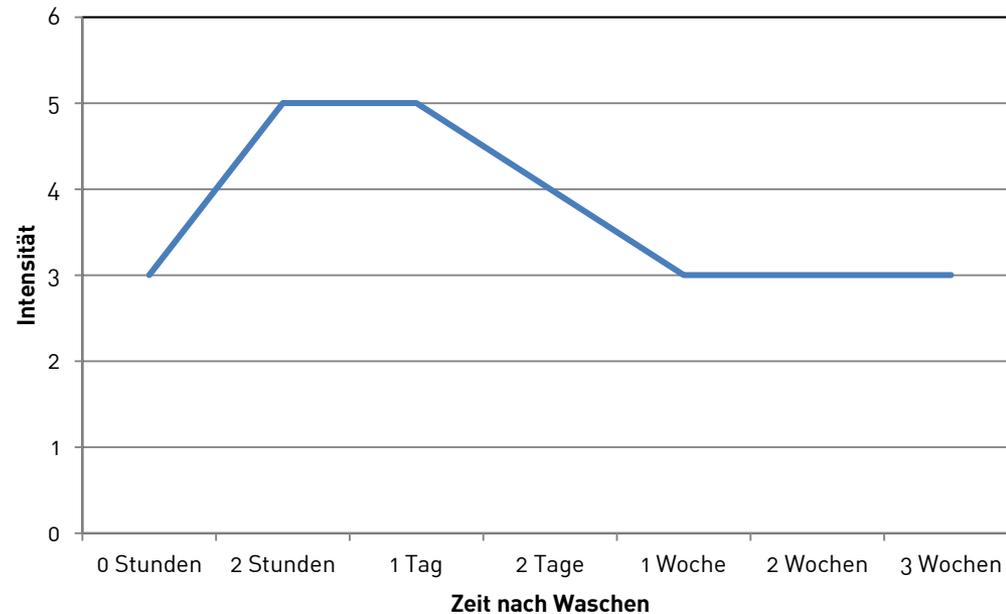
- Nr. 8 besteht aus nur einer Schicht und wurde als Versuchs-Material ausgewählt.



# Geruchsstudie

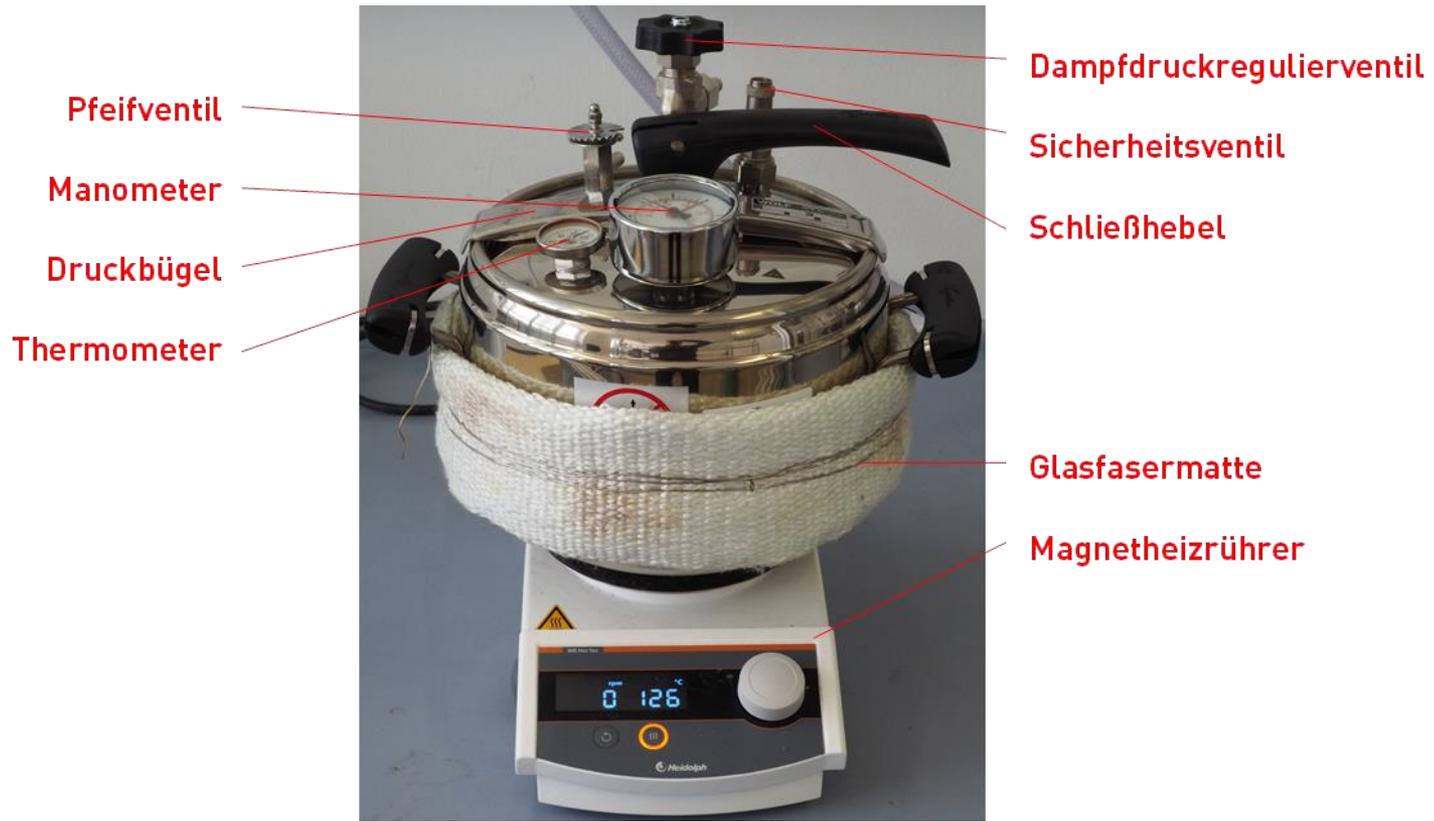
- Nach dem Auswaschen nimmt der Geruch kurzfristig zu.
- Nach drei Wochen Lagerzeit ist der Geruch schwach und weist nicht mehr die charakteristische Zitrus-Note auf.

Zeit nach Waschen	Geruchswahrnehmung	Art des Geruchs
0 Stunden	3 – schwach	Zitrus
2 Stunden	5 – stark	Zitrus
1 Tag	5 – stark	Zitrus
2 Tage	4 – deutlich	Zitrus
1 Woche	3 – schwach	Zitrus
2 Wochen	3 – schwach	Zitrus
3 Wochen	3 – schwach	Geruch schwerer, kein Zitrus



# Autoklav

- Kommerzieller Sterilisator für Dentallabor mit einem Volumen von 5 L und einem Füllvolumen von 3 L



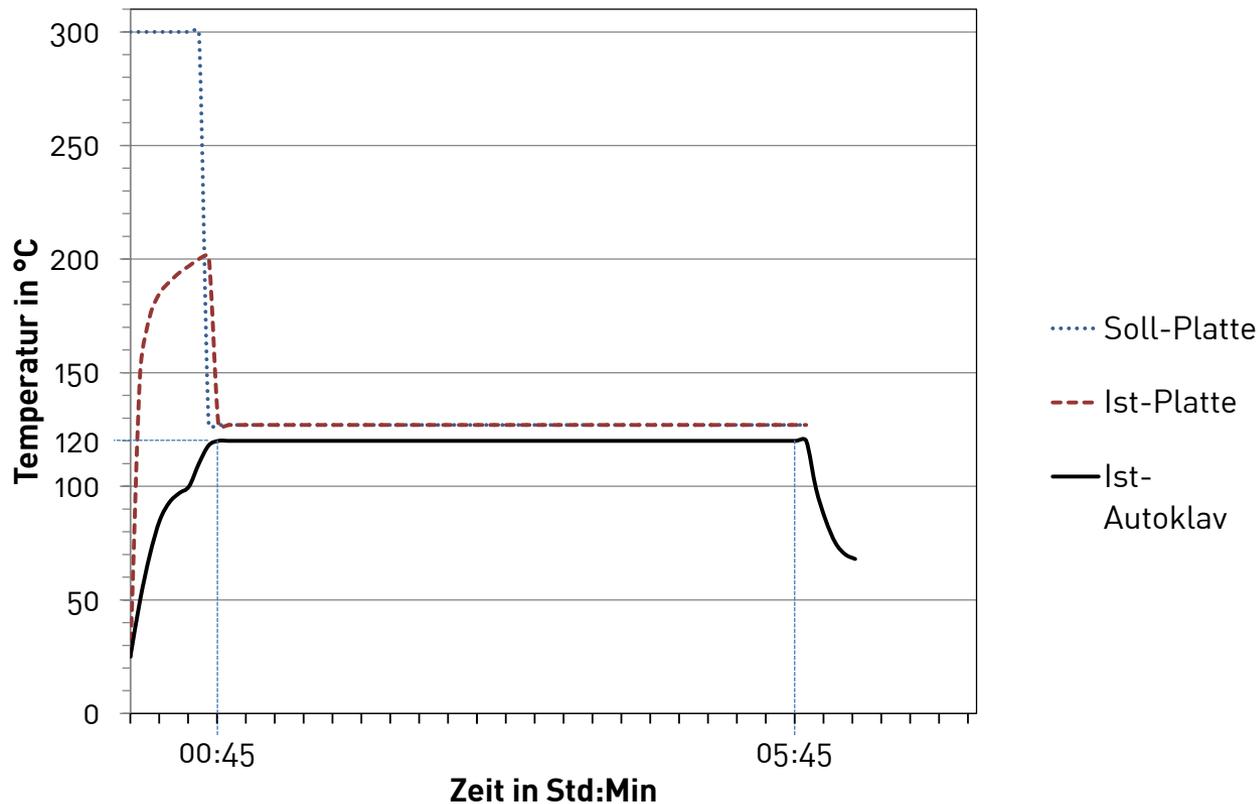
# Probenpräparation für Extraktions-Versuch

- Für jeden Versuch wurden 18 Proben extrahiert und mit 18 unbehandelten Referenzen verglichen.



# Temperaturprofil

- Fünf Versuchseinstellungen bei 100°C und 120°C zwischen 0,5 und 10 Std.
- Optimierter Versuchsaufbau mit verkürzten Aufheiz-, und Abkühlzeiten



# Optimierung

- Spacer und Marker führten zu einer Verfärbung des Wassers und der Proben.



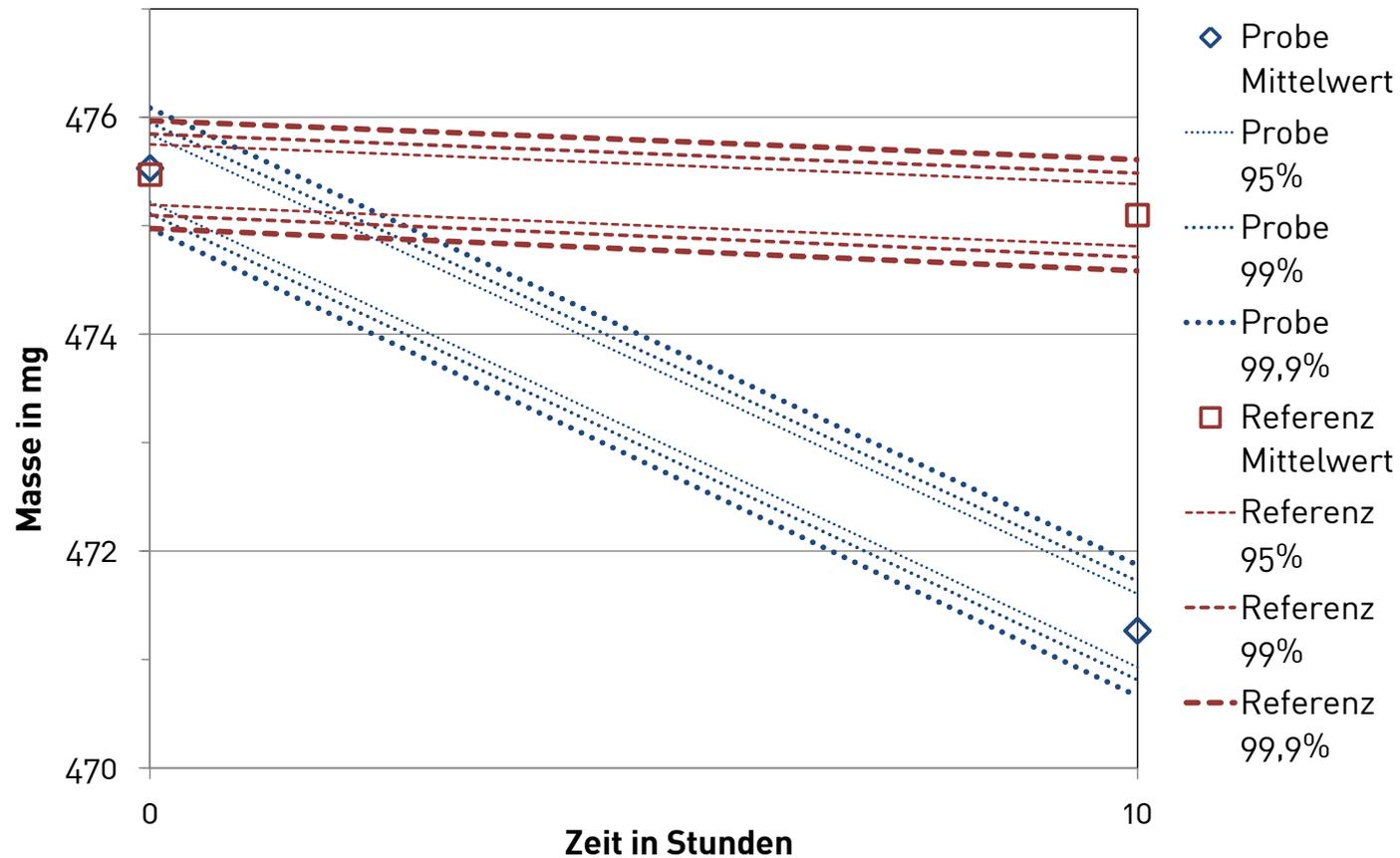
# Temperaturobergrenze

- Schmelztemperatur HDPE: 136 °C; Test bei 140 °C
- Proben konnten nicht präzise genug gewogen werden.



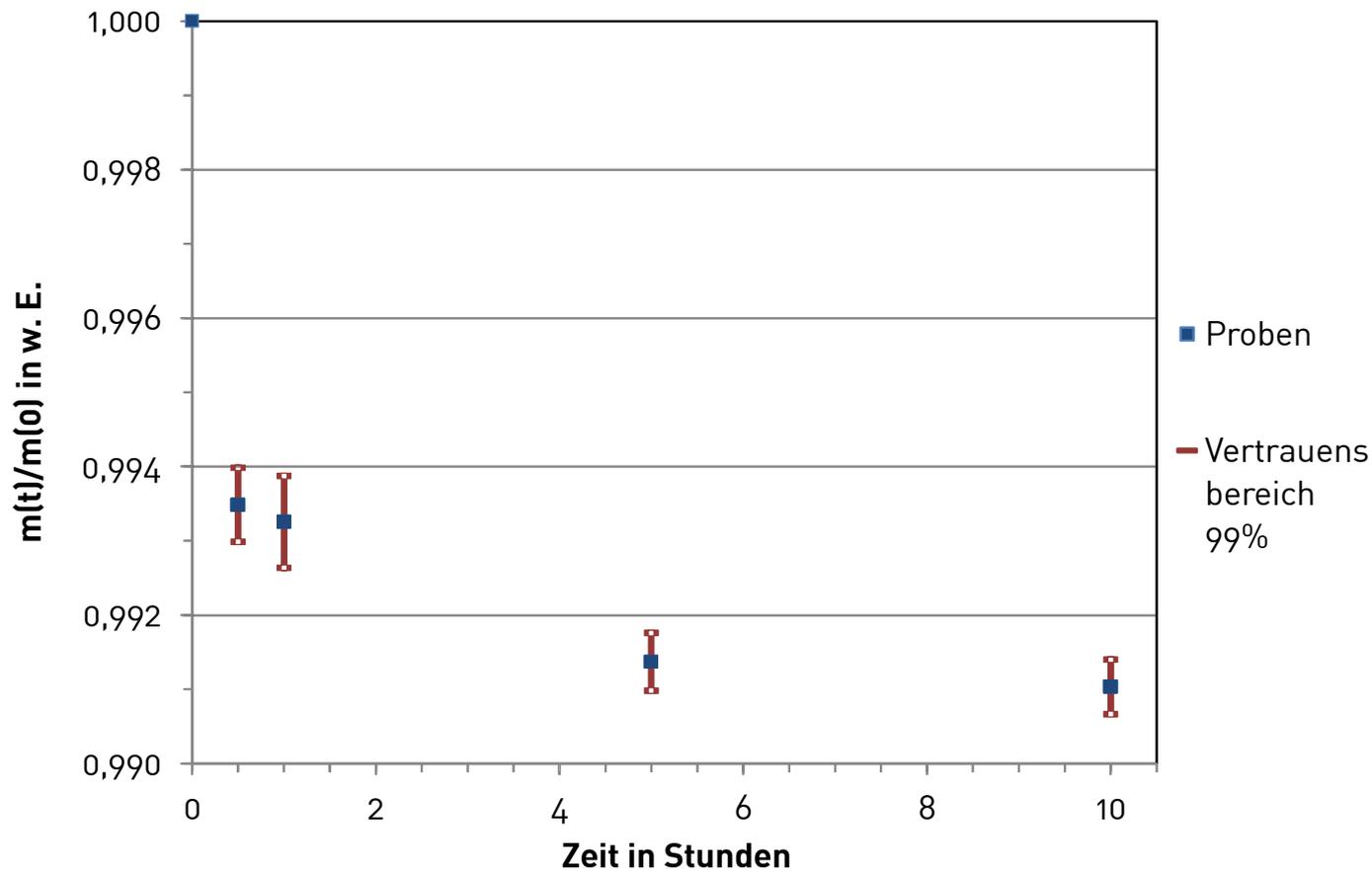
# Gravimetrie

- Signifikante Massenabnahme der Proben bei 120 °C / 10 Std.  
→ Extraktion aus dem Material



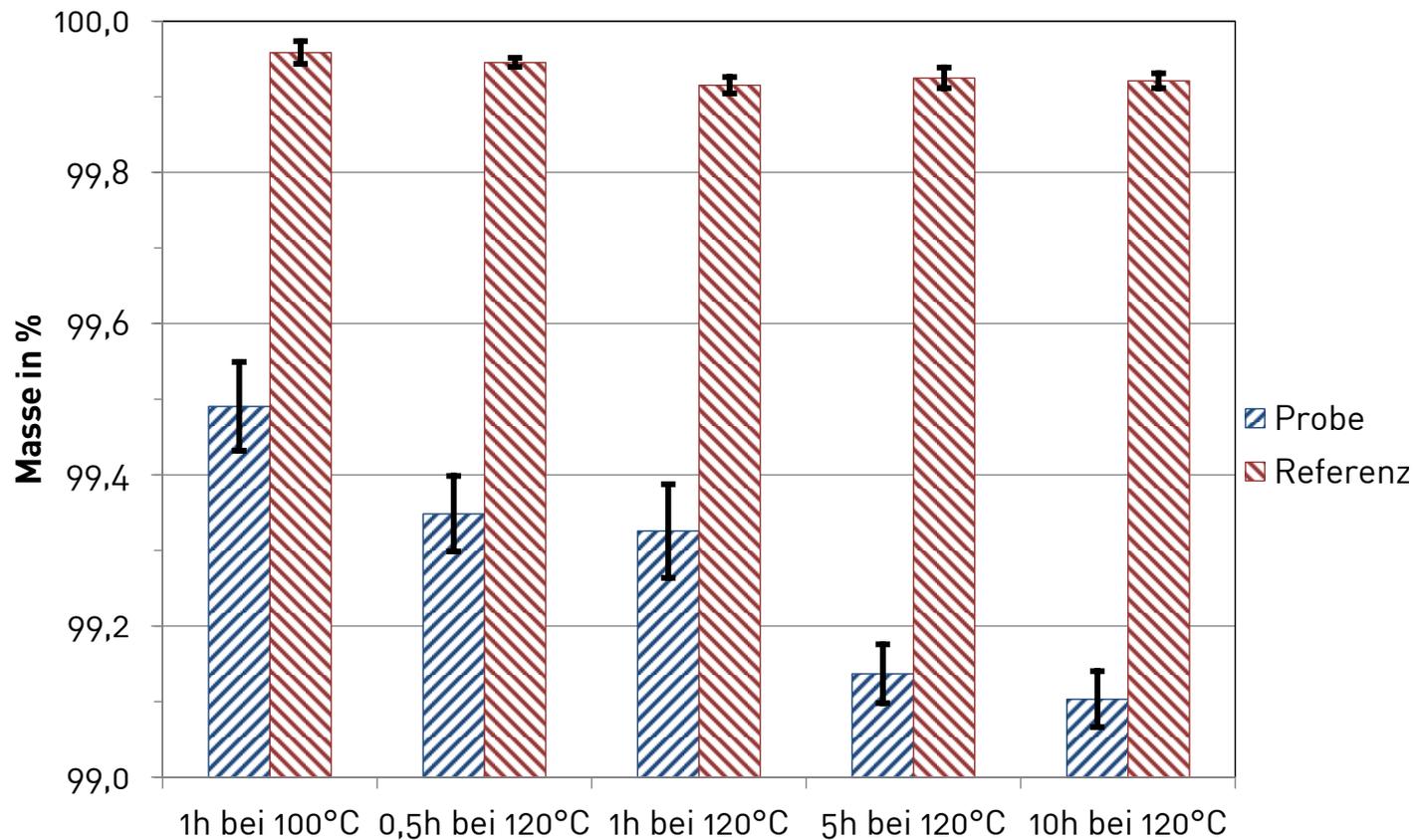
# Gravimetrie

- Signifikanter Einfluss der Zeit auf die Massenabnahme der Proben bei 120 °C



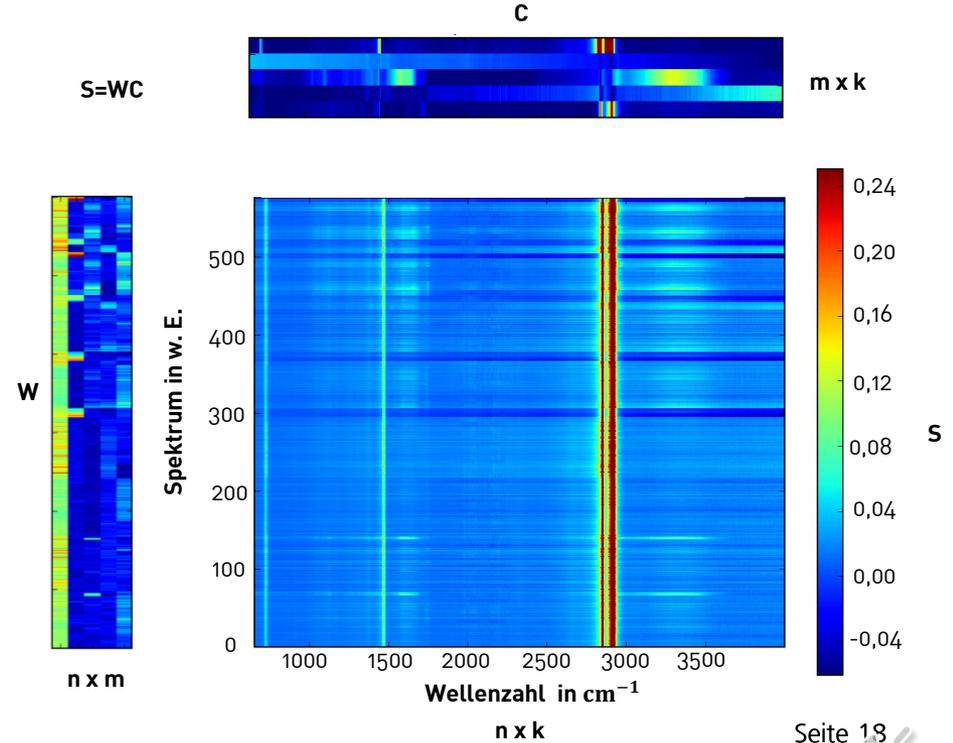
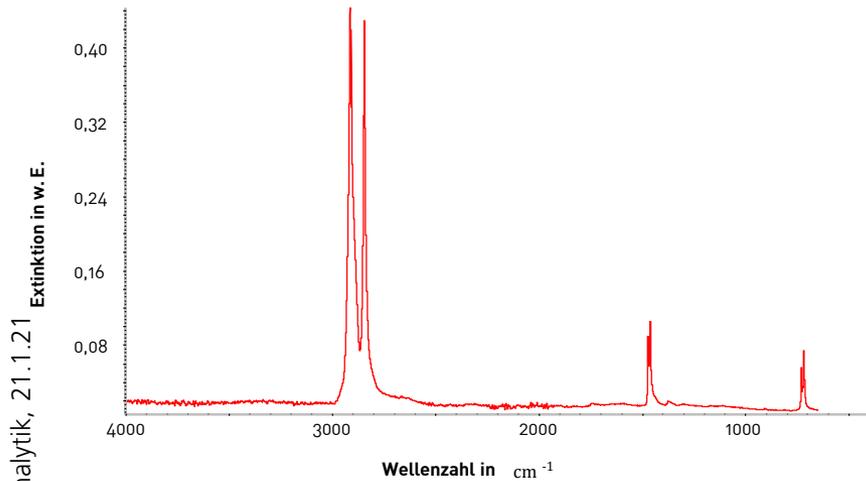
# Gravimetrie

- Signifikanter Einfluss der Temperatur auf die Massenabnahme



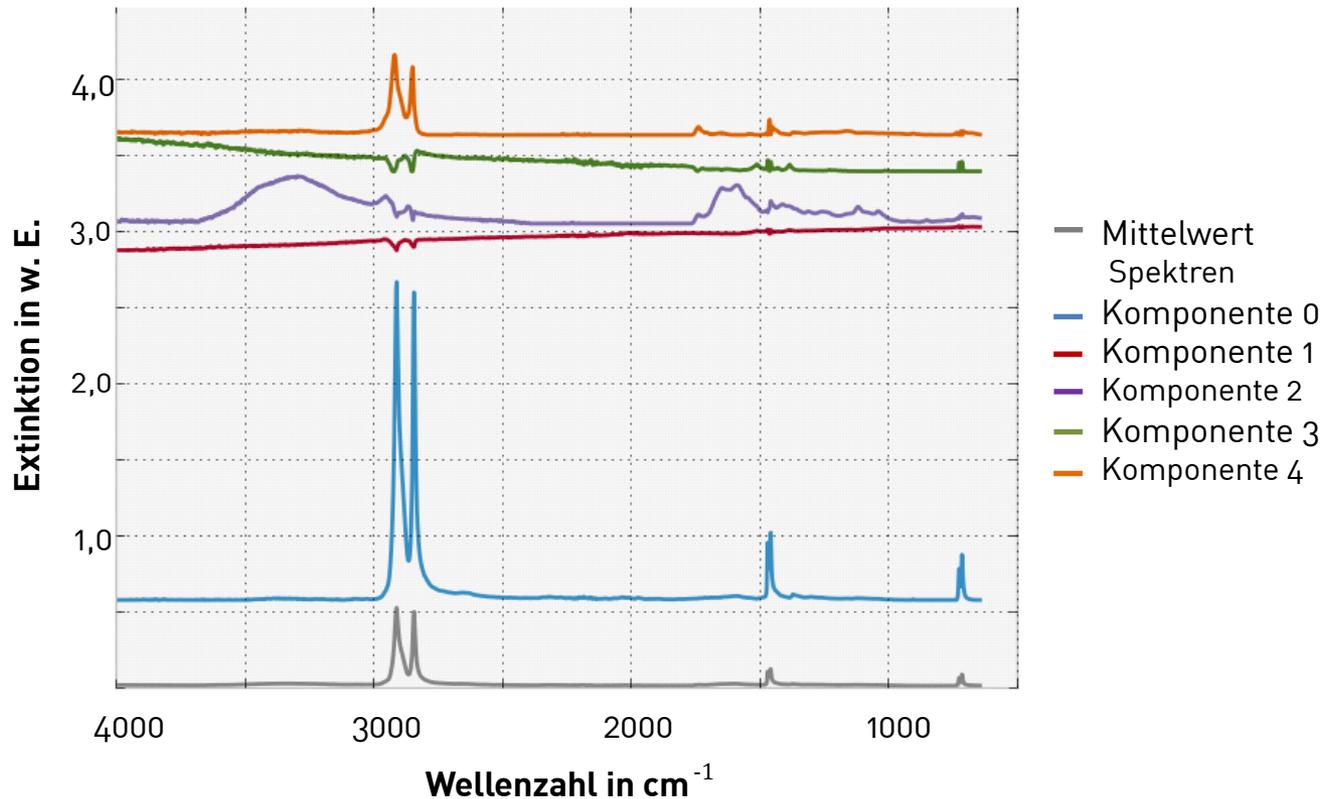
# ATR

- Spektren werden mittels Algorithmus in fünf Komponenten entmischt.



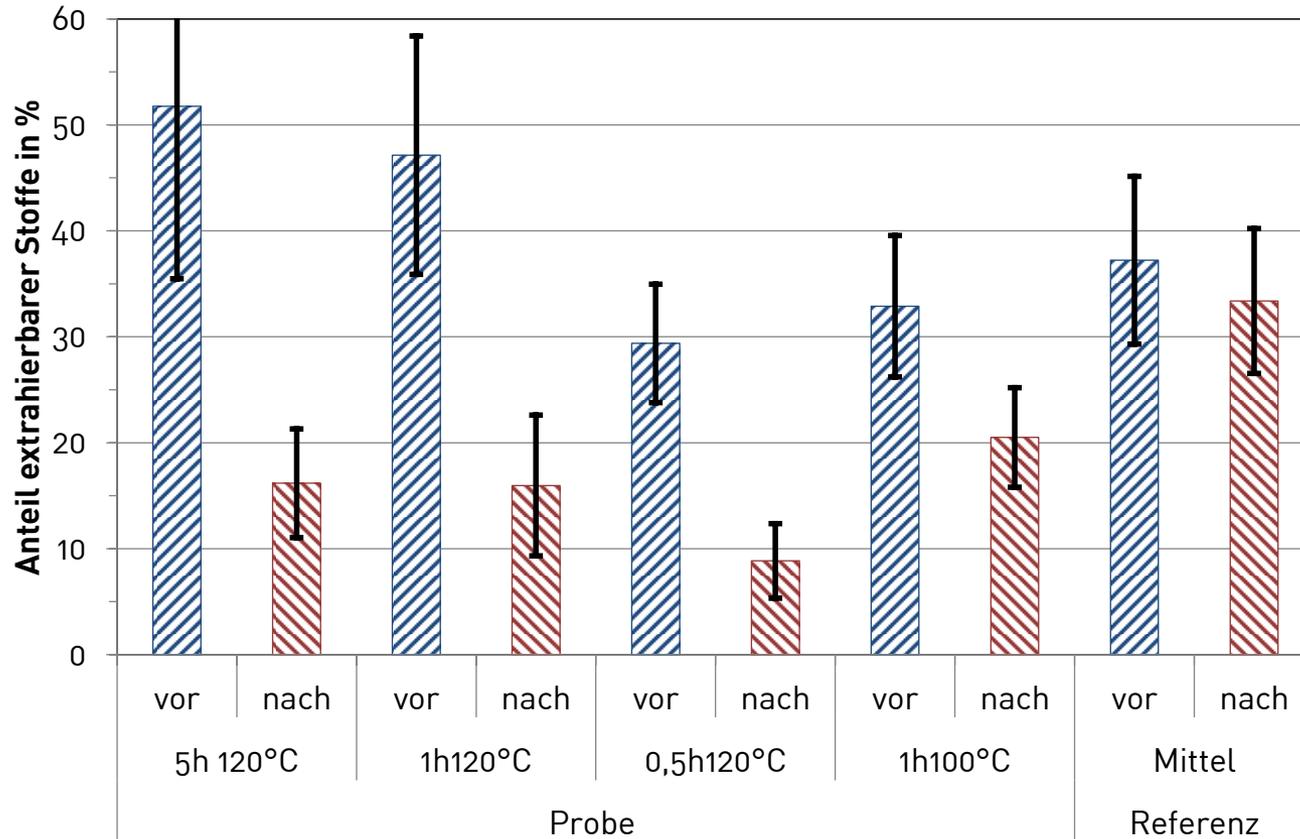
# ATR

- Die entmischte Komponente 2 enthält die extrahierbaren Stoffe.
- Ein Datenbankabgleich der Komponente 2 liefert Hinweise auf Stearinsäureester.



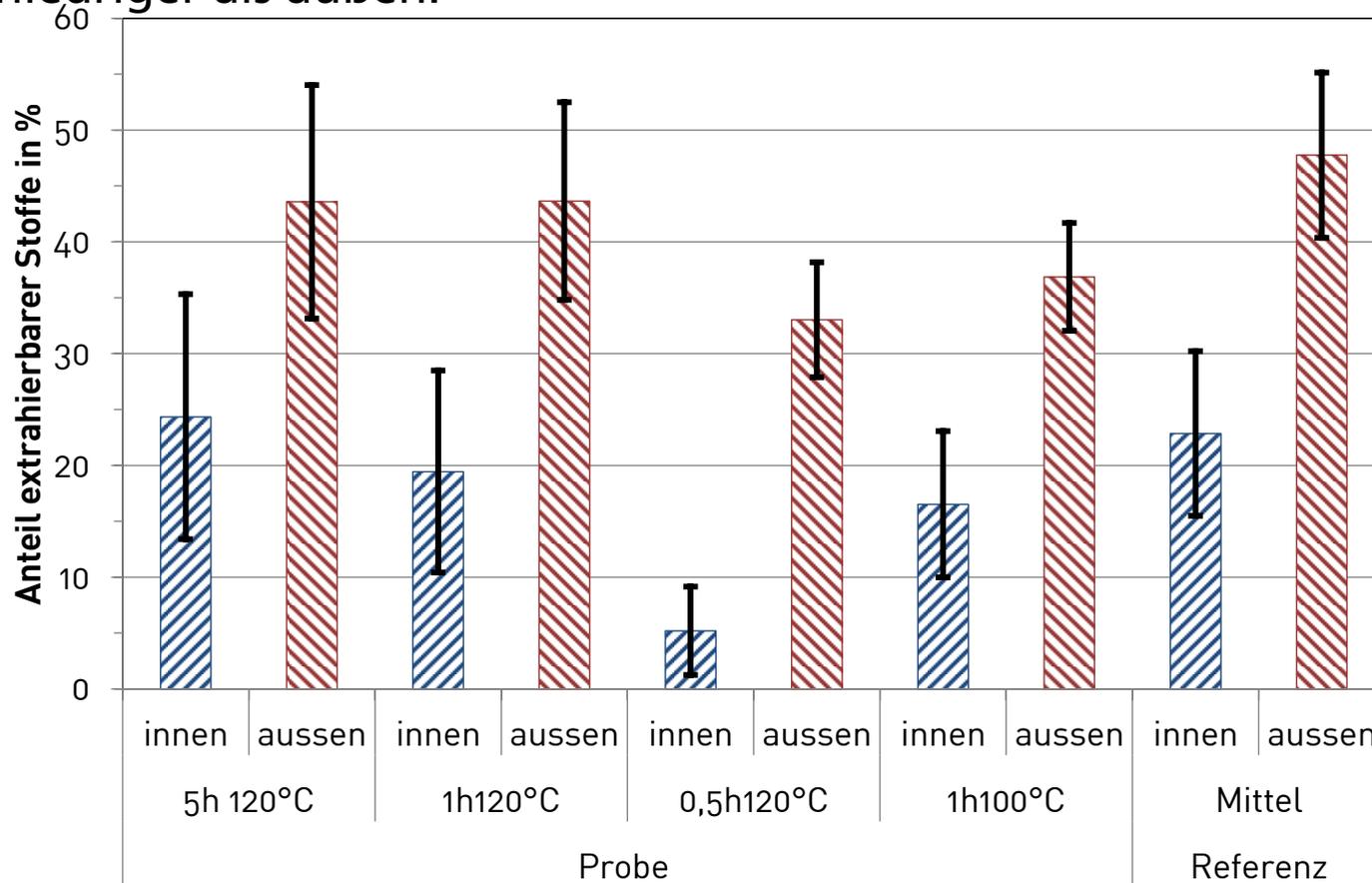
# ATR

- Anteil extrahierbarer Stoffe ist nach den Versuchen niedriger als zuvor.



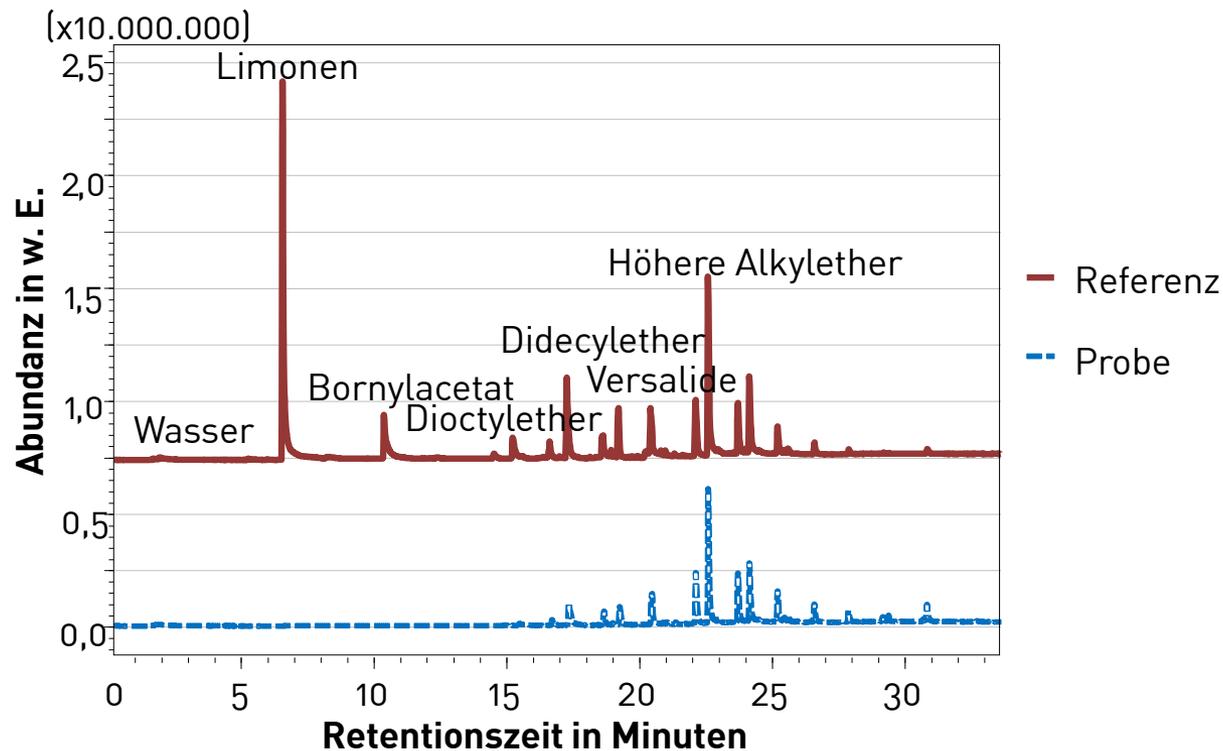
# ATR

- Vor allen Extraktionsversuchen ist der Anteil extrahierbarer Stoffe innen niedriger als außen.



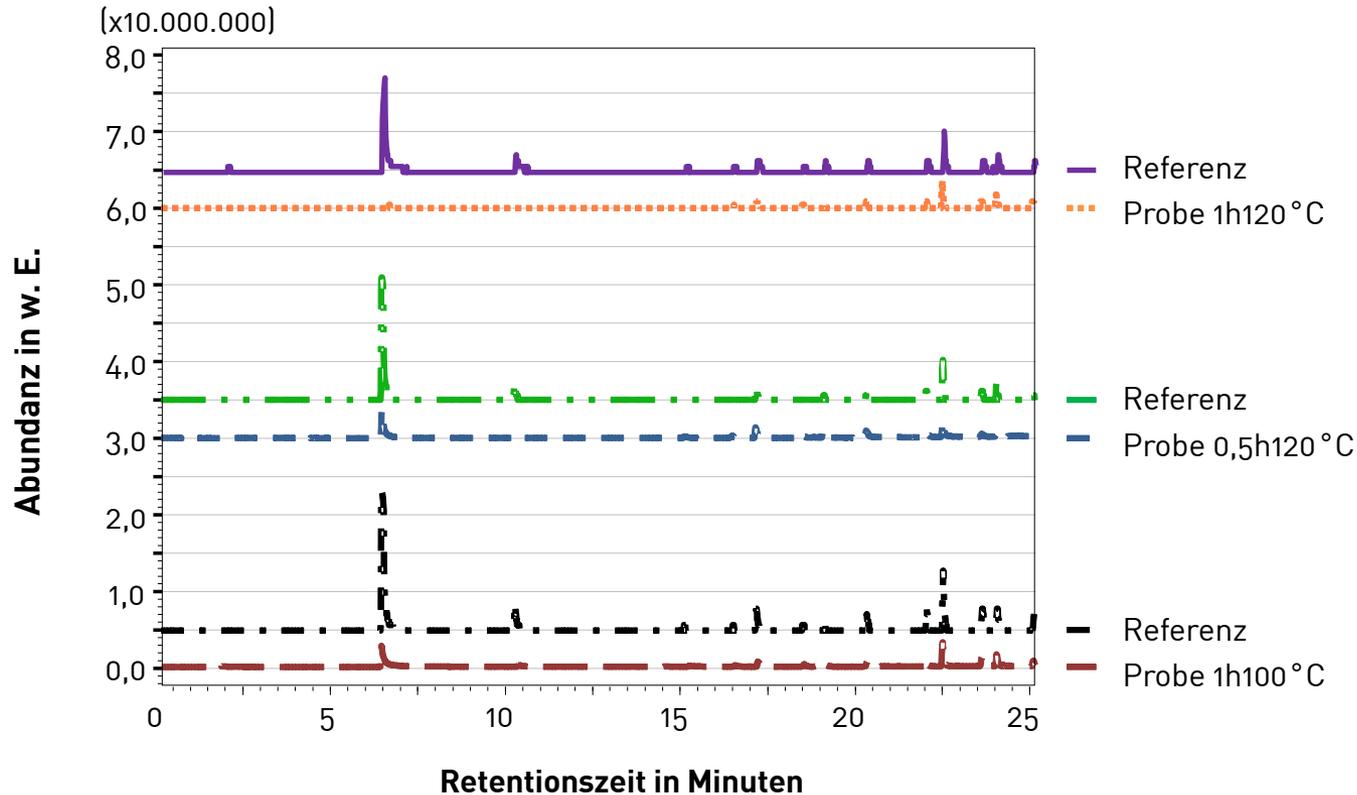
# Pyrolyse-GC/MS

- Total-Ionen-Chromatogramm für Probe nach 5 Std. bei 120 °C
- Nach der Extraktion fehlen die Signale für Limonen, Bornylacetat und Dioctylether.



# Pyrolyse-GC/MS

- 1 Std. bei 120 °C reicht aus, um Limonen zu entfernen.
- Bei niedrigerer Temperatur oder kürzerer Zeit verbleibt Limonen.



# Ausblick

- Veränderung/ Erweiterung des Versuchsprogramms:
  - Chemische Zusammensetzung des Extraktionsmittels nach dem Versuch
  - Zusätzliche Analyse-Verfahren z. B. GPC
  
- Untersuchung eines Modellsystems in Zusammenarbeit mit Hersteller
  
- Scale-Up
  - Größerer Autoklav, höhere Beladung
  - Einsatz von Rührer

# Zusammenfassung

- Schnelle und schonende Entfernung von Geruchsstoffen und anderen niedermolekularen Bestandteilen aus HDPE möglich
- Die Extraktion verläuft bei höherer Temperatur schneller.
- Bei diesen Bedingungen besteht ein Optimum zwischen Extraktionsgrad und -dauer: 1 Std. / 120 °C

# Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!