

Stabil ins zweite Kunststoffleben

Methoden zur Bestimmung des Readditivierungsbedarfs bei Rezyklaten

Die Kunststoffbranche bewegt sich hin zu einem kreisläufigen Produktionsmodell und immer größere Mengen an Rezyklaten werden nachgefragt. Um deren notwendige Qualität im geforderten Maß sicherzustellen, werden recycelte Kunststoffe mithilfe von Readditivierung stabilisiert. Wie viele Additive zugesetzt werden müssen, hängt jedoch stark vom jeweiligen Eingangsstrom ab. Für die Bestimmung des Bedarfs haben sich zwei analytische Methoden und Testverfahren bewährt.



Die Rezyklate werden bei APK unter anderem im Pendelschlagwerk geprüft

© APK

zugefügt. Die Menge an Additiven reicht von wenigen hundert ppm in der Grundausrüstung bis hin zu mehreren tausend ppm, z. B. für voll ausgerüstete Folientypen oder aber hochstabilisierte Bauteile für den Automobilbereich.

Für die Aufbereitung und das Recycling solcher Kunststoffe spielt neben der Ausrüstung mit Additiven auch die Alterungshistorie in den vorherigen Anwendungen eine Rolle. Thermische Belastung, Anwesenheit von säurehaltigen oder alkalischen Stoffen, UV-Strahlung, Einwirkung von Metallen und weitere Punkte führen zu einem Verbrauch und Abbau der Additive, was sich in der Anwendung z. B. durch Versprödung, Verfärbung oder Materialbruch äußern kann. Neben den möglichen Abbauprodukten bzw. verbrauchten Stabilisatoren ist bei der Aufbereitung des Eingangsstoffstroms auch eine Kontamination zu bedenken, die sich in Abhängigkeit der Sortier- und Trennleistung in der Anwesenheit von Fremdpolymeren, Klebstoffen, mineralischen Füllstoffen oder anderen Zusätzen zeigen kann (**Bild 1**). Aus diesem Grund ist es für die Aufarbeitung von Polyolefinen von Interesse, den Gehalt an aktiven Stabilisatoren und möglichen Kontaminationen zu evaluieren, um daraus ableitend ein maßgeschneidertes Stabilisierungskonzept zu entwickeln.

Die Ausrüstung thermoplastischer Kunststoffe mit Kunststoffadditiven ist essenziell für deren Verarbeitung, Eigenschaften und Langlebigkeit. Speziell Polyolefine, insbesondere Polypropylen (PP), benötigen eine Grundausrüstung an Additiven, um den Werkstoff bei der ersten Verarbeitung (Granulierung) vor ther-

mooxidativem Abbau zu schützen. Als Basisstabilisierung hat sich über die Jahre eine Kombination von primären und sekundären Antioxidantien, sowie die Zugabe von Säurefängern bewährt. Neben dieser Grundausrüstung werden den Polymeren je nach Anforderung und Anwendungsbereich weitere Additive hin-

Den Readditivierungsbedarf bestimmen

In einem gemeinsamen Projekt haben die Mitsui & Co. Deutschland GmbH und die APK AG den Readditivierungsbedarf von Rezyklaten aus dem sogenannten Newcycling-Recyclingverfahren von APK un-



Bild 1. Die Eingangsströme an Kunststoffabfällen sind sehr vielfältig. Sie unterscheiden sich im Hinblick auf die zugesetzten Additive, aber auch auf den Degradierungszustand der Polymere und Zusatzstoffe © APK



Bild 2. Die Korrosionsspuren auf dem rechten Metallplättchen zeigen das Vorhandensein reaktiver Komponenten im Rezyklat an. Diese können zur Degradierung des Polymers und der Additive führen © Mitsui & Co.

tersucht (siehe Kasten). Der Bedarf wurde mit dem von Rezyklaten aus anderen Verfahren verglichen und daraus eine allgemeine Methode zur Bestimmung des Readditivierungsbedarfs bei Rezyklaten abgeleitet.

Wie sich hingegen eine fehlende oder unzureichende Nachstabilisierung äußern kann, zeigt ein im Zuge der Untersuchungen durchgeführtes Experiment. Dazu wurde ein kommerziell erhältliches, aus mechanischem Recycling stammendes PP-Rezyklat verwendet. Ein Teil des Rezyklats wurde mit einem speziell für recycelte Kunststoffe angepassten Stabilisator-system ausgerüstet, der andere Teil in seiner ursprünglichen Form belassen. Die beiden Rezyklatteile wurden bei 190 °C aufgeschmolzen und jeweils ein Metallplättchen für sechs Stunden in die Schmelze eingebracht. Danach wurden die Metallplättchen der Luftfeuchtigkeit für sieben Tage bei 20 °C ausgesetzt.

Folgen unzureichender Stabilisierung

Während das Plättchen aus dem unbehandelten Rezyklat deutliche Korrosionsspuren auf der Oberfläche zeigte, war die Oberfläche des Plättchens aus dem stabilisierten Rezyklat nur geringfügig angegriffen (Bild 2). Das Maß der Korrosionsneigung ist ein Indiz für das Vorhandensein reaktiver Komponenten, die auch den Abbau von Additiven und des Polymers induzieren. Aus dem Experiment lässt sich daher die Notwendigkeit der Nachstabilisierung bei dem betroffenen Rezyklat erkennen.

Für die Entwicklung eines Stabilisierungskonzepts für Rezyklate stehen zwei wichtige Fragen im Vordergrund:

- Wie kann eine repräsentative Probenahme aus dem Eingangsstrom eingerichtet werden?
- Welche Methoden eignen sich zur Evaluierung hinsichtlich verbleibender aktiver Stabilisatoren und einer möglichen Kontamination?

Analytische Verfahren, die auf chromatographischen oder spektroskopischen Methoden beruhen, benötigen für ihre Analyse zumeist sehr geringe Probemengen, häufig im Milligrammbereich. Daraus ergibt sich das Problem der Probennahme aus den zumeist sehr inhomogenen Stoffströmen und damit eine geringe Zuverlässigkeit der Ergebnisse. Aus diesem Grund wurden für den Newcycling-Prozess zunächst Proben nach dem vollständigen Durchlaufen der Aufarbeitung, d.h. nach der Extrusion zu Granulat, verwendet.

Die Auswahl der analytischen Methoden richtet sich nach praktischen und ökonomischen Aspekten. Für die Bestimmung des Gehalts an aktiven Stabilisatoren, überwiegend Antioxidantien, sowie möglicher Kontaminanten, liegt der Fokus weniger auf der Bestimmung der Substanz selbst, sondern auf deren Wirkung in der Polymermatrix.

Übertragen auf die Antioxidantien bedeutet das, dass es eine geringere Rolle spielt, welche Art von Stabilisator wirksam ist (z.B. sterisch gehinderte oder semi-gehinderte Phenole), sondern vielmehr, ob noch ein wirksames System bestehend aus primären und sekundären Antioxidantien vorhanden ist. Das Gleiche gilt für die Kontaminanten oder mögliche Antagonisten, wobei bei diesen die Kenntnis über die Natur der Substanzen relevanter ist.

Für die Evaluierung der Qualität des Eingangsstoffstroms im Newcycling-Prozess wurden jeweils zwei analytische »

Die Newcycling-Technologie

Mit der Newcycling-Technologie bietet APK einen werkstofflichen, lösemittelbasierten Recyclingansatz für Abfälle aus flexiblen Verpackungen bis hin zu Mehrschichtfolien. Nach mechanischen Voraufbereitungsschritten wird das Zielpolymer gelöst und von Fremdstoffen wie Additiven, Farben oder organischen Substanzen befreit. Anschließend wird es zu Regranulaten von

sehr hoher Reinheit extrudiert. Das Verfahren basiert auf einer Weiterentwicklung von bekannten mechanischen Prozessen sowie einem ergänzenden Lösungsschritt. Da keine chemischen Reaktionen stattfinden und die molekulare Struktur des Polymers nicht beeinträchtigt wird, zählt das Verfahren zu den werkstofflichen und nicht zu den chemischen Recyclingtechnologien.

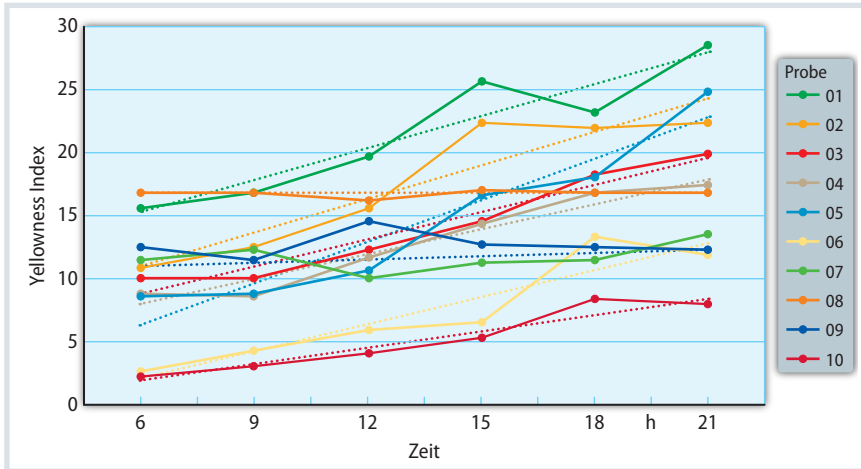


Bild 3. Yellowness Index nach Ofenalterung: Der YI steigt bei den unterschiedlichen Proben sehr ähnlich an, was für einen vergleichbaren Degradierungsprozess spricht. Quelle: APK; Grafik: © Hanser

Bild 4. In welchem Umfang eine Readditivierung des PE-Rezyklats notwendig ist, hängt u. a. von der Menge an noch vorhandenen Therm stabilisatoren ab

© APK



Methoden und Testverfahren gewählt, die sich auch schon bei der Beurteilung der Qualität von Neuware bewährt haben, und die den Kriterien hinsichtlich Praktikabilität, Aussagekraft und Ökonomie genügen. Dabei handelt es sich um den Yellowness Index (YI) und die Oxidation Induction Time (OIT) als analytische Methoden und das Mehrfachextrusions-

und das Ofenalterungsexperiment als Testverfahren.

Erkenntnisse des Yellowness Index

Bei den Untersuchungen wurde u. a. der Yellowness Index von zehn verschiedenen PE-LD-Chargen (Polyethylen Low Density) aus dem Newcycling-Prozess bestimmt, die einem Ofenalterungsexperiment unterworfen wurden. Die Proben wurden dafür bei 140 °C thermisch belastet und der Yellowness Index in Abständen von drei Stunden an verschiedenen Proben gemessen (**Bild 3**). Aus den Kurvenverläufen lassen sich folgende Eigenschaften erkennen:

- Die initiale Färbung der Proben reicht von einer leichten Gelbfärbung (YI 2.3) bis zu einer deutlichen Verfärbung (YI > 15). Die Bandbreite der Verfärbung lässt sich mit der Nutzung verschiedener Ausgangsströme erklären.
- Die Kurvensteigung als Maß für die Degradierung des Polymers bzw. weitere Abbaureaktionen zeigt einen weit-

gehend einheitlichen Verlauf über alle Chargen.

- Trotz Nutzung verschiedener Ausgangsströme verzeichnet keine Charge einen signifikanten Abfall oder Anstieg der Kurve, sodass von einer Homogenität des Ausgangsmaterials ausgegangen werden kann.

Ausgehend von den Ergebnissen des Ofenalterungsexperiments wurden Stabilisatorensysteme mit unterschiedlichen Additiven und verschiedenen Gehalten an Additiven erstellt. Der Einsatz der Stabilisatorensysteme soll zu einer Abflachung der YI-Kurve führen. Im besten Fall wird eine nur geringe Abweichung vom Ausgangspunkt erreicht.

Auswirkungen auf den thermooxidativen Abbau

Gleichzeitig mit dem Einsatz der Stabilisatorensysteme wurde auch das Verhalten des recycelten PE-LD (rPE-LD; **Bild 4**) hinsichtlich des thermooxidativen Abbaus untersucht. Von besonderem Interesse war dabei, ob der Newcycling-Prozess noch vorhandene Restbestände an aktiven Therm stabilisatoren, im Wesentlichen primäre sowie sekundäre Antioxidantien, dem PE-LD entzieht. Zu diesem Zweck wurden Proben aus drei unterschiedlichen Chargen untersucht (Charge 03, 04 und 10) und einem Mehrfachextrusionsexperiment unterworfen. Die Proben wurden zum einem ohne jegliche Additivierung in fünf Zyklen unter Standardbedingungen extrudiert, während ein zweiter Teil der Proben mit einem Stabilisatorpaket in der ersten Extrusion versehen wurden (Dosierung: 2000 ppm). Dabei zeigte sich, dass die thermooxidative Reaktion bei den unstabilierten Proben innerhalb kurzer Zeit eintritt, was auf den vollständigen Verbrauch der Restbestände an Stabilisatoren schließen lässt (**Tabelle**). Dementsprechend wird keinerlei Aktivität in den darauffolgenden Zyklen 2 bis 5 gemessen.

Für die additvierten Chargen lässt sich eine längere Zeitspanne bis zum Beginn des Oxidationsprozesses feststellen, die sich erwartungsgemäß über die Zyklen reduziert. Auffällig dabei sind die Unterschiede zwischen Charge 03 und Charge 10, was sich ebenfalls in den YI-Kurven aus dem Ofenalterungsexperiment ableiten lässt.

Die analytischen Methoden lassen keine direkten Rückschlüsse auf die unter-

Die Autoren

Hagen Hanel ist Leiter des Plastics Recycling Innovation Center bei APK; hagen.hanel@apk-ag.de

Dr. Achim Roth ist General Manager bei Mitsui & Co. Deutschland; a.roth@mitsui.com

Service

Digitalversion

➤ Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv

schiedlichen Verläufe zwischen den Chargen zu. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sowohl eine unterschiedliche Restmenge an Stabilisatoren in dem Ausgangsmaterial vorhanden war, aber auch mögliche Kontaminanten wie z. B. säurehaltige Reste oder aber eine höhere Vorschädigung des PE zu einer geringeren Grundstabilität und nachfolgend geringeren Induktionszeit geführt haben.

Thermostabilisierung vergleichbar mit Neuware

Für die spätere Verarbeitung des rPE-LD sind alle drei Chargen durch die Additivierung hinreichend thermostabilisiert, vergleichbar mit Werten von Neuware. Durch weitere Variationen des Stabilisatorsystems kann auf mögliche Auswirkungen durch Fremdstoffe im Rezyklat reagiert werden. Beispielsweise wurde der Anstieg des YI-Wertes in Charge 04 nach Zugabe des Stabilisatorsystems durch Austausch eines Antioxidants reduziert, welches ursächlich für die Verfärbung ist. Die Auswahl der neuen Komponente wurde so gewählt, dass die OIT-Werte nicht signifikant von dem Ursprungswert der ersten Stabilisierung abweichen.

Vierstufige Qualitätssicherung

Die Untersuchungen zeigen, dass es bei Recyclingprozessen auch um die Abbildung der gesamten Wertschöpfungskette geht. Ausgehend von der Bereitstellung eines Eingangsmaterials in einer bestimmten Qualität, über den eigentlichen Recyclingprozess bis hin zur angestrebten Endanwendung der jeweiligen Produkte müssen die verschiedenen Abschnitte betrachtet werden. Das skizzierte Projekt konzentrierte sich auf die Anwendung des Newcycling-Prozesses für flexible PE-LD-PA-Abfälle, die im Werk von APK in Merseburg recycelt werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass es zwischen den einzelnen Folienfraktionen Qualitätsunterschiede gibt, da verschiedene Neuwaretypen zur Herstellung der jeweiligen Folie genutzt werden. Diese sind speziell auf das Verarbeitungsverfahren sowie die Endanwendung abgestimmt. Deshalb wurde ein eigenes vierstufiges Qualitätssicherungssystem aufgebaut, um auf diese Weise die Verarbei-

		Charge 03	Charge 04	Charge 10
Ohne Additivierung	Zyklus 1	0,1	0,6	5,0
	Zyklus 2	0,0	0,0	0,0
	Zyklus 3	0,0	0,0	0,0
	Zyklus 4	0,0	0,0	0,0
	Zyklus 5	0,0	0,0	0,0
Mit Additivierung	Zyklus 1	16,5	27,5	60,0
	Zyklus 2	11,7	23,1	60,0
	Zyklus 3	7,6	18,8	60,0
	Zyklus 4	6,7	15,1	55,6
	Zyklus 5	6,9	12,6	46,0

Tabelle. OIT-Werte in Minuten bei 200 °C nach Mehrfachextrusion für Chargen mit und ohne Stabilisierung Quelle: APK

tung einer jeden PE-LD-PA-Fraktion sicherzustellen.

- In einem ersten Schritt werden im Labor von APK neue Quellen im kleinen Maßstab in der Größenordnung 3 bis 4 Blätter angelehnt an DIN A4 hinsichtlich der Polymereigenschaften charakterisiert und einem Lösetest unterzogen.
- Ist das Verhalten der Probe positiv und das PE-LD kann vom PA getrennt werden, wird mit dem Lieferanten ein Besuchstermin vor Ort vereinbart, um zu verstehen, wie viele Rezepturen der jeweilige Lieferant am Standort realisiert und mit welchen Verfahren er diese umsetzt. In einer ersten Näherung unterscheidet APK dabei in eine Blasfolien- und eine Castfolien-Type, was sich in den Produkten Mersalen NCY 01 und Mersalen NCY 02 widerspiegelt.

- Verläuft auch dieser Schritt erfolgreich, wird eine erste Lieferung angefordert, die anschließend am Standort durch das Qualitätssicherungsteam von APK beprobt wird. Dafür wird von jeder Folie eine Probe genommen und analysiert. Gibt die Qualitätssicherung grünes Licht, wird die restliche Lieferung pur in der Newcycling-Anlage verarbeitet, um eine eventuell notwendige Anpassung von Verfahrensparametern zu erfassen.
- Verläuft auch dieser Test positiv, wird das Eingangsmaterial im Rahmen von Rezepturen, die vergleichbare Endproduktqualitäten erzeugen, verwendet. Mit diesem Qualitätssicherungssystem ist es möglich, zukünftig weitere Mischungen gemäß bestimmten Eigenschaften vorzunehmen, die derzeit theoretischer Natur sind und noch nicht vom Markt gefordert werden. ■

A.B.S.
www.abs-silos.de

**KOMPLETTLÖSUNGEN NACH MASS – OPTIMALE RAUMAUSNUTZUNG
SCHÜTTGUTGERECHTE LAGERUNG – PROBLEMLOS NACHRÜSTBAR**

A.B.S. Silo- und Förderanlagen GmbH | 74706 Osterburken | Tel. 06291 64220