

Diplomarbeit

Upcycling von Polystyrol und Polypropylen Joghurtbechern

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades einer
Diplom-Ingenieurin (Dipl.-Ing. oder DI)
eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften
von

Julia PESENDORFER

Mat.Nr.: 1025251

unter der Leitung von
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki
mitbetreut von
Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr. Florian Kamleitner
Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, E308

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachtertinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, Februar, 2019

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzfassung	II
Abstract	II
Abkürzungen	III
1 Einleitung	1
1.1 Ziel der Arbeit	1
1.2 Entwicklungsgeschichte der Kunststoffe	2
1.2.1 Entwicklungsgeschichte von Polystyrol	3
1.2.2 Entwicklungsgeschichte von Polypropylen	4
1.3 Zahlen und Fakten zum Kunststoffkonsum	5
1.3.1 Entwicklung der Kunststoffe in Europa	6
1.4 Einteilung der Kunststoffe	8
1.5 Recycling von Kunststoffabfällen	10
1.5.1 Recyclingkreisläufe	10
1.5.2 Sammlung und Aufbereitung der Kunststoffabfälle	12
1.5.3 Unterschiedliche Arten der Kunststoffverwertung	13
Werkstoffliches Recycling	13
Rohstoffliches Recycling	15
Energetisches Recycling	17
Deponie	17
1.5.4 Fakten zum Recycling in Europa	18
1.5.5 Recycling von PP und PS	19
1.6 Degradationsmechanismen	20
1.6.1 Degradationsmechanismen von PP	20
1.6.2 Degradationsmechanismen von PS	21

2	Materialien und Methoden	23
2.1	Materialien	23
2.2	Methoden zur Langkettenverzweigung	28
2.2.1	Langkettenverzweigungen mit Hilfe von Peroxan HX	29
2.2.2	Langkettenverzweigungen mit Hilfe von Peroxan C126	30
2.3	Reaktivextrusion	31
2.3.1	Extrusion mit Haake Mini Lab II	31
2.3.2	Extrusion mit Extron EX 18-26-1.5	32
2.4	Probenpräparation	33
2.4.1	Mühle	33
2.4.2	Presse	33
2.4.3	Spritzguss	34
2.5	Methoden der thermischen Analyse	36
2.5.1	DSC - Differential Scanning Calorimetry	36
	Theoretische Grundlagen	36
	Praktischer Versuch	37
2.5.2	DMA - Dynamisch Mechanische Analyse	38
	Theoretische Grundlagen	38
	Praktischer Versuch	39
2.5.3	TGA - Thermogravimetrische Analyse	40
	Theoretische Grundlagen	40
	Praktischer Versuch	41
2.6	Methoden der optische Analyse	42
2.6.1	FTIR - Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer	42
	Theoretische Grundlagen	42
	Praktischer Versuch	43
2.7	Methoden der mechanischen Analyse	44
2.7.1	Zugversuch	44
	Theoretische Grundlagen	44
	Praktischer Versuch	46
2.7.2	Kerbschlagzugversuch	48
	Theoretische Grundlagen	48
	Praktischer Versuch	49
2.8	Methoden der rheologischen Analyse	51
2.8.1	Rheologie	51
	Theoretische Grundlagen	51
	Praktischer Versuch	52

2.8.2	Dehnrheologie	54
	Theoretische Grundlagen	54
	Praktischer Versuch	55
3	Ergebnisse	56
3.1	Auswertung der analysierten Joghurtbecher	56
3.1.1	Auswertung der DSC	58
3.1.2	Auswertung der DMA	61
3.1.3	Auswertung der FTIR	66
3.1.4	Auswertung der TGA	69
3.1.5	Auswertung der rheologischen Messungen	70
3.2	Reaktivextrusion der PP/PS-Blends	71
3.2.1	Vorversuche der PP/PS-Blends ohne Peroxid	71
3.2.2	Rheologische Auswertung der PP/PS-Blends mit Peroxan HX und Peroxan C126	73
3.2.3	Mechanische Eigenschaften der PP/PS-Blends mit Peroxan HX und Peroxan C126	78
3.2.4	Dehnrheologische Auswertung der PP/PS-Blends mit Peroxan C126	83
4	Zusammenfassung	86
5	Ausblick	89
6	Anhang	91
6.1	Ergebnisse	91
6.1.1	Messergebnisse der DSC	91
6.1.2	Messergebnisse der DMA	93
6.1.3	FTIR Banden	95

Danksagung

Das Ende der Diplomarbeit bietet eine perfekte Gelegenheit sich bei allen Personen zu bedanken, die am Erfolg dieser Arbeit beteiligt waren.

Mein besonderer Dank gilt Frau Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki, die es mir ermöglichte mich mit einem sehr interessanten Thema auseinanderzusetzen, die mich mit Ihrer fachlichen Kompetenz immer unterstützte und die mir bei meinen Fragen immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Vielen herzlichen Dank dafür. Zudem möchte ich mich bei Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr. Florian Kamleitner für die vielen praktischen Tipps und die Hilfe bei den allgemeinen Fragen bedanken.

Des Weiteren möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Koch danken, der mich im Bereich der Werkstoffprüfung mit seinem Wissen unterstützte. Ein weiteres Dankeschön gilt Herrn Stefan Zellhofer, der mich im Bereich der thermischen Analyse tatkräftig unterstützte sowie Herren Gerhard Kern für die Unterstützung bei den FTIR-Messungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herren Dipl.-Ing. Sascha Stanic der mich bei den Messungen und bei der Auswertung der Ergebnisse unterstützt hat.

Zu guter Letzt möchte ich mich noch bei meinen Eltern und Freunden bedanken, die mich während des gesamten Studiums unterstützt haben und immer ein offenes Ohr für mich hatten.

Kurzfassung

Aufgrund der Tatsache, dass viele der produzierten Kunststoffe nur für den Einmalgebrauch hergestellt werden und die Recyclingquote zwar in den letzten Jahren zugenommen hat, jedoch noch immer die thermische Verwertung im Vordergrund steht, sollen in dieser Arbeit Möglichkeiten zum werkstofflichen Recycling analysiert werden.

Im ersten Schritt wurden daher Joghurtbecher aus Polypropylen und Polystyrol gesammelt und analysiert, da sie ein gutes theoretisches Recyclingpotenzial aufweisen, dies in der Praxis jedoch aufgrund von Unwirtschaftlichkeit noch nicht umgesetzt wird. Mit den Methoden der DSC, DMA, TGA und FTIR wurden die Becher thermisch und optisch auf ihre chemische Zusammensetzung überprüft. Zum einen wurde die Reinheit der Polymere überprüft und zum anderen ob den Joghurtbechern etwaige Füllstoffe und Additive zugesetzt wurden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde durch Reaktivextrusion von PP und PS unter Zuhilfenahme von Peroxiden versucht Langkettenverzweigungen der PP/PS-Blends zu generieren, um die mechanischen Eigenschaften der PP/PS-Blends zu verbessern und um den Joghurtbechern eine Wiederverwertung zu ermöglichen. Die Versuche im zweiten Teil wurden mit den reinen Granulaten PP HC600TF und PS GP152 durchgeführt, da vom Joghurtbecherpolymer nur geringe Mengen vorhanden waren. Die reinen Granulate wurden nach einem Vergleich der rheologischen Eigenschaften mit den Becherpolymeren ausgewählt. Es wurden unterschiedliche Mischungen der PP/PS-Blends angefertigt und mit den Peroxiden (Peroxan HX und Peroxan C126) reaktivextrudiert. Im Anschluss wurden diese Proben mechanisch und rheologisch untersucht und die Mischung PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) wies dabei die besten Werte im Vergleich mit den anderen Mischungen auf.

Im letzten Schritt erfolgte eine dehnrheologische Untersuchung, um das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen der PP/PS-Blends zu überprüfen. Abschließend lässt sich sagen, dass für den Blend PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) durch die Reaktivextrusion eine Langkettenverzweigung erreicht werden konnte. Als mögliches Einsatzgebiet der PP/PS-Blends kann der Bereich der Dämmstoffe genannt werden, da der PP/PS-Blend im Bereich des Schäumens gute dehnrheologische Werte aufweist.

Abstract

Generally, plastics are produced for “one-time” use only, and while thermal recycling constitutes one of the most common methods of treating plastic wastes; this Master’s Thesis seeks to present alternative ways for the disposal of plastic wastes.

For this research, and because of their high theoretical recycling potential, yoghurt cups containing polypropylene and polystyrene were collected and analysed. This methodology is not widely used because it is not an economically viable option. Thermal and optical methods, such as DSC, DMA, TGA and FTIR were used to analyse the chemical structure of the yoghurt cups. They were tested and cleared of impurities on the one hand and, then analysed for fillers or additives on the other hand.

The second aspect of the research consisted of the ‘in situ’ compatibilization of PP/PS-blends by means of peroxide-induced degradation and reactive extrusion. Two different types of peroxides, Peroxan HX and Peroxan C126 were used. The main objective here is the generation of long chain branches. The experiment was conducted with pure granulates PP HC600TF and PS GP152 due to the small amount of polymers contained in the materials combined in the manufacture of the yoghurt cups.

Different mixtures of PP/PS-blends were prepared and reactive extrusion with Peroxan HX and Peroxan C126 were held. After the reactive extrusion the samples were mechanically and rheologically tested. The blend PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) achieved the best values in comparison to the other PP/PS mixtures.

In order to prove the existence of long chain branches, extensional rheology was carried out. The conclusion showed that through peroxide-induced degradation and reactive extrusion long chain branches can be generated. Especially the PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) blend shows long chain branching. The range of application for the PP/PS-blends can be in the field of foaming thus the PP/PS-blends can be used as insulation materials.

Abkürzungen

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTBP	Di-tert-butyl Peroxid
EBS	Ersatzbrennstoffe
E-Modul	Elastizitätsmodul
EPS	Expandiertes Polystyrol
EU	Europäische Union
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GPPS	General Purpose Polystyrene; Standard-Polystyrol
HIPS	High Impact Polystyrol; hochschlagfestes Polystyrol
IR	Infrarot
MFR	Melt Flow Rate; Schmelzflussrate
MVA	Müllverbrennungsanlage
NAFTA	Nordamerikanisches Freihandelsabkommen
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen-High Density; Polyethylen mit hoher Dichte
PE-LD	Polyethylen-Low Density; Polyethylen mit geringer Dichte
PET	Polyethylenterephthalat
POOH	Polymerhydroperoxid
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PS-E	Expandierbares Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
REX	Reaktivextrusion
TETD	Tetraethylthiuramdisulfid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultraviolett

a_{tN}	Kerbschlagzugzähigkeit
T_g	Glasübergangstemperatur
T_k	Kristallisationstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
X_E	Dehnverfestigungsrate
η^0	Nullviskosität

1 Einleitung

1.1 Ziel der Arbeit

Da die Produktion und der Verbrauch von Kunststoffen in den letzten 50 Jahren einen fast exponentiellen Anstieg erlebte und die produzierten Kunststoffe zum Großteil in Anwendungen zu finden sind, die eine kurze Lebensdauer aufweisen, wird dem Recycling von Kunststoffen eine immer größere Bedeutung zugemessen. Dabei sollte das Upcycling der Altkunststoffe im Vordergrund stehen, die energetische Verwertung eher vermindert und die Deponierung der Kunststoffe gänzlich vermieden werden. Vor allem im Lebensmittelverpackungsbereich weisen die beiden Kunststoffe Polypropylen und Polystyrol ein hohes Recyclingpotential auf, das jedoch aufgrund von teuren Sortierungsprozessen in der Praxis eher weniger bis gar nicht umgesetzt wird. Durch die relativ leichte Sammlung und Sortierung der Joghurtbecher, befasst sich diese Arbeit mit dem innovativen Upcycling der Polypropylen- und Polystyrol-Joghurtbecher.

Ziel der Arbeit ist es, durch Reaktivextrusion von PP und PS mit Hilfe von Peroxiden eine Langkettenverzweigung der PP/PS-Blends zu erreichen und die mechanischen Eigenschaften der PP/PS-Blends zu verbessern, um somit die Joghurtbecher zu einem neuen Produkt zu verarbeiten.

Im ersten Teil der Arbeit erfolgte daher die Charakterisierung der Joghurtbecher vor allem durch thermische und optische Methoden. Im zweiten Teil der Arbeit wurden unterschiedliche Mischungen der PP/PS-Blends angefertigt und mit zwei unterschiedlichen Peroxiden (Peroxan HX sowie Peroxan C126) reaktivextrudiert und im letzten Teil wurde mit Methoden der Dehnrheologie die Präsenz von Langkettenverzweigungen überprüft.

1.2 Entwicklungsgeschichte der Kunststoffe

„Wenn man den Anweisungen folge leiste, kann man daraus Tischplatten, Trinkgeschirr und Medaillons gießen – also alles, was man will.“ [1]

Schon die erste überlieferte Rezeptur für die Herstellung eines Kunststoffes aus dem 16. Jahrhundert vom St. Galler Bartholomäus Schobinger beschreibt die flexible und einzigartige Anwendungsmöglichkeit dieser Werkstoffgruppe. Eine dieser Anwendungen, nämlich als Verpackungsmaterial für Joghurts in der Lebensmittelindustrie, soll in dieser Arbeit näher beleuchtet werden und das Recycling der Joghurtbecher sollte im Vordergrund stehen. Doch vorerst ein geschichtlicher Überblick über die Entstehung der Kunststoffe, die mit diesem ersten Rezept ihren Anfang nahm. [1]

Seit Menschengedenken beschäftigen sich die Menschen mit organischen, hochmolekularen Werkstoffen, wie Holz, Metallen, Glas, Keramik, Textilien oder Leder und hatten das Bestreben immer neue Technologien und Produkte herzustellen. Durch die fortschreitende Industrialisierung mit Beginn des 19. Jahrhunderts kam es zwangsweise zur Entwicklung einer neuen Werkstoffgattung, den Kunststoffen, da mit den bisher bekannten Naturstoffen die notwendigen Eigenschaften nicht erreicht werden konnten. Die Bezeichnung „Kunststoffe“ geht dabei auf den Begründer einer Zeitschrift, Dr. Richard Escales, zurück, der 1911 eine Ausgabe mit dem Titel „Kunststoffe“ herausbrachte, die sich mit der Herstellung und Veredelung von chemisch synthetisierten Stoffen aus der organischen Chemie befasste. Die durch Synthese hergestellten Kunststoffe erfüllen die Bedingungen für eine Massenproduktion perfekt, nämlich günstig herstellbar und verarbeitbar zu sein. Patentiert wurde das erste Produkt dieser Gattung 1907 von Leo Baekeland in den USA und trug den Namen „Bakelit“ in Anlehnung an seinen Erfinder. Wirtschaftliche Bedeutung erlangten die Kunststoffe jedoch erst in den 1930er Jahren, nachdem Hermann Staudinger deren Aufbau beschrieb und die verschiedenen Synthesemöglichkeiten aufzeigte. [2] [3] [1]

Nach dem Ende des zweiten Weltkrieges begann der weltweite stete Aufschwung der bis in die heutige Zeit andauert. Zu Beginn wurden die Rohstoffe zur Kunststoffherstellung aus Kohle gewonnen, ehe in den 50er Jahren ein Umstieg auf das billigere und weltweit verfügbare Erdöl erfolgte. Somit konnten die Abfallprodukte der Erdölindustrie einer sinnvollen Verwertung zugeführt und die Kunststoffe in großem Stil und kostengünstig hergestellt werden. [2]

Heutzutage sind die Kunststoffe in allen Lebensbereichen nicht mehr wegzudenken. Sie sind als Massenkunststoffe in Bereichen wie Bauwesen, Verpackung, Landwirtschaft, Haushaltsgeräten und Freizeit anzutreffen, als höherwertige Bauteile kommen sie in der Elektrotechnik und im Fahrzeug- und Feingerätebau zum Einsatz und als High Tech Anwendungen sind sie in der Luft- und Raumfahrtindustrie zu finden. [2]

In der heutigen Zeit wird der Einsatz von Kunststoffen auch des Öfteren negativ dargestellt und die Notwendigkeit sowie die positiven Seiten werden teilweise außer Acht gelassen. Meist werden riesige Müllberge oder auch die Ansammlungen von Kunststoffabfällen in den Weltmeeren mit dem Wertstoff Kunststoff in Verbindung gebracht. Um die Umwelt vor solchen Müllansammlungen zu bewahren und auch um die wertvollen Polymere sinnvoll weiterzuverwenden, wird dem Recycling von Kunststoffen heutzutage große Bedeutung zugeschrieben. Auch diese Arbeit beschäftigt sich mit einem solchen Thema, nämlich dem Upcycling von Joghurtbechern, um den ausrangierten Bechern eine neue Bedeutung und Verwendung zukommen zu lassen. [3]

1.2.1 Entwicklungsgeschichte von Polystyrol

Die Entdeckung des Styrols geht auf den Apotheker Johann Eduard Simon im Jahre 1839 zurück, der zum ersten Mal mittels Wasserdampfdestillation das Styrol aus dem Harz des Orientalischen Amberbaumes gewonnen hat. Er beobachtete zudem, dass sich dieses dünnflüssige Styrol nach mehreren Monaten Stehzeit in eine dickflüssige Masse umwandelte. Im Jahr 1845 untersuchten die beiden Chemiker John Blyth und August Wilhelm von Hofmann sowohl das dünnflüssige Styrol als auch die dickflüssige Masse auf ihre chemische Zusammensetzung und kamen zu der Erkenntnis, dass beide Substanzen die idente Zusammensetzung hatten. Sie beobachteten zudem auch schon den Depolymerisationsprozess des dickflüssigen Styrols in Gegenwart von Hitzeeinwirkung. Eine wichtige Entdeckung zur technischen Herstellung des Polystyrols gelang Marcellin Berthelot im Jahr 1866, der den Verdickungsprozess als Polymerisation beschrieb und auch herausfand, dass bestimmte Katalysatoren diesen Prozess beschleunigen. Hermann Staudinger stellte bei seinen Forschungen die Theorie auf, dass bei der Erhitzung von Styrol, riesige Makromoleküle in Folge einer Kettenreaktion entstehen. Diese Theorie stieß zu Beginn auf sehr große Ablehnung und wurde erst im Laufe der Zeit akzeptiert. Die großtechnische Produktion von Polystyrol geht auf die zwei Chemiker Hermann Mark und Carl Wulff der I.G. Farben zurück, die im Jahr 1930 ein großtechnisches Verfahren zur katalytischen Herstellung von Styrol entwickelten, welches mit einigen Verbesserungen auch heute noch im Einsatz ist. Ein wichtiger Grund für die

industrielle Styrol-Herstellung ist die wirtschaftliche Produktion des Styrols, welches entweder aus Benzol oder Ethen gewonnen werden kann. Benzol wird aus Steinkohlenteer erzeugt und Ethen kann bei der Produktion von Erdöl oder Erdgas gewonnen werden. [4] [5]

1.2.2 Entwicklungsgeschichte von Polypropylen

Im Jahr 1954 gelang es sowohl Karl Rehn als auch Giulio Natta isotaktisches Polypropylen mit Hilfe der von Karl Ziegler entwickelten Katalysatoren zu polymerisieren. Da Natta das Patent zur Polypropylenherstellung als erster anmeldete, begann die großtechnische Produktion von isotaktischem Polypropylen im Jahr 1957 in der italienischen Firma Montecantini. Vor der Entdeckung durch Natta und Rehn stellte M. Berthelot schon im Jahr 1869 Polypropylen her. Dieses Polypropylen kam jedoch nicht als Kunststoff in Frage, da es mit Chrom- oder Molybdänoxiden stark verunreinigt war. [4] [5]

1.3 Zahlen und Fakten zum Kunststoffkonsum

Betrachtet man die weltweite Produktion von Kunststoffen lässt sich laut Abbildung 1.1 ein nahezu exponentielles Wachstum in den letzten Jahrzehnten feststellen. Betrug die weltweite Produktion von Kunststoffen im Jahr 1950 nur 1,5 Millionen Tonnen, beläuft sich die weltweite Produktion von Kunststoffen im Jahr 2016 auf 335 Millionen Tonnen. Laut PlasticsEurope werden zu den weltweit produzierten Kunststoffen Thermoplaste, Polyurethane, Duroplaste, Klebstoffe, Lacke, Beschichtungen und Dichtungsmaterialien gezählt. PET-, PA-, PP- und Polyacrylfasern werden jedoch nicht berücksichtigt. Betrachtet man die alleinige Produktion von Thermoplasten und Polyurethanen weltweit, beläuft sich die produzierte Menge auf 280 Millionen Tonnen im Jahr 2016. Der jährliche Anstieg der weltweiten Kunststoffproduktion in den letzten Jahren liegt im Allgemeinen im Bereich von 11 bis 13 Millionen Tonnen und laut den Prognosen von PlasticsEurope soll sich dieser Trend auch in Zukunft fortsetzen. [6] [7] [8]

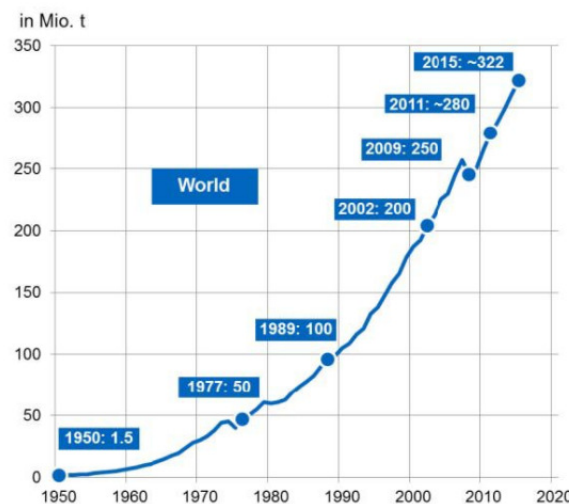


Abbildung 1.1: Kunststoffweltproduktion 1950 bis 2015 [6]

Die Kunststoffproduktion spielt sich zur Hälfte in Asien ab, wobei die Volksrepublik China mit 29% der größte Kunststoffhersteller weltweit ist. Europa produziert 19% aller Kunststoffe und in Nordamerika (NAFTA = Nordamerikanisches Freihandelsabkommen) werden rund 18% hergestellt. [7]

Ein Grund für das Wachstum der Kunststoffindustrie ergibt sich aus der Bereitstellung von billigen und weltweit verfügbaren Rohstoffen durch die Erdölproduktion. Zudem kann als Rohstoffquelle auch Erdgas verwendet werden. Circa 4% der gesamten Erdöl- und Erdgasproduktion werden als Ausgangsstoff für die Kunststoffproduktion verwen-

det und weitere 3-4% dienen der Energiebereitstellung für den Herstellungsprozess. Durch die geringen Kosten in der Herstellung, der Langlebigkeit der Kunststoffprodukte und des relativ geringen Gewichtes sind die Kunststoffe den andern Materialien überlegen. Dieser Vorteil zeigt sich vor allem beim Einsatz von Kunststoffen beim Gütertransport. Da das Volumen fix vorgegeben ist, können durch die Verwendung von Kunststoff als Verpackungsmaterial das Gewicht und somit die Kosten reduziert werden. Ein praxisnahes Beispiel stellt die Lieferung von Joghurtbechern mittels LKW dar, bei dem der Verpackungsanteil bei der Verwendung von Glas 36 Prozent, beim Einsatz von Kunststoff jedoch nur 4 Prozent des gesamten Transportgewichtes beträgt. Im Vergleich zu Aluminium, Kupfer oder Stahl ist der Energiebedarf bei der Herstellung von Kunststoffen pro kg Erdöläquivalent bezogen auf 1 Kubikdezimeter Materialvolumen deutlich geringer. Zudem können viele Kunststoffe durch ihre chemische Struktur, die sich zum Großteil aus Kohlen- und Wasserstoffatomen zusammensetzt, als Energiespeicher betrachtet werden, da sie bei der Verbrennung Energie freisetzen. Zusätzlich zeichnen sich die Kunststoffe durch vereinfachte Arbeitsbedingungen aus. So können zum Beispiel komplexe Formteilgeometrien in vollautomatisierten Fertigungsprozessen in Massen angefertigt werden. Weiters sparen Verarbeitungstemperaturen von circa 200°C bis 300°C zusätzliche Kosten, es entfällt die zeitraubende Nachbearbeitung der Oberflächen und die Farbgebung erfolgt sehr leicht schon im Schmelzzustand. [1] [9]

1.3.1 Entwicklung der Kunststoffe in Europa

Die Kunststoffindustrie in Europa (EU-28 mit Norwegen und der Schweiz) ist Arbeitgeber für 1,5 Millionen Menschen, die in 60 000 Betrieben angestellt sind. Der Umsatz der Kunststoffindustrie betrug dabei im Jahr 2015, 340 Billionen Euro und die produzierte Menge an Kunststoffen belief sich im Jahr 2016 auf 60 Millionen Tonnen. [8] [7]

In Europa betrug die Nachfrage von Kunststoffprodukten im Jahr 2016, 49,9 Millionen Tonnen. Auf den Verpackungssektor entfallen dabei ca. 40% der produzierten Kunststoffprodukte, gefolgt vom Bausektor mit ca. 20 % und 10 % entfallen auf den Kraftfahrzeugsektor. Ca. 20 % oder 9,6 Millionen Tonnen der erzeugten Kunststoffprodukte bestehen dabei aus Polypropylen (PP) und ca. 7 % oder 1,9 Millionen Tonnen werden aus Polystyrol (PS) hergestellt. Da auf den Verpackungssektor ein Großteil der hergestellten Kunststoffprodukte entfallen, stellt dieser auch die größte Quelle von Kunststoffabfällen dar. [7]

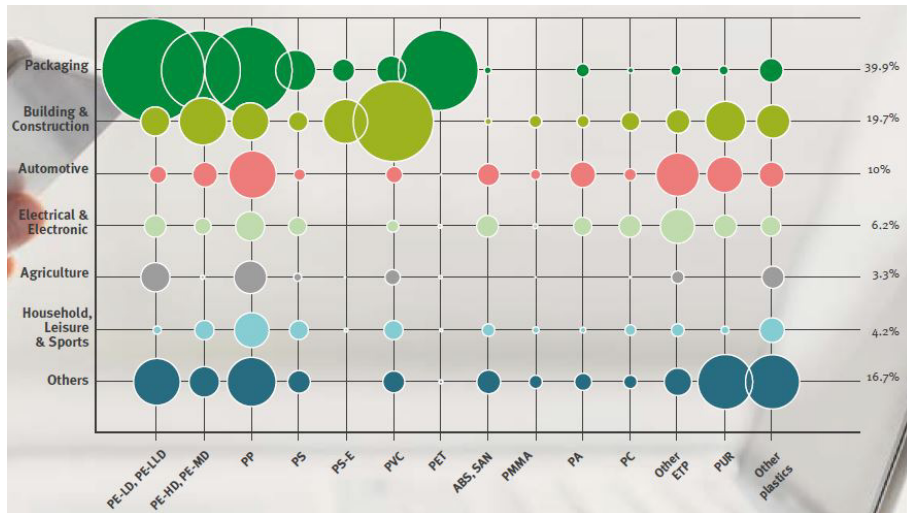


Abbildung 1.2: Europäische Kunststoffnachfrage aufgeteilt in Segmente [7]

Abbildung 1.2 zeigt die Nachfrage der unterschiedlichen Kunststoffarten in den unterschiedlichen Anwendungssektoren. Dabei ist auffallend, dass sich ein Sektor nicht nur auf eine Art von Kunststoff beschränkt, sondern dass verschiedene Kunststoff in einem Sektor zur Anwendung kommen. Die Materialien die dabei im Verpackungssektor am häufigsten zum Einsatz kommen sind Polyethylen, Polypropylen, PET, Polystyrol und PVC. [7]

1.4 Einteilung der Kunststoffe

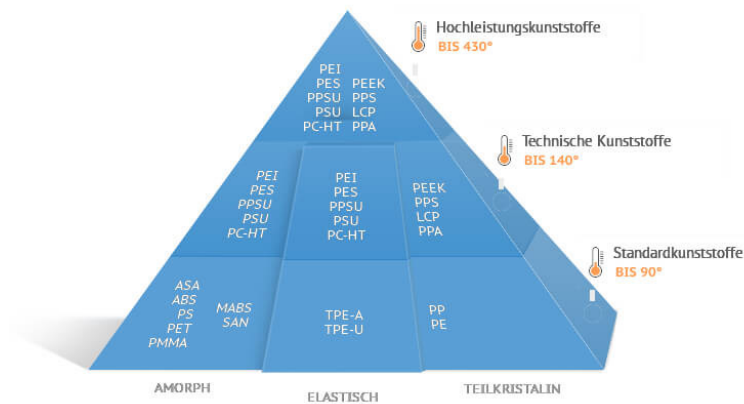


Abbildung 1.3: Kunststoffpyramide [10]

Abbildung 1.3 stellt einen Überblick über die wichtigsten und weit verbreitetsten Kunststoffe dar. Grundsätzlich erfolgt die Einteilung der Kunststoffe in unterschiedliche Werkstoffklassen anhand der unterschiedlichen Struktur und den Bindungsmechanismen der Polymere. Anhand der unterschiedlichen Art der Kettenmoleküle erfolgt die Einteilung in Thermoplaste (lineare oder verzweigte Kettenmoleküle), Elastomere (schwach vernetzte Kettenmoleküle) und Duroplaste (stark vernetzte Kettenmoleküle). Die schematische Darstellung der unterschiedlichen Arten der Kunststoffe ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Es kann auch noch eine weitere Einteilung in Standardkunststoffe (Einsatz bis 90°C), technische Kunststoffe (Einsatz bis 140°C) und Hochleistungskunststoffe (Einsatz bis 430°C) vorgenommen werden. [10]

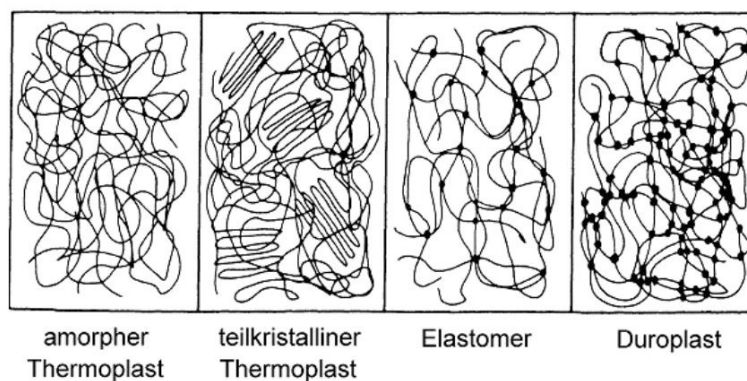


Abbildung 1.4: Arten der Vernetzung bei Kunststoffen [11]

Die beiden Joghurtbecherpolymere Polystyrol und Polypropylen, deren Strukturformeln in Abbildung 1.5 dargestellt werden, zählen dabei als Standardkunststoffe zu den Thermoplasten. Polystyrol zählt zu den amorphen Thermoplasten und Polypropylen zu den teilkristallinen Thermoplasten. [10]

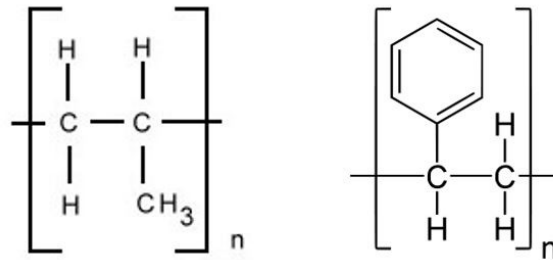


Abbildung 1.5: Strukturformeln von Polypropylen [12] und Polystyrol [13]

Die teilkristallinen Thermoplaste bestehen aus langen linearen Kettenmolekülen und die amorphen Thermoplaste aus langen verzweigten Kettenmolekülen und beiden Arten sind nur durch sekundäre Bindungsarten miteinander verknüpft. Die teilkristallinen Thermoplaste können sich aufgrund ihrer Kettenstruktur nahe aneinanderlegen und somit kristalline Bereiche ausbilden. Da sich ihre langen Ketten jedoch während der Synthese miteinander verschlingen, kommt es nie zu einer vollständigen Kristallisation. Aufgrund der kristallinen Teilbereiche erscheint der ungefärbte Kunststoff trübe. Amorphe Thermoplaste sind aufgrund ihrer chemischen Struktur, beispielsweise der Benzolring am C-Atom des Polystyrols, oder aufgrund stark verzweigter Molekülketten nicht in der Lage kristalline Bereiche auszubilden. Sie sind aufgrund der langen Ketten wie in einem Knäuel oder Wattebausch miteinander verschlungen. Da sie im ungefärbten Zustand glasklar erscheinen, werden sie auch als organische Gläser bezeichnet. Bei Raumtemperatur verhält sich Polystyrol als amorpher Thermoplast spröde und Polypropylen als teilkristalliner Thermoplast zähelastisch. Aufgrund der sekundären Bindungen lassen sich die Thermoplaste beliebig oft erhitzen und wieder abkühlen, solange die Temperatur nicht die Zersetzungstemperatur erreicht und die Bindungen nicht zerstört werden. Zudem sind die Thermoplaste schweißbar, quellbar und löslich und ihre Eigenschaften sind vor allem beim Recycling von großem Vorteil. [2]

1.5 Recycling von Kunststoffabfällen

Fakt ist, dass in der heutigen Gesellschaft das Recycling von Abfallstoffen aller Art und im Besonderen das Verwerten der Kunststoffabfälle mit jedem Jahr mehr und mehr an Bedeutung gewinnen und somit eine feste Größe in der Kunststofftechnik darstellt.

Zum einen sind vor allem die sich ändernden ökonomischen, ökologischen und gesellschaftlichen bzw. gesetzesbedingten Zusammenhänge maßgeblich an der Notwendigkeit des Kunststoffrecyclings beteiligt, wie beispielsweise ein wachsendes Umweltbewusstsein, strengere gesetzliche Auflagen und auch steigende Rohstoffkosten. [2]

Zum anderen war die kunststofferzeugende und -verarbeitende Industrie schon immer gezwungen eine größtmögliche Materialausnutzung zu erreichen, um im Konkurrenzkampf mit den anderen Werkstoffklassen bestehen zu können. [1]

All diese Gründe haben dazu geführt, dass ein ausgeklügeltes System entwickelt wurde, um das Recycling von Kunststoffen bestmöglich zu gewährleisten. Dieses System besteht aus vier unterschiedlichen Recyclingkreisläufen, die im Anschluss genauer beschrieben werden.

1.5.1 Recyclingkreisläufe

Definiert wird der Begriff „Recyclingkreislauf“ dadurch, dass es nach einer Produktentstehungs- und Produktnutzungsphase zu einer neuerlichen Verwendung des Produktes oder der Wertstoffe des Produktes im Sinne eines Kreislaufes kommt. [1]

Grundsätzlich erfolgt die Einteilung der Kreisläufe in vier verschiedene Arten. Die Abbildung 1.6 veranschaulicht diese unterschiedlichen Recyclingkreisläufe, die in Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärkreislauf differenziert werden.

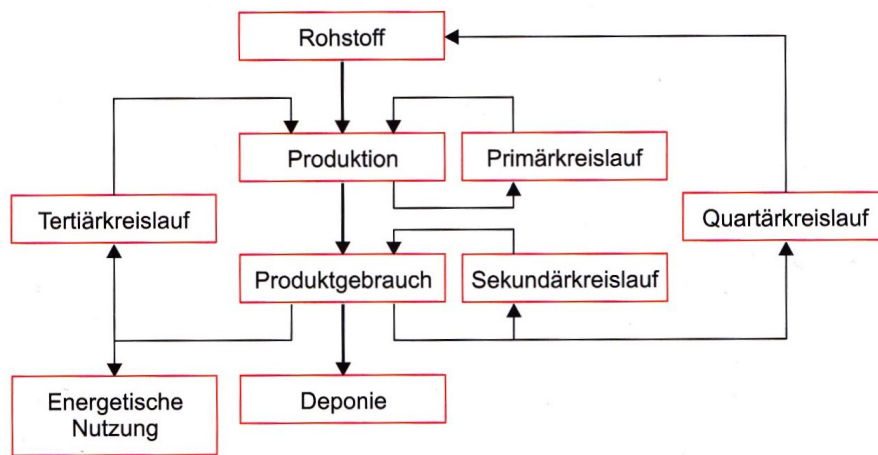


Abbildung 1.6: Recyclingkreisläufe [1]

Der Primärkreislauf, auch als innerbetriebliches Recycling bezeichnet, verwertet die Produktionsabfälle zu wieder einsetzbaren Primärwerkstoffen, die zur Herstellung des eigentlichen Produktes verwendet werden. [1]

Im Sekundärkreislauf, auch Wieder- oder Weiterverwendung genannt, werden Produkte, die nach dem Erstgebrauch einen potentiellen Abfall darstellen, entweder für den gleichen oder für einen anderen Verwendungszweck, wieder genutzt. Ein Beispiel für die Nutzung eines Abfallstoffes mit einer differenzierten Verwendung sind ausgediente Autoreifen, die als Fender in den großen Häfen zum Schutz der Schiffe eingesetzt werden. Die mehrmalige Verwendung von PET-Flaschen fällt unter die Nutzung des Abfallproduktes mit dem gleichem Nutzen. [1] [2]

Im Tertiärkreislauf, auch als werkstoffliches Recycling bezeichnet, werden die Kunststoffabfälle unterschiedlichsten Aufbereitungsprozessen zugeführt um eine Wieder- und Weiterverwendung als Sekundärrohstoff für neue Produkte zu ermöglichen. Dabei ist wichtig, dass bei den Schritten der Aufbereitung die Struktur des Werkstoffes erhalten bleibt. [1] [2]

Der Quartärkreislauf, auch rohstoffliches Recycling genannt, erzeugt aus qualitativ minderwertigen Altkunststoffen neue chemische Sekundärrohstoffe, die je nach Ausgangsmaterial entweder zur Erzeugung neuer Kunststoffe oder für andere chemische Prozesse eingesetzt werden. Dabei erfolgt die Aufbereitung der zu recycelten Altkunststoffe unter Zerstörung der eigentlichen Struktur hin zu niedermolekularen Verbindungen. [1] [2]

1.5.2 Sammlung und Aufbereitung der Kunststoffabfälle

Da die Kunststoffabfälle in den meisten Fällen nicht in ihrem Ausgangszustand wiederverwertet werden können, außer beispielsweise bei den Mehrweg PET-Flaschen, müssen sie vor ihrem neuerlichen Einsatz einer Aufbereitung unterzogen werden. Auch für die rohstoffliche oder energetische Nutzung müssen die Kunststoffe modifiziert werden. Die Aufbereitung gliedert sich in mehrere Schritte, wie z.B. Zerkleinern, Reinigen, Trennen, Trocknen und Agglomerieren. [2]

Voraussetzung für die Aufbereitung des Kunststoffes ist eine Sammlung des zu recycelbaren Materials. Die Differenzierung der unterschiedlichen Kunststoffe erleichtert sich durch das weltweit eingeführte Codierungssystem, siehe Abbildung 1.7, welches bei häufig eingesetzten reinen Kunststoffen standardisierte Bezeichnungen verwendet. Vor allem das sortenreine Recycling wird durch dieses System merklich erleichtert und schafft somit eine wirtschaftlich sinnvolle Lösung. [1]

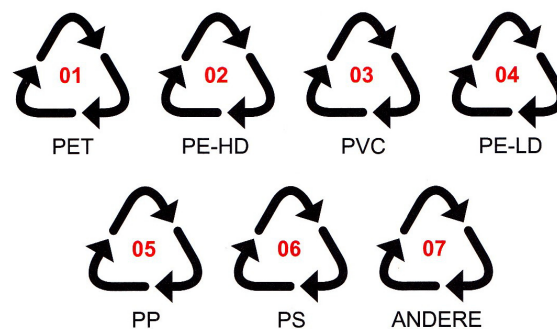


Abbildung 1.7: Identifikation von Kunststoffprodukten anhand von Recyclingzeichen [1]

Die Sammlung der Altkunststoffe und die darauf folgende Aufbereitung hängen sehr stark davon ab, ob die Abfallstoffe aus dem industriellen oder dem privaten Gebrauch stammen. Abhängig davon müssen unterschiedliche Aufbereitungsverfahren angewendet werden. Die Kunststoffabfälle aus dem industriellen Bereich stammen vorwiegend von Produktionsabfällen, die nach einem Zerkleinerungsprozess meist direkt in den Produktionskreislauf zurückgeführt werden können. Auch aus ökonomischen Gründen wird diese Form des innerbetrieblichen Recyclings, wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, betrieben. Bei der Gewinnung von Kunststoffabfällen aus dem privaten Gebrauch müssen meist aufwendige Aufbereitungsschritte angewendet werden, da die Kunststoffe üblicherweise verschmutzt und nicht sortenrein vorliegen. Die Sammlung der Kunststoffe erfolgt je nach Bundesland entweder durch die „Gelbe Tonne“ oder durch den „Gelben Sack“. [2]

Bei der werkstofflichen Verwertung sind die häufigsten Aufbereitungsschritte Zerkleinerung, Reinigung (post-consumer Abfälle), Trennung (gemischte Abfälle) und Trocknung. Bei der rohstofflichen Verwertung kommen hauptsächlich nur die Schritte der Zerkleinerung und der Agglomeration zur Anwendung. [2]

1.5.3 Unterschiedliche Arten der Kunststoffverwertung

Betrachtet man das Kunststoffrecycling aus der Sicht der Industrie lassen sich unterschiedliche Möglichkeiten für die Verwertung von gebrauchten Kunststoffen beschreiben, einen Überblick dazu liefert die Abbildung 1.8.

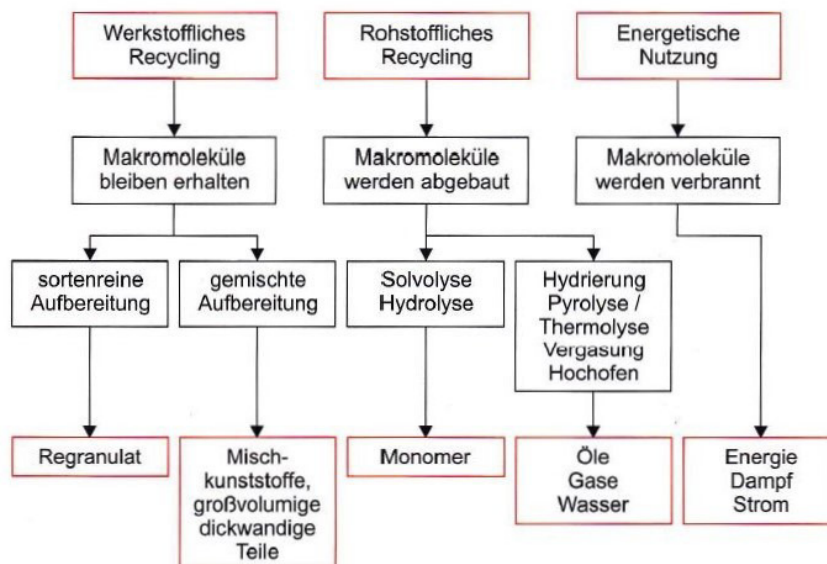


Abbildung 1.8: Möglichkeiten für die Verwertung von gebrauchten Kunststoffen [1]

Das Recycling der Kunststoffe lässt sich in das werkstoffliche sowie das rohstoffliche Recycling und in die energetische Nutzung einteilen. Diese drei unterschiedlichen Verfahren werden im Anschluss kurz beschrieben. [1]

Werkstoffliches Recycling

Das werkstoffliche Recycling zeichnet sich dadurch aus, dass die makromolekulare Struktur der Polymere im Wesentlichen nicht verändert wird. [1]

Da am häufigsten das Umschmelzverfahren angewandt wird, beschränkt sich die Auswahl der Abfallstoffe auf die thermoplastischen Kunststoffe. Durch dieses Verfahren können einerseits nach der Aufbereitung direkt neue Produkte durch unterschiedlichste Verarbeitungsprozesse (Extrusion, Spritzgießen, Blasformen und so weiter) hergestellt werden und andererseits kann eine Regranulierung zwischen Aufbereitung und Verarbeitung geschaltet werden, die gezielt Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften des Rezyclate nimmt. Da bei den Thermoplasten das Alterungsverhalten eine große Rolle spielt, muss die Stabilität der Kunststoffe durch die Zugabe von Additiven, Verstärkungs- oder Füllstoffen, durch reaktive Extrusion oder durch Entgasung positiv beeinflusst werden, da es sonst zu einem „Downcycling“ kommt.

Wenn es jedoch anstelle des Umschmelzens nur zu einem Aufmahlen des Rohstoffes kommt, so besteht auch die Möglichkeit Elastomere und Duromere einem werkstofflichen Recycling zu unterziehen. [2] [1]

Beispielsweise können Polyurethane, fein gemahlen, als Rezyclate in einem gewissen Verhältnis den reinen Ausgangstoffen beigemischt, oder als Partikel mit einem Bindemittel zu Folien oder Platten weiterverarbeitet werden. [1]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das werkstoffliche Recycling zumeist eine Qualitätsminderung oder gar eine Qualitätsverschlechterung mit sich bringt. Grund dafür ist, dass sich der molekulare Aufbau bei jeder Verarbeitung zumindest geringfügig ändert und auch durch äußere Einflüsse wie Oxidation oder UV-Licht beeinflusst wird. Daher sollten Rezyclate aus wiederverwendeten Kunststoffen bei der Produktion immer mit reinen Kunststoffen vermischt werden, um einem etwaigen Qualitätsverlust entgegenzuwirken. [2]

Weitere Probleme bei der werkstofflichen Verarbeitung der Abfallkunststoffe sind die teilweise nicht allzu gute Verträglichkeit zwischen den unterschiedlichen Kunststofftypen, die unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen und die vorhandene Verschmutzung, die durch den Gebrauch entsteht. Aus diesen Gründen sollten folgende Maßnahmen angewandt werden, um die optimalen Werkstoffeigenschaften zu erreichen. [2]

Um die Werkstoffqualität zu verbessern sollte es daher zur Verwendung von Stabilisatoren, Compatibilizern, Einarbeitung von Füll- und Verstärkungsstoffen, Entfernung von festen Schmutzpartikeln durch Schmelzefiltration und Beseitigung von flüchtigen Bestandteilen durch Schmelzeentgasung kommen. [2]

Rohstoffliches Recycling

Neben dem werkstofflichen Recycling kann es auch zu einer rohstofflichen Verwertung kommen, bei dem die Kunststoffe physikalischen und chemischen Prozessen zugeführt werden und es somit auch zu einer stofflichen Veränderung kommt. Dabei entstehen aus den makromolekularen Abfällen niedermolekulare Stoffe, die meist als Rohstoffquelle für chemische Sekundärrohstoffe genutzt werden. Die rohstoffliche Verwertung kommt vor allem dann zum Einsatz wenn werkstofflich kein sinnvolles Recycling mehr durchgeführt werden kann, wie z.B. durch stark inhomogene oder verschmutzte Abfälle, die sich auch auf Grund ihrer starken Vernetzungen nicht wieder einschmelzen lassen. Es kann dabei zwischen drei verschiedenen Arten von rohstofflichem Recycling unterschieden werden, den petrochemischen, sowie den solvolytischen Verfahren und dem Hochofenprozess, die im Anschluss genauer beschrieben werden. [1] [2]

Petrochemische Verfahren

Die petrochemischen Verfahren stammen wie der Name schon vermuten lässt aus der petrochemischen Industrie, die rohstoffliche Verwertungsverfahren schon lange einsetzt. Für das Recycling der Kunststoffe müssen die alt bewährten Verfahren jedoch adaptiert werden. Diese Verwertungsverfahren beruhen auf einer Spaltung der Polymere in unterschiedlich lange Kettenmoleküle, die meist in Form von Gasen oder Flüssigkeiten entweder zur neuerlichen Synthese oder als Sekundärrohstoffe in der chemischen Industrie zum Einsatz kommen. Sie sind sowohl für Thermoplaste als auch für Duroplaste und Elastomere geeignet. [1]

Das am häufigsten angewandte Verfahren ist die Pyrolyse, die einer thermischen Zersetzungsreaktion der Polymere unter Ausschluss von Luftsauerstoff entspricht. Die Betriebsbedingungen in den Drehrohröfen betragen zwischen 400° und 700°C, es können jedoch auch Wirbelschichtreaktoren zum Einsatz kommen. Die durch die Pyrolyse entstandenen Produktfraktionen sind Gase, Öle, Teer und Koks. [1]

Ein weiteres Einsatzgebiet der petrochemischen Verfahren ist die Vergasung. Dabei werden die Kunststoffabfälle gemischt und zusammen mit Braunkohle vergast. Die Betriebsbedingungen entsprechen 1350° bis 1600°C bei denen die Altkunststoffe zusammen mit Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt werden. Als Produkt entsteht das Synthesegas, das sich aus den Komponenten Wasserstoff und Kohlenmonoxid zusammensetzt und vorwiegend Einsatz in der Methanol-Synthese findet. [1]

Solvolytische Verfahren

Die solvolytischen Verfahren bilden die zweite Gruppe der rohstofflichen Verwertung. Dabei erfolgt durch Einwirkung verschiedener Chemikalien eine selektive Aufspaltung der Polymere zu ihren jeweiligen Monomeren. Diese niedermolekularen Spaltprodukte stehen nach einem Reinigungsprozess wieder als Ausgangsstoffe einer neuerlichen Polymerisation zur Verfügung. Für die solvolytischen Verfahren müssen bestimmte Voraussetzungen der zu recycelten Polymere erfüllt sein. Vor allem die Polykondensate erfüllen diese Voraussetzungen perfekt und kommen daher bei diesen Verfahren sehr oft zum Einsatz. [1] [2]

Da die Polykondensation eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, bei der niedermolekulare Substanzen wie beispielsweise Wasser oder Glykol abgespalten werden, lässt sich durch Veränderung der Reaktionsbedingungen und Zugabe der abgespaltenen Substanzen das Gleichgewicht zugunsten der Monomere verschieben. Man erhält eine umgekehrte Polykondensation die zur Gewinnung der Monomere herangezogen wird. [1] [2]

Die jeweiligen solvolytischen Verfahren werden nach den verwendeten Spaltchemikalien benannt. Aus diesem Grund wird das Verfahren bei dem die Spaltung der Polymere durch Alkohole erfolgt, Alkoholyse genannt. Weitere Spaltungsreaktionen tragen Namen wie Methanolyse, Glykolyse, Hydrolyse oder Acidolyse. [1] [2]

Hochofenprozess

Den dritten rohstofflichen Verwertungsweg stellt die Reduktion von Eisenerz im Hochofen dar und wird in Abbildung 1.9 bildlich dargestellt. Dabei werden die reduzierenden Gase, die dem Brenngut den Sauerstoff entziehen und damit das Eisenerz reduzieren, nicht durch Koks oder Schweröl, sondern durch Kunststoffabfälle bereitgestellt. Diese Abfälle werden im unteren Teil des Hochofens eingespeist. Bei 2000°C erfolgt zunächst die Aufspaltung zu Synthesegas, welches durch anschließende Redoxreaktion zu Wasser und Kohlenstoffdioxid reagiert. Die restlichen brennbaren Anteile werden nach Austritt aus dem Hochofen noch thermisch verwertet und z.B. zur Erwärmung des Hochofens verwendet. [1] [2]

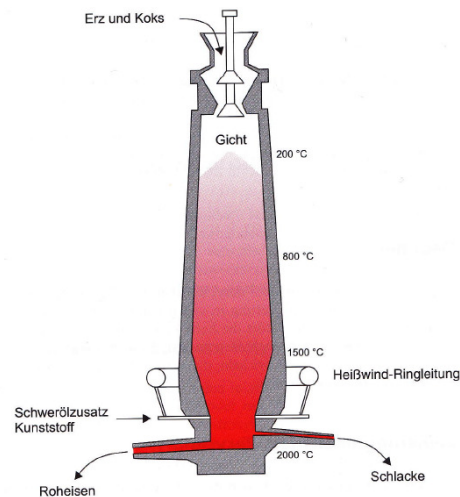


Abbildung 1.9: Prinzip eines Hochofens mit Kunststoffeinfblasung [1]

Energetisches Recycling

Eine weitere Form die Kunststoffabfälle zu verwerten, stellt das energetische Recycling dar. Obwohl es heutzutage praktisch für alle Abfälle aus Kunststoff rohstoffliche und oder werkstoffliche Recyclingmöglichkeiten gibt, ist dies nicht immer wirtschaftlich und würde durch aufwendige Aufbereitungsschritte zu einem überpreuerten Rohstoff führen. [2]

Zum einen werden die Kunststoffabfälle in Müllverbrennungsanlagen (MVA) zur Gewinnung von Energie (Elektrizität, Wärme) eingesetzt, um den Gewerbe- und Hausmüll leichter zu verbrennen, da durch den hohen Heizwert der Kunststoffe der Müll leichter verbrannt werden kann. Zum anderen werden Kunststoffabfälle als Ersatzbrennstoffe (EBS) in der Zementindustrie eingesetzt, um fossile Brennstoffe einzusparen. Von Vorteil ist hierbei der hohe Wirkungsgrad der Kunststoffe und zudem lassen sich die mineralischen Anteile im Zement durch den Kunststoff abbinden und es kommt zu keiner Bildung von Schlacke, die sonst eine zusätzliche Entsorgung zur Folge hätte. [1] [2]

Deponie

Ein Teil der Kunststoffabfälle wird nicht wiederverwertet, sondern landet auf Deponien. Die lange Lebensdauer der Kunststoffe und das große Deponievolumen zählen zu den Nachteilen dieser Art der Entsorgung. Darum sind Bestrebungen im Gange entweder die Deponien zu reduzieren oder abbaubare Kunststoffe zu entwickeln, die die Umwelt weniger belasten. [1]

1.5.4 Fakten zum Recycling in Europa

Betrachtet man das Recycling von Kunststoffen in Europa kann von einem positiven Trend gesprochen werden. Im Jahr 2016 wurden in Europa 27,1 Millionen Tonnen Abfallkunststoff gesammelt, von denen 41,6 % zur Energieerzeugung verwendet, 31,1 % dem Recycling zugeführt und 27,3 % deponiert wurden. Im Jahr 2016 überstieg somit das Recycling von Kunststoffabfällen zum ersten Mal die Deponierung, was sich meiner Meinung nach als positiver Schritt in die richtige Richtung deuten lässt. In den Jahren von 2006 bis 2016 konnte die Recyclingrate um 79 % gesteigert, die Deponierungsrate um 43 % gesenkt und die Energiegewinnung aus Kunststoffabfall um 61 % erhöht werden. Obwohl allgemein gesehen die Deponierung von Kunststoffen rückläufig ist, steht sie in einigen europäischen Ländern noch immer an erster oder zweiter Stelle der Kunststoffentsorgung, wie in Abbildung 1.10 ersichtlich ist. Vor allem die Länder im Süden Europas deponieren die Kunststoffe zu einem hohen Anteil. In den Ländern die Verordnungen und Verbote gegen die Deponierung erlassen haben, werden Kunststoffe fast gar nicht mehr deponiert, sondern recycelt oder zur Energiegewinnung herangezogen. Im Allgemeinen sieht man einen Trend weg von der Deponierung und hin zum Recycling und der Energiegewinnung, was sich auch meiner Meinung als deutlich positiv deuten lässt. [7]

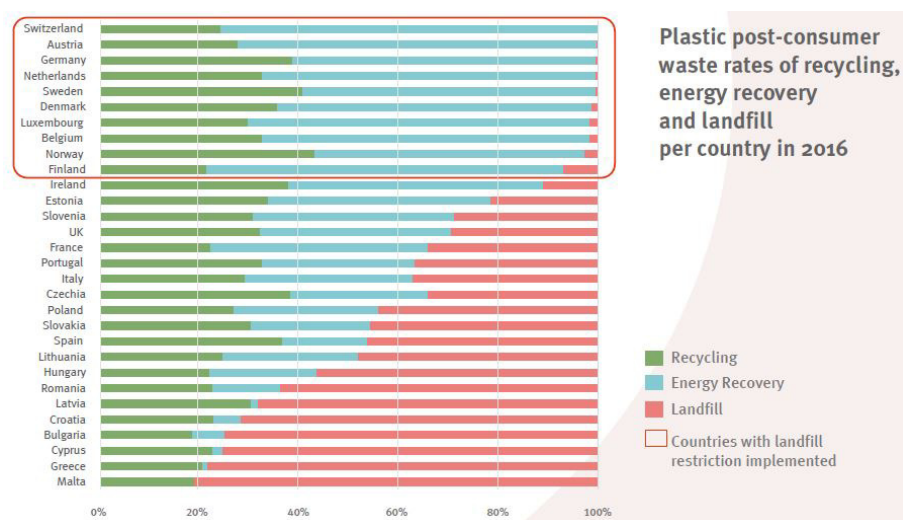


Abbildung 1.10: Recyclingraten der EU-Länder [7]

Auch im Verpackungssektor wurden im Jahr 2016 in Europa 16,7 Millionen Tonnen Kunststoffabfall gesammelt, von denen 40,9 % recycelt, 38,8 % zur Energiegewinnung

eingesetzt und 20,3 % deponiert wurden. Zudem konnte die Recyclingrate von 2006 auf 2016 um 74 % gesteigert und die Energiegewinnung um 71 % erhöht werden. Außerdem konnte die Deponierungsrate um 53 % gesenkt werden. Die meisten europäischen Länder weisen dabei eine Recyclingrate von 35 % ihres Verpackungsabfalls aus Kunststoff auf. [7]

1.5.5 Recycling von PP und PS

Da viele der produzierten Kunststoffe in der Verpackungsindustrie oder für Kurzzeitanwendungen hergestellt werden und somit eine Lebensdauer von höchstens einem Jahr aufweisen, wird das Recycling dieser Kunststoffe immer wichtiger. Schon ab den 1970er Jahren gibt es Aufzeichnungen über das Recycling von Kunststoffen. Zwischen den Ländern gibt es jedoch große Unterschiede bei den Recyclingraten, da sie vom Kunststofftyp und der jeweiligen Anwendung abhängen. Es lässt sich jedoch sagen, dass in der Verpackungsindustrie das Recycling, wie im vorherigen Abschnitt schon erwähnt, in den letzten Jahren sehr stark an Bedeutung gewonnen hat. Durch die Entwicklung neuer Technologien und Systeme für die Sammlung, Sortierung und Aufbereitung von Kunststoffabfällen konnten neue Recyclingmöglichkeiten geschaffen werden. Auch die Regierungen der Länder können durch Verordnungen und Verbote die Entsorgung der Kunststoffe weg von der Deponierung und hin zum Recycling lenken. [9] [14]

Betrachtet man nun das Recycling von Polypropylen lässt sich sagen, dass ein geschlossener Recyclingkreislauf in der Theorie möglich wäre, in der Praxis jedoch noch nicht umgesetzt wird. PP hat jedoch ein hohes Potential recycelt zu werden, wenn in Zukunft bessere Maßnahmen für Sortierung und Trennung geschaffen werden und neue Einsatzmöglichkeiten für recyceltes PP gefunden werden. [9]

Bei Polystyrol ist ebenfalls ein geschlossener Recyclingkreislauf in der Theorie möglich, das Potential dies auch in die Praxis umzusetzen ist jedoch sehr gering. Ein großes Problem ist dabei die kosteneffiziente Trennung, da PS rein vorliegen muss, um es sinnvoll recyceln zu können. Eine getrennte Sammlung von industriellen Verpackungen aus PS oder EPS Schaum kann jedoch durchaus effektiv sein. [9]

1.6 Degradationsmechanismen

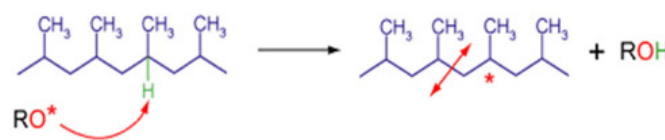
1.6.1 Degradationsmechanismen von PP

Polypropylen ist aus der Gruppe der Polyolefine am Instabilsten gegenüber Oxidationsreaktionen. Aufgrund der Tatsache, dass PP ein tertiäres C-Atom aufweist, ist das Polymer sehr empfindlich gegenüber oxidativer Degradation, erhöhter Temperatur sowie Sonnenlicht. Sehr viele Wissenschaftler haben die Degradation von PP genauestens untersucht und kamen zu dem Schluss, dass es sich beim Reaktionsmechanismus um eine freie radikalische Kettenreaktion handelt, die zur Kettenspaltung führt. Diese Spaltung führt in weiterer Folge zur Degradation von PP. [15]

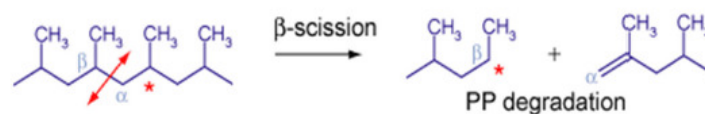
Die freie radikalische Degradationsreaktion von Polypropylen besteht aus Initiationsreaktion, Fortpflanzungsreaktion, Kettenverzweigungsreaktion und Abbruchsreaktion, wobei die Abbruchsreaktion die Radikalbildung stoppt. Das Schema der Degradationsreaktion für PP ist in Abbildung 1.11 dargestellt. [15]



Macroradical formation: transfer of alkoxy radical to PP backbone



Beta scission: Macroradical rearrangement leading to chain scission



The macroradical can then be transferred to another PP chain.

Abbildung 1.11: Degradationsmechanismus von PP [16]

Die Initiationsreaktion wird durch die thermische Spaltung der chemischen Bindungen verursacht, während die Fortpflanzungsreaktion durch die Reaktion von Polymeralkylradikalen mit Sauerstoff Peroxyradikale bildet. Der nächste Schritt der Fortpflanzungsreaktion ist die Abspaltung eines Wasserstoffatoms durch das Peroxyradikal, um Polymerhydroperoxide (POOH) und neue Alkylradikale zu generieren. Die Kettenver-

zweigungsreaktion von POOH geht durch die Bildung sehr reaktiver Polymeralkoxyradikale und Hydroxylradikale hervor. Die Polymeroxyradikale können Ketone, die sich innerhalb der PP-Ketten befinden, generieren oder sie können auch an den Abbruchsreaktionen beteiligt sein. Die Kettenabbruchsreaktion von PP kann durch verschiedene bimolekulare Reaktionen erfolgen. [15]

Die kontrollierte Degradation von PP in einem Extruder war schon eine der ersten Möglichkeiten um Polypropylen mit den gewünschten rheologischen Eigenschaften zu erzeugen. Die Zugabe von Peroxiden zum Extrusionsprozess verursacht die Kettenspaltung und modifiziert die Viskosität. Das Maß der thermischen Degradation hängt zudem vom Design der Extruderschnecke und von der Schneckengeschwindigkeit ab. Die Degradation hängt auch von der jeweils verwendeten Methode der peroxid-induzierten Degradation ab und vom verwendeten Peroxid. [15]

1.6.2 Degradationsmechanismen von PS

In vielen Studien wurde die thermische Degradation von PS unterschiedlicher Taktizität untersucht und aus den Ergebnissen dieser Studien kann abgeleitet werden, dass der Hauptmechanismus bei der thermischen Degradation von PS die Spaltung der Kettenmoleküle (Random chain scission) ist. Zusätzlich treten auch noch intermolekulare Übertragungsreaktionen, die einen geringen Anteil an der Spaltung der Moleküle aufweisen, sowie intramolekulare Wechselwirkungen, auf. [15]

Unter bestimmten Bedingungen ist eine komplette Verflüchtigung der Polymere üblich und der Ertrag der Monomere kann bis zu 40% betragen. Der Restertrag setzt sich aus Di- und Trimeren zusammen. Als Initiatoren sind zum einen Strukturveränderungen ausschlaggebend und zum anderen findet in einem gleichmäßigen anionischen synthetischen Polymer die Initiierung der Degradierung an der Endbenzylgruppe statt. In Abbildung 1.12 ist der Mechanismus der intramolekularen Übertragung dargestellt, der bei der thermischen Degradation von PS sehr häufig vorkommt. [15]

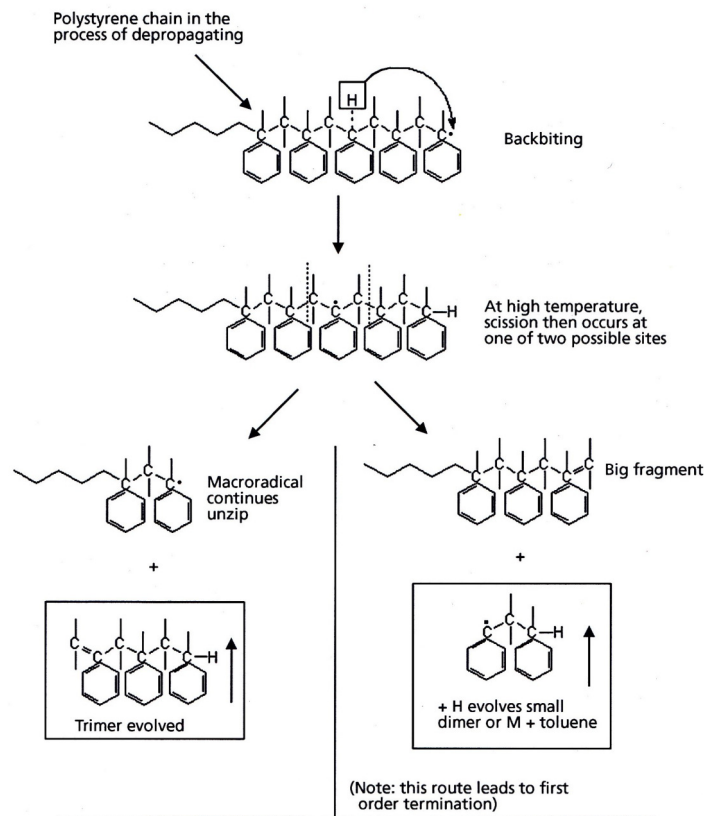


Abbildung 1.12: Degradationsmechanismen von PS [15]

Während typischer thermischer Degradationsexperimente werden die Masse der verbleibenden Polymere gemessen, sowie die flüchtigen Produkte analysiert und durch diese Messungen kann der Reaktionsprozess überwacht werden. Dementsprechend werden die Raten eines vielschichtigen Prozesses, der sich aus normaler Kettenspaltung, Spaltung am Ende der Kette, Verdampfung, Diffusion, wiederholter Initiierung bzw. Rekombination sowie Gasphasenreaktion zusammensetzt, zu einem einzigen Koeffizienten zusammengefasst. Unter den Strukturmerkmalen spielt die Regioregularität eine wichtige Rolle. Das Polystyrol, welches Kopf-an-Kopf verknüpft ist, ist über einen weiten Temperaturbereich stabil, während das Polystyrol, welches Kopf-an-Schwanz verknüpft ist, sehr temperaturabhängig ist. Bei niedrigen Temperaturen ($<300^{\circ}\text{C}$) wird die Degradation durch Spaltung von Kopf-an-Kopf Verknüpfungen ausgelöst. Die so geformten Makroradikale durchlaufen eine Spaltungsreaktion um Styrol Monomere zu bilden. Bei höheren Temperaturen ist der Degradationsmechanismus komplexer und beinhaltet neben Kettenspaltung (Random chain scission) und anschließender Umwandlung auch Kopf-an-Kopf Spaltung. [15]

2 Materialien und Methoden

2.1 Materialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind die Thermoplaste Polypropylen und Polystyrol. Beide Kunststoffe kommen bei der Erzeugung von Joghurtbechern zum Einsatz. Aus diesem Grund wurden die Joghurtbecher aus PP und PS gesammelt und ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften mit Methoden ermittelt, die im nächsten Kapitel beschrieben werden. Für die Vorversuche wurden Kunststoffgranulate aus reinem PP und reinem PS verwendet, da von den Becherpolymeren nur eine geringe Menge vorhanden war. Die eingesetzten reinen Polymere wurden nach ihrem Einsatz im Lebensmittelverpackungsbereich ausgewählt und das PP wurde von der Firma Borealis und das PS von der Firma Synthos PS hergestellt. Die wichtigsten Daten wurden zum einen aus den Datenblättern der Firmenhomepages entnommen und zum anderen mit den Methoden, die im nächsten Kapitel beschrieben werden, ermittelt. Der Wert für die Schmelztemperatur T_m von PP HC600TF wurde aus der Dissertation von Florian Kamleitner und der Wert für die Glasübergangstemperatur T_g von PS wurde aus der Literatur übernommen. [17] [18] Das Granulat wurde mittels einer Mühle der Marke „Pulverisette 19“ zu Flocken mit ca. 1 mm Größe gemahlen.

PP HC600TF ist ein reines Homopolymer aus Polypropylen welches hauptsächlich für tiefgezogene Verpackungsanwendungen produziert wird. Es wird von der Firma Borealis hergestellt und eignet sich zusätzlich auch für Monofilamente, Klebebänder und Schlitzfolien. Weitere Anwendungen sind beispielsweise Haushaltswaren, Dünnwandverpackungen, Margarinetuben, Milchproduktbehälter, Teppichrückseiten, Geotextilien und Stretchbänder. Da es hauptsächlich für Verpackungen im Lebensmittelbereich eingesetzt wird eignet es sich gut als Referenzpolymer für den Vergleich mit den gesammelten Joghurtbechern. Besondere Merkmale sind die sehr gute Kontakttransparenz, die sehr gute Steifigkeit, die sehr gute Verarbeitbarkeit, sowie die sehr gute Schmelzestabilität. Die physikalischen Eigenschaften sind dem Datenblatt der Firma Borealis entnommen [19], in der Tabelle 2.1 aufgelistet und durch eigene Untersuchungen ergänzt worden.

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften von PP HC600TF [19]

Methode	Datenblatt	TU Wien
MFR (ISO 1133; 230°C; 2,16 kg)	2,8 g/10min	—
Nullviskosität η^0	—	16 200 Pa*s
Schmelztemperatur T_m (DSC)	164°C	163°C
Charpy-Schlagzähigkeit (gekerbt, ISO 179)	4 kJ/m ²	—
Schlagzugzähigkeit (gekerbt, DIN 8256)	—	38,3 ± 3,4 kJ/m ²

PS GP152 ist ein Standard-Polystyrol (GPPS) mit exzellenten optischen Eigenschaften und guter Hitze­resistenz. Dieser thermoplastische Werkstoff kommt häufig im Spritzguss, bei der Extrusion, beim Tiefziehprozess oder bei der Blasextrusion zur Anwendung. Dieses Polystyrol wird bei der Verpackung von kosmetischen Artikeln, Gemüsebehälter für Kühlschränke, Duschabtrennungen mit Paneelen oder auch für Folien mit biaxialer Ausrichtung verwendet. Da es zudem auch für den Kontakt mit Lebensmitteln gut geeignet ist, wird es häufig für die Verpackung von Lebensmitteln verwendet und stellt somit eine gute Referenz zu den gesammelten Joghurtbechern dar. In der Tabelle 2.2 sind die physikalischen Eigenschaften, die aus dem Datenblatt der Firma SynthosPS entnommen [20] und durch eigene Untersuchungen ergänzt wurden, aufgelistet.

Tabelle 2.2: Physikalische Eigenschaften von PS GP152 [20]

Methode	Datenblatt	TU Wien
MFR (ISO 1133; 200°C; 5 kg)	2,5-3,5 g/10min	—
Nullviskosität η^0	—	101 000 Pa*s
Glasübergangstemperatur T_g (DSC)	100° C	—
Charpy-Schlagzähigkeit (gekerbt, ISO 179)	16 kJ/m ²	—
Schlagzugzähigkeit (gekerbt, DIN 8256)	—	16,7 ± 1,7 kJ/m ²

Im Anschluss befinden sich die wichtigsten Daten 4 ausgewählter Joghurtbecher aus Polypropylen und Polystyrol.

PP SBudget Vanille

Tabelle 2.3: Physikalische Eigenschaften von PP SBudget Vanille

Methode	TU Wien
Nullviskosität η^0	5 100 Pa*s
Schmelztemperatur T_m (DSC)	166,9 °C
Kristallisationstemperatur T_k (DSC)	2 Peaks °C

PP SparNaturPur 3,6%

Tabelle 2.4: Physikalische Eigenschaften von PP SparNaturPur 3,6%

Methode	TU Wien
Nullviskosität η^0	7 680 Pa*s
Schmelztemperatur T_m (DSC)	161,3 °C
Kristallisationstemperatur T_k (DSC)	121,3 °C

PS SparNatur Pfirsich

Tabelle 2.5: Physikalische Eigenschaften von PS SparNaturPur Pfirsich

Methode	TU Wien
Nullviskosität η^0	60 500 Pa*s
Glasübergangstemperatur T_g	102,7 °C

PS Milfina 3,6%

Tabelle 2.6: Physikalische Eigenschaften von PS Milfina 3,6%

Methode	TU Wien
Nullviskosität η^0	57 600 Pa*s
Glasübergangstemperatur T_g	101,3 °C

Mischung der zwei PP und der zwei PS Becherpolymere

Polypropylen- und Polystyrol-Joghurtbecher wurden aus dem Hausmüll gewonnen und im Verhältnis PP/PS (**90/10**) zusammengemischt. Die Farbe der Bechermischung war grau und die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst.

Tabelle 2.7: Physikalische Eigenschaften von PP/PS (**90/10**) Becher

Methode	TU Wien
Nullviskosität η^0	7 100 Pa*s
Schmelztemperatur T_m (DSC)	163,7 °C
Kristallisationstemperatur T_k (DSC)	120,8 °C
Schlagzugzähigkeit (gekerbt, DIN 8256)	$15,7 \pm 2,2$ kJ/m ²

2.2 Methoden zur Langkettenverzweigung

Im Artikel „In Situ Compatibilization of Polypropylene/Polystyrene Blend by Controlled Degradation and Reactive Extrusion“ von Li et al. wird der Mechanismus der kontrollierten Degradation von PP und der in situ Bildung von PP-g-PS Copolymer, welches als Verträglichkeitsvermittler zwischen den PP/PS-Blends wirkt, beschrieben. Die peroxid-induzierte Degradierung des Polypropylen kann mit Hilfe von TETD (Tetraethylthiuramdisulfid), welches als Reaktionshemmer fungiert, und DTBP (Di-tert-butyl Peroxid), welches als Reaktionsinitiator eingesetzt wird, gesteuert werden. [21] In dieser Arbeit werden anstelle der zwei Chemikalien, zwei unterschiedliche Peroxide (Peroxan HX und Peroxan C126) verwendet, welche zum einen nicht gesundheitsschädlich oder giftig und die auf der TU Wien leicht verfügbar sind. Durch den Einsatz der Peroxide sollte das Polystyrol entweder zum Styrol Monomer oder zu oligomeren Styrolen degradiert werden, die sich an die PP Ketten anpfropfen lassen und somit als Reaktionshemmer wirken sollen.

Laut mehreren literarischen Quellen [22], [23], [24] und [25] gilt die peroxid-induzierte Degradierung als eine sehr effiziente Form der Degradierung, um das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung zu reduzieren und in weiterer Folge die rheologischen Eigenschaften von PP zu verändern. Die peroxid-induzierte Degradierung findet in einem Mixer oder in einem Extruder statt und wird als Reaktivextrusion (REX) bezeichnet. [21]

Polypropylen-g-Polystyrol (PP-g-PS), das als Verträglichkeitsvermittler für die PP/PS-Blends eingesetzt wird, kann durch zwei verschiedene Prozesse generiert werden. Zum einen können Styrol-Monomere an die PP-Kette polymerisiert werden und zum anderen können auch lange Ketten von Polystyrol an die PP-Ketten direkt gepfropft werden. [21]

2.2.1 Langkettenverzweigungen mit Hilfe von Peroxan HX

Laut Wong et al. wird unter Zuhilfenahme der Initiatoren 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-Dimethylhexan sowie 1,1-Di-(t-Butylperoxy)-3,3,5-Trimethylcyclohexan in PP eine Langkettenverzweigung erzeugt. Dieser Reaktionsmechanismus wurde auch in der Dissertation von Florian Kamleitner untersucht und zur Stabilisierung des Radikals wurde dabei das Monomer Styrol verwendet. In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob dieser Mechanismus auch mit Polystyrol funktioniert. Sowohl in der Dissertation von Florian Kamleitner als auch in dieser Arbeit wurden Versuche mit dem Peroxid 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-Dimethylhexan, welches in Abbildung 2.1 dargestellt ist und von der Firma Pergan unter dem Handelsnamen Peroxan HX vertrieben wird, durchgeführt. [26] [17]

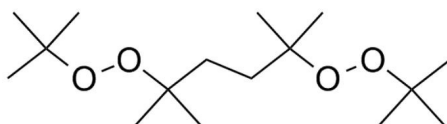


Abbildung 2.1: Peroxan HX
2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan [27]

Da im Artikel von Li et al. für die kontrollierte Degradierung ein optimales Verhältnis von DTBP zu TETD von 0,2 zu 0,08 Gewichtsprozenten ermittelt wurde, wurde der Einsatz von Peroxan HX, in Anlehnung an den Artikel mit 0,3 Gewichtsprozent ausgewählt. [21] Die Versuche in dieser Arbeit wurden mit jeweils 50g Polymer durchgeführt, was einen Einsatz von 145,22 mg Peroxan HX erfordert. In Tabelle 2.8 sind die jeweiligen PP/PS Mischungen mit Peroxan HX aufgelistet.

Tabelle 2.8: PP/PS-Mischungen mit Peroxan HX

Peroxan HX	Gew.-% Peroxan HX	Anteil PP	Anteil PS	Menge PP	Menge PS
145,2 mg	0,3 %	50 %	50 %	25 g	25 g
145,2 mg	0,3 %	90 %	10 %	45 g	5 g
145,2 mg	0,3 %	10 %	90 %	5 g	45 g
145,2 mg	0,3 %	0 %	100 %	0 g	50 g

Vor Zugabe des Peroxides (Peroxan HX) mittels Pipette zur jeweiligen PP/PS Mischung, wurde das Granulat aus PP und PS gemahlen, eingewogen und schon im Vorfeld zusammengemischt. Nach Zugabe des Peroxans HX wurde ca. 1/2 bis 1 Stunde gewartet, ehe die Mischung im Extruder weiterverarbeitet wurde.

2.2.2 Langkettenverzweigungen mit Hilfe von Peroxan C126

Lagendijk et al. beschreiben in ihrem Artikel die Langkettenverzweigung von Polypropylen mit Hilfe von Peroxydicarbonaten. Dimyristylperoxydicarbonat, auch bekannt unter dem Handelsnamen Peroxan C126 der Firma Pergan, ist eines von vielen handelsüblichen Peroxydicarbonaten und in Abbildung 2.2 ist die chemische Struktur von Peroxan C126 dargestellt. [28] [17]

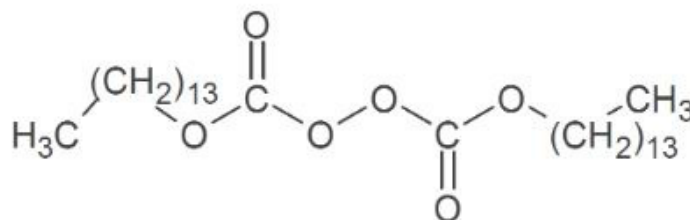


Abbildung 2.2: Peroxan C126
Dimyristylperoxydicarbonat [29]

Für die Versuche mit Peroxan C126 wurden in Anlehnung an den Artikel von Li et al. 0,8 Gewichtsprozent P.C126 verwendet. [21] In dieser Arbeit wurden 50g Polymer verwendet, was einen Einsatz von 385,61 mg Peroxan C126 erfordert. In Tabelle 2.9 sind die jeweiligen PP/PS Mischungen mit Peroxan C126 aufgelistet.

Tabelle 2.9: PP/PS-Mischungen mit Peroxan C126

Peroxan C126	Gew.-% Peroxan C126	Anteil PP	Anteil PS	Menge PP	Menge PS
385,6 mg	0,8 %	50 %	50 %	25 g	25 g
385,6 mg	0,8 %	90 %	10 %	45 g	5 g
385,6 mg	0,8 %	10 %	90 %	5 g	45 g
385,6 mg	0,8 %	0 %	100 %	0 g	50 g

Vor Zugabe des Peroxans C126, welches als weißes Pulver vorliegt, mittels Löffel zur jeweiligen PP/PS Mischung, wurde das Granulat aus PP und PS gemahlen, eingewogen und schon im Vorfeld zusammengemischt. Nach Zugabe des Peroxans C126 wurde ca. 1/2 bis 1 Stunde gewartet, ehe die Mischung im Extruder weiterverarbeitet wurde.

2.3 Reaktivextrusion

2.3.1 Extrusion mit Haake Mini Lab II

Für die Reaktivextrusion der reinen Polymere PP und PS, sowie der Mischungen dieser zwei Polymere ohne Peroxid wurde ein Doppelschneckenextruder der Marke Haake Mini Lab II verwendet, welcher in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Die Polymere wurden dabei unter Stickstoffatmosphäre extrudiert, um einen etwaigen oxidativen Abbau zu verhindern. Die maximale Füllmenge betrug 5g und die Polymere wurden bei einer Temperatur von 180° C und einer Drehzahl von 100 rpm extrudiert. Die Verweilzeit im Extruder betrug bei allen Proben 5 min.

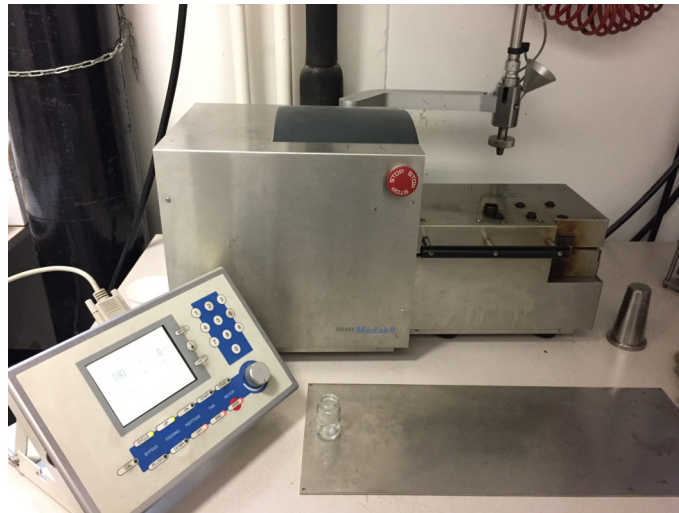


Abbildung 2.3: Doppelschneckenextruder Haake Mini Lab II

2.3.2 Extrusion mit Extron EX 18-26-1.5

Da die Versuche im Extruder Haake Mini Lab II auf ca. 5-6 g Polymerproben beschränkt sind, erfolgten die Experimente mit einer Menge von 50 g Polymer am Extruder Extron EX 18-26-1.5. Zudem fanden auch alle Versuche mit Zugabe von Peroxid (Peroxan HX und Peroxan C126) in diesem Extruder statt. In Abbildung 2.4 ist dieser Einschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 18 mm, einem Verhältnis von L/D von 25:1 und den 3 Temperaturzonen dargestellt. Die Temperatur in der ersten Aufheizzone (Granulatzufuhr) wurde auf 160° C eingestellt, die Temperatur in der zweiten Aufheizzone betrug 200° C und die Temperatur der dritten Zone, beim Düsenaustritt, wurde auf 190° C eingestellt. Die Extrusion erfolgte bei Schneckendrehzahlen zwischen 50-70 rpm. Bei der Extrusion im Extruder EX 18-26-1.5 wurde im Gegensatz zum Extruder Haake Mini Lab II mit Luft anstatt mit Stickstoff extrudiert und das Granulat erfuhr keine Zirkulation.



Abbildung 2.4: Einschneckenextruder Extron EX 18-26-1.5

2.4 Probenpräparation

2.4.1 Mühle

Um die Joghurtbecher, die Granulate aus PP und PS, sowie die Extrudate des Extruders Extron EX 18-26-1.5 zu zerkleinern, wurde eine Schneidmühle Pulverisette 19 der Marke Fritsch mit einem Siebeinsatz von 4 mm verwendet. In Abbildung 2.5 ist die Schneidmühle abgebildet.



Abbildung 2.5: Schneidmühle Pulverisette 19 der Marke Fritsch

2.4.2 Presse

Mit Hilfe der Presse P 200 P der Marke Collin wurden Platten und Scheiben für die rheologischen und dehnrheologischen Versuche gepresst. In Abbildung 2.6 ist die Presse abgebildet und in Tabelle 2.10 sind die Werte des ausgewählten Messverfahrens aufgelistet. Für die Rheologie wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm angefertigt und für die Dehnrheologie wurden 0,6-0,8 mm dicke Platten gepresst.

Tabelle 2.10: Programmeinstellungen für den Pressvorgang

Temperatur [°C]	30	190	190	190	30
Zeit [min]	0	13	2	5	10
Druck [bar]	0	0	10	20	30
Heizrate [K/min]	0	4	0	4	4



Abbildung 2.6: Heizpresse P 200 P der Marke Collin

2.4.3 Spritzguss

Die Herstellung der Zugstäbe für die Zugversuche sowie der rechteckigen Proben für die Kerbschlagzugversuche erfolgte im Spritzgussgerät Haake Mini Jet II. Die verwendeten Werkzeugformen sind in Abbildung 2.7 dargestellt und in den Tabellen von 2.11 bis 2.15 sind die jeweiligen Spritzgussbedingungen der Polymerproben aufgelistet.



Abbildung 2.7: Werkzeugformen für Haake Mini Jet II [30]

Tabelle 2.11: Spritzgussbedingungen für PP HC600TF

Zylindertemperatur [°C]	220 °C
Formtemperatur [°C]	80 °C
Druck [bar]	500 bar
Zeit [s]	10 s

Tabelle 2.12: Spritzgussbedingungen für Mischung von PP/PS (**90**/10)

Zylindertemperatur [°C]	220 °C
Formtemperatur [°C]	55 °C
Druck [bar]	500 bar
Zeit [s]	10 s

Tabelle 2.13: Spritzgussbedingungen für Mischung von PP/PS (**50**/50)

Zylindertemperatur [°C]	220 °C
Formtemperatur [°C]	110 °C
Druck [bar]	200 bar
Zeit [s]	10 s

Tabelle 2.14: Spritzgussbedingungen für Mischung von PP/PS (**10**/90)

Zylindertemperatur [°C]	220 °C
Formtemperatur [°C]	105 °C
Druck [bar]	200-350 bar
Zeit [s]	10 s

Tabelle 2.15: Spritzgussbedingungen für PS GP152

Zylindertemperatur [°C]	220 °C
Formtemperatur [°C]	105 °C
Druck [bar]	350 bar
Zeit [s]	10 s

2.5 Methoden der thermischen Analyse

2.5.1 DSC - Differential Scanning Calorimetry

Theoretische Grundlagen

Die DSC (differential scanning calorimetry), oder auch DDK (dynamische Differenzkalorimetrie) genannt, ist das am häufigsten verwendete Verfahren der thermischen Analyse. Mittels DSC können durch Aufzeichnung der Wärmestromänderungen, Glasübergangstemperaturen, Kristallitschmelzpunkte, sowie Aushärtungs- und Zersetzungsreaktionen bestimmt werden. [3] [31]

In Abbildung 2.8 ist eine Messzelle der DSC bildlich dargestellt. Die Messapparatur kann als kleiner Ofen angesehen werden, in dem zwei Proben, die sich standardgemäß in einem Aluminiumtiegel befinden, gleichzeitig erwärmt werden. Eine der zwei Proben enthält den zu bestimmenden Kunststoff, die andere, dient zur Referenzmessung und ist mit Luft gefüllt. Bei der Erwärmung der Proben kommt es während der Phasen- und Strukturänderungen zu einer Änderung des Wärmestroms. Messtechnisch wird der Wärmestrom der Kunststoffprobe mit dem der Referenzprobe verglichen und im Anschluss wird diese Differenz aufgezeichnet und als Diagramm in einem Computerprogramm ausgegeben. In der Norm DIN EN ISO 11357 ist das Messprinzip und die -bedingungen einer DSC Messung festgelegt. [3] [32]

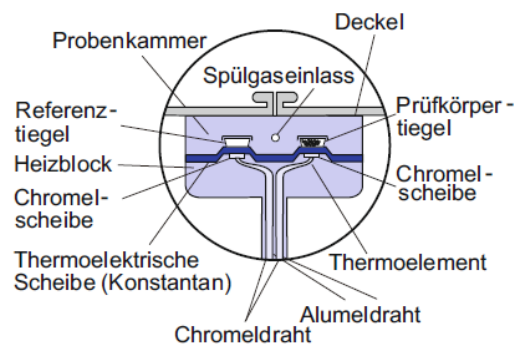


Abbildung 2.8: Aufbau einer DSC-Messzelle [33]

Um einen schnellen Temperatúrausgleich und damit eine akzeptable Messdauer zu erzielen, wird mit geringen Probenmengen von 10-20 mg gearbeitet. Zusätzlich ist zu sagen, dass sich der Messbereich zwischen Temperaturen von -180°C und 600°C bewegt. [3] [32]

Der Messvorgang einer DSC setzt sich aus drei unterschiedlichen Abschnitten zusammen. Der erste Abschnitt besteht aus einer kontinuierlichen Aufheizung, bei der Verunreinigungen und etwaige Verarbeitungseinflüsse erkennbar sind. Im zweiten Abschnitt erfolgt eine langsame, kontrollierte Abkühlung mit einer bestimmten Abkühlrate, bei der gegebenenfalls Rekristallisationsvorgänge erkennbar sind. Der dritte Abschnitt besteht wieder aus einer kontinuierlichen Aufheizung, der das reine Materialverhalten ohne störende Verunreinigungen zeigt. [3] [32]

Die Kurven der DSC können endotherme und exotherme Peaks aufweisen. Dabei ist beim endothermen Peak der Wärmestrom im Probenkörpertiegel größer als der im Referenztiegel, was einer Umwandlung entspricht, bei der Wärme aufgenommen wird (Schmelzen). Beim exothermen Peak ist der Wärmestrom im Probenkörpertiegel hingegen geringer als der im Referenztiegel, was einer Umwandlung entspricht, bei der Wärme freigesetzt wird (Kristallisation). Zusätzlich zu den Peaks können die Kurven der DSC auch Stufen enthalten. Diese Stufen stellen die positive oder negative Änderung der Höhe der DSC-Kurven in einem begrenzten Temperaturbereich dar, welche den Glasübergängen entsprechen. [34]

Praktischer Versuch

Die in der DSC verwendeten Probenkörper bestehen laut Norm DIN EN ISO 11357-1 aus festen Materialien, die im Speziellen aus dem Boden der Joghurtbecher oder einer gepressten Platte entnommen wurden und mittels Skalpell auf eine geeignete Größe reduziert wurden. Die zurechtgeschnittenen Probenkörper wurden im Anschluss unter Zuhilfenahme der Waage (Sartorius LE225D) abgewogen und mit Hilfe der Presse „Tzeropress“ in Standard Aluminiumtiegel gepresst. Laut Norm liegen die üblichen Probenkörpermassen zwischen 2 bis 40 mg. Die Messungen im Zuge der Arbeit wurden mit Probenkörpermassen zwischen 9,5 und 10,5 mg durchgeführt. Um etwaige Oxidationsvorgänge und somit einen Abbau der Probe zu eliminieren wurde die gesamte Messung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. [34]

Verwendetes Gerät

DSC-Q20-2607 der Marke TA Instruments [35]

Auswertung

Die Kristallisationstemperaturen, die Schmelztemperaturen sowie die Glasübergangstemperaturen wurden aus den DSC-Kurven mit Hilfe der Software TA Instruments Universal Analysis 2000 analysiert.

2.5.2 DMA - Dynamisch Mechanische Analyse

Theoretische Grundlagen

Das Messprinzip einer dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) beruht auf einer periodisch wechselnden Beanspruchung einer Probe mit dem sowohl thermische als auch mechanische Kennwerte, wie der Elastizitätsmodul E , der Schubmodul G , der mechanische Verlustfaktor d oder die Glasübergangstemperatur T_g bestimmt werden können. [3] [33]

Es existieren zahlreiche Verfahren der dynamisch-mechanischen Analyse, die sich hinsichtlich des Frequenzbereiches, der Art der mechanischen Beanspruchung und der Größe der messbaren Werkstoffeigenschaften unterscheiden. Daher können aufgrund der unterschiedlichen Art der Schwingungsanregung zwischen Verfahren mit erzwungener Schwingung, mit freier gedämpfter Schwingung oder mit Resonanzschwingung unterschieden werden. Die unterschiedlichen Messprinzipien sind in der Norm DIN EN ISO 6721 standardisiert. [33]

Um die viskoelastischen Eigenschaften der Proben bestimmen zu können, werden die Probenkörper einer sinusförmigen oszillierenden mechanischen Beanspruchung konstanter Amplitude und Frequenz ausgesetzt, was einer DMA mit erzwungener Schwingung entspricht. Da die Spannung und Dehnung im eingeschwungenen Zustand zwar die gleiche Frequenz aber unterschiedliche Phasenlagen aufweisen und es dadurch zu einer Phasenverschiebung kommt, muss der komplexe Modul E^* , der sich aus dem Realteil E' und dem Imaginärteil E'' zusammensetzt, eingeführt werden. Der Realteil E' , auch als Speichermodul bezeichnet, gibt die speicherbare Energie während der Schwingungsperiode an. Der Imaginärteil E'' , auch Verlustmodul genannt, bezeichnet die während der Schwingungsperiode dissipierte Energie. Das Dämpfungsverhalten der Kunststoffprobe setzt sich aus dem Verhältnis von Verlust- und Speichermodul zusammen. [33]

Die DMA arbeitet im Bereich unterhalb der Resonanzfrequenz bei Werten zwischen 10^{-2} Hz und 10^2 Hz und durch die axial arbeitenden Prüfgeräte können unterschiedliche Beanspruchungsfälle, wie Zug, Druck, Biegung und Scherung, umgesetzt werden. [33]

Praktischer Versuch

Die Probenkörper der DMA sind laut Norm DIN EN ISO 6721-1 homogene, laminierte Stäbe oder Streifen, die im Temperaturbereich der Messung nur einen vernachlässigbaren Schwund oder Verzug aufweisen. Da die Probenkörper sehr empfindlich auf die Gleichmäßigkeit der Abmessungen sind, wurden aus den Joghurtbecherwänden dünnen Streifen mittels Lineal und Millimeterpapier herausgeschnitten. Die rechteckigen Streifen wiesen demnach eine Länge von 20 bis 25 mm und eine Breite von 5 mm auf. Die Abmessungen der Vergleichsproben aus HIPS und PP, die ebenfalls aus einem größeren Probenkörper entnommen wurden, betrugen 30 x 5 x 1-2 mm. [36]

Für die Messungen der Joghurtbecher war die Methode der Wahl der Zugversuch, während für die Messungen der Referenzproben aus HIPS und PP der 3-Punkt-Biegeversuch verwendet wurde. Um etwaige Oxidationsvorgänge und somit einen Abbau der Probe zu eliminieren wurde die gesamte Messung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verwendetes Gerät

DMA 2980 der Marke TA Instruments [35]

Einstellungen der DMA

- optimale Einspannlänge Zugversuch: 10 bis 15 mm
- Einspannabstand 3-Punkt-Biegeversuch: 20 mm
- Amplitude Zug: 0,1% der Probenlänge
- Amplitude 3-Punkt-Biegeversuch: 20 μm
- Vorkraft: 0,1N
- Frequenz: 1 Hz
- Auflagekraft: 125%

Auswertung

Die Glasübergangstemperaturen sowie der komplexe Modul E^* wurden aus den DMA-Kurven mit Hilfe der Software TA Instruments Universal Analysis 2000 analysiert.

2.5.3 TGA - Thermogravimetrische Analyse

Theoretische Grundlagen

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine thermische Analyse, die die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von Zeit und/oder Temperatur bestimmt und daher wird sie auch oft als „Thermowaage“ bezeichnet. Es kann zwischen der dynamischen Messung, bei der die Probe mittels einer konstanten Heizrate erwärmt wird und einer isothermischen Messung, bei der die Probe bei einer konstanten Temperatur gehalten wird, unterschieden werden. In Abbildung 2.9 ist der schematische Aufbau einer TGA dargestellt. [33] [37]

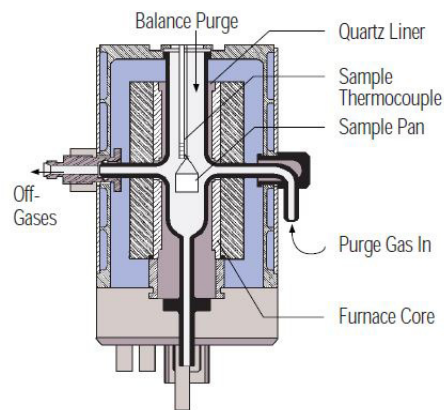


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau einer TGA [38]

Die Änderung der Masse kann beispielsweise auf Verdampfung oder Zersetzung, auf chemische Reaktionen und magnetische oder elektrische Umwandlungen, sowie auf die Aufnahme von Gasen (Sauerstoff, Luftfeuchtigkeit) zurückgeführt werden. In Kombination mit Methoden der FTIR oder mit Massenspektrometern, kann der Masseverlust bestimmten Stoffen zugeordnet werden und ist somit ein wichtiger Bestandteil der Kunststoffanalytik. Die TGA kann zur Ermittlung der Oxidationsstabilität, zur Bestimmung des Gehalts an organischen Füllstoffen, der Wirksamkeit von Alterungsschutzmitteln sowie zum Nachweis von Zersetzungsreaktionen eingesetzt werden. [33] [37]

Praktischer Versuch

Die eingesetzten Probenkörper können laut Norm DIN EN ISO 1135 entweder aus flüssigen oder aus festen Stoffen bestehen. Beim Einsatz von festen Stoffen können Pellets, Granulate, Pulver oder Proben aus geschnittenen Stücken zur Anwendung kommen und die Masse der Probenkörper soll zwischen 10 und 100 mg liegen. Die Probenkörper in dieser Arbeit wurden im Speziellen aus den Böden der Joghurtbecher herausgeschnitten und wiesen eine Masse von 10 mg auf. [39]

In dieser Arbeit wurde die TGA unter dynamischen Bedingungen mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die Probenkörper wurden bis 800° C erhitzt und die gesamte Messung fand unter oxidativen Bedingungen statt.

Verwendetes Gerät

TGA 2050 der Marke TA-Instruments [35]

Einstellungen der TGA

- Auflösung: 0,2 μg
- Spülgasrate: Ofen 90mL/min Luft, Waagenkopf 10mL/min Stickstoff

Auswertung

Aus den TGA-Kurven wurde bei einer Temperatur von 800° C die verbleibende Masse in Prozent abgelesen und analysiert.

2.6 Methoden der optische Analyse

2.6.1 FTIR - Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer

Theoretische Grundlagen

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) wird in der Kunststofftechnik sehr häufig zur Identifikation der chemischen Grundstruktur organischer Stoffe verwendet und ist ein geeignetes Verfahren um Polymere und deren Additive zu analysieren. Der Wellenlängenbereich von absorptionsspektroskopischen Verfahren, wie der IR-Spektroskopie, liegt im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} . [3] [33]

Durch die Bestrahlung der Probe mit Infrarotstrahlung werden die Bindungen innerhalb des Moleküls in Schwingung, die von der eingestrahlten Wellenlänge, also von der Energie abhängen, versetzt. Durch die unterschiedliche Transmission bei durchsichtigen Proben beziehungsweise durch die unterschiedliche Reflexion bei nicht-durchsichtigen Proben entstehen im IR-Spektrum unterschiedliche Banden, die als Fingerprints bezeichnet werden und für bestimmte Bindungen charakteristisch sind. Durch den Abgleich mit bekannten Referenzspektren können vorerst unbekannte Proben identifiziert werden. [3]

Abbildung 2.10 zeigt den schematischen Aufbau eines FTIR-Spektroskops. Der Vorteil dieser Technologie besteht darin, dass Einschlüsse in den Kunststoffen bis zu einer Größe von 10 bis 20 μm ausgewertet werden können. Die Proben können durch Transmission, Reflexion und ATR-Reflexion (Abgeschwächte Totalreflexion) gemessen werden. Bei der Methode der Abgeschwächten Totalreflexion wird ein IR-neutrales, optisch hochbrechendes, kristallines Material (Diamant) in die Oberfläche des Probenkörpers eingedrückt. Bei geeignetem Winkel tritt an der Grenzfläche Totalreflexion auf. Mit Hilfe der ATR können die Oberflächen der Probenkörper ohne aufwendige Präparation charakterisiert werden. [33]

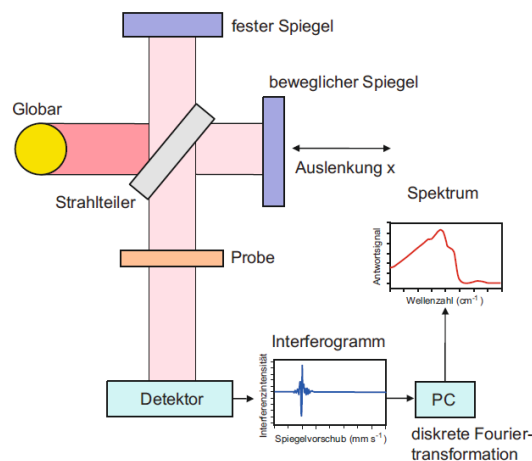


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektroskops [33]

Praktischer Versuch

Zur Ermittlung der chemischen Grundstruktur der Joghurtbechertypen aus PP und PS wurden Messungen mit dem FTIR-Spektrometer durchgeführt. Aus den Seitenwänden der Joghurtbecher wurden dünne Streifen mit einer Breite von 5 mm herausgeschnitten und als Probenkörper im Messgerät verwendet. Der Funktionsaufbau des FTIR-Spektrometers setzt sich aus einem Sender (Lichtquelle) und einem Empfänger zusammen, zwischen denen ein optisches System aus Spiegeln angebracht ist. Das FTIR-Spektrometer detektiert die Absorption. Die Joghurtbecherproben wurden auf die Messoberfläche des Diamanten der ATR-Einheit gelegt und es erfolgte die Aufnahme von 16 Scans in einem Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Jede Messung wurde dreimal wiederholt.

Verwendetes Gerät

FTIR Bruker Tensor 27 [35]

Einstellungen des FTIR-Messgerätes

- Diamant für ATR: DuraSampleIR II mit einfacher Reflexion
- Bereich der Wellenzahl: $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$
- Auflösung: 4 cm^{-1}

Auswertung

Es erfolgte eine automatische Mittelwertbildung der 16 Einzelmessungen durch das OPUS Software Programm und die Kurven wurden zudem geglättet.

2.7 Methoden der mechanischen Analyse

2.7.1 Zugversuch

Theoretische Grundlagen

Der Zugversuch ist ein mechanisches Prüfverfahren zur Bestimmung des Festigkeitsverhaltens eines steifen oder halbsteifen Werkstoffes bei einer einachsigen Belastung. Der Probenkörper wird dabei entlang seiner größten Hauptachse mit konstanter Geschwindigkeit stoßfrei bis zum Bruch belastet. Während des Versuches werden dabei die Kraft und die Längenänderung des Probenkörpers gemessen. [31]

Die gemessene Kraft wird auf den Anfangsquerschnitt bezogen und kann somit in eine Spannung umgerechnet werden. Da sich während des Versuches die Probe einschnürt und sich damit der Querschnitt verkleinert, ist die wirkliche Spannung größer als die berechnete. Die Dehnung ist dabei die Längenänderung bezogen auf die ursprüngliche Länge. [31]

Die Gesamtverformung aufgrund der mechanischen Belastung lässt sich dabei in vier verschiedene Anteile gliedern. Zu Beginn treten elastische und linear-viskoelastische Verformungen auf und im weiteren Verlauf kommt es zu nichtlinear-viskoelastischen und plastischen Verformungen. [33]

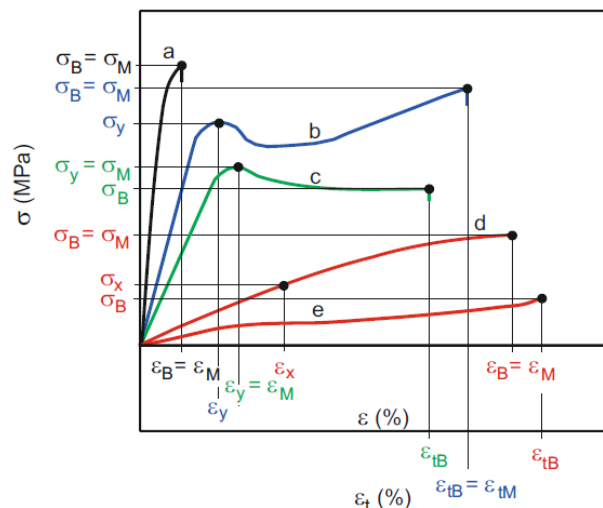


Abbildung 2.11: Spannungs-Dehnungs-Diagramm und Kenngrößen verschiedener Werkstoffe [33]

Abbildung 2.11 zeigt das typische Materialverhalten ausgewählter Kunststoffe in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Spröde Werkstoffe verhalten sich dabei so wie Kurve (a). Sie zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit aus, sind relativ formstabil und brechen spröde. Zäh Polymere, wie die Kurven (b) und (c) beschreiben, bilden nach Erreichen der Streckspannung und darauffolgendem Abfall der Beanspruchungskraft ein Plateau konstanter Spannung aus. In diesem Bereich findet eine Verstreckung durch kaltes Fließen statt. Die Dehnung kann dabei bis zu mehreren hundert Prozent betragen. Jedoch liegen die Werte für die Zugfestigkeit niedriger als die von spröden Werkstoffen. Das Materialverhalten elastischer Werkstoffe zeigen die Kurven (d) und (e). Charakteristisch für diese Werkstoffe sind die hohen Bruchdehnungen bei relativ geringen Bruchspannungswerten. [33] [40]

In der Abbildung 2.11 sind auch die wichtigsten Kennwerte der Zugversuchsmessung eingetragen, die laut Norm DIN EN ISO 527-1 folgendermaßen beschrieben werden. [41] [31]

- Zugfestigkeit (σ_M): Ist das erste Spannungsmaximum während des Zugversuches.
- Streckspannung (σ_y): Ist bei einem Zugversuch der erste Dehnungswert, bei dem ein Zuwachs der Dehnung ohne Steigerung der Spannung auftritt.
- Spannung (σ_x) bei x-% Dehnung: Ist die Spannung, bei der die Dehnung den in Prozent angegebenen festgelegten Wert x-erreicht. Falls im Diagramm keine Streckspannung erkennbar ist, kann dieser Wert, auch als Dehngrenze bekannt, eingeführt werden.
- Bruchspannung (σ_B): Ist die Spannung, bei der die Probe bricht.
- Dehnung (ϵ_M): Ist die auf die ursprüngliche Messlänge bezogene Verlängerung (Längenänderung).
- Streckdehnung (ϵ_y): Ist bei einem Zugversuch der erste Dehnungswert, bei dem ein Zuwachs der Dehnung ohne Steigerung der Spannung auftritt.
- Bruchdehnung (ϵ_B): Ist der zuletzt aufgezeichnete Dehnungswert, bevor ein Spannungsabfall auf weniger als oder gleich 10% des Festigkeitswertes erfolgt.
- E-Modul: Ist ein Maß für die Steifigkeit eines Werkstoffes. Er gibt die Steigung der Spannungs-Dehnungskurve in einem festgelegten Abschnitt zwischen $\epsilon_1=0,05\%$ und $\epsilon_2=0,25\%$ an.

Bei der technischen Anwendung der Werkstoffe gibt die Streckspannung bzw. die Zugfestigkeit die Spannung an, die auch bei kurzzeitiger Beanspruchung nicht überschritten werden darf, da es sonst zu irreversiblen Schädigungen des Bauteils kommen kann. [33]

Praktischer Versuch

Die im Zugversuch verwendeten thermoplastischen Probenkörper bestehen laut DIN EN ISO 527 aus Schulterstäben der Form 1 oder 5. Im Speziellen werden in dieser Arbeit Probenkörper ähnlich der Form 5A verwendet. Die Form ist in Abbildung 2.12 dargestellt. In der Tabelle 2.16 sind die genauen Abmessungen der Probenkörper aufgelistet. Sie werden durch Extrusion und anschließendem Spritzguss hergestellt. Die detaillierten Spritzgussbedingungen sind im Kapitel Probenpräparation in den Tabellen von 2.11 bis 2.15 aufgelistet. [42]

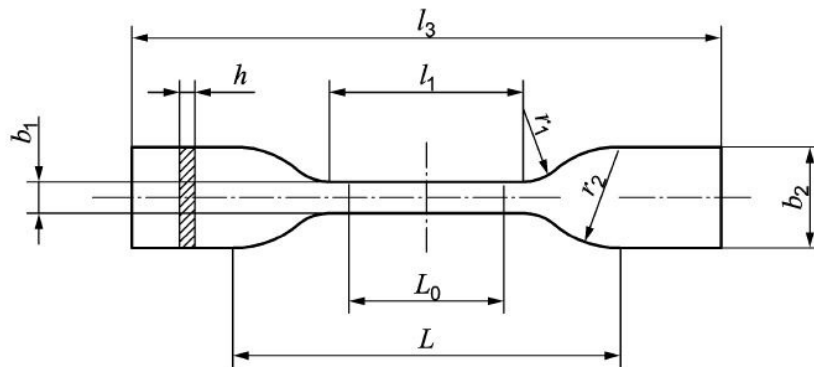


Abbildung 2.12: Probenkörpertyp für den Zugversuch [42]

Tabelle 2.16: Maße der Probenkörper für den Zugversuch

Zeichen	Bezeichnung	Maße in mm
l_3	Gesamtlänge	75
b_2	Breite an den Enden	12,5
l_1	Länge des engen parallelen Teiles	25
b_1	Breite des engen Teiles	4
r_1	Kleiner Radius	8
r_2	Großer Radius	12,5
L	Anfangsabstand der Klemmen	45
L_0	Messlänge	25
h	Dicke	2

Vor dem Messvorgang werden die Werte für Breite und Dicke der Probenkörper bestimmt. Diese dienen als Anfangsquerschnitt aus denen in weiterer Folge alle Spannungen und Dehnungen berechnet werden.

Verwendetes Gerät

Zwick Z050 [35]

Einstellungen des Zugversuches

- Einspannlänge bei Startposition: 45 mm
- Traversengeschwindigkeit: 10 mm/min
- Dehnung: 0,25
- Maximale Prüfkraft: 1 kN

Auswertung

E-Modul, Streckspannung, Zugfestigkeit, Dehnung bei Zugfestigkeit, Bruchspannung und Bruchdehnung werden automatisch vom Softwareprogramm ausgegeben.

2.7.2 Kerbschlagzugversuch

Theoretische Grundlagen

Für Kunststoffe wird der konventionelle Schlagzugversuch nach Norm DIN EN ISO 8256 verwendet, der einen uniaxialen Zugversuch mit hohen Verformungsgeschwindigkeiten darstellt. [33]

Die Prüfung erfolgt durch Pendelschlagwerke mit einem gabelförmigen Pendelhammer und es existieren zwei unterschiedliche Verfahren zur Bestimmung der Brucharbeit. Beim Verfahren A liegt der Prüfkörper horizontal, wird an einem Ende fest eingespannt und am anderen Ende durch ein Querjoch, welches lose auf einer Auflage liegt, gehalten. Im Tiefpunkt der Pendelbewegung erfolgt ein einmaliger Schlag des Pendelhammers direkt auf das Querjoch. Im Unterschied zum Verfahren A bewegt sich beim Verfahren B das Querjoch mit dem Pendelhammer mit. Die Arbeit die für den Bruch der Probe benötigt wird, ist durch die kinetische Energie vorgegeben, die beim Bruch der Probe von Pendel abgegeben wird. Für das Wegschleudern (Verfahren A) oder das Zurückprallen (Verfahren B) des Querjochs müssen Korrekturen in der Berechnung vorgenommen werden. [33] [43]

Beim Verfahren A kommen entweder doppelseitig gekerbte streifenförmige Prüfkörper mit einer Länge von 80 mm, einer Breite von 10 mm und einer Dicke von bis zu 4 mm oder ungekerbte Schulterstäbe mit gleicher Länge, einer Schulterbreite von 15 mm und eines parallelen Mittelteils von 10 mm Länge und 10 mm Breite, zum Einsatz. Die Kerben können entweder mechanisch gefertigt werden oder sie werden direkt eingeformt und sie müssen im Kerbgrund einen Radius von $1 \pm 0,02$ mm aufweisen, der Kerbwinkel muss $45 \pm 1^\circ$ und die Tiefe der Kerben muss 2 mm betragen. Die geringen Toleranzen für das Profil und den Radius der Kerben sind bei den meisten Kunststoffen sehr genau einzuhalten, da dadurch die Spannungskonzentration im Kerbgrund maßgeblich beeinflusst wird. Zudem können Ergebnisse für Proben mit gekerbten und ungekerbten Prüfkörpern nicht miteinander verglichen werden, da diese sehr unterschiedliche Werte liefern. [33]

Die Prüfkörper werden entweder durch Spritzguss hergestellt oder sie werden mechanisch gefertigt. Sowohl in der Produktionskontrolle als auch in der Qualitätssicherung werden die Verfahren des Schlagzugversuches und des Kerbschlagzugversuches verwendet. Bei diesen Verfahren wird die Schlagzugzähigkeit E oder die Kerbschlagzugzähigkeit E_N ermittelt. [33]

Praktischer Versuch

Im Kerbschlagzugversuch werden Probenkörper eingesetzt, die in der Norm DIN EN ISO 8256 beschrieben sind. In Abbildung 2.13 ist der eingesetzte Probenkörper vom Typ 1 für das Verfahren A zu sehen und in Tabelle 2.17 sind die Maße des Probenkörpers aufgelistet. Die Probenkörper werden zuerst extrudiert und im Anschluss zu Streifen der Maße 60x10x1 mm spritzgegossen. Die detaillierten Spritzgussbedingungen finden sich im Anhang wieder. Im Anschluss an den Spritzguss wurden V-förmige Kerben in den ungekerbten Probenkörper eingearbeitet. [43]

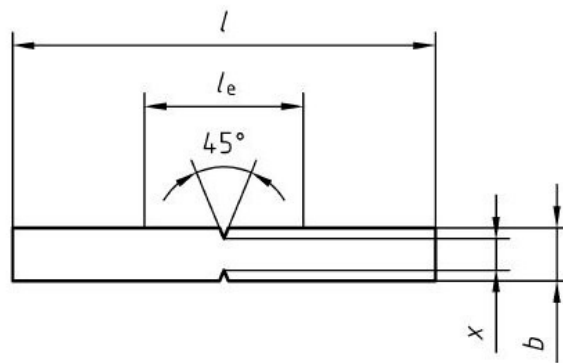


Abbildung 2.13: Probenkörpertyp für den Kerbschlagzugversuch [43]

Tabelle 2.17: Maße der Probenkörper für den Kerbschlagzugversuch

Zeichen	Bezeichnung	Maße in mm
l	Länge	60
b	Breite	10
l_e	Einspannlänge	30
x	Vorzugswert für die Maße	6

Vor der Messung werden die Werte für die Länge und Breite der Probenkörper erfasst. Diese Werte werden für die Berechnung der Schlagzugfähigkeit verwendet.

Verwendetes Gerät

Pendelschlagwerk Ceast 9050 der Marke Instron

Einstellungen des Kerbschlagzugversuches

- Verlustenergie: 0,08-0,09 J
- Masse Querjoch: 15 g
- maximale Schlagarbeit des Pendels: 2 J
- Länge des Pendels: 0,231 m
- Winkel zwischen höchster und niedrigster Pendelstellung: 150 °

Auswertung

Die Kerbschlagzugarbeit, in der die Arbeitskorrektur schon vorhanden ist, wird vom Gerät ausgegeben und die Kerbschlagzugzähigkeit wird mit dem Softwareprogramm Excel 2013 berechnet.

2.8 Methoden der rheologischen Analyse

2.8.1 Rheologie

Theoretische Grundlagen

Um die verarbeitungsrelevanten Eigenschaften von Kunststoffschmelzen und im Zuge dessen das Anwendungsgebiet dieser bestimmen zu können, werden rheologische Messungen durchgeführt. Die Rheologie befasst sich dabei mit der Ermittlung von Kenngrößen die sowohl die viskosen als auch die elastischen Eigenschaften von Polymeren betreffen. [33] [40]

Die Viskosität ist definiert als das Fließverhalten von Fluiden, also der innere Widerstand des Fluides gegen eine von außen zugeführte Beanspruchung. Je nach Beanspruchungsart kann zwischen Scher- und Dehnviskosität unterschieden werden. Die zwei am häufigsten verwendeten Rheometer, um die Scherviskosität zu messen sind Kapillar- und Rotationsviskosimeter. [33] [40]

Rotationsrheometer zeichnen sich vor allem dadurch aus, dass sie aus zwei rotations-symmetrischen Bauteilen bestehen, die sich auf einer gemeinsamen Achse befinden und zwischen denen sich der zu charakterisierende Kunststoff befindet. In den Normen DIN EN ISO 3219 und DIN 53019-1 wird dabei auf das Messprinzip näher eingegangen. Rotationsrheometer werden bei der Viskositätsmessung im Schergeschwindigkeitsbereich von 0,1 bis zu 200 $1/s^{-1}$ eingesetzt. Es wird die Winkelgeschwindigkeit (ω) und das Drehmoment (M) am rotierenden Teil des Rheometers gemessen und daraus können dann die Schubspannung und die Schergeschwindigkeit abgeleitet werden. [33] [40]

Die Platte-Platte Ausführung ist eine Ausführungsvariante des Rotationsrheometers bei der zwei planparallele Platten mit einem definierten Radius (R) durch einen Abstand (H) getrennt sind. Abbildung 2.14 stellt diesen Sachverhalt bildlich dar. Erwähnenswert ist außerdem, dass das Geschwindigkeitsgefälle von der Höhe des Spaltes (H) und vom Radius (R) der Platten abhängt. Somit kann die Schergeschwindigkeit durch Änderung des Plattenabstandes oder der Winkelgeschwindigkeit in einem großen Bereich variiert werden. [33]

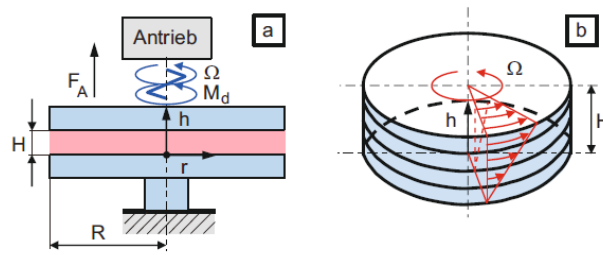


Abbildung 2.14: Platte-Platte-Rheometer Messprinzip [33]

Praktischer Versuch

Die rheologischen Messungen wurden in einem Rotationsrheometer in einer Platte-Platte Ausführung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die eingesetzten Prüfkörper dürfen laut Norm DIN EN ISO 3219 keine sichtbaren Verunreinigungen oder Luftblasen aufweisen und müssen der Prüfnorm der jeweiligen Produkte entsprechen. Für die Anwendung im Rotationsrheometer in der Platte-Platte Ausführung werden kreisrunde Proben mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm eingesetzt. [44]

Zum einen können durch die rheologischen Messungen die komplexen Viskositäten der PP/PS-Mischungen sowie die der reinen Kunststoffe bestimmt werden und zum anderen können auch die Hüllkurven, die für die dehnrheologische Auswertung benötigt werden durch das Rotationsrheometer in der Platte-Platte Ausführung bestimmt werden.

Verwendetes Gerät

MCR 301 Rheometer der Marke Anton Paar [45]

Einstellungen der rheologischen Messungen

- Verwendetes Messsystem: PP25-SN39840; [d=1 mm]
- Temperatur: 180°C

Einstellungen für Bestimmung der komplexen Viskosität

- Messpunkte: 25
- Amplitude (γ): 1 bis 2 Prozent log
- Kreisfrequenz (ω): 628 bis 0,01 rad/s log

Einstellungen für Bestimmung der Hüllkurve

- Messpunkte: 1000
- Messpunktdauer: 0.01 s log (Beginn) und 5 s log (Ende)
- Scherrate: 0.01 1/s und 0.001 1/s

Auswertung

Messtechnisch erfasst das Rheometer nur das Drehmoment, alle weiteren Größen können basierend auf dem Drehmoment berechnet werden. Das Softwareprogramm gibt die Winkelgeschwindigkeit, die komplexe Viskosität, sowie den Speicher- und Verlustmodul automatisch aus und die Daten werden im Anschluss mit dem Programm OriginPro 2016 (64-bit) bearbeitet.

Praktischer Versuch

Die dehnreologischen Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre und es kamen Polymerstreifen der Länge 15-20 mm, der Breite 7-8 mm und der Dicke 0,6-0,8 mm zum Einsatz. Die Einspannlänge L_0 beträgt dabei immer 12,72 mm. Vor jeder Messung müssen sowohl die Breite als auch die Dicke gemessen und im Softwareprogramm eingetragen werden, da die Querschnittsfläche vom Gerät bei der Berechnung mitberücksichtigt wird. Um sinnvolle Ergebnisse zu bekommen, muss die Messung bei mindestens drei unterschiedlichen Dehnraten erfolgen. Für diese Arbeit wurde bei Dehnraten von 5, 1 und 0.1 1/s gemessen. Maximal kann eine Dehnrate von 8,4 1/s gemessen werden.

Verwendetes Gerät

MCR 301 Rheometer der Marke Anton Paar [45]

Einstellungen der rheologischen Messungen

- Verwendetes Messsystem: SER-HV-P01; $l=12.72$ mm; $w=9.41$ mm; $t=0.7$ mm
- Temperatur: 180°C
- Messpunkte: 400
- Messpunktdauer: 0.01 s log (Beginn) und 0.5 s log (Ende)
- Dehnraten: 5 1/s, 1 1/s und 0.1 1/s

Auswertung

Messtechnisch erfasst das Rheometer nur das Drehmoment, alle weiteren Größen können basierend auf dem Drehmoment berechnet werden. Die Dehnviskositäten werden vom Softwareprogramm automatisch ausgegeben und im Anschluss werden die Daten mit dem Programm OriginPro 2016 (64-bit) bearbeitet. Bei der Auswertung ist zudem zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse der Scherkurve, die mittels Platte-Platte Ausführung ermittelt wurden, um den Wert 3 verschoben werden müssen, um die Dehnkurve zu erhalten. Zudem mussten die Kurven der Dehnviskosität durch das Vorhandensein von innerer Reibung im Messgerät optimiert werden. Die Dehnverfestigungsrate (X_E) wird nach der Gleichung 2.1 aus dem maximalen Wert der Dehnviskosität (η_E^{+max}) für jede Dehnrate und dem dazugehörigen Wert der linear-viskoelastischen Anlaufkurve (η_{LVE}^{+}) berechnet. [17]

$$X_E = \frac{\eta_E^{+max}}{\eta_{LVE}^{+}} \quad (2.1)$$

3 Ergebnisse

3.1 Auswertung der analysierten Joghurtbecher

Im ersten Teil der praktischen Arbeit wurden die gesammelten Joghurtbecher mit den thermischen Methoden der DSC sowie der DMA, mit der FTIR-Spektroskopie und dem Rheometer analysiert, um die genaue Zusammensetzung der Becher zu ermitteln. In der Tabelle 3.1 sind die 7 Joghurtbechermarken aus Polypropylen und in der Tabelle 3.2 sind die 13 Joghurtbechermarken aus Polystyrol aufgelistet, die in dieser Arbeit gesammelt, analysiert und ausgewertet wurden.

Anhand einer Marktanalyse, die durch Sammlung von Joghurtbechern aus PP und PS in verschiedenen Supermärkten in Wien und Oberösterreich durchgeführt wurde, kann von einem Marktanteil von PS-Bechern von ca. 60 % sowie einem Marktanteil von PP-Bechern von ca. 40 % ausgegangen werden. Der Grund entweder PP oder PS zu verwenden, ist meiner Meinung nach den aktuellen Marktpreisen der Kunststoffgranulate geschuldet oder die Hersteller bevorzugen eines der Granulate aufgrund von verarbeitungstechnischen Gründen. Bei der Recherche im Supermarkt waren bei einem Produkt sogar beide Polymere gleichzeitig im Einsatz.

Um nun ein sinnvolles Recycling zu ermöglichen, müssen die PP- und PS-Becher getrennt gesammelt werden. Bei der Sammlung ist ein Fehlwurf von ca. 10 % unbedenklich, da dadurch die Eigenschaften des Kunststoffes nicht verschlechtert werden. Diese These kann sowohl mit den Ergebnissen dieser Arbeit als auch mit den Ergebnissen aus dem Artikel von Li et al. belegt werden. Da sich laut Artikel von Li et al. bei einer Verunreinigung von 15% die Schmelzflussrate im Vergleich zu einer 10%igen Verunreinigung nur geringfügig ändert, kann ein Fehlwurf von 15% akzeptiert werden. [21]

Tabelle 3.1: Marken der verwendeten PP-Joghurtbecher

Bechergröße	Bechername
400g	Zurück zum Ursprung (3,5% Fettgehalt)
400g	SPAR Natur Pur (3,6% Fettgehalt)
400g	Schärdinger Erdbeer Traum
150g	S-Budget Cremejoghurt Vanille
200g	Nöm - Joghurt Griechischer Art (10% Fettgehalt)
400g	Nöm - Das Cremige Rahmjoghurt (10% Fettgehalt)
200g	Mevgal - Griechischer Sahne Joghurt (10% Fettgehalt)

Tabelle 3.2: Marken der verwendeten PS-Joghurtbecher

Bechergröße	Bechername
250g	Clever (3,6% Fettgehalt)
500g	Billa - Bergbauern Heumilch Joghurt (3,2% Fettgehalt)
500g	Gmundner Milch - Natur Joghurt (3,2% Fettgehalt)
250ml	Gmundner Milch - Schlagobers
250g	Milfina Joghurt (3,6% Fettgehalt)
180g	Milfina Erdbeere
500g	Milfina - Cremiges Naturjoghurt (1,8% oder 3,6% Fettgehalt)
250g	Nöm Natur Joghurt (3,6% Fettgehalt)
250g	Nöm - Fasten Natur Joghurt (0,1% Fettgehalt)
500g	Schärdinger - Natur Joghurt (3,5% Fettgehalt)
250g	Schärdinger Schlagobers
250g	SPAR - Heumilch Naturjoghurt (1% Fettgehalt)
200g	SPAR Natur Pur - Bio Joghurt Pfirsich-Marille

3.1.1 Auswertung der DSC

Im ersten Schritt wurde eine DSC der PP- und PS-Joghurtbecher durchgeführt, um die Schmelzpunkte, Kristallisationstemperaturen und Glasübergangstemperaturen zu bestimmen und um die Becher somit zu identifizieren. Die DSC der PP-Becher wurde versehentlich mit einer Heizrate von 20 K/min anstatt mit 10 K/min durchgeführt. Die Ergebnisse bleiben aber trotzdem vergleichbar, da alle PP-Becher mit dieser erhöhten Heizrate gemessen und im Anschluss die Becher mit weiteren Methoden analysiert wurden. Somit kann trotzdem eine richtige Aussage über die Zusammensetzung der PP-Becher getroffen werden. Die DSC der PS-Becher wurde korrekterweise mit einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt.

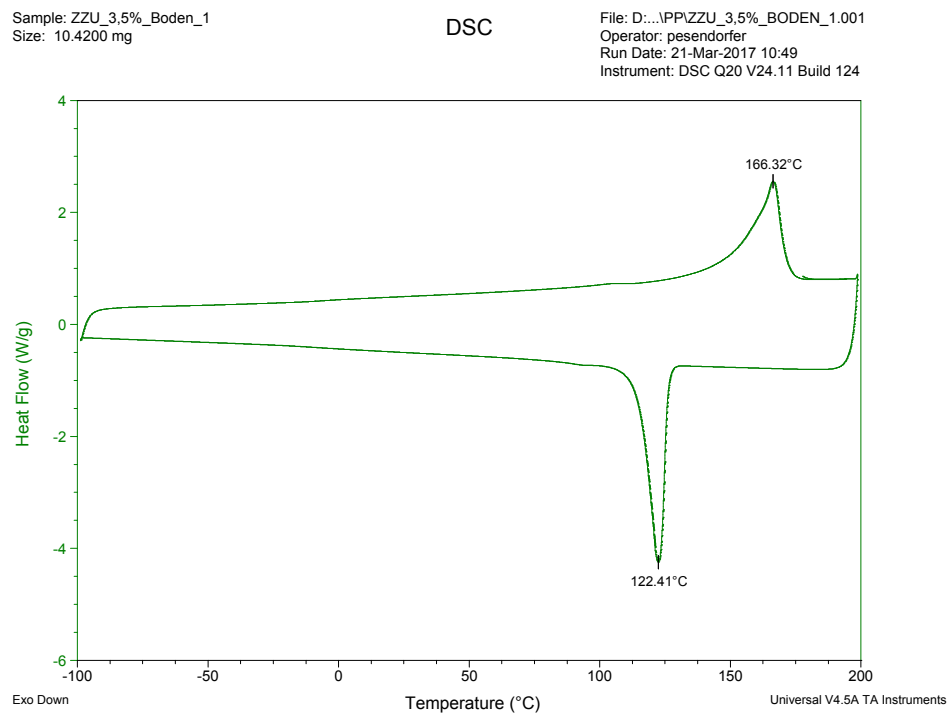


Abbildung 3.1: DSC-Kurve des Joghurtbechers „Zurück zum Ursprung“ aus PP

In Abbildung 3.1 ist eine typische DSC-Kurve des Werkstoffes Polypropylen dargestellt. Im Besonderen wurde die DSC-Kurve des Joghurtbechers der Marke „Zurück zum Ursprung“ verwendet, deren Schmelzpunkt (positiver Peak) bei 166,3° C liegt und deren Kristallisationstemperatur (negativer Peak) 122,4° C beträgt.

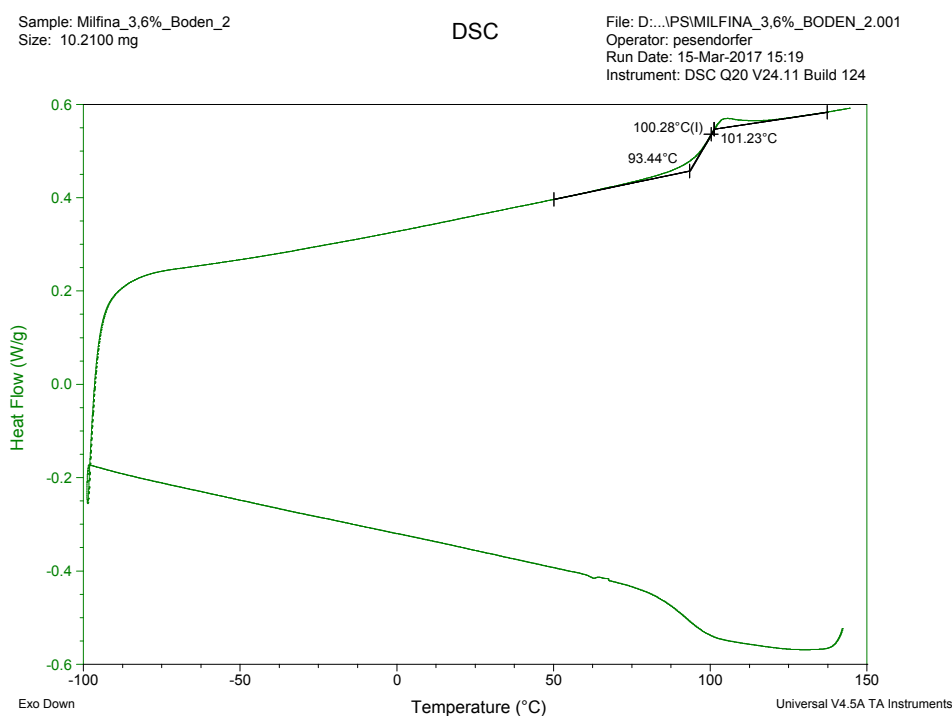


Abbildung 3.2: DSC-Kurve des Joghurtbechers „Milfina“ aus PS

In Abbildung 3.2 ist eine typische DSC-Kurve eines Werkstoffes aus Polystyrol dargestellt. Im Besonderen ist hier die DSC-Kurve des Joghurtbechers der Marke „Milfina“ abgebildet und der Glasübergang liegt in diesem Fall bei 100,3° C.

In den Tabellen 6.1 und 6.2 im Anhang sind die detaillierten Messergebnisse der DSC aufgelistet. Jede Messung wurde zweimal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit und Eindeutigkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Die Mittelwerte der Einzelmessungen sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 zusammengefasst. Der Gesamtmittelwert des Schmelzpunktes für die PP-Becher liegt bei 165,1 °C und die mittlere Kristallisationstemperatur beträgt 122,5° C. Die mittlere Glasübergangstemperatur der PS-Becher liegt bei 101,8° C.

Vergleicht man die gemittelten Schmelzpunkte der Becher aus PP mit den Werten aus der Literatur, die für isotaktisches Homopolymer einen Wert von ca. 165° C angeben, kann das Becherpolymer höchstwahrscheinlich als Homopolymer identifiziert werden. Die höhere Heizrate kann zu einer geringfügigen Erhöhung des Schmelzpunktes um einige Grade geführt haben und zur eindeutigen Bestimmung wurden noch Folgeexperimente mit DMA und FTIR durchgeführt. Der Glasübergang für PS ist in der Literatur

mit ca. 100° C angegeben und somit kann das Becherpolystyrol als Polystyrol identifiziert werden. Ob das Becherpolystyrol jedoch einen Anteil an HIPS enthält, muss mit den Methoden der DMA und FTIR abgeklärt werden. [31]

Tabelle 3.3: Mittelwerte der DSC-Messungen von PP-Joghurtbechern

Bezeichnung der Becher	Material	MW Schmelzpunkt [°C]	MW Kristallisations- temperatur [°C]
ZZU 3,5%	PP	166,2	122,5
SparNaturPur 3,6%	PP	161,3	121,3
Schärdinger Erdbeere	PP	165,8	122,4
SBudget Vanille	PP	166,9	2 Peaks
Nöm 10% klein	PP	165,7	123,9
Nöm 10% groß	PP	165,5	122,9
Mevgal 10%	PP	164,1	121,9
Gesamtmittelwert		165,1	122,5

Tabelle 3.4: Mittelwerte der DSC-Messungen von PS-Joghurtbechern

Bezeichnung der Becher	Material	MW Glasübergang [°C]
Clever 3,6%	PS	104,1
BillaBerg 3,2%	PS	97,5
GmundnerMilch 3,2%	PS	103,3
GmundnerMilch Schlagobers	PS	103,9
Milfina 3,6% klein	PS	100,6
Milfina Erdbeere	PS	98,7
Milfina 3,6% groß	PS	101,3
Nöm 3,6%	PS	103,9
NömFasten 0,1%	PS	99,4
Schärdinger 3,5%	PS	101,3
Schärdinger Schlagobers	PS	103,8
Spar 1%	PS	103,0
SparNaturPur Pfirsich	PS	102,7
Gesamtmittelwert		101,8

3.1.2 Auswertung der DMA

Zur weiteren Analyse der Becher wurde eine DMA durchgeführt. In den Abbildungen 3.3 und 3.4 sind die Speicher- sowie Verlustmodule ausgewählter Becher aus Polystyrol und Polypropylen abgebildet. Um genauere Aussagen treffen zu können, wurde zusätzlich zu den Bechern auch eine HIPS Fön Verpackung der Marke „Dyson“, sowie ein PP Block Copolymer, aus dem Bestand der TU Wien und ein spritzgegossener PP-Becher der Marke „Mevgal“ analysiert.

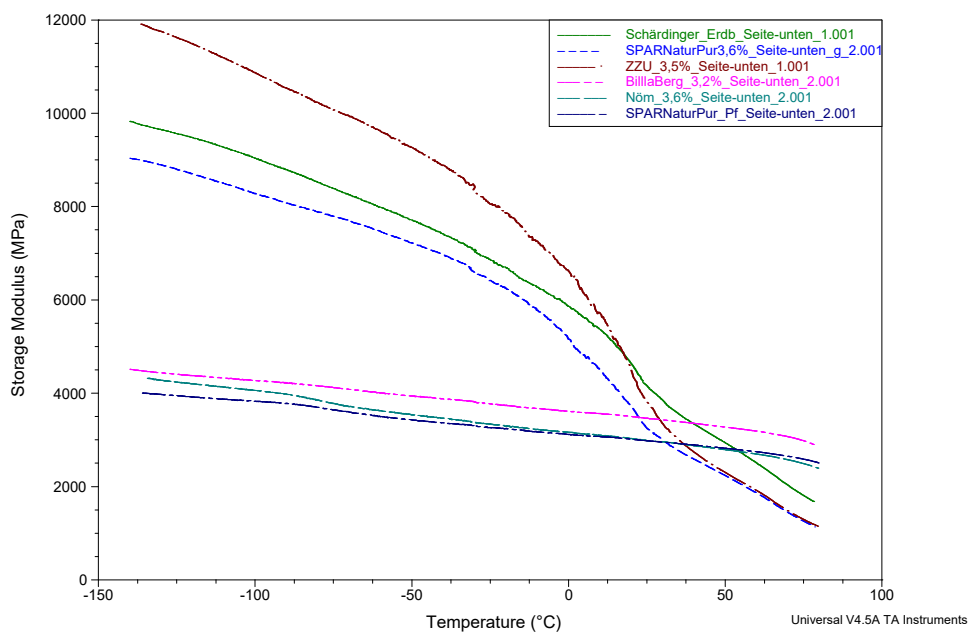


Abbildung 3.3: Speichermodul ausgewählter PP und PS Becher

In den Abbildungen 3.3 und 3.4 sind jeweils drei Joghurtbecher aus PP und PS dargestellt, die repräsentativ für alle gemessenen Joghurtbecher stehen. Die Speicher- sowie Verlustmodulverläufe der oberen drei Kurven sind dabei den Bechern aus Polypropylen und die drei untern Kurvenverläufe den Bechern aus Polystyrol zuzuordnen.

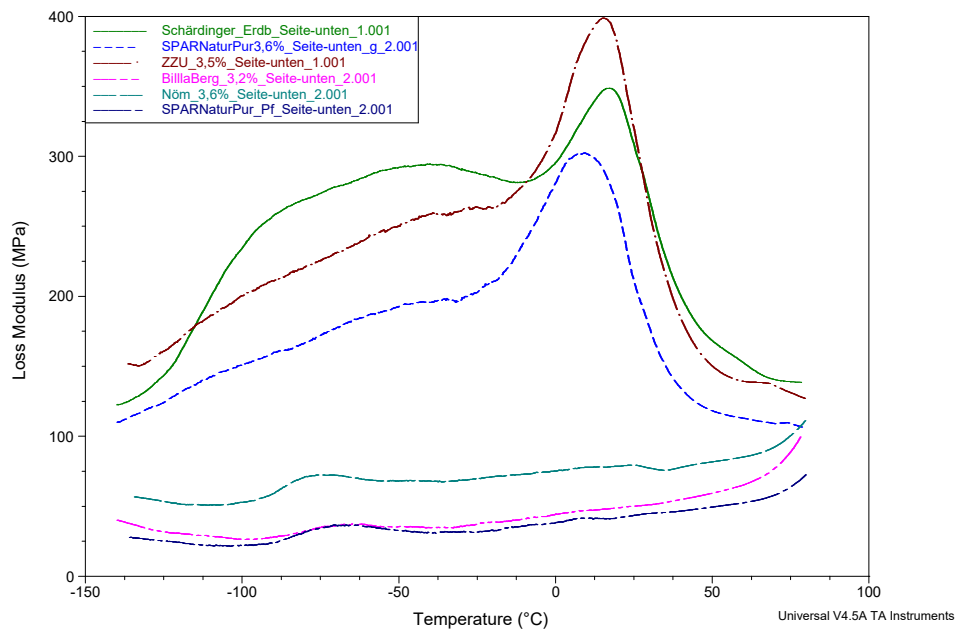


Abbildung 3.4: Verlustmodul ausgewählter PP und PS Becher

In Abbildung 3.5 ist der Verlustmodul des PP-Bechers „Zurück zum Ursprung“, repräsentativ für alle gemessenen PP-Becher, im Vergleich zum Verlustmodul des spritzgegossenen PP-Bechers der Marke „Mevgal“ dargestellt. Das Block Copolymer weist mit Peaks bei $-48,0^{\circ}\text{C}$ und $8,9^{\circ}\text{C}$ ähnliche Werte wie der spritzgegossene Becher auf. Im Vergleich mit dem gemessenen Block Copolymer kann der PP-Becher der Marke „Mevgal“ als Copolymer mit Peaks bei $-39,9^{\circ}\text{C}$ und $8,3^{\circ}\text{C}$ identifiziert werden. Der PP-Becher „Zurück zum Ursprung“, weist anstelle des PP-Bechers der Marke „Mevgal“ nur einen Peak bei $15,7^{\circ}\text{C}$ auf.

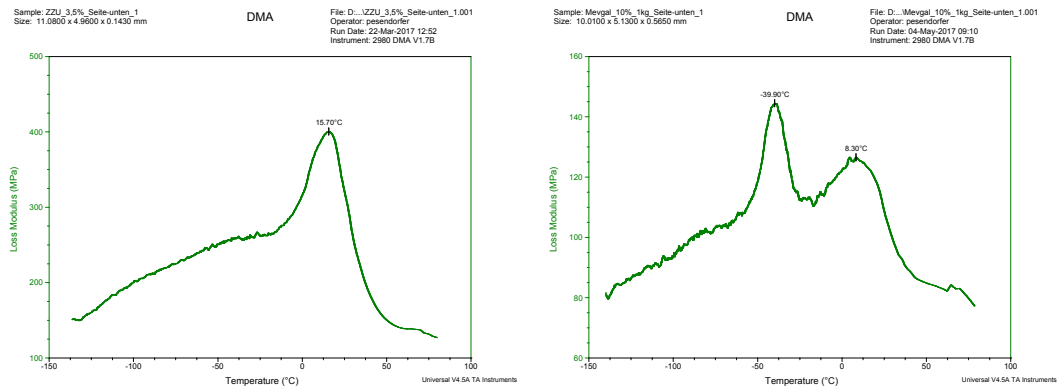


Abbildung 3.5: DMA-Kurve des Joghurtbechers „Zurück zum Ursprung“ aus PP versus DMA-Kurve des Joghurtbechers der Marke „Mevgal“ aus PP

In der Tabelle 6.3 im Anhang sind alle Messergebnisse der DMA aufgelistet. Auch hier wurden die Messungen zweimal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit und Eindeutigkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. In der Tabelle 3.5 sind die Mittelwerte der gemessenen Peaks angegeben, wobei der Gesamtmittelwert der Verlustmodulpeaks 14,9° C beträgt.

Tabelle 3.5: Mittelwerte der DMA-Messungen von PP-Joghurtbechern

Bezeichnung der Becher	Material	MW Peak [°C]
ZZU 3,5%	PP	15,7
SparNaturPur 3,6%	PP	8,9
Schärdinger Erdbeere	PP	17,4
SBudget Vanille	PP	14,0
Nöm 10% klein	PP	14,1
Nöm 10% groß	PP	16,0
Mevgal 10%	PP	18,2
Gesamtmittelwert		14,9

Anhand der Auswertung der DMA können die tiefgezogenen Joghurtbecher aus Polypropylen als Homopolymere bestimmt werden, da sie nur einen Peak im Verlustmodul aufweisen. Für die weiteren Versuche wurden nur die tiefgezogenen Becher verwendet, da sich anteilmäßig nur eine geringe Menge spritzgegossener Copolymerbecher im Umlauf befinden.

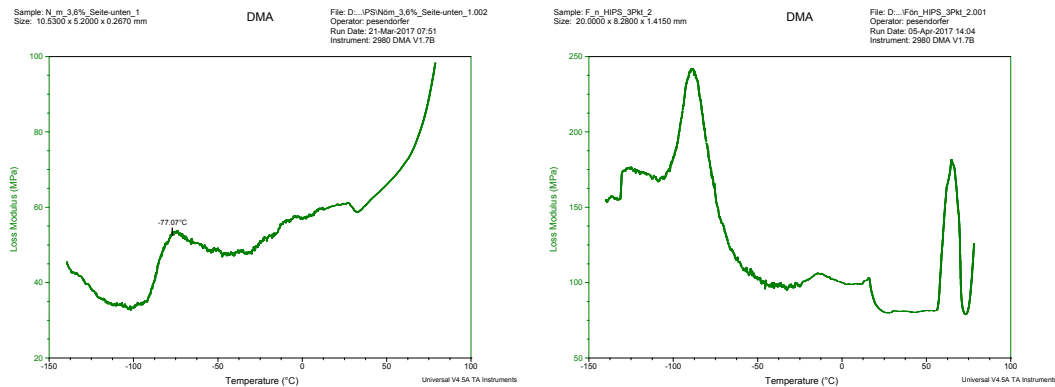


Abbildung 3.6: DMA-Kurve des Joghurtbechers der Marke „Nöm“ aus PS versus DMA-Kurve der Fönverpackung aus HIPS der Marke „Dyson“

In Abbildung 3.6 ist der Verlustmodul des PS-Bechers der Marke „Nöm“ im Vergleich zum Verlustmodul der HIPS Fönverpackung der Marke „Dyson“ dargestellt. Betrachtet man den Verlauf des Verlustmoduls der HIPS Fönverpackung, kann man bei ca. -90°C einen Peak erkennen, der auf den Butadienanteil hinweist. Laut literarischen Quellen kann der Butadienanteil zwischen -100°C und -15°C liegen. [18]

Die Tabelle 6.4 im Anhang gibt einen Überblick über die gemessenen Werte der Joghurtbecher aus PS. Pro Becher wurden jeweils zwei Proben angefertigt, um eine Eindeutigkeit des Ergebnisses zu gewährleisten. In der Tabelle 3.6 sind die mittleren Temperaturen der Peaks sowie die Peakhöhen aufgelistet.

Bei der Auswertung der PS-Becher lässt sich ein Peak bei ca. -90°C mit unterschiedlicher Höhe an derselben Stelle wie beim HIPS erkennen. Dieser Peak, der dem Butadienanteil geschuldet ist, liegt jedoch in deutlich abgeschwächter Form, als bei der HIPS Verpackung vor. Aus diesem Grund kann geschlossen werden, dass die Joghurtbecher aus PS in geringem Ausmaß mit Butadien versehen sind. In der Tabelle 3.6 sind die PS-Becher aufgrund ihrer unterschiedlichen Peakhöhen in vier verschiedenen Gruppen eingeteilt. Die Höhe des Peaks entspricht in etwa dem Gehalt an Butadien und die Zugabe von Butadien dient vor allem dazu die Eigenschaften des Polystyrols zu verbessern und die Schlagzähigkeit zu erhöhen.

Tabelle 3.6: Mittelwert der DMA-Messungen von PS-Joghurtbechern

Bezeichnung der Becher	Material	MW Peak [°C]	MW Höhe der Peaks [MPa]
1. Gruppe winziger Peak			
Clever 3,6%	PS	-76,6	12,2
BillaBerg 3,2%	PS	-66,8	11,6
2. Gruppe kleiner Peak			
GmundnerMilch 3,2%	PS	-75,0	15,3
GmundnerMilch Schlagobers	PS	-77,4	14,8
3. Gruppe mittlerer Peak			
Milfina 3,6% klein	PS	-72,3	19,0
Milfina 3,6% groß	PS	-77,9	23,7
Nöm 3,6%	PS	-77,7	20,8
NömFasten 0,1%	PS	-70,4	24,7
Schärdinger 3,5%	PS	-77,4	23,2
Schärdinger Schlagobers	PS	-71,3	14,6
Spar 1%	PS	-73,4	17,7
SparNaturPur Pfirsich	PS	-68,6	22,1
4. Gruppe großer Peak			
Milfina Erdbeere	PS	-67,3	41,6
Gesamtmittelwert		-73,2	

3.1.3 Auswertung der FTIR

In Abbildung 3.7 ist die FTIR-Bande des PP-Bechers der Marke „SPARNaturPur“ stellvertretend für alle PP-Becher abgebildet, da für alle PP-Becher dieselben Banden ermittelt wurden.

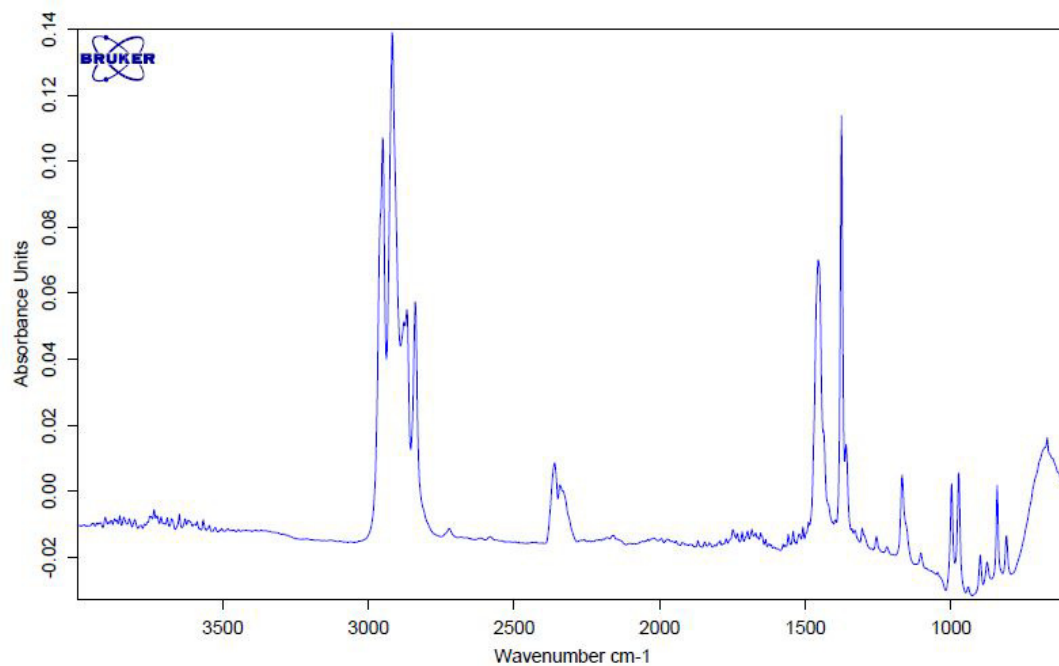


Abbildung 3.7: FTIR-Spektrum des PP-Bechers der Marke „SPARNaturPur“

Anhand der Banden (siehe Tabelle 6.5 im Anhang), die für Polypropylen charakteristisch sind, erfolgte die Auswertung der PP-Becher. In Abbildung 3.7 kann man die charakteristischen Banden für PP finden. Eine schwache C=O Bande um 1725 cm^{-1} deutet üblicherweise auf ein Additiv hin und Talkum zeigt sich als breite Bande zwischen 1000 und 670 cm^{-1} (Si-O Streckschwingungen) sowie bei 400 cm^{-1} (Si-Biegeschwingungen). [46]

Im Vergleich der Banden der gemessenen PP-Becher mit der Referenzbande der TU München, konnten die Becher als reines PP mit einem geringen Anteil an Talkum und Additiven, identifiziert werden. [46]

In Abbildung 3.8 ist stellvertretend für alle Joghurtbecher aus PS, die FTIR-Bande des Bechers der Marke „SPARNaturPurPfirsich“ dargestellt, da alle PS-Becher dieselben Banden aufweisen.

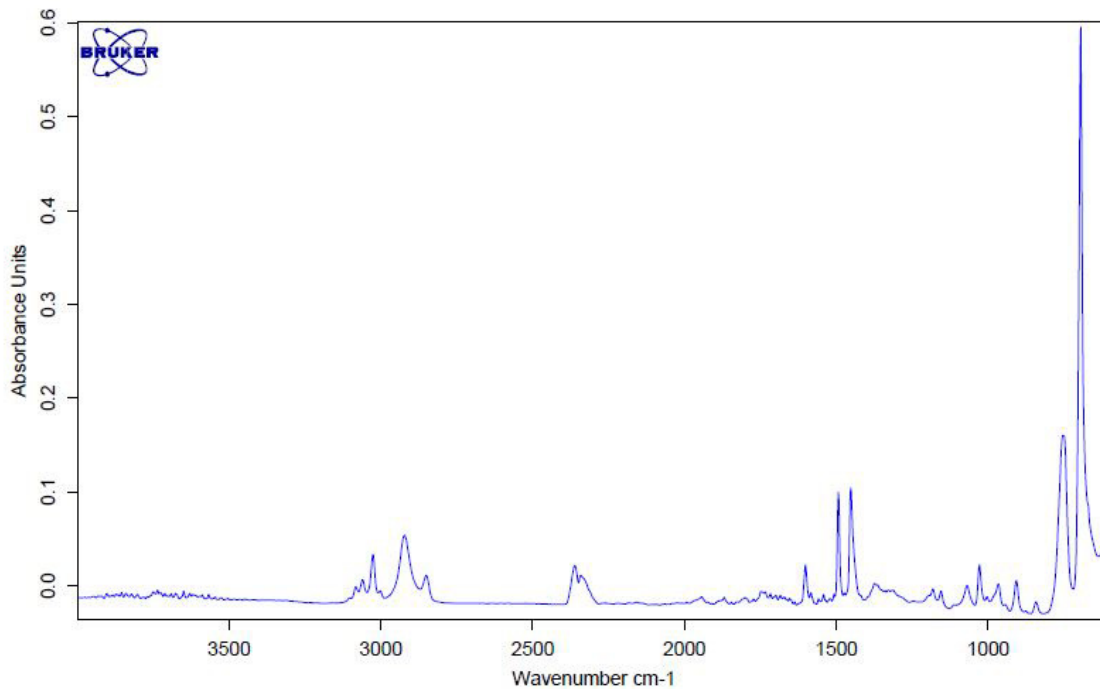


Abbildung 3.8: FTIR-Spektrum des PS-Bechers der Marke „SPARNaturPurPfirsich“

Anhand der Banden (siehe Tabelle 6.6 im Anhang), die für Polystyrol charakteristisch sind, erfolgte die Auswertung der PS-Becher und in Abbildung 3.8 sind die charakteristischen Banden für PS abgebildet. Das FTIR-Spektrum für Polystyrol besteht aus vier scharfen Peaks der Aromaten bei 1600, 1500 und 1450 cm^{-1} . Die schwachen Absorptionsbanden zwischen 1660 und 2000 cm^{-1} geben die Obertöne einer nicht-ebenen-CH-Deformationsschwingung an und zwischen 530 und 910 cm^{-1} kann man das Zusammenziehen des Rings erkennen, was typisch für einen monosubstituierten Benzolring ist. Falls Styrol mit anderen Monomeren copolymerisiert wurde, zeigt sich das in den Banden um 700 cm^{-1} . Bei reinem PS ist die Bande um 700 cm^{-1} jedoch die Intensivste. [46]

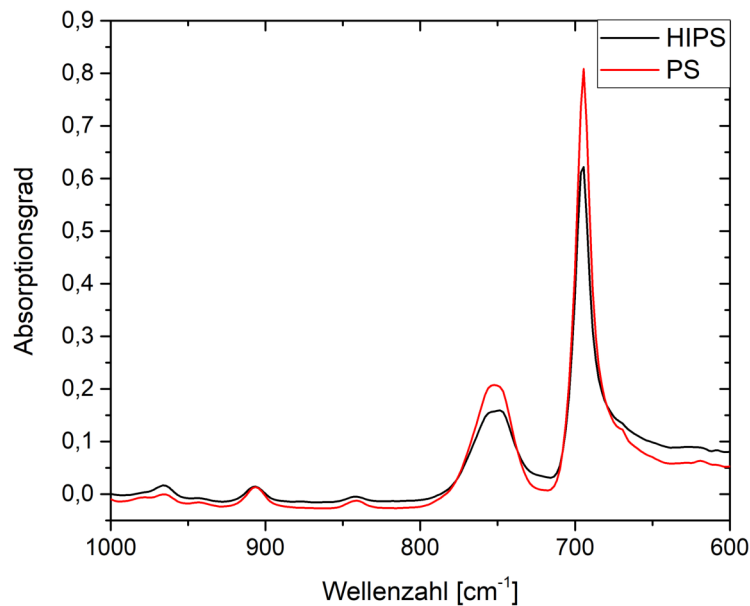


Abbildung 3.9: Ausschnitt des FTIR-Spektrums von HIPS im Vergleich zum PS-Joghurtbecher „BillaBerg 3,2%“

Im Vergleich der PS-Becher mit der HIPS Fönverpackung der Marke „Dyson“ konnte als einziger Unterschied die Intensität der Bande bei 700 cm^{-1} festgestellt werden. Wie auch in Abbildung 3.9 zu sehen ist, war bei HIPS diese Bande deutlich schwächer ausgeprägt. Dies stimmt mit den Aussagen der TU München überein, die für reines PS die Bande bei 700 cm^{-1} als Intensivste definiert. [46] Da sich jedoch eine unterschiedliche Beschaffenheit beim ATR auch auf die Höhe der Spektren auswirkt und dies mit der Verwendung von unterschiedlichen Joghurtbechern aus Polystyrol gegeben war, lässt sich keine eindeutige Aussage über das Vorhandensein von Butadien im Polystyrol treffen.

Die $-\text{CH}=\text{CH}-$ Deformationsschwingungen von Butadien liegen bei einer Bande von 960 cm^{-1} . [47] Betrachtet man nun die Spektren von PS bei 960 cm^{-1} , so lässt sich dort nur ein kleiner Peak erkennen. Laut John Scheirs [48] können im FTIR-Spektrometer nur die 1,4-Trans-Konfigurationen von Butadien angezeigt, die 1,4-Cis-Konfigurationen können jedoch nicht dargestellt werden. Dadurch dass die 1,4-Cis-Konfigurationen im FTIR nicht angezeigt werden können und aufgrund der Tatsache, dass nur ein geringer Peak bei 960 cm^{-1} vorhanden ist, kann schlussgefolgert werden, dass die PS-Becher möglicherweise mit einem geringen Anteil an Butadien versetzt wurden. Durch die Auswertung der DMA Ergebnisse kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die PS Becher mit einem geringen Anteil an Butadien versetzt sind.

3.1.4 Auswertung der TGA

Um zu überprüfen, ob sich in den Bechern etwaige Füll- oder Zusatzstoffe befinden, wurde eine TGA vorgenommen. Für die Versuche wurden die PP-Becher „S-Budget Cremejoghurt Vanille“ und „SPAR Natur Pur (3.6 %)“, sowie die PS-Becher „Milfina – Cremiges Naturjoghurt“ und „SPAR Natur Pur –Bio Joghurt Pfirsich-Marille“ verwendet.

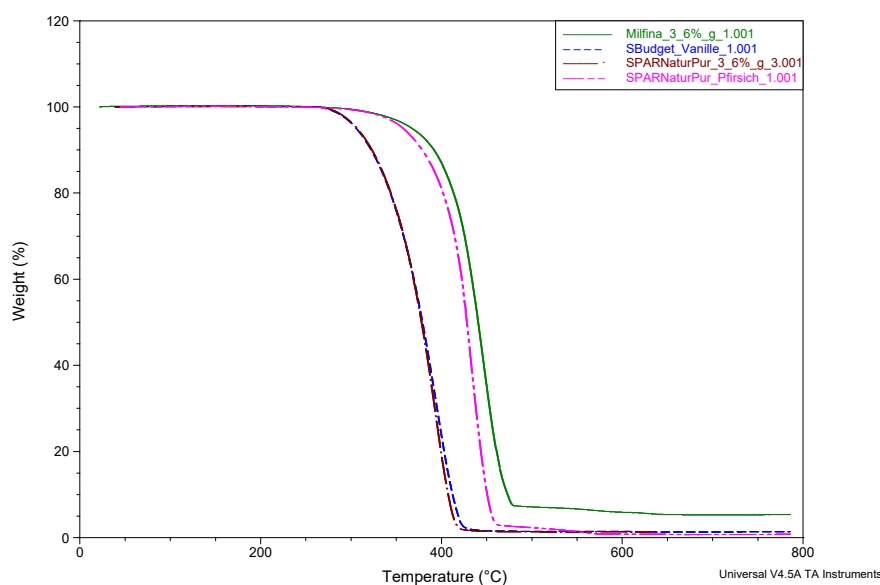


Abbildung 3.10: TGA-Kurve ausgewählter Joghurtbecher

In Abbildung 3.10 ist die TGA-Kurve der ausgewählten Becher dargestellt und es kann abgelesen werden, dass nur beim PS-Becher Milfina – Cremiges Naturjoghurt ein anorganischer Rest von ca. 5 % zurückbleibt. Da der Becher in Abbildung 3.11 aus drei Schichten besteht, ist dieser anorganische Rest sehr wahrscheinlich auf den Füllstoff in der Mitte zurückzuführen.

Wird der Aschegehalt als vergleichsweise gering angenommen, so bleiben als Rest nur die anorganischen Füllstoffe zurück. Bei den Füllstoffen die normalerweise den Kunststoffen zugesetzt werden, handelt es sich in diesem Fall sehr wahrscheinlich um einen mineralischen Füllstoff (Talkum, Kreide oder Mineralmehl). [49] Bei den restlichen Bechern konnte nur ein Rest von 1-2 % bestimmt werden. Da jedoch laut mündlicher Stellungnahme von Florian Kamleitner erst ab 5 % von einem Füllstoff als anorganischem Rest gesprochen wird, können diese 1-2 % vernachlässigt werden.

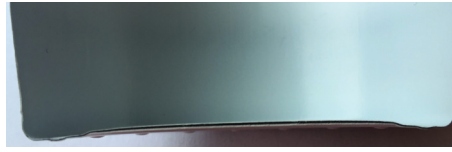


Abbildung 3.11: Boden-Querschnitt des Bechers „Milfina – Cremiges Naturjoghurt“

3.1.5 Auswertung der rheologischen Messungen

In Abbildung 3.12 sind die komplexen Viskositäten der Joghurtbecher bei 180° C im Vergleich zu den reinen Polymeren PP HC 600 TF und PS GP 152 dargestellt.

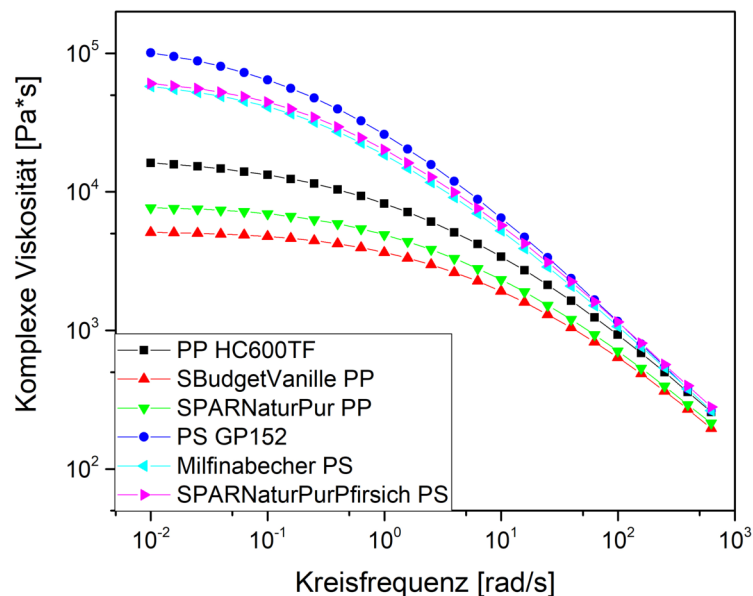


Abbildung 3.12: Komplexe Viskosität der Joghurtbecher

Die rheologischen Untersuchungen dienen dazu, die Becherpolymere mit den reinen PP und PS Granulaten zu vergleichen, um herauszufinden welche reinen Granulate am besten mit den Joghurtbecherpolymeren übereinstimmen. Das PP HC 600 TF sowie das PS GP 152 wiesen ähnliche Verläufe der komplexen Viskosität auf und wurden im Anschluss für die Folgeversuche verwendet, da von den Becherpolymeren nicht genug Material für die komplette Messserie vorhanden war. Betrachtet man die komplexen Viskositäten bei hohen Kreisfrequenzen zwischen PP und PS kann kein großen Unterschied festgestellt werden. Es kann daher schlussgefolgert werden, dass sich die beiden Kunststoffe aus Polystyrol und Polypropylen bei höheren Verarbeitungsgeschwindigkeiten gut miteinander mischen und sich daher leicht verarbeiten lassen.

3.2 Reaktivextrusion der PP/PS-Blends

Um die Langkettenverzweigung der PP/PS-Blends zu erreichen, wurde der Versuchsaufbau nach dem Artikel „In Situ Compatibilization of Polypropylene/Polystyrene Blend by Controlled Degradation and Reactive Extrusion“ von Li et al. rekonstruiert.

3.2.1 Vorversuche der PP/PS-Blends ohne Peroxid

Im Artikel von Li et al. wurden verschiedene Blendzusammensetzungen ausgewählt und analysiert. Daher erfolgte im ersten Schritt eine mechanische Überprüfung der Eigenschaften verschiedener Blendzusammensetzungen ohne die Zugabe von Peroxid. Die Vorversuche wurden mit den Mischungen von PP/PS (90/10), PP/PS (50/50), sowie PP/PS (10/90) durchgeführt und als Vergleich wurden auch die reinen Granulate PP HC600TF und PS GP152 analysiert. In Abbildung 3.13 sind die Mittelwerte der E-Moduli sowie die Mittelwerte der Bruchdehnungen der Zugversuchsmessungen bildlich dargestellt. Die Mittelwerte der Bruchdehnungen, die in Abbildung 3.13 nicht angezeigt werden, betragen für PP/PS (50/50) $2,1 \pm 0,1$ %, für PP/PS (10/90) $1,7 \pm 0,4$ % und für PS GP152 $3,4 \pm 0,1$ %.

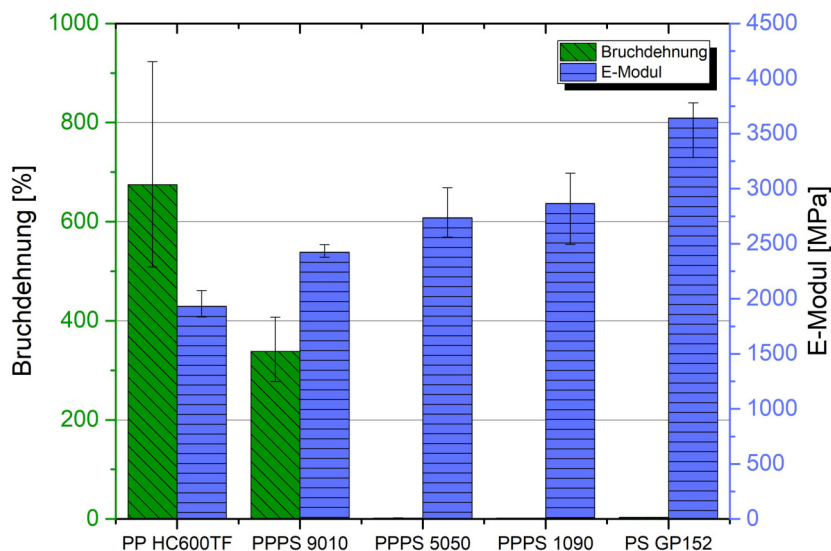


Abbildung 3.13: Mittelwerte der E-Moduli und Bruchdehnung der PP/PS-Blends ohne Peroxid

Vergleicht man den E-Modul von PS mit den Werten aus der Literatur, die für Polystyrol zwischen 3100 und 3300 MPa liegen, befindet sich der Mittelwert des E-Moduls von PS GP152 mit 3643 MPa in diesem Bereich, liegt jedoch höher. Der Wert der Bruchdehnung von 3,4% liegt im oberen Bereich der literarischen Werte, die für PS einen Wert von 1,5-3% angeben. [50]

Bei der Auswertung des E-Moduls und der Bruchdehnung von PP HC600TF wurden Werte eines Kollegen herangezogen, da trotz mehrmaliger Messung die Bruchdehnung nur um die 230% betrug und damit deutlich unter den erwarteten Werten lag. Der Grund dafür war wahrscheinlich die Empfindlichkeit der Bruchdehnung auf die Verarbeitungsprozesse der Probenvorbereitung. Da der Kollege und ich jedoch die Probenvorbereitung und Messung exakt gleich ausführten, wurden im Anschluss seine Werte für PP HC600TF ohne Bedenken verwendet. In der Literatur ist die Bruchdehnung mit ca. 700% und der E-Modul mit Werten zwischen 1300 und 1800 MPa angegeben. Die gemessenen Werte liegen mit einem E-Modul von 1933 MPa und einer Bruchdehnung von 674,8 % im Bereich der Literaturquellen. [50]

Betrachtet man den E-Modul der PP/PS-Blends, so steigt dieser von PP nach PS in etwa linear an. Interessant ist auch, dass schon bei einer Mischung von PP/PS (50/50) die Eigenschaften des Polystyrols überwiegen. Bei der Mischung von PP/PS (90/10) überwiegen die duktilen Eigenschaften des Polypropylens, jedoch wurde die Bruchdehnung im Vergleich zu reinem PP um circa die Hälfte reduziert.

3.2.2 Rheologische Auswertung der PP/PS-Blends mit Peroxan HX und Peroxan C126

Laut Artikel von Li et al. bestehen die Vorteile der Zugabe von TETD zum Polymerblend aus PP und PS darin, dass sich die β -Spaltung verringert und die Wahrscheinlichkeit der Grafting-Reaktionen zwischen PP und PS erhöht wird. Im Artikel wurden verschiedene Blendzusammensetzungen mit unterschiedlicher Zugabe von TETD und DTBP getestet und beim Blend mit PP/PS/DTBP/TETD (90/10/0,2/0,08) konnten die besten Ergebnisse erzielt werden. [21]

In Anlehnung an den Artikel wurden nun zwei Szenarien verfolgt. Zum einen wurden Blendmischungen mit 0,3 Gew.-% Peroxan HX und zum anderen Blendmischungen mit 0,8 Gew.-% Peroxan C126 analysiert. Die Versuche im Artikel wurden mit 190° C durchgeführt, wohingegen bei den Messungen dieser Arbeit immer 180° C verwendet wurde.

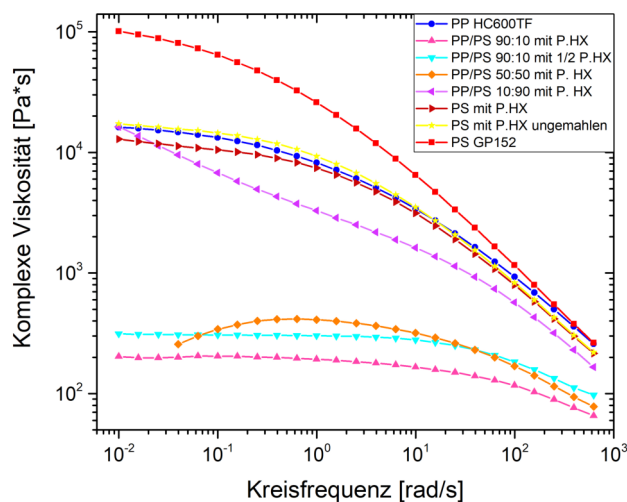


Abbildung 3.14: Komplexe Viskosität der PP/PS-Blends mit Peroxan HX

In Abbildung 3.14 sind die Kurven der komplexen Viskosität der PP/PS-Blends mit unterschiedlicher Zusammensetzung von PP und PS mit der Zugabe des Peroxids Peroxan HX dargestellt. Zusätzlich beinhaltet die Abbildung auch die Kurven der reinen Polymere PP und PS. Die Degradierungsprozesse nach dem Artikel von Li et al. können durch die Abnahme der komplexen Viskosität in Anwesenheit von Peroxan HX deutlich veranschaulicht werden. Aus der Abbildung kann außerdem abgelesen werden, dass die Mischungen PP/PS/P.HX (90/10/0,3) sowie PP/PS/P.HX (50/50/0,3) so stark degradieren, dass eine weitere Untersuchung dieses Mischungsverhältnisses nicht weiter

berücksichtigt wurde. Aufgrund dieser hohen Degradierungsrate wurde noch eine Mischung mit PP/PS (**90/10**) mit der halben Menge des Peroxans HX (0,15 Gew.-%) angefertigt. Die Verwendung der halben Menge des Peroxids führte jedoch nur zu einer minimalen Verbesserung. Grund dafür dürfte der sehr hohen Reaktivität des Peroxans HX geschuldet sein. Im Gegensatz zur Dissertation von Florian Kamleitner, der mit dem Monomer Styrol und dem Peroxid Peroxan HX ähnliche Kurven der komplexen Viskosität, wie für reines Polypropylen erreichte, konnte in dieser Arbeit mit Polystyrol und der Zugabe von Peroxan HX dieses Ergebnis nicht erreicht werden. [17]

Weiters wurde auch der Unterschied zwischen gemahlenem und nicht gemahlenem Granulat untersucht und es konnte kein gravierender Unterschied festgestellt werden. Da es jedoch notwendig war die Joghurtbecher zu mahlen, wurde auch das Granulat gemahlen, um Partikel derselben Größe zu erhalten und somit die Vergleichbarkeit zwischen den Versuchen mit den Becherpolymeren und den reinen Polymeren zu erhöhen.

Die Mischung von PP/PS/P.HX (**10/90/0,3**) erzielt Werte für die komplexe Viskosität, die im Bereich des reinen Polypropylens liegen. Zu Beginn der Messung, bei hohen Kreisfrequenzen, kann man eine Verringerung der komplexen Viskosität erkennen, die mit der Degradation von PP einhergeht. Gegen Ende der Messung, bei niedrigen Kreisfrequenzen, kann ein Anstieg der komplexen Viskosität beobachtet werden, der wahrscheinlich mit der Bildung von Ketten oder Langkettenverzweigungen einhergeht. Daher wäre es interessant, diesen Weg noch weiter zu verfolgen. In dieser Arbeit habe ich mich jedoch auf den Weg von PP/PS/P.C126 (**90/10/0,8**) beschränkt.

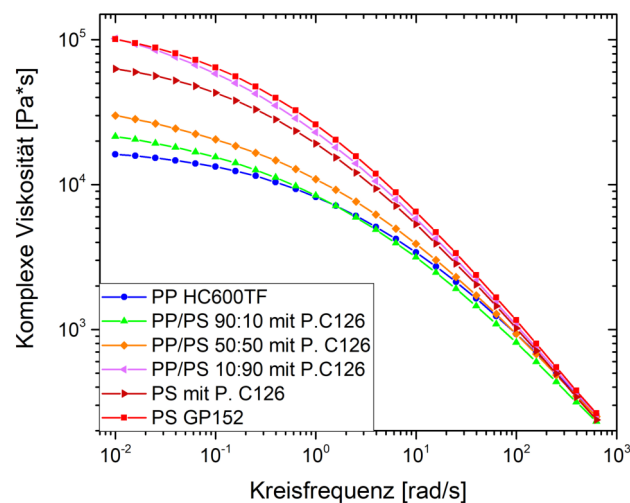


Abbildung 3.15: Komplexe Viskosität der PP/PS-Blends mit Peroxan C126

In Abbildung 3.15 sind die Kurven der komplexen Viskosität der PP/PS-Blends unterschiedlicher Zusammensetzung mit Zugabe von Peroxan C126 dargestellt. Zudem enthält die Abbildung als Referenz die Kurven der reinen Polymere PP und PS. Die Kurven der komplexen Viskosität der angefertigten Mischungen PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8), PP/PS/P.C126 (**50**/50/0,8) und PP/PS/P.C126 (**10**/90/0,8) liegen alle zwischen den Kurven der reinen Polymere. Aus diesem Grund lässt sich daraus schließen, dass neben den anfänglichen Degradationsmechanismen möglicherweise auch Prozesse zur Langkettenverzweigung vorhanden sind. Auffallend ist zudem, dass sich 10% Verunreinigung des jeweils anderen Materials kaum auf die komplexe Viskosität auswirken. In weiterer Folge, kann man sagen, dass dies bei der Sammlung der Abfallkunststoffe von Vorteil ist, da es nie möglich ist zu 100% sortenrein zu trennen, da es in der Praxis immer zu Fehlwürfen kommt. Auch die PP/PE-Blends mit Peroxan C126 in der Dissertation von Florian Kamleitner weisen ähnliche Werte wie die PP/PS-Blends mit Peroxan C126 dieser Arbeit auf. [17] Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das Szenario PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) weiter verfolgt und um eine genauere Aussage über die Langkettenverzweigungen zu geben, wurden auch dehnrheologische Messungen durchgeführt.

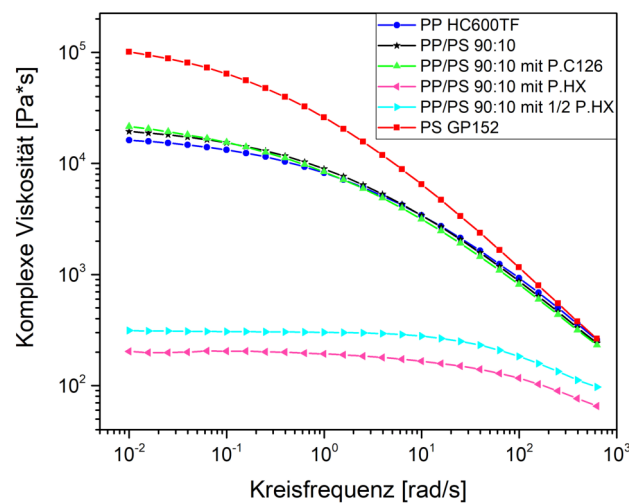


Abbildung 3.16: Komplexe Viskosität der Blends PP/PS (**90**/10)

Sowohl die Auswertung der rheologischen Versuche mit Peroxan C126, als auch die Experimente im Artikel von Li et al. haben gezeigt, dass das Szenario von PP/PS (**90**/10) mit Zugabe von Peroxid sehr gut geeignet ist, PP und PS in situ zu kompatibilisieren und eventuell Langketten zu erzeugen. Daher sind in Abbildung 3.16 die Mischungen von PP/PS (**90**/10) zusammengefasst.

Wie auch im Artikel von Azizi et al. beschrieben ist, nimmt die komplexe Viskosität mit zunehmender Menge der Peroxidkonzentration ab und alle Änderungen der rheologischen Eigenschaften sind mit Änderungen des Molekulargewichtes sowie der Molekulargewichtsverteilung gleichzusetzen. Diese Abhängigkeit der Viskosität von der Menge der Peroxidkonzentration kann bei der Zugabe von 0,15 Gew.-% beziehungsweise 0,3 Gew.-% Peroxan HX zum PP/PS-Blend deutlich gemacht werden. Die Änderungen treten aufgrund von Kettenspaltungen der PP-Ketten sowie der Degradation der hochmolekularen Gewichtsenden in den PP-Ketten auf. [51]

In Abbildung 3.16 kann zudem der deutliche Rückgang der komplexen Viskosität beim Einsatz von Peroxan HX im Vergleich mit der PP/PS (90/10) Mischung festgestellt werden. Wie auch schon im Artikel nach Li et al. beschrieben ist, bedeutet diese Verschlechterung der komplexen Viskosität eine Abnahme des Molekulargewichtes, ausgelöst durch die peroxid-induzierte Degradation. [21]

Betrachtet man nun die Blends PP/PS/P.C126 (90/10/0,8) kann man fast gar keinen Unterschied zur PP/PS (90/10) Mischung feststellen. Die Mischung mit Peroxid liegt bei niedrigen Geschwindigkeiten sogar minimal über der PP/PS (90/10) Mischung. Im Unterschied dazu liegen die Ergebnisse des Artikels von Li et al. mit Zugabe von Peroxid deutlich unter der Mischung von PP/PS (90/10). [21] Somit weisen die Proben in dieser Arbeit ein höheres Molekulargewicht auf, welches in etwa dem des reinen Polypropylen entspricht. Aus der rheologischen Auswertung kann auf eine Langkettenverzweigung geschlossen werden, die mit den Mitteln der Dehnrheologie nochmal bekräftigt werden soll. Im Artikel von Li et al. können die Kurven der komplexen Viskosität über die Zugabe von TETD verschoben werden. In dieser Arbeit erfolgt dies über die Menge der Zugabe des Peroxids. [21]

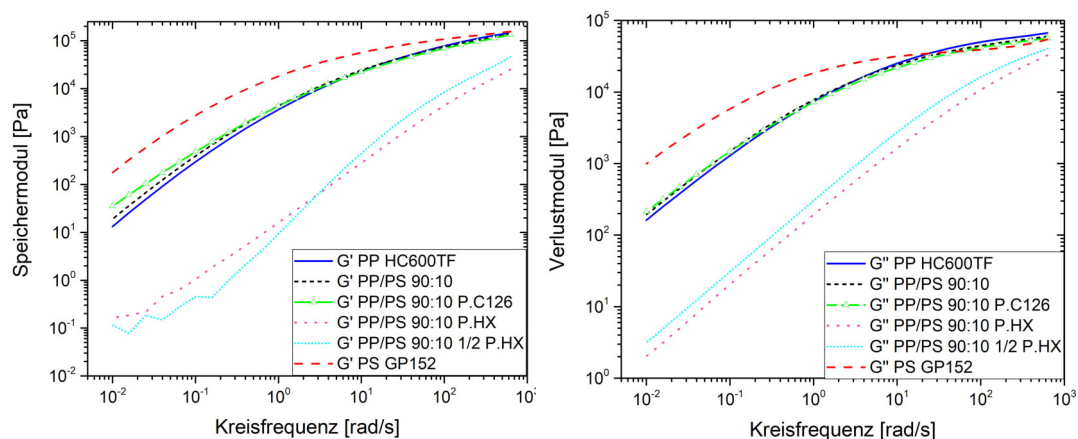


Abbildung 3.17: Speicher- und Verlustmodul der PP/PS (90/10) Blends

Im Artikel von Li et al. wurden PP/PS/DTBP (**90**/10/0,2) Blends verwendet, die im Gegensatz zum reinen PP/PS (**90**/10) Blend einen niedrigeren Speicher- sowie Verlustmodul aufwiesen. Grund dafür ist das niedrigere Molekulargewicht von PP/PS/DTBP (**90**/10/0,2), welches durch die peroxid-induzierte Degradierung verursacht wurde. [21]

Vergleicht man nun die Ergebnisse in Abbildung 3.17 für Speicher- und Verlustmodul der Blends PP/PS/P.HX (**90**/10/0,3), so verhalten sie sich ähnlich wie die Blends PP/PS/DTBP (**90**/10/0,2) im Artikel von Li et al. [21] In Abbildung 3.18 findet sich die schematische Darstellung der Speicher- und Verlustmodule für die PP/PS-Blends mit und ohne Zugabe von Peroxid aus dem Artikel von Li et al. wieder. Durch die Zugabe von Peroxan HX zu den PP/PS (**90**/10) Blends kommt es zu einer unkontrollierten peroxid-induzierten Degradation.

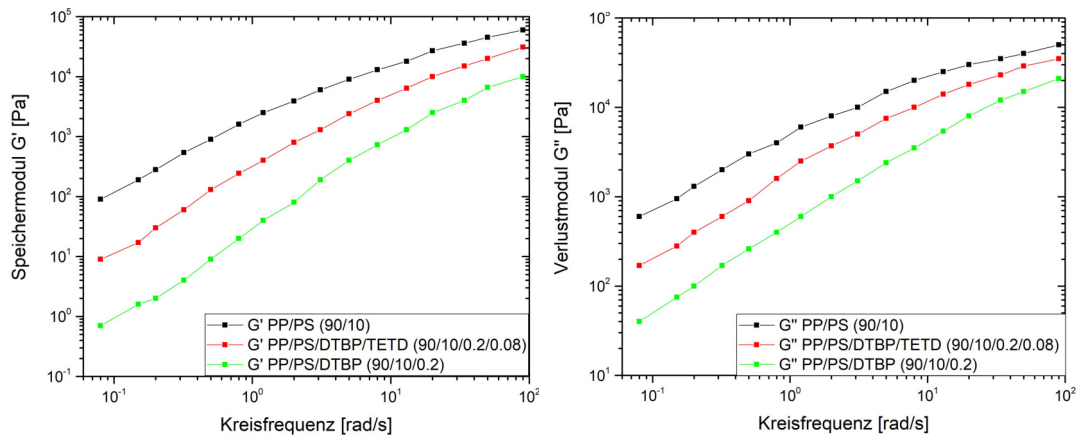


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung der Speicher- und Verlustmodule der PP/PS (**90**/10) Blends aus dem Artikel von Li et al.

Analysiert man die Blends mit PP/PS/DTBP/TETD (**90**/10/0,2/0,08) im Artikel von Li et al. weisen die Speicher- und Verlustmodule moderate Werte auf, die auf die kontrollierte peroxid-induzierte Degradation zurückzuführen sind. [21] Diese Ergebnisse können ebenfalls mit den Blends PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) erreicht werden. Die Speicher- und Verlustmodule weisen aufgrund der kontrollierten Degradation nur geringe Abweichungen von den reinen PP/PS (**90**/10) Blends auf.

3.2.3 Mechanische Eigenschaften der PP/PS-Blends mit Peroxan HX und Peroxan C126

Da im Artikel von Li et al. nur auf die rheologischen Eigenschaften eingegangen wurde, folgt im Anschluss eine Analyse der mechanischen Eigenschaften der PP/PS-Blends um zusätzliche Informationen zu erhalten. Dazu wurden Zug- und Kerbschlagzugversuche durchgeführt.

In der ersten Versuchsserie wurden Zugversuche mit unterschiedlichen PP/PS-Mischungen durchgeführt, denen die Peroxide Peroxan HX sowie Peroxan C126 beigemischt wurden. Die Ergebnisse des Zugversuches finden sich in Abbildung 3.19 wieder.

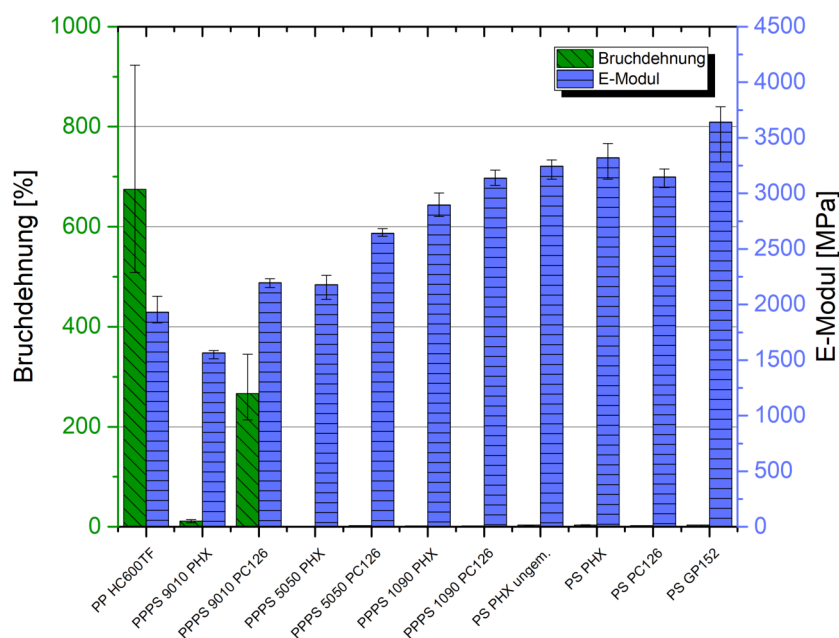


Abbildung 3.19: E-Moduli und Bruchdehnungen der Blends mit Peroxan HX und Peroxan C126

Die Blends PS GP152, PS mit P.C126, PS mit P.HX, PP/PS/P.C126 (10/90/0,8), PP/PS/P.CHX (10/90/0,3), PP/PS/P.C126 (50/50/0,8), PP/PS/P.HX (50/50/0,3) und PP/PS/P.HX (90/10/0,3) weisen allesamt eine Bruchdehnung von wenigen Prozent auf. Der E-Modul der PP/PS-Blends steigt, wie zu erwarten ist, mit steigendem Gehalt an Polystyrol an. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen sinkt der E-Modul der PP/PE-Blends mit Peroxan C126 in der Dissertation von Florian Kamleitner ab. [17] Interessant ist auch, dass bei einer Mischung von PP/PS (50/50), vor allem in der Bruchdehnung, die spröden Eigenschaften des Polystyrols überwiegen. Einzig der Blend

PP/PS/P.C126 (90/10/0,8) kommt annähernd an die Eigenschaften des reinen Polypropylens heran. Die Bruchdehnung wurde jedoch um circa die Hälfte erniedrigt und der E-Modul ist höher als beim PP HC600TF.

Auch bei der Analyse der mechanischen Eigenschaften wirkt sich das Mahlen des Granulates kaum auf die Ergebnisse aus. Wie jedoch schon im vorherigen Abschnitt beschrieben, wurde das Granulat dennoch gemahlen.

Da der Blend PP/PS/P.C126 (90/10/0,8) als einziger der gemessenen PP/PS-Blends duktile Eigenschaften aufweist, wurden in weiterer Folge mit diesem Blend Kerbschlagzugversuche durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Kerbschlagzugversuchsmessungen sind in Abbildung 3.20 dargestellt. Zum Vergleich wurden auch die reinen Polymere PP und PS mit und ohne Zugabe von Peroxan C126 gemessen.

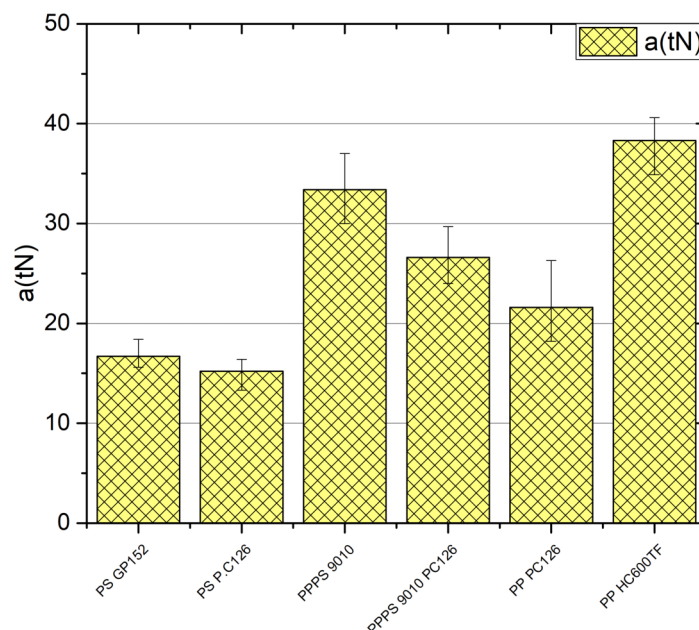


Abbildung 3.20: Kerbschlagzugzähigkeit ($a_t(N)$) der Blends mit Peroxan C126

Vergleicht man die Ergebnisse der Kerbschlagzugzähigkeit für PP HC600TF, die in dieser Arbeit $38,3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ betragen, mit den Werten aus der Dissertation von Florian Kamleitner, die im Mittel mit $39,6 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ gemessen wurden, liegen die beiden Werte im selben Bereich. Durch die Zugabe von Peroxan C126 zum reinen PP wurde die Kerbschlagzugzähigkeit um etwa ein Drittel verringert. Dies ist ident mit den Ergebnissen aus der Dissertation von Florian Kamleitner. [17]

Die Werte der Kerbschlagzugzähigkeit für PP/PS (**90/10**) liegen mit $33,4 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ im Bereich der Werte für reines Polypropylen. Das bedeutet, dass sich die 10% Polystyrol fast gar nicht auf die Kerbschlagzugzähigkeit auswirken. Im Gegensatz dazu verringert sich die Kerbschlagzugzähigkeit für die PP/PE (**90/10**) Blends in der Dissertation von Florian Kamleitner um circa die Hälfte im Gegensatz zu reinem PP bei der Zugabe von 10% PE zum Polypropylen. [17]

Durch Zugabe von Peroxan C126 zum PP/PS (**90/10**) Blend wurde die Kerbschlagzugzähigkeit in etwa um 20% verringert. In der Dissertation von Florian Kamleitner wurde durch die Zugabe von Peroxan C126 zum PP/PE (**90/10**) Blend die Kerbschlagzugzähigkeit um circa die Hälfte erhöht. Dieser Effekt kann vermutlich auf die unterschiedliche Zähigkeit des Polyethylens zurückgeführt werden, da PE viel zäher als PS ist. [17]

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die Zug- und Kerbschlagversuche wiederholt. In der zweiten Messserie lag der Fokus auf dem PP/PS (**90/10**) Blend und es wurde auch eine PP/PS (**90/10**) Bechermischung analysiert. Zu Vergleichszwecken wurden wieder die reinen Polymere PP und PS gemessen und die gesamten Ergebnisse sind in Abbildung 3.21 bildlich dargestellt.

Da PP/PS/P.C126 (**90/10/0,8**) sowie PS/P.C126 (**100/0,8**) in beiden Messserien untersucht wurden, lässt sich ein Vergleich der Werte darstellen, die auch Aufschluss über die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse geben sollten.

Beim Vergleich der Bruchdehnungen von PS/P.C126 (**100/0,8**) lässt sich im Mittel ein Unterschied von 1% feststellen. Die Werte liegen jedoch im Bereich des reinen PS GP152, welches eine gemessene Bruchdehnung von 3,4% aufweist. Der Unterschied zwischen den E-Moduli der beiden Messserien beträgt circa 200 MPa und die Werte für PS/P.C126 (**100/0,8**) liegen mit 3147 und 3361 MPa etwas unter den Werten des E-Moduls für PS GP152 mit 3643 MPa. Betrachtet man die Ergebnisse der E-Moduli für PP/PS/P.C126 (**90/10/0,8**), kann zwischen den Werten von 2197 MPa und 2298 MPa kein großer Unterschied festgestellt werden. Im Vergleich mit PP/PS (**90/10**) liegen die beiden Werte etwas unter dem Wert von 2444 MPa. Die Bruchdehnung weist mit Werten von 266,6% und 321,1% eine größere Differenz auf, die jedoch aufgrund der hohen Standardabweichung etwas relativiert werden muss. Anhand dieses Vergleiches der Ergebnisse aus den beiden Messserien lässt sich die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bestätigen.

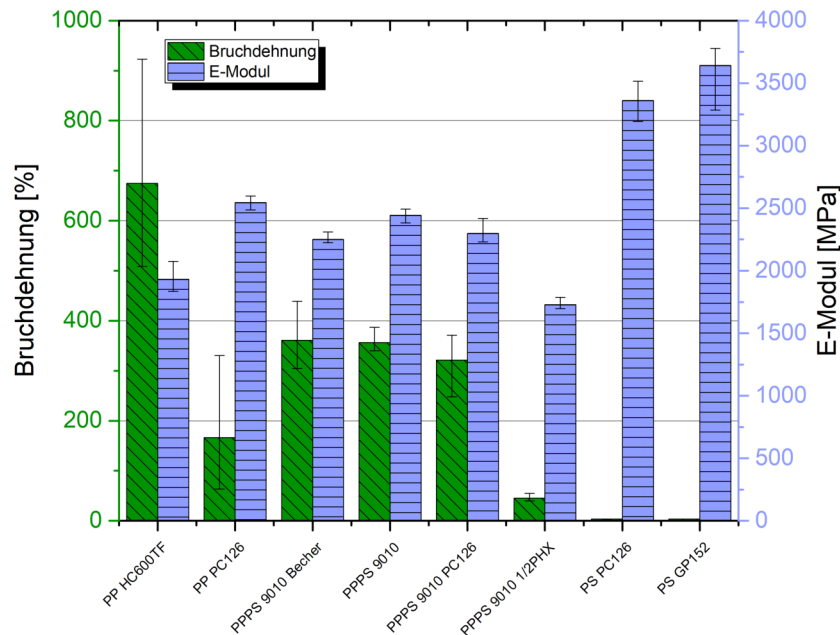


Abbildung 3.21: E-Moduli und Bruchdehnungen der PP/PS (90/10) Blends mit Peroxan HX und Peroxan C126

Betrachtet man die Ergebnisse in Abbildung 3.21, so lassen sich für den E-Modul und die Bruchdehnung ähnliche Werte wie für die Blends PP/PS (90/10), PP/PS (90/10) Becher und PP/PS/P.C126 (90/10/0,8) feststellen. Dabei weist der PP/PS (90/10) Blend einen minimal höheren E-Modul als die beiden anderen Blends auf. In der Dissertation von Florian Kamleitner sinken sowohl die Bruchdehnung als auch der E-Modul des PP/PE (90/10) Blends bei der Zugabe von Peroxan C126 deutlich ab. [17] Daraus lässt sich schließen, dass die 10% PE die Zugeigenschaften negativer beeinflussen als die 10% Polystyrol. Positiv festzustellen ist, dass die PP/PS (90/10) Bechermischung ähnliche mechanische Werte wie die PP/PS (90/10) Mischung der reinen Polymere aufweist und die etwaigen Füllstoffe oder Additive den E-Modul und die Bruchdehnung nicht negativ beeinflussen.

Der E-Modul von PP/P.C126 (100/0,8) kam höher zu liegen kam als beim Blend PP/PS/P.C126 (90/10/0,8), wohingegen bei der Bruchdehnung aufgrund der hohen Standardabweichung kein wirklicher Vergleich möglich ist.

Durch die Verwendung von 0,15 Gew.-% anstelle von 0,3 Gew.-% Peroxan HX beim PP/PS (90/10) Blend, konnten sowohl der E-Modul von 1565 MPa auf 1728 MPa als auch die Bruchdehnung von 11,3 % auf 42,2% gesteigert werden.

In der Abbildung 3.22 sind die Kerbschlagzugzähigkeiten der PP/PS (90/10) Blends abgebildet.

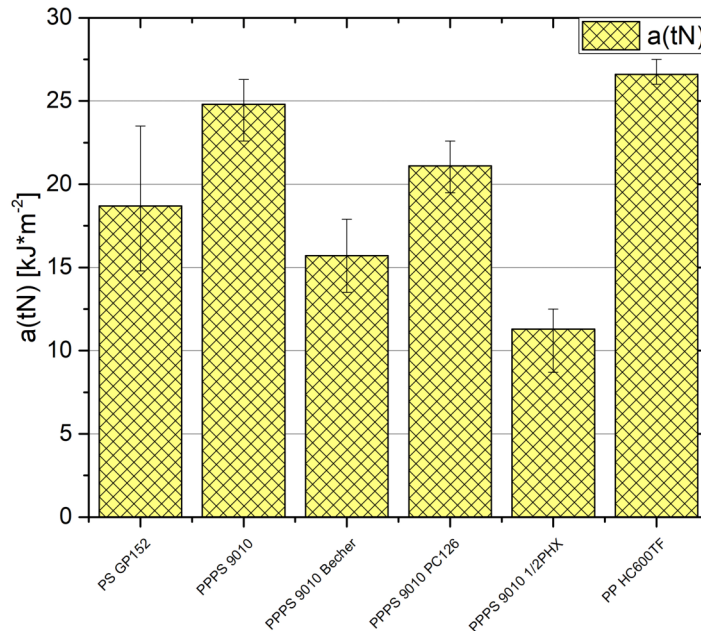


Abbildung 3.22: Kerbschlagzugzähigkeit (a_{tN}) der PP/PS (90/10) Blends mit Peroxan C126 und Peroxan HX

Betrachtet man die Unterschiede in der Kerbschlagzugzähigkeit zwischen dem PP/PS (90/10) Blend und der PP/PS (90/10) Bechermischung kann im Gegensatz zum E-Modul und zur Bruchdehnung ein Unterschied festgestellt werden. Die PP/PS (90/10) Bechermischung weist in etwa um 40% niedrigere Werte für die Kerbschlagzugzähigkeit auf. Dieser große Unterschied in der Kerbschlagzugzähigkeit hängt sehr wahrscheinlich mit der unterschiedlichen Herkunft der Becherpolymere zusammen, die Füllstoffe und Additive könnten jedoch auch eine Auswirkung darauf haben.

Wie bereits in der ersten Messserie beschrieben, weist die Kerbschlagzugzähigkeit für PP/PS/P.C126 (90/10/0,8) um 20% niedriger Werte auf als der Blend PP/PS (90/10). Betrachtet man den Unterschied zwischen PP/PS/P.C126 (90/10/0,8) und PP/PS/P.HX (90/10/0,15), so ist der Wert der Kerbschlagzugzähigkeit trotz Verwendung der halben Menge an Peroxan HX um die Hälfte geringer als bei der Verwendung von Peroxan C126. Bei den Versuchen in der Dissertation von Florian Kamleitner weisen die Versuche mit Styrol und Peroxan HX ebenfalls niedrigere Werte für die Kerbschlagzugzähigkeit auf als die Versuche mit Peroxan C126. [17]

3.2.4 Dehnrheologische Auswertung der PP/PS-Blends mit Peroxan C126

Da beim Dehnversuch meist eine stärkere Orientierung der Moleküle erreicht wird, gibt der Dehnversuch mehr Aufschluss bei der Beschreibung von Polymeren mit langkettigen Verzweigungen als der Scherversuch. Die Polymere mit langkettigen Verzweigungen zeigen oft dehnverfestigendes Verhalten aufgrund von dehninduzierter Kristallisation. [52]

Die Ergebnisse der Dehnrheologie sind in den Abbildungen 3.23 und 3.24 bildlich dargestellt und zeigen für reines PP HC600TF sowie für die PP/PS (90/10) Blends ohne Peroxid keine Dehnverfestigungen. Der Widerstand gegen die Dehnverformung verläuft mit steigender Dehngeschwindigkeit parallel zur Scherviskosität und ist somit ein Zeichen von linearen Polymeren. [53] Für PS GP152 liegt bei einer Dehnrates von 5 s^{-1} die Dehnverfestigungsrate (X_E) bei einem Wert von 2,3. In der Dissertation von Florian Kamleitner weisen alle unmodifizierten Polymere aus PP und PE keine Dehnverfestigung auf, wohingegen in dieser Arbeit PS bei hohen Dehnraten Dehnverfestigung aufweist. Dieser Effekt wurde aufgrund der Schaumfähigkeit des PS erwartet. [17]

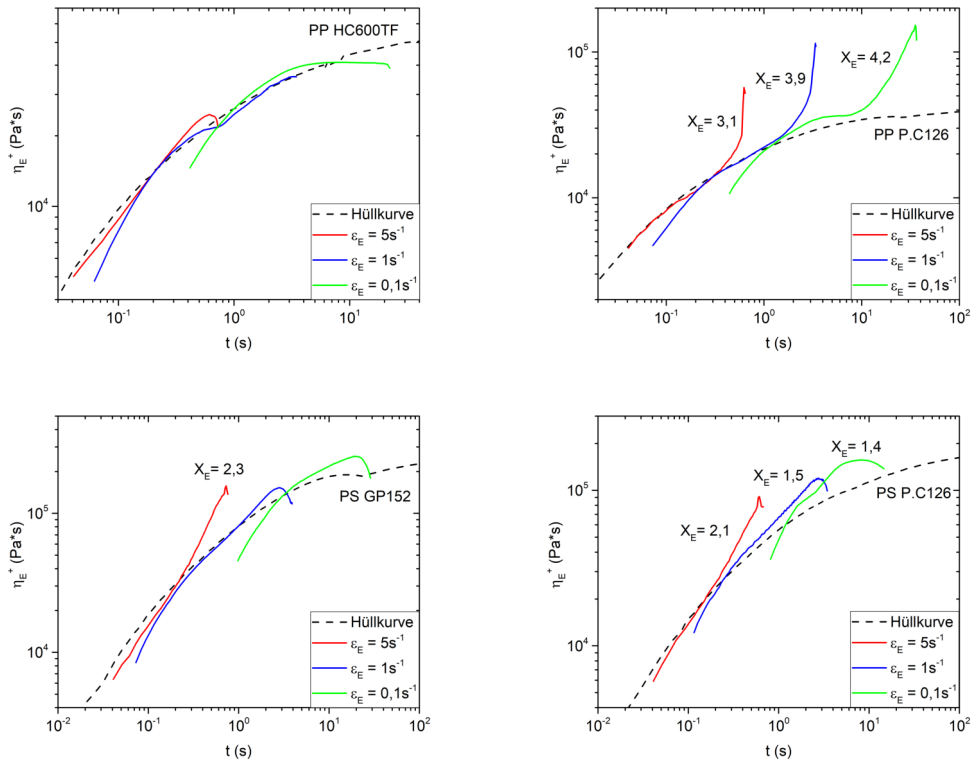


Abbildung 3.23: Dehnrheologische Auswertung von PP HC600TF und PS GP152 einmal mit und einmal ohne Zugabe von Peroxan C.126

Für alle Polymere die mit Peroxan C126 modifiziert wurden zeigen die Abbildungen 3.23 und 3.24 Dehnverfestigung. Dieser starke Anstieg des Widerstandes der Dehnverformung ist ein Zeichen auf das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen. [53] Somit können durch die peroxid-induzierte Reaktivextrusion die Polymere langkettenverzweigt werden. Auch in der Dissertation von Florian Kamleitner können durch Zugabe von Peroxan C126 zum Polypropylen Langkettenverzweigungen generiert werden. [17]

Auffallend ist auch, dass sich eine Verunreinigung des Polypropylens von 10% Polystyrol fast gar nicht auf das dehn rheologische Verhalten auswirkt. Auch in der Dissertation von Florian Kamleitner wirkt sich eine Verunreinigung des Polypropylens von 10% Polyethylen-High-Density fast gar nicht auf die rheologischen Eigenschaften aus. [17]

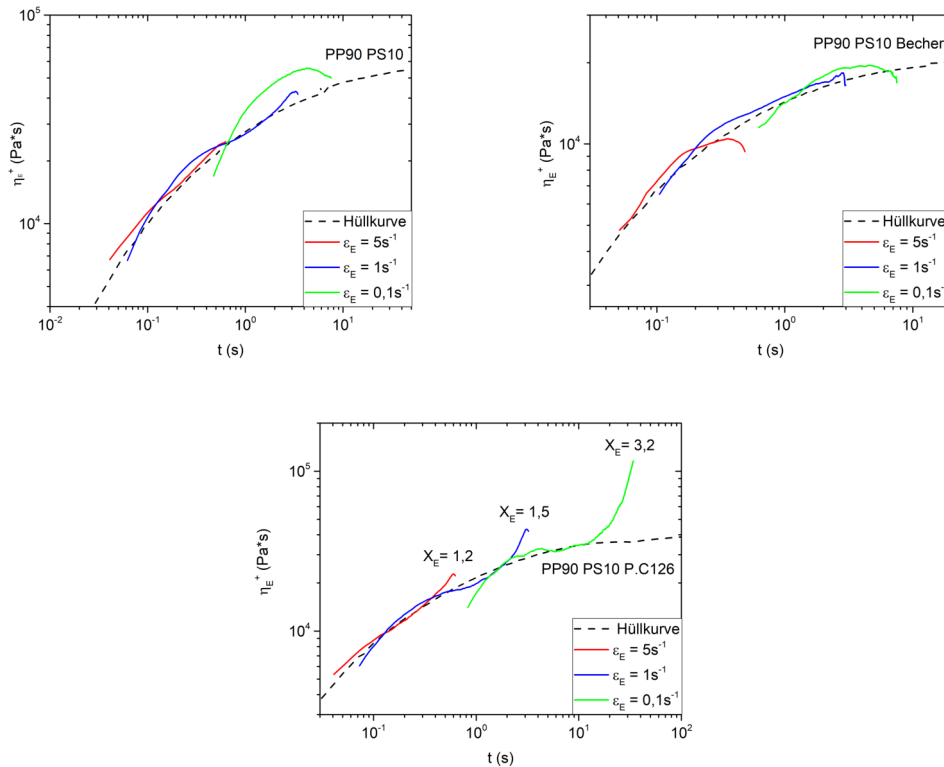


Abbildung 3.24: Dehn rheologische Auswertung der Blends PP/PS (**90**/10) mit und ohne Zugabe von Peroxan C126 sowie der Becher mit PP/PS (**90**/10)

Betrachtet man das Verhalten von X_E so kann man feststellen, dass mit sinkender Dehnrates die Dehnverfestigungsrate für PP H600TF mit Peroxan C126 sowie für die Blends PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) ansteigt. Grund dafür ist, dass bei niedrigen Dehngeschwindigkeiten die Molekülketten nicht alleine abgleiten können, da sie durch die Verzweigungen gestoppt werden. Bei höheren Dehngeschwindigkeiten sind jedoch die Polymerketten wieder ausgerichtet und das Abgleiten geht leicht von statten. Aus diesem Grund sinkt auch die Dehnverfestigungsrate mit steigender Dehngeschwindigkeit. [53] Für PS GP152 mit Peroxan C126 nimmt die Dehnverfestigungsrate mit sinkender Dehnrates jedoch ab. In der Dissertation von Florian Kamleitner sinkt X_E mit sinkender Dehnrates für alle PP/PE-Blends, was einen Unterschied zu dieser Arbeit darstellt. Einzig für PS GP152 mit Peroxan C126 verhält sich X_E wie in der Dissertation von Florian Kamleitner. [17]

Vergleicht man die Werte von X_E von PP mit Peroxan C126 und PP/PS (**90**/10) mit Peroxan C126, so ist die Dehnverfestigungsrate des PP/PS-Blends niedriger als der des reinen Polypropylens. Ein möglicher Grund dafür ist, dass das Polystyrol mit dem Peroxid reagiert und somit weniger Peroxan C126 für die Bildung von Langkettenverzweigungen des Polypropylens vorhanden ist.

Ein mögliches Anwendungsgebiet von PP und PS stellt das Schäumen der beiden Kunststoffe dar. Grundsätzlich sind alle Kunststoffe schaumfähig, jedoch werden Thermoplastschäume auf Basis von PP, PS, PE oder PVC und Reaktionsschäume auf Basis von PUR am häufigsten eingesetzt. Expandierbares Polystyrol (PS-E) wird dabei in der Verpackungsindustrie sowie für Isolationszwecke verwendet und geschäumtes Polypropylen findet ebenfalls in der Verpackungsindustrie seinen Einsatz. [54]

Da das Blasenwachstum bei Dehnrates zwischen 1 s^{-1} und 5 s^{-1} stattfindet, eignet sich die PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) Mischung zum Schäumen. Wie auch im Buch von Lee et al. beschrieben wurde, konnte durch Zugabe von PS zu PP eine Dehnverfestigung erreicht werden, die für das Schäumen von Kunststoffen unablässig ist. [55]

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen ebenfalls dieselben Resultate. Da sich die PP/PS-Blends aus den Kunststoffen PP HC600TF und PS GP152 so ähnlich verhalten wie die PP/PS-Blends der Joghurtbecher, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Joghurtbecher gut zum Schäumen eignen. Somit ist eine sinnvolle Wiederverwertung der Joghurtbecher im Bereich der Dämmstoffe gegeben.

4 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es aus den Altkunststoffen Polypropylen und Polystyrol, die im Lebensmittelverpackungsbereich in Form von Joghurtbechern zur Anwendung kommen, mittels kontrollierter peroxid-induzierter Degradation und Reaktivextrusion unterschiedlicher Mischungen der PP/PS-Blends Langkettenverzweigungen zu generieren, um damit das Schäumen möglich zu machen und die Altkunststoffe somit sinnvoll zu verwerten.

Zu Beginn erfolgte die Sammlung und Analyse der Joghurtbecher mit den Methoden der DSC, DMA, TGA und FTIR, um eine eindeutige Aussage über die verwendeten Materialien treffen zu können. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die Messungen zweimal wiederholt. Mit Hilfe der DSC konnten für die Joghurtbecher aus PP ein mittlerer Schmelzpunkt von $165,1^{\circ}\text{C}$ und für die Joghurtbecher aus PS eine mittlere Glasübergangstemperatur von $101,8^{\circ}\text{C}$ ermittelt werden. Im Anschluss wurden mittels DMA die tiefgezogenen Joghurtbecherpolymere aus Polypropylen als Homopolymere und die Joghurtbecherpolymere aus Polystyrol als Polystyrole mit geringem Anteil an Butadien, über das Vorhandensein von zwei Glasübergängen, identifiziert. Mittels FTIR und TGA wurden für PP und PS ein geringer Zusatz von mineralischem Füllstoff (Talkum, Kreide) und Additiven ermittelt.

Im zweiten Teil des Experimentes dieser Arbeit wurden unterschiedliche Mischungen der PP/PS-Blends angefertigt und im Anschluss wurde mit zwei verschiedenen Peroxiden (Peroxan HX und Peroxan C126) reaktivextrudiert. Als Polymere wurden PP HC600TF und PS GP152 ausgewählt, da sie nach rheologischer Untersuchung am nächsten an die Eigenschaften der Joghurtbecherpolymere herankamen.

Als Vorversuche wurden Mischungen von PP/PS (**90/10**), PP/PS (**50/50**) und PP/PS (**10/90**) ohne Zugabe von Peroxid angefertigt und mechanisch analysiert. Der Blend PP/PS (**90/10**) kam am ehesten an die duktilen Eigenschaften des PP HC600TF heran, obwohl die Bruchdehnung des PP/PS-Blends eine deutliche Verringerung gegenüber dem reinen PP erfuhr.

Im weiteren Verlauf wurden die unterschiedlichen Mischungen von PP und PS zuerst rheologisch, dann mechanisch und zum Schluss dehn rheologisch analysiert. Es wurden folgende PP/PS-Blends angefertigt: PP/PS/P.HX (**90**/10/0,3), PP/PS/P.HX (**90**/10/0,15), PP/PS/P.HX (**50**/50/0,3), PP/PS/P.HX (**10**/90/0,3), PS/P.HX (**100**/0,3), PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8), PP/PS/P.C126 (**50**/50/0,8), PP/PS/P.C126 (**10**/90/0,8), PS/P.C126 (**100**/0,8) sowie PP/PS (**90**/10).

Bei der Analyse der komplexen Viskosität, sowie des Speicher- und Verlustmoduls fand bei den meisten Versuchen mit Peroxan HX eine unkontrollierte Degradierung statt, nur beim Blend PP/PS/P.HX (**10**/90/0,3) konnte eine kontrollierte peroxid-induzierte Degradierung beobachtet werden. Die Verwendung einer geringeren Menge des Peroxids HX führte dabei zu einer geringen Verbesserung. Im Vergleich der Werte der komplexen Viskosität, sowie des Speicher- und Verlustmoduls aus der Reaktivextrusion der PP/PS-Blends mit Peroxan C126, kann bei allen PP/PS-Blends von einer kontrollierten peroxid-induzierten Degradation gesprochen werden. Auffallend ist außerdem, dass sich 10% Fehlwurf fast gar nicht auf die Werte der komplexen Viskosität auswirken. Dies ist vor allem bei der Sammlung der Kunststoffe von Vorteil, da es in der Praxis nie möglich sein wird 100% sortenrein zu trennen.

Aufgrund der Tatsache, dass sich der Blend PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) einer kontrollierten peroxid-induzierten Degradierung unterzieht, wurde im nächsten Schritt der mechanischen Auswertung der Fokus vor allem auf diesen Blend gelegt. Zum Vergleich wurden auch die reinen PP/PS-Blends und die PP/PS-Blends mit Peroxan HX mechanisch analysiert, sowie eine Bechermischung extrudiert. Die Blends PP/PS (**90**/10) Becher, PP/PS (**90**/10) und PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) weisen im Großen und Ganzen ähnliche Werte für Bruchdehnung und E-Modul auf. Im Vergleich zu PP HC600TF tritt bei diesen PP/PS-Blends jedoch eine Verminderung der Bruchdehnung und eine Erhöhung der E-Moduli auf.

Die Bruchdehnung des Blends PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) konnte im Vergleich zu PP/P.C126 (**100**/0,8) erhöht werden. Betrachtet man die Kerbschlagzugzähigkeit des Blends PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8), so liegt diese circa 20% unter der für PP/PS (**90**/10) und im Bereich der Werte für PP/P.C126 (**100**/0,8).

Bei der mechanischen Analyse der PP/PS (90/10) Becher Blends kann festgestellt werden, dass der Wert für die Kerbschlagzugzähigkeit um circa 40% gegenüber dem Blend PP/PS (90/10) verringert wurde. Im Gegensatz dazu weisen die Werte von PP/PS (90/10) Becher und PP/PS (90/10) für E-Modul und Bruchdehnung ähnliche Werte auf. Somit haben die unterschiedliche Herkunft sowie die Füllstoffe und Additive der Joghurtbecher eine beträchtliche Auswirkung auf die Kerbschlagzugzähigkeit, der E-Modul und die Bruchdehnung werden jedoch nicht beeinflusst.

Die Werte der Bruchdehnung, sowie die der E-Moduli des Blends PP/PS/P.HX (90/10/0,15) konnten im Vergleich zum Blend PP/PS/P.HX (90/10/0,3), der einen unkontrollierten Abbau zeigte, gesteigert werden. Da durch Verringerung der Zugabe des Peroxans HX die mechanischen Eigenschaften verbessert werden konnten, könnten in weiterer Folge Versuche mit noch weniger Peroxan HX durchgeführt werden.

Mittels Dehnrheologie wurden zu guter Letzt die PP/PS-Blends auf das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass für alle Blends mit Zugabe von Peroxan C126 eine Dehnverfestigung und somit die Bildung von Langkettenverzweigungen stattgefunden hat. Somit weist der Blend PP/PS/P.C126 (90/10/0,8) auch eine Dehnverfestigung auf.

Aufgrund der Ergebnisse aus der Dehnrheologie kann abschließend festgehalten werden, dass sich die PP/PS-Blends mit Zugabe von Peroxan C126 gut zum Schäumen eignen. Daher konnte bestätigt werden, dass sich die Joghurtbecher mechanisch recyceln lassen und im Bereich der Dämmstoffe eine erneute Anwendung finden können.

5 Ausblick

Betrachtet man die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit lässt sich sagen, dass durch die zweimalige Wiederholung der meisten Messungen diese sehr aussagekräftig sind. Bei den Ergebnissen der Bruchdehnung könnte vielleicht die ein oder andere Messserie wiederholt werden, da bei einigen Blends eine hohe Standardabweichung zu finden ist. Dies ist auch damit zusammenhängend, dass die Bruchdehnung sehr empfindlich auf abweichende Verarbeitungseinflüsse reagiert. Trotz Bemühung alles korrekt, sauber und exakt gleich zu wiederholen, lassen sich diese Einflüsse nicht ganz aus der Welt schaffen. Diese Einflüsse haben wahrscheinlich auch dazu geführt, dass bei den Messungen dieser Arbeit die Bruchdehnung von Polypropylen drastisch unter dem zu erwartenden Wert zu liegen kam und daher für die Auswertung von PP HC600TF die Ergebnisse eines Kollegen herangezogen wurden.

Da bei der Mischung von PP/PS/P.HX (**90/10/0,15**) eine Verbesserung der komplexen Viskosität stattgefunden hat, jedoch immer noch der Mechanismus der unkontrollierten Degradation vorherrscht, könnte versucht werden durch Zugabe einer noch geringeren Menge von Peroxan HX möglicherweise eine noch größere Verbesserung zu erzielen. Auch die Auswertung der mechanischen Eigenschaften von PP/PS/P.HX (**90/10/0,15**) führte zu einer Verbesserung des E-Moduls, sowie der Bruchdehnung und es ist naheliegend, dass sich durch Reduktion der Menge des Peroxans HX eine weitere Verbesserung dieser Werte einstellt.

Da in der Dissertation von Florian Kamleitner auch der Weg mit der Zugabe von Peroxan HX zu einer Langkettenverzweigung geführt hat, wäre es interessant den Weg von PP/PS/P.HX (**10/90/0,3**) weiter zu verfolgen, um zu sehen ob die 10% Polypropylen in diesem Fall einen Einfluss auf die Ausbildung der Langkettenverzweigungen haben oder nicht. Der Blend PP/PS/P.HX (**90/10/0,3**), der in dieser Arbeit einer unkontrollierten Degradation unterliegt, könnte wahrscheinlich nur durch Zugabe von Styrol Monomer in seiner Degradierung kontrolliert werden. Dazu müssten entweder Styrol Monomer zugekauft oder das Polystyrol schon vorher gespalten werden.

Falls die Dehnverfestigungsrate der PP/PS-Blends im Vergleich zu reinem PP HC600TF gesteigert werden sollte, so kann versucht werden, die Zugabe von Peroxan C126 zu erhöhen, um somit mehr Peroxid zur Bildung der Langkettenverzweigungen zur Verfügung zu stellen. Die Zugabe von Peroxan C126 sollte jedoch nur geringfügig erhöht werden, um die Wirtschaftlichkeit zu erhalten.

Da die peroxid-induzierte Degradierung sowie die Reaktivextrusion und die dehnrheologischen Versuche zum Großteil mit den reinen Polymeren PP HC600TF und PS GP152 durchgeführt wurden, wäre es interessant die Eigenschaften der Becherpolymere im Vergleich zu den reinen Polymeren genauer zu untersuchen. Aus diesem Grund könnte eine Bechermischung von PP/PS/P.C126 (**90**/10/0,8) angefertigt werden und durch die Methoden der Dehnrheologie auf das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen analysiert werden.

6 Anhang

6.1 Ergebnisse

6.1.1 Messergebnisse der DSC

Tabelle 6.1: Messergebnisse der DSC von PP-Joghurtbechern

Bezeichnung der Becher	Material	Schmelzpunkt [°C]	Kristallisations- temperatur [°C]
ZZU 3,5% 1	PP	166,3	122,4
ZZU 3,5% 2	PP	166,1	122,6
SparNaturPur 3,6% 1	PP	161,5	121,0
SparNaturPur 3,6% 2	PP	161,1	121,6
Schärdinger Erdbeere 1	PP	165,9	122,3
Schärdinger Erdbeere 2	PP	165,7	122,5
SBudget Vanille 1	PP	167,3	2 Peaks
SBudget Vanille 2	PP	166,5	2 Peaks
Nöm 10% klein 1	PP	165,6	124,0
Nöm 10% klein 2	PP	165,8	123,8
Nöm 10% groß 1	PP	165,6	122,6
Nöm 10% groß 2	PP	165,4	123,1
Mevgal 10% 1	PP	164,1	121,9
Mevgal 10% 2	PP	164,2	122,0

Tabelle 6.2: Messergebnisse der DSC von PS-Joghurtbechern

Bezeichnung der Becher	Material	Glasübergang [°C]
Clever 3,6% 1	PS	104,0
Clever 3,6% 2	PS	104,2
BillaBerg 3,2% 1	PS	97,6
BillaBerg 3,2% 2	PS	97,4
GmundnerMilch 3,2% 1	PS	103,2
GmundnerMilch 3,2% 2	PS	103,3
GmundnerMilch Schlagobers 1	PS	104,1
GmundnerMilch Schlagobers 2	PS	103,8
Milfina 3,6% klein 1	PS	101,0
Milfina 3,6% klein 2	PS	100,3
Milfina Erdbeere 1	PS	98,4
Milfina Erdbeere 2	PS	98,9
Milfina 3,6% groß 1	PS	101,5
Milfina 3,6% groß 2	PS	101,2
Nöm 3,6% 1	PS	104,1
Nöm 3,6% 2	PS	103,6
NömFasten 0,1% 1	PS	99,5
NömFasten 0,1% 2	PS	99,3
Schärdinger 3,5% 1	PS	101,4
Schärdinger 3,5% 2	PS	101,1
Schärdinger Schlagobers 1	PS	103,3
Schärdinger Schlagobers 2	PS	104,3
Spar 1% 1	PS	102,7
Spar 1% 2	PS	103,3
SparNaturPur Pfirsich 1	PS	103,5
SparNaturPur Pfirsich 2	PS	101,8

6.1.2 Messergebnisse der DMA

Tabelle 6.3: Messergebnisse der DMA von PP-Joghurtbechern

Bezeichnung der Becher	Material	Peak [°C]
ZZU 3,5% 1	PP	15,7
ZZU 3,5% 2	PP	15,7
SparNaturPur 3,6% 1	PP	9,5
SparNaturPur 3,6% 2	PP	8,2
Schärdinger Erdbeere 1	PP	17,0
Schärdinger Erdbeere 2	PP	17,7
SBudget Vanille 1	PP	13,7
SBudget Vanille 2	PP	14,2
Nöm 10% klein 1	PP	13,8
Nöm 10% klein 2	PP	14,5
Nöm 10% groß 1	PP	16,9
Nöm 10% groß 2	PP	15,1
Mevgal 10% 1	PP	17,9
Mevgal 10% 2	PP	18,3

Tabelle 6.4: Messergebnisse der DMA von PS-Joghurtbechern

Bezeichnung der Becher	Material	Peak [°C]	Peakhöhe [MPa]
Clever 3,6% 1	PS	-74,4	10,9
Clever 3,6% 2	PS	-78,7	13,5
BillaBerg 3,2% 1	PS	-69,2	11,7
BillaBerg 3,2% 2	PS	-64,4	11,5
GmundnerMilch 3,2% 1	PS	-76,3	14,7
GmundnerMilch 3,2% 2	PS	-73,6	16,0
GmundnerMilch Schlagobers 1	PS	-77,5	13,0
GmundnerMilch Schlagobers 2	PS	-77,2	16,7
Milfina 3,6% klein 1	PS	-74,0	19,8
Milfina 3,6% klein 2	PS	-70,5	18,2
Milfina Erdbeere 1	PS	-67,7	42,8
Milfina Erdbeere 2	PS	-66,8	40,5
Milfina 3,6% groß 1	PS	-76,6	21,5
Milfina 3,6% groß 2	PS	-79,2	26,0
Nöm 3,6% 1	PS	-77,1	20,3
Nöm 3,6% 2	PS	-78,3	21,4
NömFasten 0,1% 1	PS	-71,2	26,5
NömFasten 0,1% 2	PS	-69,6	22,9
Schärdinger 3,5% 1	PS	-77,3	21,3
Schärdinger 3,5% 2	PS	-77,5	25,0
Schärdinger Schlagobers 1	PS	-72,3	13,3
Schärdinger Schlagobers 2	PS	-70,2	15,8
Spar 1% 1	PS	-73,0	15,0
Spar 1% 2	PS	-73,7	20,4
SparNaturPur Pfirsich 1	PS	-69,4	28,5
SparNaturPur Pfirsich 2	PS	-67,9	15,8

6.1.3 FTIR Banden

Tabelle 6.5: Banden eines Polypropylens [46]

CH ₃	2975-2950	antisym. Streckschw.	
CH ₂	2940-2915	antisym. Streckschw.	höchster Peak
CH ₃	2885-2865	sym. Streckschw.	
CH ₂	2870-2840	sym. Streckschw.	
CH ₂	1480-1440	Def.schw.	überlagert durch CH ₃
CH ₃	1465-1440	Def.schw.	
CH ₃	1390-1370	Def.schw.	
CH	1360-1320	Def.schw.	
CH ₃	1170-1160	Kombination	Def.schw./Kippen
CH ₃	1000-950	Kombination	Def.schw./Kippen
CH ₂	825-790	Kombination	Def.schw./Kippen

Tabelle 6.6: Banden eines Polystyrols [46]

Ring	3090-3070	Streckschw.	CH-Streckschw.
Ring	3065-3045	Streckschw.	CH-Streckschw.
Ring	3030-3020	Streckschw.	CH-Streckschw.
CH ₂	2940-2915	antisym. Streckschw.	
CH ₂	2870-2840	sym. Streckschw.	
Ring	1615-1590	Ring-Vibration	C=C Streckschw.
Ring	1590-1575	Ring-Vibration	C=C Streckschw.
Ring	1510-1485	Ring-Vibration	C=C Streckschw.
Ring	1465-1440	Ring-Vibration	C=C Streckschw.
Ring	1035-1010	Ring-Def.schw.	=C ebene Def.schw.
Ring	910-900	Ring-Def.schw.	CH nicht-ebene Def.schw.
Ring	770-730	Ring-Def.schw.	5 benachbarte aromat. C-H nicht-ebene Def.schw.
Ring	710-690	Ring-Def.schw.	CH nicht-ebene Def.schw.
Ring	560-530	Ring-Def.schw.	nicht-ebene Def.schw

Abbildungsverzeichnis

1.1	Kunststoffweltproduktion 1950 bis 2015 [6]	5
1.2	Europäische Kunststoffnachfrage aufgeteilt in Segmente [7]	7
1.3	Kunststoffpyramide [10]	8
1.4	Arten der Vernetzung bei Kunststoffen [11]	8
1.5	Strukturformeln von Polypropylen [12] und Polystyrol [13]	9
1.6	Recyclingkreisläufe [1]	11
1.7	Identifikation von Kunststoffprodukten anhand von Recyclingzeichen [1]	12
1.8	Möglichkeiten für die Verwertung von gebrauchten Kunststoffen [1]	13
1.9	Prinzip eines Hochofens mit Kunststoffeinblasung [1]	17
1.10	Recyclingraten der EU-Länder [7]	18
1.11	Degradationsmechanismus von PP [16]	20
1.12	Degradationsmechanismen von PS [15]	22
2.1	Peroxan HX 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan [27]	29
2.2	Peroxan C126 Dimyristylperoxydicarbonat [29]	30
2.3	Doppelschneckenextruder Haake Mini Lab II	31
2.4	Einschneckenextruder Extron EX 18-26-1.5	32
2.5	Schneidmühle Pulverisette 19 der Marke Fritsch	33
2.6	Heizpresse P 200 P der Marke Collin	34
2.7	Werkzeugformen für Haake Mini Jet II [30]	34
2.8	Aufbau einer DSC-Messzelle [33]	36
2.9	Schematischer Aufbau einer TGA [38]	40
2.10	Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektroskops [33]	43
2.11	Spannungs-Dehnungs-Diagramm und Kenngrößen verschiedener Werkstoffe [33]	44
2.12	Probenkörpertyp für den Zugversuch [42]	46
2.13	Probenkörpertyp für den Kerbschlagzugversuch [43]	49
2.14	Platte-Platte-Rheometer Messprinzip [33]	52
2.15	Dehnrheometer nach Meißner [33]	54

3.1	DSC-Kurve des Joghurtbechers „Zurück zum Ursprung“ aus PP	58
3.2	DSC-Kurve des Joghurtbechers „Milfina“ aus PS	59
3.3	Speichermodul ausgewählter PP und PS Becher	61
3.4	Verlustmodul ausgewählter PP und PS Becher	62
3.5	DMA-Kurve des Joghurtbechers „Zurück zum Ursprung“ aus PP versus DMA-Kurve des Joghurtbechers der Marke „Mevgal“ aus PP	63
3.6	DMA-Kurve des Joghurtbechers der Marke „Nöm“ aus PS versus DMA- Kurve der Fönverpackung aus HIPS der Marke „Dyson“	64
3.7	FTIR-Spektrum des PP-Bechers der Marke „SPARNaturPur“	66
3.8	FTIR-Spektrum des PS-Bechers der Marke „SPARNaturPurPfirsich“	67
3.9	Ausschnitt des FTIR-Spektrums von HIPS im Vergleich zum PS-Joghurtbecher „BillaBerg 3,2%“	68
3.10	TGA-Kurve ausgewählter Joghurtbecher	69
3.11	Boden-Querschnitt des Bechers „Milfina – Cremiges Naturjoghurt“	70
3.12	Komplexe Viskosität der Joghurtbecher	70
3.13	Mittelwerte der E-Moduli und Bruchdehnung der PP/PS-Blends ohne Peroxid	71
3.14	Komplexe Viskosität der PP/PS-Blends mit Peroxan HX	73
3.15	Komplexe Viskosität der PP/PS-Blends mit Peroxan C126	74
3.16	Komplexe Viskosität der Blends PP/PS (90/10)	75
3.17	Speicher- und Verlustmodul der PP/PS (90/10) Blends	76
3.18	Schematische Darstellung der Speicher- und Verlustmodule der PP/PS (90/10) Blends aus dem Artikel von Li et al.	77
3.19	E-Moduli und Bruchdehnungen der Blends mit Peroxan HX und Peroxan C126	78
3.20	Kerbschlagzugzähigkeit (a_{tN}) der Blends mit Peroxan C126	79
3.21	E-Moduli und Bruchdehnungen der PP/PS (90/10) Blends mit Peroxan HX und Peroxan C126	81
3.22	Kerbschlagzugzähigkeit (a_{tN}) der PP/PS (90/10) Blends mit Peroxan C126 und Peroxan HX	82
3.23	Dehnrheologische Auswertung von PP HC600TF und PS GP152 einmal mit und einmal ohne Zugabe von Peroxan C.126	83
3.24	Dehnrheologische Auswertung der Blends PP/PS (90/10) mit und ohne Zugabe von Peroxan C126 sowie der Becher mit PP/PS (90/10)	84

Tabellenverzeichnis

2.1	Physikalische Eigenschaften von PP HC600TF [19]	24
2.2	Physikalische Eigenschaften von PS GP152 [20]	25
2.3	Physikalische Eigenschaften von PP SBudget Vanille	26
2.4	Physikalische Eigenschaften von PP SparNaturPur 3,6%	26
2.5	Physikalische Eigenschaften von PS SparNaturPur Pfirsich	26
2.6	Physikalische Eigenschaften von PS Milfina 3,6%	27
2.7	Physikalische Eigenschaften von PP/PS (90/10) Becher	27
2.8	PP/PS-Mischungen mit Peroxan HX	29
2.9	PP/PS-Mischungen mit Peroxan C126	30
2.10	Programmeinstellungen für den Pressvorgang	33
2.11	Spritzgussbedingungen für PP HC600TF	35
2.12	Spritzgussbedingungen für Mischung von PP/PS (90/10)	35
2.13	Spritzgussbedingungen für Mischung von PP/PS (50/50)	35
2.14	Spritzgussbedingungen für Mischung von PP/PS (10/90)	35
2.15	Spritzgussbedingungen für PS GP152	35
2.16	Maße der Probenkörper für den Zugversuch	46
2.17	Maße der Probenkörper für den Kerbschlagzugversuch	49
3.1	Marken der verwendeten PP-Joghurtbecher	57
3.2	Marken der verwendeten PS-Joghurtbecher	57
3.3	Mittelwerte der DSC-Messungen von PP-Joghurtbechern	60
3.4	Mittelwerte der DSC-Messungen von PS-Joghurtbechern	60
3.5	Mittelwerte der DMA-Messungen von PP-Joghurtbechern	63
3.6	Mittelwert der DMA-Messungen von PS-Joghurtbechern	65
6.1	Messergebnisse der DSC von PP-Joghurtbechern	91
6.2	Messergebnisse der DSC von PS-Joghurtbechern	92
6.3	Messergebnisse der DMA von PP-Joghurtbechern	93
6.4	Messergebnisse der DMA von PS-Joghurtbechern	94
6.5	Banden eines Polypropylens [46]	95

6.6	Banden eines Polystyrols [46]	95
-----	-------------------------------	----

Literaturverzeichnis

- [1] W. Kaiser. *Kunststoffchemie für Ingenieure: von der Synthese bis zur Anwendung*. Carl Hanser Verlag, 2007.
- [2] C. Hopmann and W. Michaeli. *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. Carl Hanser Verlag, 2015.
- [3] O. Schwarz, F.-W. Ebeling, H. Huberth, F. Richter, and N. Schirber, H. Schlör. *Kunststoffkunde*. Vogel Business Media GmbH & Company KG, 2016.
- [4] P.G. Schwedt. *Plastisch, Elastisch, und Fantastisch: Ohne Kunststoffe geht es nicht*. Erlebnis Wissenschaft. Wiley, 2013.
- [5] D. Braun. *Kleine Geschichte der Kunststoffe*. Hanser, 2017.
- [6] PlasticsEurope. Innovation für den Werkstoff des 21. Jahrhunderts. <http://www.k-online.de>, 2016.
- [7] PlasticsEurope. Plastics-the facts 2017. <https://www.plasticseurope.org>, 2017.
- [8] PlasticsEurope. Plastics-the facts 2016. <https://www.plasticseurope.org>, 2016.
- [9] J. Hopewell, R.D. Dvorak, and E. Kosior. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, **364**:2115–26, 2009.
- [10] Kunststoffpyramide. <https://onlinekunststoffwerk.de/materialien>.
- [11] Dipl. Ing. Univ. Harun Kara. *Untersuchung des viskoelastisch exzentrischen Knickens von Polymeren*. Technical report, Technische Universität München, 2005.
- [12] Chemiezauber. Polypropylen. <https://www.chemiezauber.de>.
- [13] Die Chemie Schule. Polystyrol. <https://www.chemie-schule.de>.
- [14] M. Lehner, M. Bauer, and W. Hofer. Prozesskette zum stofflichen Recycling von Kunststoffabfällen. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, **161**(6):246–251, 2016.

- [15] K. Pielichowski and J. Njuguna. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Rapra Technology Limited, 2005.
- [16] ResearchGate. Degradation of polypropylene. <https://www.researchgate.net>.
- [17] F.H. Kamleitner. *Innovative Upcycling of Polypropylene*. PhD Dissertation, Technische Universität Wien, 2017.
- [18] J. Rösler, H. Harders, and M. Bäker. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Vieweg+Teubner, 2008.
- [19] Borealis. *Datenblatt Polypropylen HC600TF*, 2013.
- [20] SynthosPS. *Datenblatt Synthos PS GP 152*, 2017.
- [21] R. Li, X. Zhang, L. Zhou, J. Dong, and D. Wang. In situ compatibilization of polypropylene/polystyrene blend by controlled degradation and reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, **111**(2):826–832, 2009.
- [22] S.H. Ryu, C.G. Gogos, and M. Xanthos. Melting behaviour of controlled rheology polypropylene. *Polymer*, **32**:2449–2455, 1991.
- [23] H. Hinsken, S. Moss, S.-R. Pauquet, and H. Zweifel. Degradation of Polyolefins during Melt Processing. *Polymer Degradation and Stability*, **24**:279–293, 1991.
- [24] P. He, Y. Xiao, P. Zhang, C. Xing, N. Zhu, X. Zhu, and D. Yan. Thermal degradation of syndiotactic polypropylene and the influence of stereoregularity on the thermal degradation behaviour by in situ FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, **88**:473–479, 2005.
- [25] A. Jansson, K. Möller, and T. Hjertberg. Chemical degradation of a polypropylene material exposed to simulated recycling. *Polymer Degradation and Stability*, **84**:227–232, 2004.
- [26] B. Wong and W.E. Baker. Melt rheology of graft modified polypropylene. *Polymer*, **38**(11):2781 – 2789, 1997.
- [27] PubChem. Peroxanhx. <http://www.ebiochemicals.com>.
- [28] R.P. Lagendijk, A.H. Hogt, A. Buijtenhuijs, and A.D. Gotsis. Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties. *Polymer*, **42**(25):10035 – 10043, 2001.
- [29] Pergan The Peroxid Company. Peroxan C126. <https://www.pergan.com>.

- [30] Thermo Scientific. *Thermo Scientific HAAKE MiniJet II - Sample Specimen Preparation*, 2008.
- [31] P. Eyerer, T. Hirth, and P. Elsner. *Polymer Engineering:.* (VDI-Buch) Chemische Technik Verfahrenstechnik. Springer, 2008.
- [32] T.A. Osswald and G. Menges. *Materials Science of Polymers for Engineers*. Carl Hanser Verlag, 2003.
- [33] W. Grellmann and S. Seidler. *Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag, 2015.
- [34] DIN EN ISO 11357-1. *Kunststoffe: Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC): Teil 1: Allgemeine Grundlagen*, 2016.
- [35] TU Wien Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie Ausstattung. <https://www.tuwien.ac.at/ausstattung>.
- [36] DIN EN ISO 7621-1. *Kunststoffe: Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften: Teil 1: Allgemeine Grundlagen*, 2018.
- [37] P. Gabbott. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing Ltd, 2008.
- [38] TA Instruments. *TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer*.
- [39] DIN EN ISO 11358-1. *Kunststoffe: Thermogravimetrie (TG) von Polymeren: Teil 1: Allgemeine Grundsätze*, 2014.
- [40] H. Schmiedel. *Handbuch der Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag, 1992.
- [41] DIN EN ISO 527-1. *Kunststoffe: Bestimmung der Zugeigenschaften: Teil 1: Allgemeine Grundsätze*, 2012.
- [42] DIN EN ISO 527-2. *Kunststoffe: Bestimmung der Zugeigenschaften: Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen*, 2012.
- [43] DIN EN ISO 8256. *Kunststoffe: Bestimmung der Schlagzugfähigkeit*, 2004.
- [44] DIN EN ISO 3219. *Polymere/Harze in flüssigem, emulgiertem oder dispergiertem Zustand Bestimmung der Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter bei definiertem Geschwindigkeitsgefälle*, 1994.
- [45] TU Wien Institut für angewandte Synthesechemie Equipment. <https://www.ias.tuwien.ac.at/equipment>.

- [46] S. Brunner. *Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) in Abgeschwächter Totalreflexion (ATR) und Externer Reflexion (ER) an Kunststoffen - Aufbau einer Spektren-Datenbank, Identifikation der Zusammensetzung und Alterungserscheinungen mittels FTIR*. Technische Universität München, WS 13/14 - SS 15.
- [47] S. Gunasekaran, R.K. Natarajan, and A. Kala. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68**:323–330, 2007.
- [48] J. Scheirs. *Composition and Failure Analysis of Polymers: A practical approach*. Wiley, 2000.
- [49] A. Frick and C. Stern. *Einführung in die Kunststoffprüfung Prüfmethoden und Anwendungen*. Hanser, 2017.
- [50] W. Weißbach. *Werkstoffkunde - Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. Springer Vieweg, 2012.
- [51] H. Azizi and Ghasemi I. Investigation on Influence of Peroxidedegradation Process on Rheological Properties of Polypropylene. *Iranian Polymer Journal*, **14** (5):465–471, 2005.
- [52] T.G. Mezger. *Das Rheologie-Handbuch*. Vincentz Network, 2012.
- [53] C. Bonten. *Kunststofftechnik Einführung und Grundlagen*. Carl Hanser Verlag, 2014.
- [54] K.H. Grote, B. Bender, and D. Göhlich. *DUBBEL Taschenbuch für den Maschinenbau*. Springer Vieweg, 2018.
- [55] S.-T. Lee and C.B. Park. *Foam Extrusion: Principles and Practice*. CRC Press, 2014.