# Schlussbericht

## zum Vorhaben

Thema:

**Verbundvorhaben: Nachhaltige Verwertungsstrategien für Produkte und Abfälle aus biobasierten Kunststoffen**

**Teilvorhaben 4:**

***Aufbereitung und werkstofflicher Wiedereinsatz von biobasierten Kunststoffen aus Produktionsabfällen***


Zuwendungsempfänger:

**Hochschule Hannover**

**IfBB - Institut für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe**

**Heisterbergallee 10A**

**30453 Hannover**

**Bösel Plastic Management GmbH**

**Industriestr. 20-24**

**26219 Bösel**



Förderkennzeichen:

**22031312 und 22012414**

Laufzeit:

**01.11.2014** bis **31.10.2017**

Monat der Erstellung:

**11/2017**

Datum der Veröffentlichung:

**14.12.2018**

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

# Inhalt

Tabellenverzeichnis ....4
Abbildungsverzeichnis ....4
I. Ziele ....7
1. Aufgabenstellung und Zielsetzung ....8
1.1 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen ....8
1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde ....8
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens ....9
2. Stand der Technik ....10
2.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde ....10
2.2 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden ....12
2.2.1 Mechanisches Recycling der PLA-Pre-Consumer-Abfälle in der Praxisanlage (TV 4.2 *Bösel Plastic Management GmbH*) ....12
2.2.2 Verwendete Methoden im Technikum (TV 4.1 IfBB) ....15
2.2.2.1 Bestimmung des Papieranteils /Störstoffanteil der Rezyklate ....15
2.2.2.2 Schmelze-Masse-Fließrate ....15
2.2.2.3 Extrusion (Compoundierung) ....16
2.2.2.4 Spritzgießtechnische Verarbeitung ....16
2.2.2.5 Klimatest ....16
2.2.2.6 Störstoffanalyse ....17
2.2.2.6.1 Computertomographie ....17
2.2.2.6.2 Fibreshape-Analyse ....17
2.2.2.7 Mechanische und thermomechanische Prüfungen ....17
2.2.2.8 Dichte- und Kontaktwinkelbestimmung der verspritzten Prüfkörper am Tensiometer ....18
2.2.2.9 Farb- und Glanzmessung ....18
2.2.2.10 Thermische Analyse ....18
2.2.3 Verwendeten Methoden bei anderen Stellen ....19
2.2.3.1 Zerkleinerung von Reststoffen (Fraunhofer WKI) ....19
2.2.3.2 Molmassenbestimmung (Fraunhofer IVV) ....21
2.2.3.3 Säurezahlmessungen (Fraunhofer WKI) ....21
2.2.3.4 Spritzgießtechnische Abmusterung der Urne (Jacob Winter GmbH) ....21
2.2.3.5 Spritzgießtechnische Abmusterung des Stifthalters (Schneider Schreibgeräte GmbH) ....21
2.2.3.6 Spritzgießtechnische Abmusterung der Stifthülse (Schneider Schreibgeräte GmbH) ....21
2.3 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste ....21
3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen ....23
II. Ergebnisse ....24
1. Erzielte Ergebnisse ....24
1.1 Projektphase 1 - Forschung und Entwicklung an der Recyclinganlage ....25

1.1.1 Analyse der Rezyklate aus bestehendem Recyclingprozess / Prozessstabilität .....26
1.1.2 Zusammenfassung zur Prozessstabilität des ursprünglich bestehenden Prozesses ..31
1.1.3 Analyse der Rezyklatstabilität.....31
1.1.4 Zusammenfassung zur Rezyklatstabilität.....36
1.1.5 Prozessentwicklung und Optimierung bzgl. Rezyklatqualität.....37
1.1.6 Zusammenfassung zur Prozessentwicklung und Optimierung .....41
1.1.7 Verifizierung der Ergebnisse zur Prozessstabilität bzw. Chargenvergleich .....41
1.1.8 Zusammenfassung zur Verifizierung der Ergebnisse zur Prozessstabilität .....44
1.2. Nebenergebnisse.....44
2. Verwertung .....50
3. Erkenntnisse von Dritten .....52
4. Veröffentlichungen .....52

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Arbeitsplan / Zeitplan ....9
Tabelle 2:modifizierter/ geänderter Arbeitsplan / Zeitplan ab Mai 2016 des Teilvorhaben 4.1 (IfBB) ....10
Tabelle 3**:** Parameter der MFR-Bestimmung ....15
Tabelle 4:Gehäusetemperaturen, Drehzahl und Gesamtdurchsatz des Extrusionsprozesses ....16
*Tabelle 5: Verwendete Parameter des Klimatests* ....16
Tabelle 6: Analysen-Parameter der CT-Analyse ....17
Tabelle 7: Parameter der mechanischen und thermomechanischen Messungen ....17
Tabelle 8: Einstellungsparametern für thermische Analyse (DSC) ....19
Tabelle 9: Einstellungsparameter für die oxidativ-thermische Analyse (OIT) ....19
Tabelle 10: Referenzmaterialien ....25
Tabelle 11: PLA-Mahlgüter zur Analyse der Prozessstabilität ....27
Tabelle 12: PLA-Regranulate zur Analyse der Prozessstabilität ....27
Tabelle 13: Ergebnisse der Analyse des Papieranteils zur Prozessstabilität ....27
Tabelle 14: Mittlere Molmassen, MFR-Werte und Feuchte bei MFR-Messung der PLA-Rezyklate aus der Analyse der Prozessstabilität ....28
Tabelle 15: ΔE-Werte der Farbmessung im Vergleich zur Referenz Folie zerkl. der Prozessstabilität ....31
Tabelle 16: PLA-Rezyklate (Mahlgüter) zur Analyse der Rezyklatstabilität ....32
Tabelle 17: PLA-Rezyklate (Regranulate) zur Analyse der Rezyklatstabilität ....32
Tabelle 18: Gesamtsäurezahl, mittlere Molmassen, MFR-Werte und Feuchte bei MFR-Messung der PLA-Rezyklate zur Rezyklatqualität ....32
Tabelle 19: Ergebnisse der DSC-Prüfung ....33
Tabelle 20: ΔE-Werte der Farbmessung im Vergleich zur Referenz Folie zerkl. der Rezyklatstabilität ....36
Tabelle 21: Ergebnisse der L*a*b*-Farbmessung zur Rezyklatstabilität ....36
Tabelle 22 : PLA-Rezyklate (Mahlgüter) zur Analyse der Prozessoptimierungen ....37
Tabelle 23 : PLA-Rezyklate (Regranulate) zur Analyse der Prozessoptimierungen ....38
Tabelle 24: Ergebnisse der Bestimmung des Papieranteils zur Prozessoptimierung ....38
Tabelle 25: Mittlere Molmassen, MFR-Werte und Feuchte bei MFR-Messung der PLA-Rezyklate zur Prozessoptimierung ....39
Tabelle 26: Ergebnisse der DSC-Prüfung zur Prozessoptimierung ....40
Tabelle 27: Störstoffanteil in verschiedenen Chargen des Mahlguts „fein“ ....43
Tabelle 28: Gewichtsmittlere Molmassen, MFR-Werte sowie die Dichten der verspritzen Prüfkörper der verschiedenen PLA-Mahlgutchargen ....43
*Tabelle 29: Materialeigenschaften* ....45
*Tabelle 30: Ergebnisse der Fraktionierung bei Thermoplasten* ....45
*Tabelle 31: REM Aufnahmen der thermoplastischen Fragmente nach Zerkleinerung* ....47
*Tabelle 32: Ergebnisse der Fraktionierung bei Duroplasten* ....47
*Tabelle 33: REM Aufnahmen der Duroplast-Fragmente nach Zerkleinerung* ....48
Tabelle 34: Übersicht des Herstellungsstatus der einzelnen Anwendungen ....51

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Marktpotenzial von Biopolymeren [3]**)** ....10
Abbildung 2 Marktsegmente der Biokunststoffe [4]) ....11

*Abbildung 3 Entsorgungsoptionen von Biopolymeren [5]* ....11
Abbildung 4: Chemische Struktur von Polylactid [9] ....12
Abbildung 5: PLA-Stanzabfälle der Activia Becherproduktion ....13
*Abbildung 6: Verfahrensschema des Pre-Consumer-Recyclings der Fa. Bösel Plastic Management GmbH* 13
Abbildung 7: Sieb und resultierendes Mahlgut nach Schneidmühle ....14
Abbildung 8: Darstellung der Funktionsweise des Zick-Zack-Windsichters; Foto rechts: Zick-Zack-Windsichter der Fa. BPM....15
Abbildung 9: Geometrie der verspritzten Platten ....16
*Abbildung 10: Verlauf des Klimatests*....17
Abbildung 11: Zahnwalzenmühle Xtra2 der Firma Wanner, © Fraunhofer WKI | Marek Kruszewski....19
Abbildung 12: Universalschneidmühle D25.38 der Firma Wanner, © Fraunhofer WKI | Julian Wilshusen....20
Abbildung 13: Granulator der Firma Scheer, © Fraunhofer WKI | Leo Steinmetz ....20
Abbildung 14: Tätigkeitsfelder des IfBB (TV4.1) und BPM GmbH (TV4.2) und deren Industrieprojektpartner ....24
Abbildung 15: Tätigkeitsfelder des IfBB (TV4.1) und BPM GmbH (TV4.2) und deren Industrieprojektpartner ....25
Abbildung 16: a) PLA-Activia-Jogurtbecher-Ausgangsfolie ohne Etikettenreste/Papierbanderole, b) zerkleinerte PLA-Activia-Jogurtbecher-Ausgangsfolie ohne Etikettenreste/Papierbanderole (Referenz Folie zerkl.) ....26
Abbildung 17: Prozessablauf der Chargenvergleich bis zum Regranulat ....26
Abbildung 18: Ergebnis der Bestimmung des Papieranteils der Mahlgüter zur Prozessstabilität....27
Abbildung 19: Darstellung der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften der Rezyklate im Verhältnis zur „Referenz Folie zerkl." der Prozessstabilität (%) ....29
*Abbildung 20:* DSC – Kurven der Mahlgüter zur Prozessstabilität; Probenform: Flakes; DSC: 2. Aufheizung 0-210°C, Heizrate: 10 K/min, Spülgas: $N_2$, Einwaage: 6 ±0,5 mg ....30
Abbildung 21: DSC – Kurven der Regranulate zur Prozessstabilität; Probenform: Granulat; DSC: 2. Aufheizung 0-210°C, Heizrate: 10K/min, Spülgas: $N_2$, Einwaage: 6±0,5 mg....30
Abbildung 22: Chargenvergleich bzgl. Farbe der PLA-Rezyklate: a) Referenz Folie zerkl., b) Mahlgut Charge A, c) Mahlgut Charge B, d) Regranulat Charge A, e) Regranulat Charge B ....30
Abbildung 23: Freie Lagerung der Pre-Consumer-Abfälle in Ballen bei der Fa. Bösel Plastic Management GmbH ....31
Abbildung 24: Ergebnisse des Zugversuchs und der Charpy-Schlagzähigkeit zur Rezyklatstabilität ....33
Abbildung 25: DSC – Kurven der Mahlgüter zur Rezyklatstabilität; Probenform: Flakes; DSC: 2. Aufheizung 0-210°C, Heizrate: 10K/min, Spülgas: N2, Einwaage: 6±0,5 mg....34
Abbildung 26: DSC – Kurven der Regranulate zur Rezyklatstabilität; Probenform: Granulat; DSC: 2. Aufheizung 0-210°C, Heizrate: 10K/min, Spülgas: N2, Einwaage: 6±0,5 mg....34
Abbildung 27: OIT-Kurven der Mahlgüter zur Rezyklatqualität: Probenform: ZS OIT: 2. Aufheizung 200-320°C, Heizrate: 10K/min, Spülgas: $O_2$, Einwaage: 16,3±0,3 mg....35
Abbildung 28: Optischer Farbvergleich bzgl. Alterung der PLA-Rezyklate: a) Mahlgut frisch, b) Mahlgut >3 Jahre alt, c) Regranulat frisch, d) Regranulat >3 Jahre alt ....35
*Abbildung 29: Eingesetzte Recyclingverfahren des Pre-Consumer Recyclings*....37
Abbildung 30: Optisches Vergleich der verschiedenen Papierabtrennungen (Siebungen) der Mahlgüter im spritzgegossenen Zustand: a) Referenz Folie zerkl., b) Mahlgut „ohne Papierabtrennung" c) Mahlgut „grob", d) Mahlgut „fein", e) Mahlgut „fein" 2x gefahren. ....38

Abbildung 31: Einfluss des Schmelzefilters der Extrusion auf den Störstoffanteil in dem PLA-Regranulat ....39
Abbildung 32: Darstellung der Ergebnisse des Zugversuchs, der Charpy-Schlagzähigkeit und der Wärmeformbeständigkeit anhand des PLA-Mahlguts ....40
Abbildung 33: Prozessaufbau bis zum Mahlgut ohne Extrusion ....41
Abbildung 34: Analysenübersicht zur Verifizierung der Prozessstabilität bzw. des Chargenvergleichs ....42
Abbildung 35: CT-Analyse des Defektvolumens und der Verteilung der Störstoffe in zwei verschiedenen Chargen des Mahlgutes „fein“ ....42
Abbildung 36: Ergebnisse Fibreshape-Analyse der PLA-Mahlgutchargen ....43
Abbildung 37: Mechanische und thermomechanische Kennwerte der PLA-Mahlgut Chargen ....44
Abbildung 38: Größenverteilung der Fragmente nach Zerkleinerung der thermoplastischen Kunststoffe mittels Zahnwalzenmühle ....46
Abbildung 39: Größenverteilung der Fragmente nach Zerkleinerung der Duroplasten mittels Zahnwalzenmühle ....47

# I. Ziele

Biokunststoffe gehören zu einer noch sehr neuen Werkstoffgeneration, die derzeit starken Entwicklungsprozessen unterliegt. Angesichts der immer weiter steigenden Rohölnachfrage steht bei den aktuellen Entwicklungen der Biokunststoffe insbesondere die Rohstoffverfügbarkeit und nicht mehr die Kompostierbarkeit als Entsorgungsoption im Vordergrund. Damit gewinnen für Biokunststoffe auch zunehmend andere Entsorgungs- bzw. Recyclingoptionen an Bedeutung. Biokunststoffe sollen dabei langfristig mit petrochemisch basierten Kunststoffen bezüglich ihrer Wiederverwertung in einem Recyclingprozess vergleichbar sein. In der Vergangenheit lag der Fokus der Forschung und Entwicklung im Bereich der neuartigen Biokunststoffe jedoch mehr auf der Optimierung der Materialherstellung, sowie deren Verarbeitung und den Gebrauchseigenschaften, nicht jedoch auf den Entsorgungsmöglichkeiten außerhalb der Kompostierung.

Das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) förderte daher über seinen Projektträger, die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), den Forschungsverbund „Nachhaltige Verwertungsstrategien für Produkte und Abfälle aus biobasierten Kunststoffen“. Der Fokus des Vorhabens lag auf der praxisnahen Erforschung des Sortier- und Recyclingverhaltens von Produkten und Abfällen aus biobasierten Kunststoffen, wie zum Beispiel Polylactid (PLA). Das Teilvorhaben TV 4.1, wurde in Zusammenarbeit des *IfBB* – Instituts für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe und der *Bösel Plastic Management GmbH* (TV 4.2) (*BPM GmbH*) sowie weiteren Industriepartnern bearbeitet. Inhaltlich ging es dabei um die Aufbereitung und dem werkstofflichen Wiedereinsatz von biobasierten Kunststoffen aus dem Pre-Consumer-Bereich. Die Etablierung und Optimierung eines qualitativ hochwertigen mechanischen Recyclings für das derzeit mengenmäßig wichtigste Biopolymer Polylactid (PLA) war das übergeordnete Ziel dieses Teilvorhabens. Abgrenzend zu den anderen vier Teilvorhaben innerhalb des FNR-Forschungsverbundes „Nachhaltige Verwertungsstrategien für Produkte und Abfälle aus biobasierten Kunststoffen“ hat sich dieses Forschungsvorhaben explizit mit den Industrieabfällen, die bei der Produktion von Danone-Joghurtbechern in einem nicht unerheblichen Maße anfallen, befasst. Die PLA-Stanzabfälle, die mit Klebstoffen und bedrucktem Papier (Etiketten) versehen sind, sollten in die gesamte Prozesskette, d.h. das mechanische Recycling, die Charakterisierung und Optimierung der Rezyklate sowie die Entwicklung neuer Produkte auf Basis der recycelten Polylactide, in Zusammenarbeit mit industriellen Partnern in verschiedenen Bereichen entlang der gesamten Wertschöpfungskette, erfolgen. Durch die Forschungs- und Entwicklungsarbeit wird die BPM GmbH in der Lage sein, die Entwicklung des Materials auf Basis eines recycelten PLAs durch ausgedehnte Versuche auf ihren Produktionsanlagen, Musterungen auf Extrusions- und Spritzgießmaschinen im Markt beim Kunden und Materialuntersuchungen voranzutreiben. Nach den bisherigen Erfahrungen ist der Markt zwar noch reserviert gegenüber diesem neuen PLA Recycling Materials, jedoch steigt das Interesse zunehmend. Beim Produkt PLA handelt es sich um einen chemisch neuartigen, meist noch sehr erklärungsbedürftigen Polymerwerkstoff, dessen Vorteile gegenüber den herkömmlichen fossilen Kunststoffen sowie ein möglicher Einsatzbereich in neuen Anwendungen vielen nicht bewusst ist. Insbesondere der Einsatz von hochwertigen Rezyklaten, hergestellt aus Pre-Consumer Abfällen, mit einer gezielten Herstellung und Additivierung würde vielen Unternehmen die Einsatzmöglichkeit von sehr nachhaltigen, rezyklierten PLA-Biokunststoffen für bisherige Produkte vereinfachen; sowohl von technischen Seite aus wie auch wirtschaftlich. Die fünf wissenschaftlichen und technischen Arbeitsziele des TV 4 beinhalteten:

1. **Analyse der Rezyklate aus dem bisher bestehendem Recyclingprozess:**
   Um einen Ist-Stand zu generieren und spätere Qualitätssicherung gewährleisten zu können, wurden zunächst die bisher bestehenden Recyclingprozesse der Fa. *BPM GmbH* bzw. die daraus resultierenden Rezyklate analysiert.
2. **Prozessentwicklung**
   Anpassung und Optimierung des bestehenden Recyclingprozesses der Fa. *BPM GmbH* auf die PLA-Industrieabfälle.
3. **Rezyklatqualität**
   Entwicklung von PLA-Rezyklaten, die einen hohen Reinheitsgrad aufweisen, d.h. z.B. wenig Restbestandteile wie Papier, Farben etc. enthalten und eine gleichbleibende Qualität zeigen.
4. **Anwendung der Rezyklate**
   Gezielte Substitution konventioneller Kunststoffe bzw. Bauteile mit diesen Rezyklaten, um eine Marktetablierung zu forcieren bzw. weitervorzutreiben. Je nach Anwendung und Gebrauchsphase sind die Anforderungen an das rezyklierte PLA sehr unterschiedlich.
5. **Vergleich mit anderen Recyclingmethoden**
   Ein Ziel des gesamten Verbundvorhabens war es, die in den verschiedenen Teilvorhaben entwickelten Recyclingprozesse miteinander zu vergleichen. Dazu wurden in den verschiedenen Teilvorhaben, wie auch im Rahmen dieses Teilprojekts ökobilanzielle Daten des Recyclingprozesses

gesammelt und dem Verbundpartner Fraunhofer UMSICHT zwecks ökologischer Bewertung der Nachhaltigkeit zur Verfügung gestellt.

Ein weiteres Ziel dieses Teilvorhabens war es, die mit PLA erzielten Ergebnisse auch auf andere Biokunststoffe z.B. Polyhydroxyalkanoate, Stärkeblends, Celluloseacetate oder Polyamide zu übertragen. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein dieser Abfallstoffströme und eine mengenmäßige Verfügbarkeit dieser Materialien.

# 1. Aufgabenstellung und Zielsetzung

## *1.1 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen*

Die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse dieses Teilprojekts des Verbundvorhabens sind die erfolgreiche Optimierung des mechanischen Recyclingprozesses von PLA aus Produktionsausschüssen (Stanzabfällen) bei der Firma *Bösel Plastic Management GmbH* sowie die erfolgreiche Additivierung des PLA-Rezyklats dahingehend ein hydrolysestabilisiertes und/oder zäheres PLA-Rezyklat zu entwickeln.

Es konnte aufgezeigt werden, dass PLA sich mit einem technisch vergleichbaren Aufwand, analog zu konventionellen Kunststoffen, zu einem Rezyklat aufarbeiten lässt. Zusammenfassend kann von einem relativ stabilen Prozess des mechanischen Polylactid-Pre-Consumer bzw. Post-Production Recyclings bei *Bösel Plastic Management GmbH* ausgegangen werden. Die Schwankungen ergeben sich durch unterschiedliche Inputqualitäten. Untersuchungen zeigten, dass dies einen höheren Einfluss auf die resultierende Rezyklatqualität hat, als die Variation der Recycling-Prozessparameter in bestimmten Grenzen.

Aufgrund der chemischen Struktur ist der Einsatz von unmodifizierten PLA allerdings durch bestimmte limitierende Eigenschaften (wie z.B. Hydrolyse, geringe Wärmeformbeständigkeit, etc.) für viele technische Anwendungen nicht ohne weiteres abbildbar. Den PLA-Rezyklaten aus Jogurtbechern liegt ein PLA-Tiefzieh- bzw. -folientyp (PLA von NatureWorks Ingeo™ 2003D) zugrunde. Dieser PLA-Typ weist einen D-Isomer-Anteil von ca. 4,3% [1] bzw. eine geringe stereochemische Reinheit auf, so dass eine Nukleierung nicht möglich ist. Damit einhergehend kann gesagt werden, dass die thermomechanischen Eigenschaften nicht erhöht werden konnten, so dass der Wiedereinsatz dieser PLA-Rezyklate nur eingeschränkt möglich ist. Zudem werden nur Kunststoff-Rezyklate für den Kontakt mit Lebensmitteln (z.B. als Verpackung) zugelassen, die ein Verfahren der EFSA [2] Sicherheitsbewertung unterzogen und von der Europäischen Kommission (nach Verordnung (EG) Nr. 282/2008) zugelassen wurden. Das betrachtete PLA-Rezyklat aus Stanzabfällen ist daher nicht lebensmittelrechtlich zugelassen, so dass Anwendungen für diesen speziellen PLA-Rezyklat-Typ im Garten- und Landschaftsbau, im innerdeutschen Transportwesen, zur Herstellung von Spulen für den 3-D-Druck sowie im Bestattungs- bzw. Friedhofswesen gefunden wurden. Das optimierte PLA-Rezyklat wird bereits erfolgreich für den kommerziellen Einsatz von Pflanztöpfen und Transportecken für die innerdeutschen Lieferungen sowie Spulen für den 3-D-Druck realisiert. Neben den erwähnten PLA-Rezyklaten wurden im Rahmen dieses Teilprojekts weitere Pre-Consumer Stoffströme von Biokunststoffen eruiert. Dazu gehören celluloseacetatbasierte Produktionsausschüsse, welche bei der Produktion von Schreibgeräten anfallen. Zudem kam ein weiterer PLA-Pre-Consumer-Stoffstrom, der auf einem anderen PLA-Typen basiert. Es handelt sich hier bei der Polymerbasis um ein PLLA-Homopolymer. Diese PLLA-Produktionsausschüsse fallen bei der Produktion von Spulen an, die für den 3-D-Druck vorgesehen sind.

## *1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde*

Das Forschungsteilvorhaben sollte sich mit dem mechanischen Recycling der Industrieabfälle, die bei der Produktion von PLA-basierten Danone-Joghurtbechern anfallen, befassen. Voraussetzung dafür war das Vorhandensein dieser Abfallstoffströme und eine mengenmäßige Verfügbarkeit dieser Materialien.
Bei der Auswahl der Projektpartner für das Teilvorhaben 4.1, ist es dem IfBB gelungen, das Unternehmer *BPM GmbH* zu gewinnen. Das Kerngeschäft der *BPM GmbH* ist die Herstellung von Polypropylen- und Polystyrolrezyklaten, welche unter den Namen BPM-Propylen und BPM-Styrol erfolgreich vertrieben werden. Durch spezielle Aufbereitungs- und Herstellungsverfahren ist die *BPM GmbH* in der Lage, u.a. auch Verbundmaterialien aus der Lebensmittelindustrie als Pre-Consumer Materialien zu verarbeiten. Diese Materialien fallen überwiegend als Stanzgitter nach dem Thermoformverfahren an und werden von großen Produzenten aus der Lebensmittelindustrie entsorgt. Die *BPM GmbH* verfügt über einen passenden Maschinenpark und erforderliche Recyclinganlagen.
Zudem konnten kompetente industrielle Partner für das Projekt gewonnen werden. Mit den verschiedenen Firmen *Jacob Winter GmbH*, *Schneider Schreibgeräte GmbH*, *Sonoco GmbH* und *Möbius und Ruppert GmbH* sind Anwender aus verschiedenen Branchen in das Vorhaben eingebunden. Die Firmen haben unterschiedliche Schwerpunkte und auch Anforderungen bzw. Voraussetzungen an die Produkte. Die Firma

*Memo AG*, deren Tagesgeschäft die Bewerbung und der Vertrieb von Büroartikelprodukten ist, sollte das Vorhaben durch gezielte Werbung der substituierten Produkte unterstützen.

## *1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens*

Das Projekt umfasst 20 Arbeitspakete und wurde in drei Projektphasen unterteilt, die innerhalb von 36 Monaten abgearbeitet wurden.

- Phase 1: Forschung und Entwicklung an der Recyclinganlage
  - Analyse der Rezyklate aus bestehendem Recyclingprozess
  - Prozessentwicklung und -optimierung der Recyclinganlage
  - Stabile Rezyklatqualität, Qualitätssicherung
  - Ökobilanzierungsdatensammlung
- Phase 2: Optimierung und Materialentwicklung
  - Recherche nach möglichen Additiven für das Danone-PLA-Rezyklat und deren Beschaffung
  - Anwendung der Rezyklate; Modifizierung, Additivierung
  - Stabilisierung der Rezyklate
- Phase 3: Produktentwicklung
  - Produktherstellung in Zusammenarbeit mit den Industriepartnern
  - Charakterisierung der Produkte
  - Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Das Teilvorhaben 4.1 begann am 01.11.2014. U.a. aufgrund einer langwierigen Personalsuche wurde das Projekt mit einer Verzögerung von sechs Monaten erst am 15.05.2015 begonnen. Die Dauer der einzelnen Phasen hat sich dadurch nicht geändert. Um das Projektziel zu erreichen, war es nötig, die sechs Monate der geplanten Projektlaufzeit an das geplante Projektende (siehe *Tabelle 1*, Arbeitsplan/Zeitplan) anzuhängen. Dadurch ergab sich eine kostenneutrale Verschiebung der Projektlaufzeit bis zum 31.10.2017. Die erforderlichen Arbeitspakete der 1. Phase (Forschung und Entwicklung, an der Recyclinganlage) konnten in der vorgegebenen Zeit von ca. 12 Monaten erfolgreich erarbeitet werden.

*Tabelle 1: Arbeitsplan / Zeitplan*

| | Arbeitsplann/Zeitplan | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 2014/2015 | 2015 | | | | | | | | 2016 | | | | | | | | | | | | | 2017 | | | | 2017 | | | | | | | | | | | |
| AP | | 11-04 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | | | | |
| | Personalsuche, Bereitschtellung der Outputströme | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1. Phase ( Forschung und Entwicklung, an der Recyclinganlage) | | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | Evaulierung der Output-Ströme | | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Auswertung der Ergebnisse (IfBB) vs. Prozessdaten(Fa. BPM) | | | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Anpassung der Prozesstechnik (IfBB, Fa. BPM) | | | | | x | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Analytische und thermomechanische Materialcharakterisierung | | | | | | | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | Spritzgießtechnische Verarbeitung | | | | | | | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | Optimieren der Prozesstechnik (IfBB, Fa. BPM) | | | | | | | | | x | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | Analytische und thermomechanische Materialcharakterisierung | | | | | | | | | | x | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | Spritzgießtechnische Verarbeitung (IfBB) | | | | | | | | | | | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | Auswertung der Ergebnisse (IfBB) (Prozessstabilität, Rezyklatqualität) | | | | | | | | | | | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Bereitschtellung der ersten Daten zur Ökobilanzierung | | | | | | | | | | | | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | **Meilenstein 1.: Bewertung der technischen Machbarkeit** | | | | | | | | | | | | | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 2. Phase Optimierung und Materialentwicklung | | | | | | | | | | | | | | x | x | x | x | x | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | Beschaffung geeigneter Additive | | | | | | | | | | | | | | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | Additivierung der Rezyklate, Erstellung von Mischungen | | | | | | | | | | | | | | | x | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | Charakterisierung der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften | | | | | | | | | | | | | | | | x | x | x | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 13 | Verifizierung der Ergebnisse der Recyclinganlage | | | | | | | | | | | | | | x | x | x | x | x | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | Bereitstellung der Daten zur Ökobilanzierung | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | **Meilenstein 2.: Beurteilung der wirtschaftlichen Machbarkeit** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | x | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 3. Phase Produktenentwicklung | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | x | x | x | x | x | x | x | x | | | | | | | | |
| 15 | Produktherstellung | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | x | x | x | x | x | | | | | | | | | | | |
| 16 | Charakterisierung der Produkte | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | x | x | x | x | | | | | | | | | | |
| 17 | Optimierungsschleife | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | x | x | x | x | x | | | | | | | | |
| 18 | Wirtschaftlichkeitsbetrachtung/Qualitätsvergleich | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | x | x | | | | | | |
| 19 | Bereitschtellung der belastbaren Daten zur Ökobilanzierung | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | x | x | | | | | | |
| 20 | Dokumentation | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | x | x | x | x | x | x | x | x | | | | | | |

Im Vergleich mit der ursprünglichen Zeitplanung wurden in der zweiten und dritten Phase die Änderungen vorgenommen, siehe *Tabelle 2* (rote Kreuze).

*Tabelle 2:modifizierter/ geänderter Arbeitsplan / Zeitplan ab Mai 2016 des Teilvorhaben 4.1 (IfBB)*

| | Arbeitsplan/Zeitplan ab Mai 2016 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 2016 | | | | | | | | 2017 | | | | | | | | | | |
| AP | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| | 2. Phase Optimierung und Materialentwicklung | x | x | x | x | x | x | x | x | | | | | | | | | | | |
| 10 | Beschaffung geeigneter Additive | x | x | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | Additivierung der Rezyklate, Erstellung von Mischungen | | x | x | x | x | x | x | x | x | x | | | | | | | | | |
| 12 | Charakterisierung der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften | | | x | x | x | x | x | x | x | x | | | | | | | | | |
| 13 | Verifizierung der Ergebnisse der Recyclinganlage | x | x | x | x | x | x | x | | | | | | | | | | | | |
| 14 | Bereitstellung der Daten zur Ökobilanzierung | | | | | | | x | x | | | | | | | | | | | |
| | **Meilenstein 2.: Beurteilung der wirtschaftlichen Machbarkeit** | | | | | | | | x | | | | | | | | | | | |
| | 3. Phase Produktenentwicklung | | | | | | | | | | | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| 15 | Produktherstellung | | | | | | | | | x | x | x | x | x | x | x | x | | | |
| 16 | Charakterisierung der Produkte | | | | | | | | | | | x | x | x | x | x | x | | | |
| 17 | Optimierungsschleife | | | | | | | | | | | | x | x | x | x | x | x | | |
| 18 | Wirtschaftlichkeitsbetrachtung/Qualitätsvergleich | | | | | | | | | | | | | | | | | x | x | |
| 19 | Bereitschtellung der belastbaren Daten zur Ökobilanzierung | | | | | | | | | | | | | | | | | x | x | |
| 20 | Dokumentation | | | | | | | | | | | x | x | x | x | x | x | x | x | |

Diese Änderungen im Arbeits- und Zeitplan waren erforderlich, da bei einem der Industriepartner (*Möbius & Ruppert GmbH & Co. KG)* aufgrund von wirtschaftlichen Schwierigkeiten keine Kapazität für Abmusterungen bestanden. Bei der Suche nach neuen Anwendungsmöglichkeiten des Danone-PLA-Rezyklats, ergaben Überlegungen und Recherchen, das Material im Bereich des Bestattungs- bzw. Friedhofswesen (Firma *Jakob Winter GmbH*) einzusetzen

# 2. Stand der Technik

## *2.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde*

Biokunststoffe sind am Markt verfügbar, im Jahr 2014 mit 1,7 Mio.t /Jahr (siehe *Abbildung 1)* und ihr Anteil am Kunststoffmarkt wird weiter steigen (bis 2020 auf 9,4 Mio. t/Jahr). Deshalb soll ein geeigneter Recyclingweg generiert werden, um die Nachhaltigkeit weiter zu erhöhen. Gerade vor diesem Hintergrund sollten die Recyclingsysteme für biobasierte Kunststoffe angepasst werden.

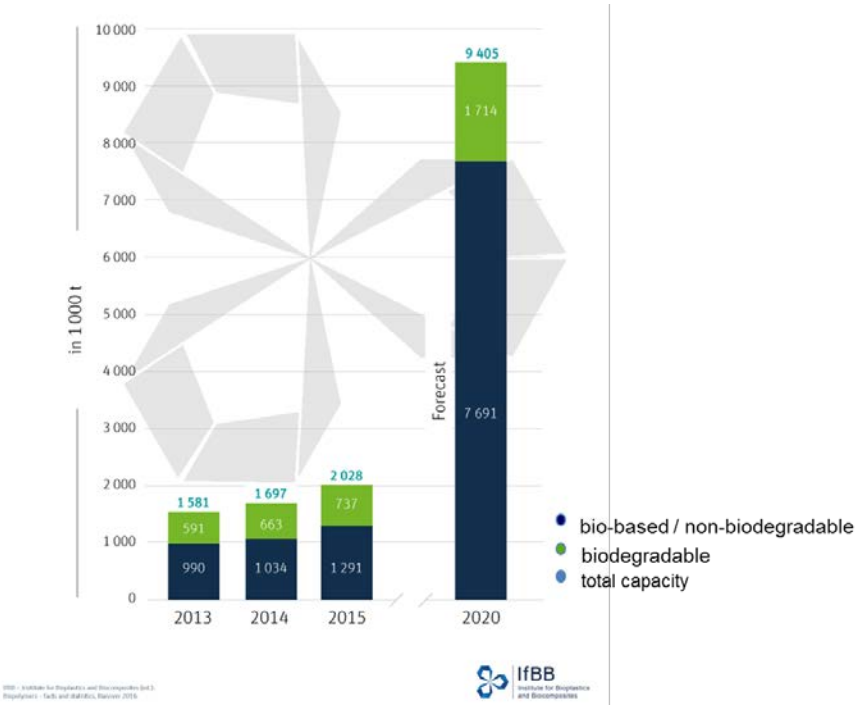



*Abbildung 1 Marktpotenzial von Biopolymeren [3])*

Produkte aus biobasierten Kunststoffen sind zudem auch aufgrund eines zunehmenden Umweltbewusstseins in immer mehr Produktbereichen (siehe *Abbildung 2*), wie z.B. dem Verpackungsbereich (PLA-Joghurtbecher

von Danone, biobasierte PET Flasche für Coca Cola oder Volvic), Kosmetikverpackungen der Fa. *Procter & Gamble*), Büroartikelbereich (Korrekturroller der Fa. *Henkel*) u.v.m. zu finden.

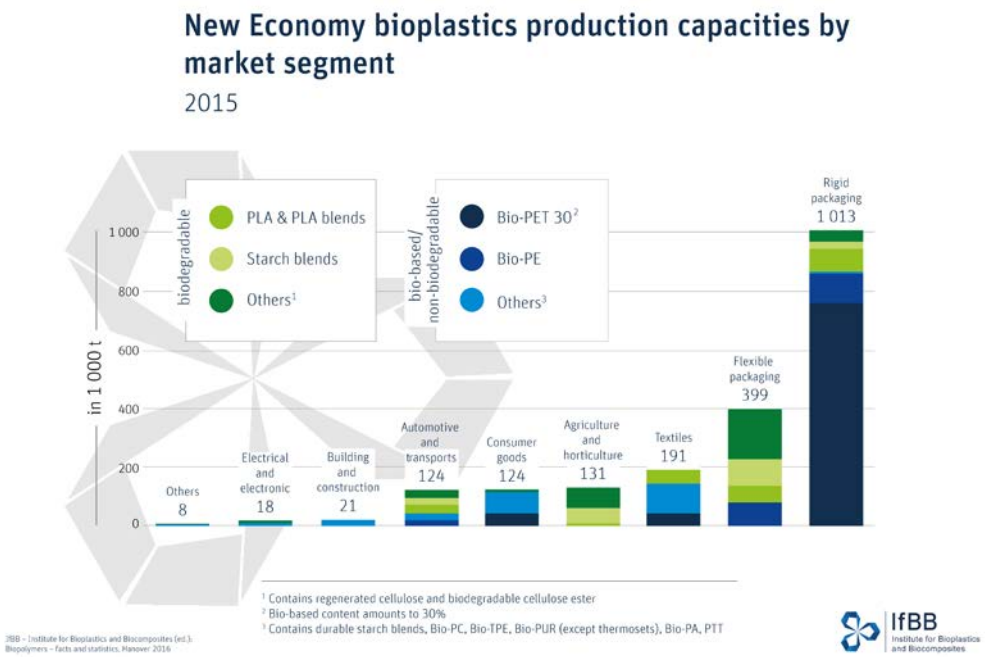



*Abbildung 2 Marktsegmente der Biokunststoffe [4])*

Wie in der *Abbildung 3* ersichtlich ist, sind mehrere Entsorgungsmöglichkeiten für Biokunststoffe denkbar. Um einen möglichst hohen Nutzen aus den Abfällen zu generieren, bietet sich je nach Möglichkeit ein werkstoffliches Recycling oder ein thermisches Recycling der Biopolymere durch direkte Verbrennung oder auch durch eine Umwandlung zu Biogas an, so dass neben der Abfallverwertung ein weiterer energetischer Nutzen entsteht, bei der die erzeugte Menge $CO_2$ exakt der Menge entspricht, die auch bei einer Kompostierung entstehen würde [5-6].
Nach Auffassung des IfBB stellt die Kompostierung von Biokunststoffen nicht zwangsläufig eine sinnvolle Entsorgungsmöglichkeit dar.Dieser Ansatz sollte nur dort forciert werden, wo die Abbaubarkeit einen zusätzlichen Nutzen darstellt, wie z.B. in Form von landwirtschaftlichen Folien, die nach der Nutzungsphase in den Boden untergepflügt werden können, medizinischen Materialien, deren Abbaugeschwindigkeit dem Heilungsverlauf entspricht oder Bioabfallsäcke, die zusammen mit dem Inhalt in die Kompostierung gegeben werden.
Die Kaskadennutzung von Biokunststoffen sollte, wie auch bei den konventionellen Kunststoffen, im Vordergrund stehen. Deshalb soll ein geeigneter Recyclingweg generiert werden, um die Nachhaltigkeit weiter zu erhöhen. Gerade vor diesem Hintergrund sollten Recyclingsysteme für biobasierte Kunststoffe angepasst werden. Da bei den neuartigen Biokunststoffen das PLA mengenmäßig der wichtigste Materialtyp darstellt, erscheint es sinnvoll mit diesem Material zu beginnen.

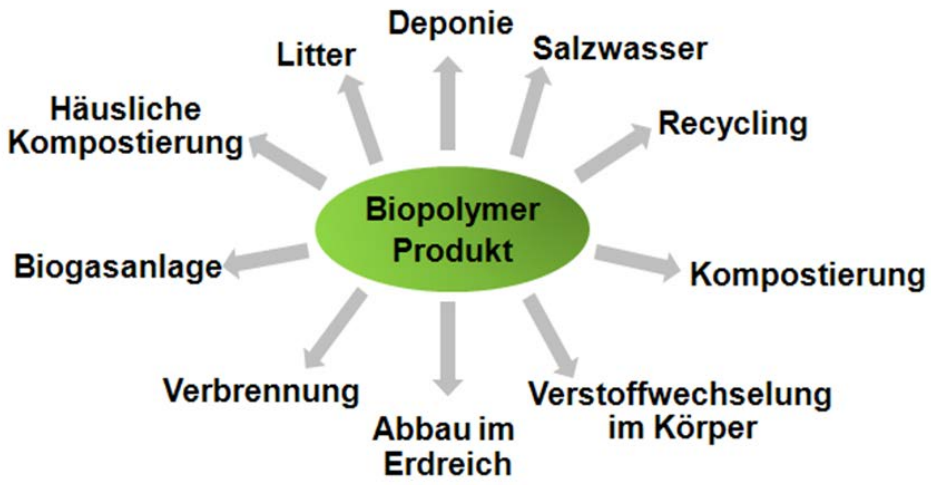



*Abbildung 3 Entsorgungsoptionen von Biopolymeren [5]*

Ein wichtiger Punkt bei der Kaskadennutzung ist, dass der Werkstoff vor der finalen Entsorgung mehrfach verwendet wird, so dass ein mechanisches Recycling von Biokunststoffen bzw. daraus hergestellten Produkten zu forcieren ist. Eine vorherige mehrfache stoffliche Nutzung von biobasierten Kunststoffen schließt eine anschließende energetische Verwertung nicht aus. Dagegen schließt eine direkte Verbrennung von Biomasse eine anschließende stoffliche Nutzung aus. Das dabei gebildete $CO_2$ muss zunächst wieder über einen erneuten Photosynthese-Kreislauf fixiert und in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden [7-8].

Polylactid

PLA ist ein aliphatischer Polyester und besitzt neben den Kohlenstoffatomen, bedingt durch eine Esterbindung, ebenfalls Sauerstoff in der Molekülkette. Die charakteristische Restgruppe dieses Esters ist eine Methylgruppe ($CH_3$, unpolare Alkylgruppe). Die vereinfachte chemische Struktur von PLA ist in *Abbildung 4* dargestellt.

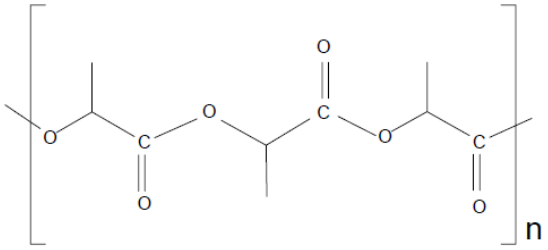



*Abbildung 4: Chemische Struktur von Polylactid [9]*

Die Methylgruppe macht das Polylactid weitestgehend wasserabweisend (hydrophob), wodurch die Wasseraufnahme und dementsprechend auch die Hydrolyserate der Esterbindung gesenkt werden. Darüber hinaus weisen die Methylgruppen eine große, sterische Hinderung beim hydrolytischen Abbau auf. Bei thermischer Belastung und nicht ausreichender Materialtrocknung (z.B. spritzgießtechnische Verarbeitung) kann es jedoch zu einer Spaltung der Esterbindung (Hydrolyse) kommen. Ungetrocknetes Polylactid weist bei 23°C, 50 wt% Luftfeuchtigkeit (Normklima) einen Feuchtegehalt von ca. 3000 ppm auf (< 300 ppm wird für die Verarbeitung empfohlen). Um Aussagen zur Affinität bzgl. der Hydrolyseanfälligkeit von PLA machen zu können sind u.a. die Säurezahlen (Maß an freien Säuren im PLA [mg KOH / g Probe]) eine wichtige Größe. Die Untersuchungen zum mechanischen Recycling wurden von PLA-Verpackungsmaterialien durchgeführt. Diese haben gezeigt, dass PLA trotz häufig geäußerter Befürchtungen (Kettenabbau, Verlust von mechanischen Eigenschaften, usw.) recycelt werden kann [10].

## *2.2 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden*

### 2.2.1 Mechanisches Recycling der PLA-Pre-Consumer-Abfälle in der Praxisanlage (TV 4.2 *Bösel Plastic Management GmbH*)

Das mechanische Recycling charakterisiert allgemein die physikalische Trennung und Umwandlung eines Polymers ohne die grundlegende chemische Struktur zu verändern. Die resultierenden Rezyklate zeichnen sich demnach durch ähnliche Eigenschaften wie die Neuware aus. Eingesetzt wird das mechanische Recycling insbesondere bei homogenen, sauberen Inputmaterialien, die in großem Umfang vorliegen [11]. Da dies bei den anfallenden Pre-Consumer-Abfällen der Fa. *Danone GmbH* der Fall ist, setzt die Fa. *Bösel Plastic Management GmbH* eine mechanische Wiederaufbereitung der PLA-Stanzabfälle (*Abbildung 5*) der *Activia* Becherproduktion ein.

*Abbildung 5: PLA-Stanzabfälle der Activia Becherproduktion*

Das eingesetzte Recyclingverfahren basiert auf der mechanischen Zerkleinerung des Inputmaterials, sowie der anschließenden Trennung der entstehenden Fraktionen. Die *Abbildung 6* stellt die einzelnen Verfahrensschritte, die bei der Fa. *Bösel Plastic Management GmbH* durchgeführt wurden, schematisch in chronologischer Reihenfolge dar.

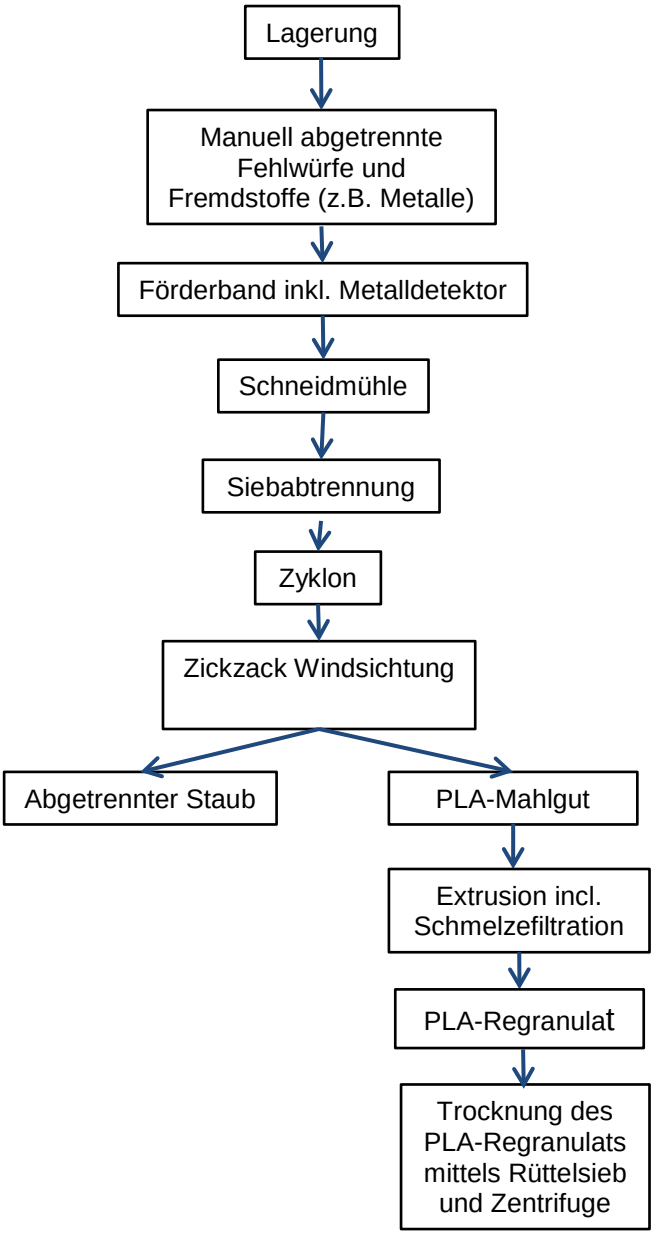



*Abbildung 6: Verfahrensschema des Pre-Consumer-Recyclings der Fa. Bösel Plastic Management GmbH*

Die PLA-Stanzabfälle, die bei der Danone PLA-Jogurtbecher-Produktion anfallen, werden gesammelt und als Ballenware zum Recycler (*BPM GmbH*) transportiert. Dort erfolgt zunächst ein Öffnen der Ballen und ein manuelles Vorsortieren des Recyclingmaterials. Im Anschluss wird der Recycling-Input über ein Förderband mit der Geschwindigkeit 1 U/min zur **Schneidmühle** transportiert. Das Zerkleinern bringt Kunststoffe in eine verarbeitbare Form, so dass die Schneidmühle den Inputstrom gängig macht für die folgenden Verarbeitungsschritte [12]. Das Zerkleinern des Kunststoffes kann zu einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften führen. Insbesondere die Zähigkeit, die Elastizität und die Wärmeformbeständigkeit des Kunststoffes können sich durch diesen Prozess ändern [13]. Die Schneidzerkleinerung kennzeichnet sich durch eine hohe Spannungseinwirkung an definierten Partikelstellen aus. Diese starke lokale Verformung des Kunststoffes führt zur Trennung, jedoch nicht zum Aufschmelzen. Die Zerkleinerung erfolgt als drückender, periodisch wirkender Schnitt mit einer Gegenschneide [14]. Der Kunststoff wird so lange zerkleinert, bis er die Maschengröße des **Siebes** unterschritten hat und dieses passieren kann. Die Verweilzeit ist demnach möglichst gering zu halten, um hohe Durchsätze und geringe Belastungen für die Kunststoffe zu gewährleisten. Ziel des Siebens (siehe *Abbildung 7*) ist es, Gemische nach ihrer Korngröße (Partikelgröße) zu trennen. In Bezug auf die Schneidmühle entscheidet die Wahl des Siebes, die Körnung des Rezyklatmahlguts.

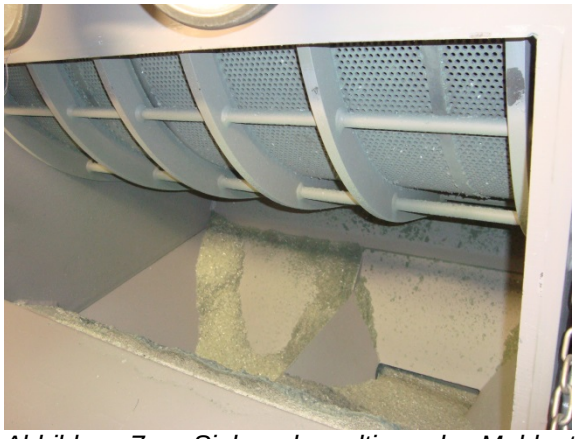


*Abbildung 7: Sieb und resultierendes Mahlgut nach Schneidmühle*

Der zerkleinerte Kunststoff kann im Folgenden abgeführt und weiter aufbereitet werden. Die Aufbereitung im **Zyklon** gehört zu den Fliehkraftverfahren. Schwerere Partikel werden durch die Fliehkräfte an die Wände des Zyklons gedrückt und gleiten an diesen hinab. Auf leichtere Partikel wirken entsprechend geringere Kräfte, sodass diese den Zyklon mit dem Luftstrom nach oben verlassen. So kommt es zur Trennung eines Partikelgemisches [15]. Eine weitere Aufgabe des Zyklons ist das Trennen des Luft-Partikel-Gemisches, hier wird die verwirbelte Luft abgetrennt und somit der Förderstrom beruhigt. Die schwereren Polymerpartikel gehen im Anschluss an die Zyklonaufbereitung in den **Windsichter** über. Das Windsichten ist ein mechanisches Trennverfahren, welches zur Trennung fester disperser Phasen eingesetzt wird. Prinzipiell findet die Klassifizierung in mindestens zwei Klassen (hier Staub/Papier und PLA-Mahlgut) statt. Erreicht wird die Trennung durch ein gasförmiges Umgebungsmedium (hier Luft), welches, durch Strömung, Kraft auf die zu trennenden Partikel auswirkt.

Eine besondere Bauart des Windsichters ist der Zick-Zack-Windsichter (siehe *Abbildung 8)*, welcher so auch bei der Fa. *BPM* vorhanden ist.

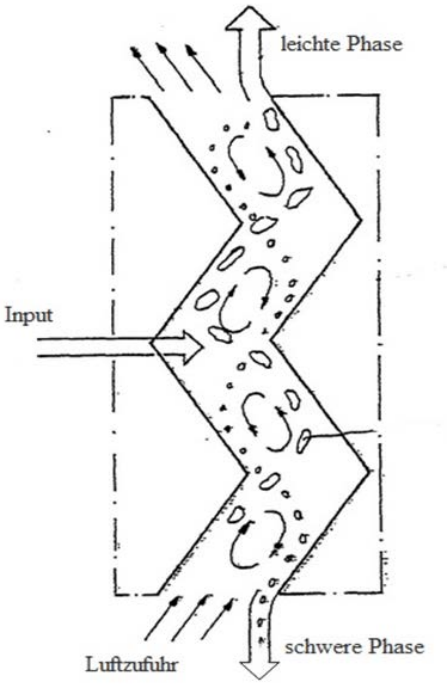


*Abbildung 8: Darstellung der Funktionsweise des Zick-Zack-Windsichters; Foto rechts: Zick-Zack-Windsichter der Fa. BPM*

Der Zick-Zack-Windsichter trennt nach dem Gegenstrom-Verfahren, jedoch wechseln sich dabei, unter bestimmten Winkeln angeordnete, rechteckige Kanalabschnitte ab. Unter den jeweils entstehenden Kanten bilden sich, wie *Abbildung 8* zeigt, Strömungswirbel aus, welche eine turbulente Rohrströmung herbeiführen, bzw. verstärken. Weiterhin zeigt die *Abbildung 8*, dass die feinen Partikel von Stufe zu Stufe hochgeströmt werden, während die groben Partikel über die unteren Wände nach unten hinabgleiten. Je mehr Stufen des Zick-Zack-Windsichters hintereinandergeschaltet sind, desto höher liegt die Trennschärfe [16].

Nachdem durch das Windsichten letzte Reststoffe vom Rezyklat abgetrennt wurden, liegt als Produkt des mechanischen Recyclings ein weiterhin noch kontaminiertes Kunststoffmahlgut vor. Als weiteres Aufbereitungsverfahren folgte daher eine **Extrusion** des Mahlgutes. Das Schmelzen, Fördern und Homogenisieren der Kunststoffe erfolgt hierbei durch einen Extruder. Im Zuge der Regranulataufbereitung wurde in den Extrusionsprozess ein Schmelzefilter mit einer Maschenweite von 0,150 mm eingesetzt. Mit diesem wurden Verunreinigungen, die größer als 0,150 mm waren, aus der Kunststoffschmelze abgetrennt. Im Anschluss wurde der PLA-Extrudatstrang zerkleinert und mittels **Rüttelsieb** und **Zentrifuge** getrocknet.

## 2.2.2 Verwendete Methoden im Technikum (TV 4.1 IfBB)

### 2.2.2.1 Bestimmung des Papieranteils /Störstoffanteil der Rezyklate

Aus der Mahlgut-Probe wurden die Papierpartikel manuell heraussortiert. Die abgetrennten Papierpartikel wurden wiederum gewogen, sodass sich der massenbezogene Papieranteil der Rezyklate ermitteln ließ. Die Bestimmung des Papieranteils erfolgte für ein Mahlgut ohne Papierabtrennung, die Mahlgüter der Chargen A und B, sowie die Mahlgüter der groben und feinen Siebung und des Mahlguts, welches zweimal über die Recyclinganlage gefahren wurde.

### 2.2.2.2 Schmelze-Masse-Fließrate

Die Schmelze-Masse-Fließrate (MFR) diente zur Charakterisierung des Fließverhaltens eines Thermoplasten bei bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen. Es ist ein Maß für die Viskosität einer Kunststoffschmelze. Daraus lässt sich auf den Polymerisationsgrad in einem Molekül schließen.

Die Schmelze-Masse-Fließrate wurde anhand der folgenden Parameter (siehe *Tabelle 3*) bestimmt.

*Tabelle 3: Parameter der MFR-Bestimmung*

| | Gerät | Norm, Wiederholungen (n) | Prüfmaterial | Anmerkungen | Vortrocknung |
|---|---|---|---|---|---|
| **Schmelze-Masse-Fließrate (MFR)** | Zwick / Roell<br>Mflow | ISO 1133 B<br>n = 2 | Granulat<br>Mahlgut | T = 190°C<br>Belastung = 2,16kg<br>oder | 80°C<br>bis maximale Restfeuchte |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | T = 230°C<br>Belastung = 5kg | < 350 ppm |

### 2.2.2.3 Extrusion (Compoundierung)

Beim Extrudieren werden feste Massen kontinuierlich aus einer Druckkammer durch eine profilierte Düse, gepresst. Dazu wird in der Einzugszone eine Formmasse (Rezyklat, Additiv) aufgenommen, die in der Umwandlungszone plastifiziert sowie in der Ausstoßzone homogenisiert und verdichtet wurde, um abschließend ausgestoßen zu werden. Die Herstellung der Compounds erfolgte durch einen gleichläufigen Doppelschneckenextruder der Firma *KraussMaffei Berstorff* aus der Baureihe ZE 34 Basic (Typ: ZE 34X46D), welcher mit anschließender Wasserkühlung und einem nachgeschalteten Granulator ausgestattet ist. Der Extruder hat eine Länge von 46D (D=34 mm), was einer Länge von 1564 mm entspricht. Der Extruder besitzt eine atmosphärische Entgasungseinrichtung, weshalb eine Vortrocknung der zu verarbeitenden Materialien nicht erforderlich ist.

Das Temperaturprofil des Gehäuses sowie die Drehzahl und der Gesamtdurchsatz des Extrusionsprozesses ist in *Tabelle 4* aufgeführt.

*Tabelle 4:Gehäusetemperaturen, Drehzahl und Gesamtdurchsatz des Extrusionsprozesses*

| **Gehäusetemperaturen in °C** | $T_{Z1}$ | $T_{Z2}$ | $T_{Z3}$ | $T_{Z4}$ | $T_{Z5}$ | $T_{Z6}$ | $T_{Z7}$ | $T_{Z8}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 50 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 |
| **Drehzahl in U/min** | 200 | | | | | | | |
| **Gesamtdurchsatz in kg/h** | 40 | | | | | | | |

Am Kopf des Extruders wird die strangförmig austretende Schmelze durch das Wasserbad zwecks Kühlung geführt. Das abgekühlte Extrudat (Kunststoffstrang) wird mit dem Granulator zerkleinert.

### 2.2.2.4 Spritzgießtechnische Verarbeitung

Alle Materialien wurden vor dem Spritzgießen, mit einem Umlufttrockner materialspezifisch getrocknet (80°C, mind. 8h bis zu einer maximalen Restfeuchte von 350 ppm). Zur Herstellung der Prüfkörper (Zugstab Typ 1A) und zur Herstellung der Platten (siehe Abbildung 9) nach DIN EN ISO 527 wurde eine Spritzgießmaschine der Firma *KraussMaffei Berstorff*, mit der Bezeichnung KM 50-180 AX, eingesetzt. Bei der verwendeten Schnecke handelt es sich um eine 3-Zonen-Standard-Schnecke. Der Prozess lief vollautomatisch. Die Prozesstemperaturen für die Verarbeitung von PLA lagen zwischen 165°C und 210°C. Die Werkzeugtemperatur betrug 20°C. Darüber hinaus gab es auch Versuche mit höheren Werkzeugtemperaturen, dies wird im *Kapitel II.1.2.6.3* näher beschrieben.

Die Prozesstemperaturen für die Verarbeitung von Celluloseacetat lagen zwischen 170°C und 220°C. Die Werkzeugtemperatur betrug 20°C.

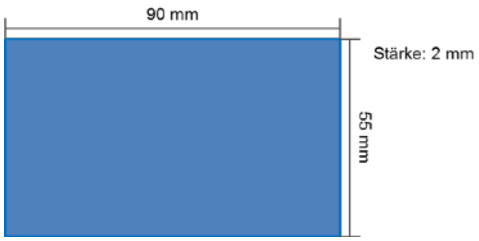



*Abbildung 9: Geometrie der verspritzten Platten*

### 2.2.2.5 Klimatest

Die Produkte sind während ihrer Lebensdauer verschiedenen Einflüssen ausgesetzt. Durch den Klimatest können bestimmte Umwelteinflüsse (Temperatur + Luftfeuchtigkeit) untersucht werden. Im Klimatest kann die Beständigkeit von Werkstoffen durch eine Belastung untersucht werden. Dieser Test ist gekoppelt mit anschließenden Eigenschaftsuntersuchungen, z.B. mittels thermischer Analysen, Molmassenverteilungs-untersuchungen (GPC-Analysen) und der Beurteilung optischer Eigenschaften. Um die Veränderungen festzustellen zu können, werden alle Untersuchungen vor und nach dem Test durchgeführt. Die Materialien wurden an Zugsstäben Typ 1A geprüft. Die jeweiligen Parameter (Zeit, Temperatur und Luftfeuchtigkeit) sind der folgenden *Tabelle 5* und *Abbildung 10* zu entnehmen.

*Tabelle 5: Verwendete Parameter des Klimatests*

| Zeit | Phase | Parameter |
|---|---|---|
| 90 min | Aufheizphase | von 23°C bis 75°C bei 80 % rel. Luftfeuchte |
| 72 Stunden | Haltezeit | 75°C bei 80% rel. Luftfeuchte |
| 90 min | Abkühlphase | von 75°C auf 23°C, 80 % rel. Luftfeuchte |

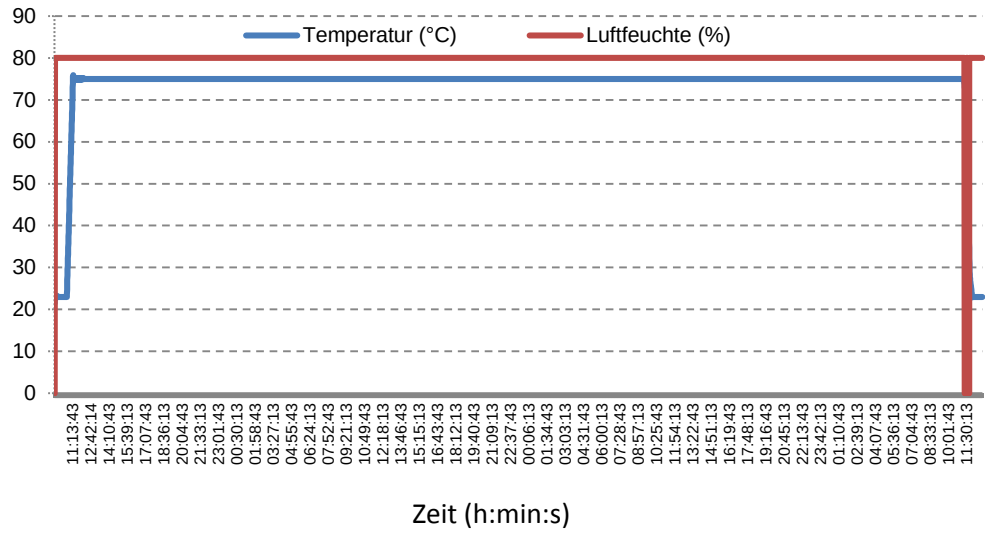



*Abbildung 10: Verlauf des Klimatests*

### 2.2.2.6 Störstoffanalyse

Um Aussagen zu den Störstoffanteilen im Rezyklat machen zu können, muss dieser zunächst ermittelt werden. Mittels Computertomographie und Fibreshape-Messungen wurden Störstoffanalysen durchgeführt. Dabei konnten mögliche Kontaminationen der Rezyklate gut quantifiziert werden.

#### 2.2.2.6.1 Computertomographie

Mit Hilfe der Computertomographie können zudem zerstörungsfrei Prüfkörper (Zugstäbe Typ 1A) vermessen werden. Dazu wurde der Zugstab in die Messkammer des CT-Geräts „Computertomograph Procon X-Ray CT-AlphaDuo“ gelegt und der Störstoffanateil (Defekte) bestimmt. Neben der Bestimmung der Anteile konnten auch die Störstoffe im Zugstab lokalisiert werden. Es wurden je Material drei Prüfkörper vermessen. Die *Tabelle 6* zeigt die Analysen-Parameter der CT-Analyse.

*Tabelle 6:* Analysen-Parameter der CT-Analyse

| Analyse-Parameter | PLA-Mahlgut-Chargen | PLA-Regranulat-Chargen |
|---|---|---|
| Röhrenspannung [kV] | 80 | 100 |
| Röhrenstromstärke [µA] | 70 | 200 |
| Integrationszeit [ms] | 200 | 200 |
| Scandauer [min] | 43 | 308 |
| Voxelgröße [µm] | 5,6 | 22,6 |

#### 2.2.2.6.2 Fibreshape-Analyse

Mit der Fibreshape-Analyse kann die Partikelgröße der Störstoffe bestimmt werden. Dazu wurde der Zugstab auf einen Flachbrettscanner gelegt und abgescannt. Es wurden insgesamt fünf Prüfkörper gemessen. Diese Messung ist eine optische Bildanalytik. Zum Einsatz kam ein Flachbettscanner der Firma *EPSON* (Messmaske: Example Wood shared 1200dpi Epson). Mit der Bildanalysesoftware *FibreShape 5.0.2* (Firma: *Innovative Sintering Technologies AG*). Die Auflösung betrug von 1200 dpi.

### 2.2.2.7 Mechanische und thermomechanische Prüfungen

Die mechanischen und thermomechanischen Prüfungen erfolgten unter in *Tabelle 7* gezeigten Parametern.

*Tabelle 7*: *Parameter der mechanischen und thermomechanischen Messungen*

| | Gerät | Norm / | Prüfkörper | Anmerkung | Konditionierung |
|---|---|---|---|---|---|

| | | Wiederholungen (n) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zugversuch | Zwick / Roell Z020 | DIN EN 527<br>n = 10 | Zugstab 1A | Geschwindigkeit 50 mm/min<br>(für Zug-E-Modul:<br>1 mm/min) | 88h / 23°C<br>relative Luftfeuchte: 50% |
| Charpy-(Kerb-) Schlagzähigkeit | Zwick / Roell HIT 25P B5102E | DIN EN ISO179-1 1eU und 1eA<br>n = 12 | Mittelstück Zugstab<br>Maße (± 2 mm)<br>Länge: 80 mm,<br>Breite 10 mm<br>Höhe: 4 mm | Stützweite:<br>62 mm<br>Schlagposition: edgewise | 88h / 23°C<br>relative Luftfeuchte: 50% |
| Wärmeform beständigkeits temperatur (HDT-A) | CEAST HV500 | EN ISO 75<br>Verfahren A<br>n = 3 | Mittelstück Zugstab<br>Maße (± 2 mm)<br>Länge: 80 mm,<br>Breite 10 mm<br>Höhe: 4 mm | Stützweite:<br>64 mm<br>1,8 MPa / 120 K/h<br>Belastung: flatwise | 88h / 23°C<br>relative Luftfeuchte: 50% |
| Wärmeform beständigkeits temperatur (HDT-B) | CEAST HV500 | EN ISO 75<br>Verfahren B<br>n = 3 | Mittelstück Zugstab<br>Maße (± 2 mm)<br>Länge: 80 mm,<br>Breite 10 mm<br>Höhe: 4 mm | Stützweite:<br>64 mm<br>0,45 MPa / 120 K/h<br>Belastung: flatwise | 88h / 23°C<br>relative Luftfeuchte: 50% |

#### 2.2.2.8 Dichte- und Kontaktwinkelbestimmung der verspritzten Prüfkörper am Tensiometer

Die Dichte wurde in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 1183-1 Verfahren A (Eintauchverfahren) durchgeführt. Dazu wurde das Tensiometer DCAT21 von der Firma *DataPhysics Instruments GmbH* verwendet. Es wurden die geeigneten Messapparaturen sowie das Dichte- und Kontaktwinkel-Messprogramm der Tensiometersoftware SCAT genutzt. Der Probekörper wurde aus der Mitte des Zugstabs Typ1A herausgetrennt. Für die Dichtemessung wurden insgesamt fünf Prüfkörper in 96%igem Ethanol, als Eintauchflüssigkeit, gemessen. Die Messtemperatur war 20,5°C. Für die dynamische Die Kontaktwinkelbestimmung wurden an drei Prüfkörpern in destilliertem Wasser als Eintauchflüssigkeit gemessen.

#### 2.2.2.9 Farb- und Glanzmessung

Für Biokunststoffe stehen bereits Farbadditive, basierend auf nachwachsenden Rohstoffen zur Veränderung der optischen Eigenschaften zur Verfügung. Einige ausgewählte Additive wurden hierbei zur Verbesserung der Optik eingesetzt.

Die farbmetrischen Messungen sowie die Glanzwertbestimmungen werden an den Zugstäben Typ 1A durchgeführt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass hier immer die polierte Seite (Spiegelseite Werkzeug) verwendet wird. Es wurden jeweils 10 Messpunkte (n = 10) mit der Lichtart D65 und einem Beobachtungswinkel von 10° gewählt und mittels Photometer (spectro-guide 45/0 gloss der Fa. *BYK-Gardner GmbH [17-22]*) vermessen. Die so erhaltenen L*a*b*-Werte der Rezyklate geben den L*-Helligkeitswert, den a*-Rot-Grün-Wert und den b*-Gelb-Blau-Wert an. Zusätzlich wird der Glanz ermittelt.

Aus den L*a*b*-Werte können Rückschlüsse über die Farbübereinstimmung/Farbabstand (ΔE-Wert) mit der weiß eingefärbten (0,5 wt% DLC weiß) Referenz Folie (siehe Abbildung 16b) gezogen werden. Der ΔE-Wert wird anhand der folgenden Formel berechnet:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \qquad (1)$$

#### 2.2.2.10 Thermische Analyse

Zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen und Enthalpieänderungen an Rezyklaten bei kontrollierter Temperaturänderung wurde ein Verfahren der thermischen Analyse eingesetzt.

Die thermischen Eigenschaften wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) nach ISO 11357-1, anhand von Granulat- bzw. Mahlgut-Proben (Einwaage: 6 mg ± 0,5 mg) bestimmt.

Weiterführend wurden die Proben, welche zur Rezyklatstabilität herangezogen wurden, mittels oxidativ-thermischer Analyse (Oxidation Induction Temperature = OIT, nach ISO 11357-6) analysiert. Die Einwaage für die OIT-Messungen betrug 16,5 ± 0,5 mg.

Diese beiden Messungen erfolgten am DSC-Gerät 204 F1 Phoenix der Fa. *Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG*. *Tabelle 8* stellt die Temperatureinstellung, Heizrate und Spülgas des DSC-Prozesses dar. *Tabelle 9* zeigt die Einstellungen der OIT-Analyse.

*Tabelle 8:* Einstellungsparametern für thermische Analyse (DSC)

| | **Temperaturbereich (°C)** | **Kühl/Heizrate (K/min)** | **Spülgas** |
|---|---|---|---|
| **1. Aufheizung** | 20 - 210 | 10 | $N_2$ |
| **Abkühlung** | 210 - 0 | 10 | $N_2$ |
| **2. Aufheizung** | 0 - 210 | 10 | $N_2$ |

*Tabelle 9:* Einstellungsparameter für die oxidativ-thermische Analyse (OIT)

| | **Temperaturbereich (°C)** | **Heizrate (K/min)** | **Spülgas** |
|---|---|---|---|
| **Aufheizung** | 20 - 200 | 10 | $N_2$ |
| **Aufheizung** | 200 - 320 | 10 | $O_2$ |

### 2.2.3 Verwendeten Methoden bei anderen Stellen

#### 2.2.3.1 Zerkleinerung von Reststoffen (Fraunhofer WKI)

Im Rahmen des Projektes wurde am *Fraunhofer WKI HOFZET* ein Auftrag zur Zerkleinerung verschiedener Reststoffe bearbeitet. Ziel des Auftrags war es, ein Verfahren zu finden, mit dem Kugelschreiberhülsen aus Celluloseacetat und Produktionsabfälle aus der PLLA-3D-Filament-Herstellung zerkleinert und aufbereitet werden können, dass sie anschließend direkt im Spritzgießprozess eingesetzt werden können.

Die Reststoffe wurden zunächst unter Verwendung unterschiedlicher Mühlen vermahlen und anschließend optisch beurteilt und fraktioniert. Folgende Mühlen kamen hierbei zum Einsatz:

- Wanner Zahnwalzenmühle Xtra2, Walzenzahnbreite: 4mm, verschleißfest und korrosionsbeständig ausgerüstet

*Abbildung 11: Zahnwalzenmühle Xtra2 der Firma Wanner, © Fraunhofer WKI | Marek Kruszewski*

- Universalschneidmühle D25.38 der Firma *Wanner Technik GmbH* mit Hochgestell, 6 mm Siebeinsatz, aufgrund des hohen Durchsatzes und der geringen Verweilzeit im Mahlraum für große Mengen Kunststoffe wie PLLA geeignet

*Abbildung 12: Universalschneidmühle D25.38 der Firma Wanner, © Fraunhofer WKI | Julian Wilshusen*

- Granulator SGS 100E der Firma Scheer, dient eigentlich zur Zerkleinerung von Strängen aus der Extrusion, wurde für die Zerkleinerung „zweckentfremdet“

*Abbildung 13: Granulator der Firma Scheer, © Fraunhofer WKI | Leo Steinmetz*

Die Fraktionierung erfolgt mittels Sieben mit Maschenweiten von 2 mm und 3 mm.

#### 2.2.3.2 Molmassenbestimmung (Fraunhofer IVV)

Mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) werden die mittlere Molmassen (Mw und Mn) sowie die Polydispersität (PD) der Materialien bestimmt. Diese Messung erfolgte in Anlehnung an die DIN 55672. Dazu wurden die Proben (Mahlgut bzw. Granulat) in Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Als Kalibrierstandards wurden in THF gelöste engverteilte Polystyrole verwendet. Die Messtoleranz liegt bei 10 %.

#### 2.2.3.3 Säurezahlmessungen (Fraunhofer WKI)

Die Gesamtsäurezahl (TAV) wurden in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 2114 Verfahren B ermittelt. Die Gesamtsäurezahl charakterisiert das Hydrolyserisiko von Polyestern. Die Gesamtsäurezahl gibt Informationen an, wieviel freie -COOH Gruppen in der Probe vorhanden sind. Das heißt, wie hoch das Hydrolyserisiko ist. Die Probeneinwaage betrug 0,5 g. Das verwendetet Lösemittel war ein Gemisch aus zwei Volumenteile Toluol und einem Volumenteil Ethanol. Zum Lösen der Probe wurde die Lösung auf 60°C für 20 Minuten erwärmt. Bei der Titration wurde eine 0,01 M methanolische Kaliumhydroxidlösung als Maßlösung und als Indikator Phenolphthalein verwendet. Die Messtoleranz der Doppelbestimmung ist 3 %.

#### 2.2.3.4 Spritzgießtechnische Abmusterung der Urne (Jacob Winter GmbH)

Das PLA Regranulat wurde vor der spritzgießtechnischen Verarbeitung in einem Umlufttrockner bei 80°C für acht Stunden zu einer maximalen Restfeuchte von 350 ppm getrocknet. Die Verarbeitungstemperaturen des PLA-Regranulats waren wie folgt:

Zylindertemperaturen von der Düse bis zur Einzugszone:

185°C / 190°C / 185°C / 185°C / 180°C / 175°C / 170 °C.

Werkzeugtemperatur: 15°C

#### 2.2.3.5 Spritzgießtechnische Abmusterung des Stifthalters (Schneider Schreibgeräte GmbH)

Das CA-Mahlgut wurde zunächst bei 80°C und acht Stunden vorgetrocknet. Das getrocknete CA-Mahlgut wurde standardmäßig mit einer Spritzgießmaschine der Firma *Arburg* verarbeitet.
Die Verarbeitungstemperaturen des CA-Mahlguts waren wie folgt:

Zylinder Temperaturen: von Düse zur Einzugszone 235/240/245/240/250

Werkzeugtemperatur: 65°C

#### 2.2.3.6 Spritzgießtechnische Abmusterung der Stifthülse (Schneider Schreibgeräte GmbH)

Das CA-Mahlgut wurde bei 80°C und acht Stunden vorgetrocknet. Das getrocknete CA-Mahlgut wurde mit einer Spritzgießmaschine der Firma Arburg verarbeitet.
Die Verarbeitungstemperaturen für die Stifthülle waren wie folgt:

Zylinder Temperaturen: von Düse zur Einzugszone von 200°C bis 240°C

Werkzeugtemperatur: 40°C

### *2.3 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste*


[1] Analysenzertifikat von NatureWorks B.V. zum Biopolymer PLA 2003D Batch: CK2528B121

[2] https://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/plastics-and-plastic-recycling

[3] http://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter&broschueren/f+s/Seite-41-crop.pdf

[4] http://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter&broschueren/f+s/Seite-44-1-crop.pdf; 24.08.2017

[5] Endres, H.-J., Siebert-Raths, A.. Technische Biopolymere. München : Carl Hanser Verlag, 2009. ISBN:978-3-446-41683-3.

[6] Endres, H.-J., Kitzler, A.-S. und Nelles, M. Ökologische Nachhaltigkeit von Verpackungen. s.l. : DMZ, 2008.

[7] Endres, H.-J., Siebert, A. Rechtliche Rahmenbedingungen, Marktsituation, Eigenschaften, Hersteller und Verarbeiter von Biopolymeren. Hannover: Fachhochschule, 2007. Interne Studie (unveröffentlicht).

[8] Platt, D.K. Biodegadable Polymers, Market Report. Shrewsbury : Smithers Rapra Limited, 2006.

[9] Bechthold, I. Technologisch relevante Aspekte der Ringöffnungspolymerisation von L,L-Dilactid. [PDF] Berlin : s.n., 2003. http://d-nb.info/967767547/34. Dissertation.

[10] http://ifbb.wp.hs-hannover.de/wp-content/uploads/2015/10/Status-Quo-Papier_Verbundvorhaben_END.pdf; 20.09.2017

[11] Thakur, V. K.: Recycled Polymers: Chemistry and Processing, Volume 1. Smithers Information Ltd., Shawbury, 2015.

[12] Hopmann, C.; Michaeli,W.; Greif, H.; Wolters, L.: Technologie der Kunststoffe - Lern- und Arbeitsbuch für die Aus- und Weiterbildung. Carl Hanser Verlag, 4. Auflage, München, 2015.

[13] Marwick, J. v.; Lackner, V.; Regel, K.; Schäfer, B.; Wolters, L.: Kunststoff-Recycling – Grundlagen-Verfahren-Praxisbeispiele. Carl Hanser Verlag, München, 1997.

[14] Dietz, P.: Konstruktion verfahrenstechnischer Maschinen - bei besonderen mechanischen, thermischen oder chemischen Belastungen. Springer Verlag, Berlin, 2013.

[15] Batel, W.: Entstaubungstechnik – Grundlagen – Verfahren – Messwesen. Springer Verlag, Berlin, 1972.

[16] Schubert, H.: Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik. John Wiley & Sons, Weinheim, 2003

[17] BYK-Gardner GmbH: Spectro-Guide. URL https://www.byk.com/de/instrumente/produkte/download.php?doc=39.; 20.09.2017

[18] http://www.natureworksllc.com/~/media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_2003D_FFP-FSW_pdf.pdf

[19] Bastian, M.: Einfärben von Kunststoffen - Produktanforderungen –Verfahrenstechnik – Prüfmethodik. Hanser-Verlag, München, 2010

[20] http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~de_DE/portal/show/content/products/biodegradable_plastics/ecovio

[21] http://biopolymer.materialdatacenter.com/bo/standard/main/ds/0

[22] https://www.hs-hannover.de/oem/service/aktuelles/presseinformationen/sys/2016/biowerkstoff-fuer-faire-computermaus-kommt-vom-ifbb/index.html

## 3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

In dieses Vorhaben wurden verschiedene Projektpartner entlang der gesamten Prozesskette integriert. Die Projektpartner sind aufgrund ihrer täglichen Praxis mit den vorhabensrelevanten Fragestellungen, wie z.B. dem Einfluss möglicher Verarbeitungshilfsstoffe, der Entwicklung und Kombination von verschiedenen Mahl- oder Siebverfahren, der Aufbereitung zu einem Regranulat in unterschiedlichen Farbvarianten und differenziertem Schmelzflussverhalten durch die weitere Werkstoffgruppe neuartiger Biopolymerwerkstoffe konfrontiert. Am Ende der Prozesskette wurden in das Vorhaben industrielle Partner integriert, mit denen auf Basis der Biokunststoff-Rezyklate entsprechende Produkte entwickelt und teilweise realisiert wurden. Darüber hinaus sind die Industriepartner mit modernen Technikumsanlagen sowie industriellen Verarbeitungsanlagen ausgestattet, um Praxisversuche erfolgreich durchführen zu können. Das PLA-Rezyklat der Firma *Bösel Plastic Management GmbH* wurde abgemustert. Die Abmusterungen wurden an Spritzgießmaschinen bei der Fa. *Jacob Winter GmbH* durchgeführt. Um an weitere Pre-Consumer-Stoffströme von Biokunststoffen zu gelangen, wurde in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner *Memo AG* Kundenrecherchen durchgeführt. Diese Recherche war dahingehend erfolgreich, dass ein Produktionsausschuss von celluloseacetatbasierten Kugelschreiberhülsen eruiert wurde. Diese konnte das IfBB in einer weiteren Forschungseinrichtung (*Fraunhofer WKI)* zerkleinern lassen. Dabei wurde untersucht, welche Zerkleinerungsmethode die geeignetste für dieses Material ist. Das zerkleinerte Celluloseacetat (CA)-Mahlgut wurde anschl. für weitere Charakterisierungsschritte und Abmusterungen bei der Firma *Schneider Schreibgeräte GmbH* aus der Büroartikelherstellerbranche verwendet.

Zusammenfassend waren folgende Firmen an dem Projekt beteiligt:

- *Memo AG*: Kundenrecherchen, Produktrecherchen
- *Schneider Schreibgeräte GmbH*: Technikumsnutzung für Abmusterungen auf Serienwerkzeugen
- *Möbius & Ruppert GmbH & Co. KG*: Die Firma war ursprünglich mit eingeplant, Möbius & Ruppert hat aber Abstand zum Projekt genommen, da die Firma aus wirtschaftlichen Gründen keine Kapazität für Abmusterungen hatte.
- *Sonoco GmbH*: Ursprünglich geplant war eine Technikumnutzung für Abmusterungen auf Serienwerkzeugen, allerdings konnte dies aufgrund von Materialeigenschaftsdefiziten des PLA-Rezyklats für diese spezielle Anwendung nicht realisiert werden (siehe *Kapitel II.1.2.5*).
- *Jacob Winter GmbH*: Technikumsnutzung für Abmusterungen auf Serienwerkzeugen
- *Fraunhofer WKI*: Untersuchung der Säureendgruppen verschiedener Biopolymere, Entwicklung einer Methode zur Zerkleinerung der alternativen Pre-Consumer-Biokunststoff-Abfälle,
- *Fraunhofer IVV*: Bestimmung der Molmassen verschiedener PLA Rezyklaten

# II. Ergebnisse

## 1. Erzielte Ergebnisse

- *wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens*
- *erreichte Nebenergebnisse*
- *gesammelte wesentliche Erfahrungen*

In *Abbildung 14* und *15* ist zunächst eine Übersicht der einzelnen Tätigkeiten dargestellt.

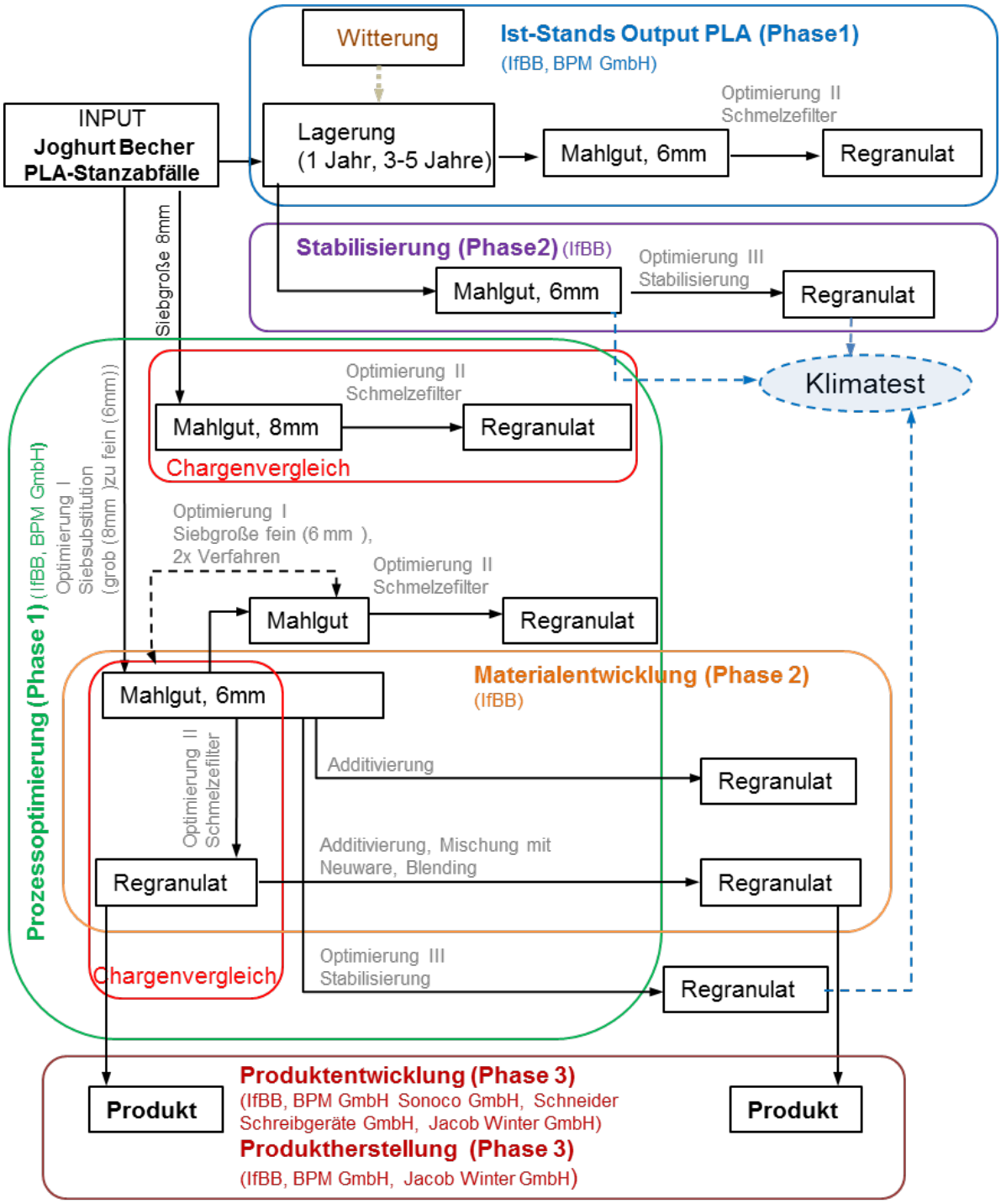



*Abbildung 14: Tätigkeitsfelder des IfBB (TV4.1) und BPM GmbH (TV4.2) und deren Industrieprojektpartner*

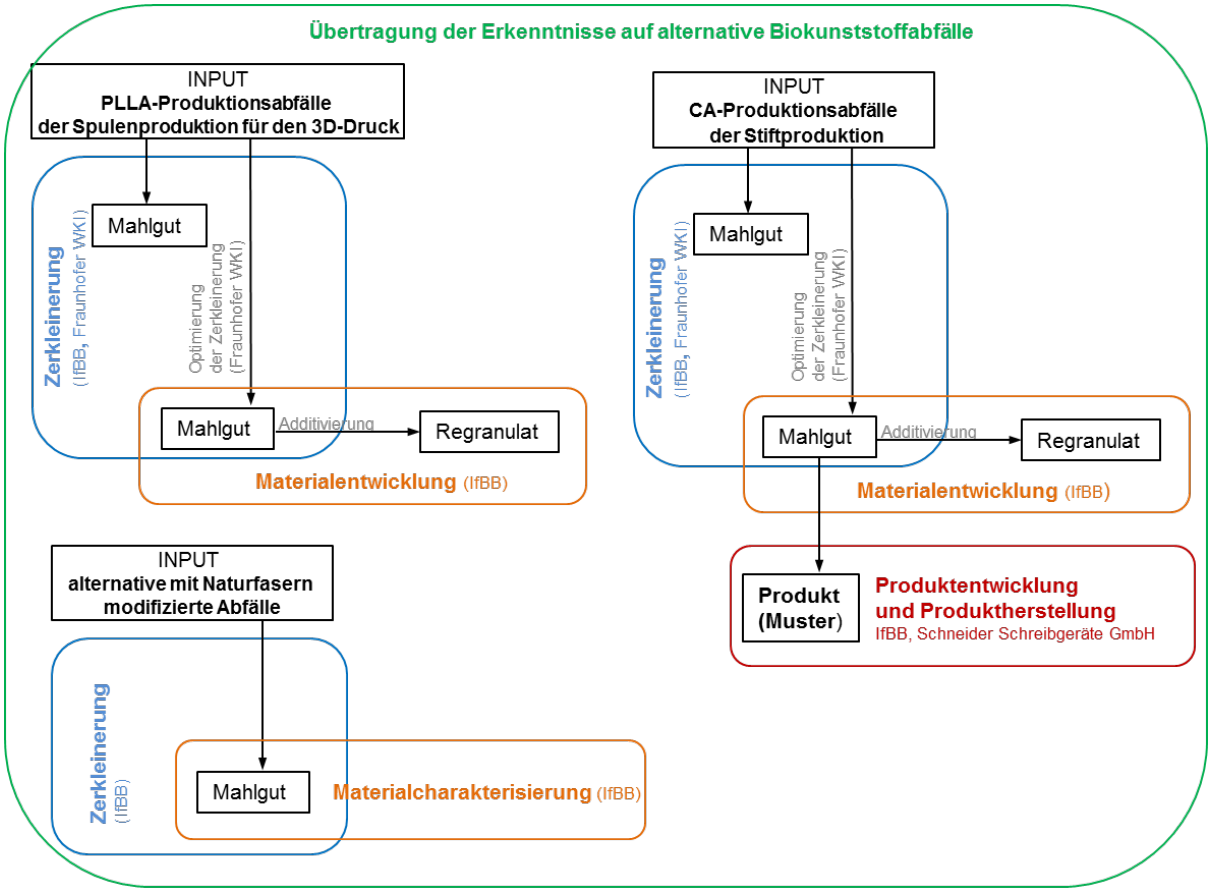



*Abbildung 15: Tätigkeitsfelder des IfBB (TV4.1) und BPM GmbH (TV4.2) und deren Industrieprojektpartner*

## 1.1 Projektphase 1 - Forschung und Entwicklung an der Recyclinganlage

In der ersten Projektphase erfolgt zunächst eine analytische Materialcharakterisierung der derzeitigen Outputstoffströme der Recyclinganlage. Nach der ersten Optimierungsschleife lag das Hauptaugenmerk auf der analytischen und thermomechanischen Materialcharakterisierung (u.a. Molekulargewicht, Säurezahl, Farbe und Glanz, Reststoffgehalt). Im Anschluss erfolgt eine gezielte Optimierungsschleife im Recyclingprozess, d.h. es wurden weitere Prozessschritte integriert, wie z.B. eine Optimierung der Siebungen, eine Erhöhung des Entstaubungsgrads des Mahlguts oder die Durchführung weiterer Filtrationsschritte. Im Anschluss erfolgten eine erneute Materialcharakterisierung sowie die spritzgießtechnische Verarbeitung. Abschließend wurden die Daten der Recyclingansätze für die Ökobilanzierung dem *Fraunhofer-Institut UMSICHT* zur Verfügung gestellt

Die Untersuchungen der ersten Projektphase umfassen drei verschiedene Aufgabenstellungen:

1. Analyse der Rezyklate aus bestehendem Recyclingprozess / Prozessstabilität
2. Analyse der Rezyklatstabilität
3. Prozessentwicklung und Optimierung bzgl. Rezyklatqualität

Die Analysen der Rezyklate wurden am IfBB durchgeführt. Als Referenzmaterialien dienen den verschiedenen Analysen zum einen die Neuware des PLA-2003D-Typs (Ingeo™ 2003D) und zum anderen die (zerkleinerte) Referenzfolie, welche in der *Tabelle 10* dargestellt sind.

*Tabelle 10:* Referenzmaterialien

| Material | Form | Alter bei Prüfung | Sieblochung |
|---|---|---|---|
| PLA-2003D | Granulat | frisch | - |
| Referenz Folie zerkl. | Flakes | frisch | 8 mm |

Das PLA-2003D wird von der Fa. Nature Works LLC hergestellt und als Biopolymer vermarktet.

Die von der Fa. *Danone GmbH* verwendetet PLA 2003D-Folie bildet das Ausgangsmaterial für die Activia Jogurtbecher. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde diese Ausgangsfolie (ohne Papieranhaftungen/Papierbanderole) (siehe *Abbildung 16a*) ebenfalls in der Schneidmühle der Fa. *Bösel Plastic Management GmbH* zerkleinert und anschließend bei 8 mm gesiebt. Das daraus resultierende Mahlgut stellt hier die „Referenz-Folie zerkl." (siehe *Abbildung 16b*) dar.

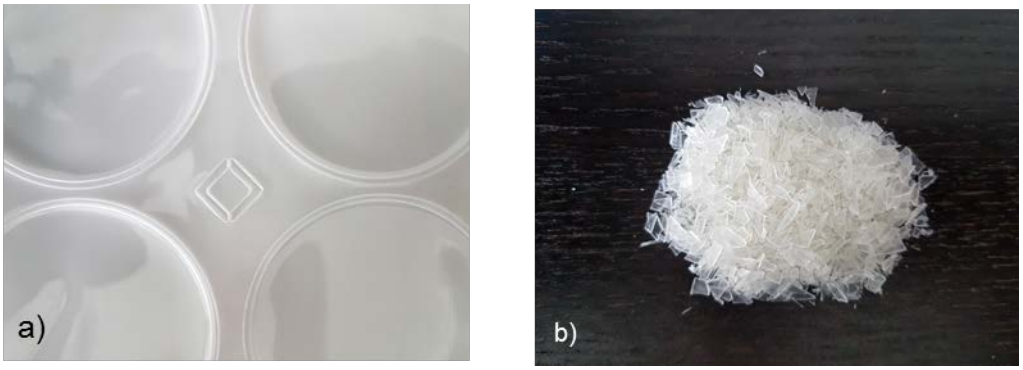



*Abbildung 16: a) PLA-Activia-Jogurtbecher-Ausgangsfolie ohne Etikettenreste/Papierbanderole, b) zerkleinerte PLA-Activia-Jogurtbecher-Ausgangsfolie ohne Etikettenreste/Papierbanderole (Referenz Folie zerkl.)*

Beide Referenzmaterialien liegen zum Zeitpunkt der Prüfungen frisch vor.

### 1.1.1 Analyse der Rezyklate aus bestehendem Recyclingprozess / Prozessstabilität

Zur Bestimmung der Prozessstabilität und die dazu gehörige Analyse der Rezyklate aus dem bestehenden Recyclingprozess werden verschiedene Recyclingchargen miteinander verglichen. Dazu werden Mahlgüter vor und die Regranulate nach der Schmelzefiltration verwendet, welche bei 8 mm Sieblochung recycelt wurden.

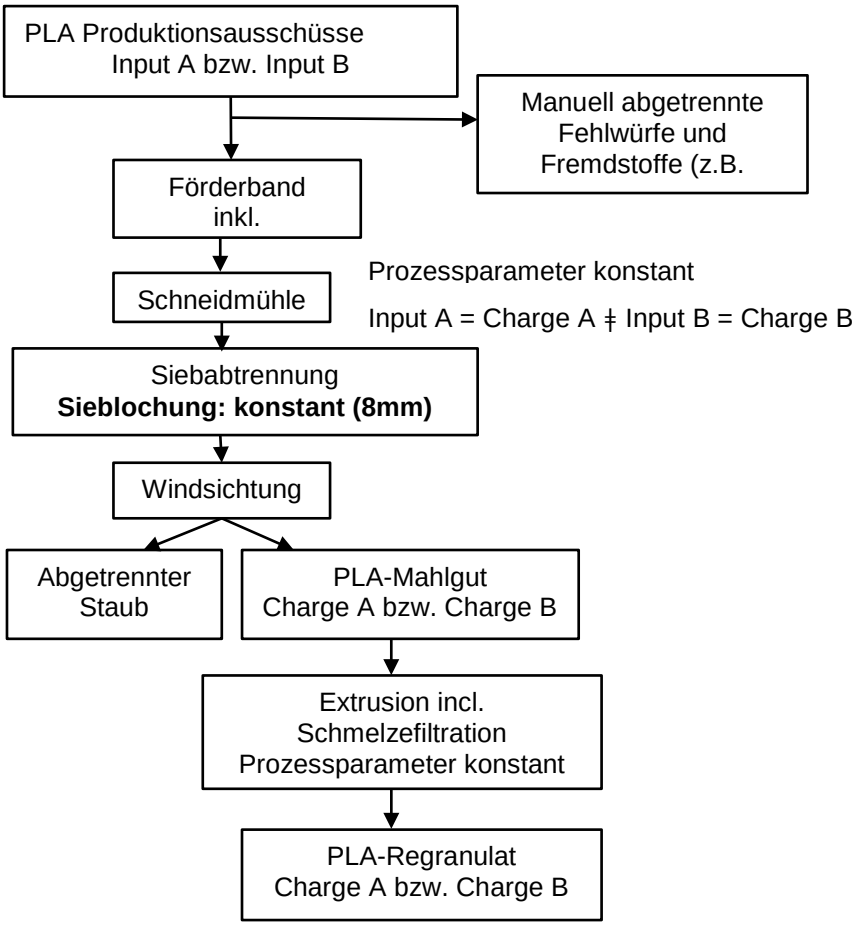



*Abbildung 17: Prozessablauf der Chargenvergleich bis zum Regranulat*

Diese wurden mit gleichen Prozesseinstellungen der Recyclinganlage hergestellt, allerdings zu verschiedenen Zeiten. Die *Abbildung 17* gibt einen Prozessablauf der Chargenvergleich, welche zur Analyse der Stabilität des bestehenden Recyclingprozesses durchgeführt wurde.

Die zwei eingesetzten Mahlgutchargen unterscheiden sich lediglich im Zeitraum der Aufbereitung. *Tabelle 11* und *12* zeigen für die eingesetzten Mahlgüter und Regranulate die jeweiligen Recycling-Monate.

*Tabelle 11: PLA-Mahlgüter zur Analyse der Prozessstabilität*

| **Rezyklat** | **Recycling-Monat** | **Form** | **Sieblochung** |
|---|---|---|---|
| Mahlgut Charge A | Juni 2015 | Flakes | 8 mm |
| Mahlgut Charge B | Oktober 2015 | Flakes | 8 mm |

*Tabelle 12: PLA-Regranulate zur Analyse der Prozessstabilität*

| **Rezyklat** | **Recycling-Monat** | **Form** | **Sieblochung** |
|---|---|---|---|
| Regranulat Charge A | Juni 2015 | Granulat | 8 mm |
| Regranulat Charge B | Oktober 2015 | Granulat | 8 mm |

Die Analyse der Produktchargen dient der Generierung des Ist-Zustands des Recyclingprozesses und soll fortführend die Prozessstabilität des Recyclings bestätigen. Beginnend stellt die *Abbildung 18* die ermittelten Papieranteile der zwei verschiedenen Mahlgutchargen dar.

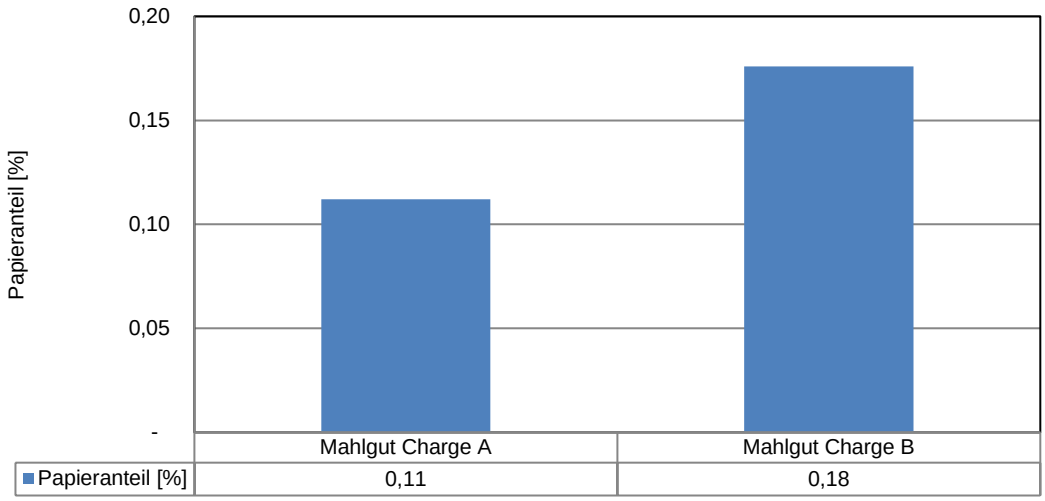



*Abbildung 18: Ergebnis der Bestimmung des Papieranteils der Mahlgüter zur Prozessstabilität*

Die *Abbildung 18* zeigt, dass der Anteil des vorhandenen Papiers in Bezug auf die Gesamtmasse der Mahlgüter sehr gering ist. Dies liegt vor allem an der relativ geringen Dichte des Papiers zur Dichte des Polymers. Fortführend stellen sich für die untersuchten Mahlgüter Charge A und Charge B unterschiedliche Papieranteile dar. Während das Mahlgut Charge A mit einem Anteil von 0,11 % den geringeren Wert aufweist, stellt sich der Papieranteil des Mahlguts Charge B um 63 % höher dar (0,18 %). Betrachtet man zusätzlich die *Tabelle 13*, so lässt sich jedoch erkennen, dass beide Chargen in etwa die gleiche Anzahl an Papierpartikel aufweisen.

*Tabelle 13*: *Ergebnisse der Analyse des Papieranteils zur Prozessstabilität*

| Rezyklat | **Einwaage Mahlgut [g]** | **Masse Papier [g]** | **Anzahl Papierpartikel** |
|---|---|---|---|
| Mahlgut Charge A | 20,1728 | 0,0226 | 24 |
| Mahlgut Charge B | 20,0104 | 0,0352 | 28 |

Die Ursache für die Unterschiede der massenbezogenen Papieranteile liegt demnach in der Größe und Masse der einzelnen Papierpartikel der Mahlgüter. Gründe für die unterschiedlichen Papierpartikel können in der Zerkleinerung, sowie in der anschließenden Aufbereitung des Recyclings liegen. Eine hohe Verweilzeit der

Pre-Consumer Abfälle der beiden Chargen hätte zur Folge, dass die einzelnen Papierpartikel häufiger von den Rotor- und Statormessern zerschnitten werden würden. So entstehen kleinere und folglich leichtere Partikel. Der Papieranteil der verschiedenen Chargen schwankt.

Die rheologischen Eigenschaften eines Thermoplasts spielen in Hinblick auf die Verarbeitbarkeit eine wichtige Rolle. Gesamtheitlich muss für die Charakterisierung der Rheologie eines Polymers der Feuchtegehalt hinzugezogen werden. Denn eine hohe Feuchtigkeit des Materials führt, aufgrund der Hydrolyse der Esterbindungen, zu einem Molekülabbau, d.h. reduzierter Viskosität bzw. erhöhter Fließfähigkeit bei gleichzeitig verminderten mechanischen Eigenschaften. Die Ergebnisse der Feuchtebestimmung der getrockneten Polymere zum Zeitpunkt der MFR-Analysen sind u.a. in der *Tabelle 14* dargestellt. Die MFR-Werte der PLA-Rezyklate dieser Messreihe sind bezüglich ihrer Standardabweichungen und ihrer Feuchtegehalte miteinander vergleichbar.

Die MFR-Werte der Regranulate sind höher als die der Mahlgüter. Dies lässt sich auf die thermische Belastung der Polymere während der Extrusion zurückführen. Während die Neuware des PLA-Typen 2003D unbelastet vorliegt, sind die „Referenz Folie zerkl." und die Mahlgüter der Folienextrusion der Becherherstellung unterzogen worden. Die Regranulate wurden in Folge des mechanischen Recyclings erneut extrudiert. Die direkte Verbindung zwischen den MFR-Werten der unterschiedlich thermisch und mechanisch belasteten Rezyklaten und Referenz-Proben bestätigen auch die Ergebnisse der Molmassenanalyse (siehe *Tabelle 14*). Eine zunehmende thermische Belastung führt zu einem Molekülabbau und damit zu einer verringerten Viskosität bzw. ansteigenden MFR Werten.

*Tabelle 14: Mittlere Molmassen, MFR-Werte und Feuchte bei MFR-Messung der PLA-Rezyklate aus der Analyse der Prozessstabilität*

| **Rezyklat** | **Mn [g/mol]** | **MFR [g/10min]** | | **Feuchte [ppm]** |
|---|---|---|---|---|
| | | Wert | s | |
| Referenz Folie zerkl. | 97543 | 3,3 | 0,01 | 300 |
| PLA 2003D | 99461 | 3,5 | 0,01 | 155 |
| Mahlgut Charge A | 83577 | 2,9 | 0,19 | 342 |
| Mahlgut Charge B | 96672 | 3,7 | 0,20 | 334 |
| Regranulat Charge A | 86140 | 6,2 | 0,31 | 349 |
| Regranulat Charge B | 73710 | 7,0 | 0,21 | 335 |

Die mittleren Molmassen schwanken um ca. 13 % und die MFR-Werte schwanken geringfügig untereinander. Der MFR-Wert korrespondiert nicht mit der mittleren Molmasse. Hier wird ein gegensätzliches Verhalten zum erwarteten Verhalten gezeigt. Die Messtoleranz ist bei den Mahlgütern höher, da hier eventuell vorhandene Papierbestandteile die Messdüse des MFR-Geräts verstopfen können und es somit zu einer verringerten Fließfähigkeit kommen kann.

Die Regranulat-Chargen schwanken im MFR-Wert nicht signifikant. Allerdings unterscheiden sich die mittleren Molmassen um 16 %. Deutlich wird, bezüglich der mittleren Molmasse, im Vergleich zur Referenz Folie und der Neuware (PLA 2003D), dass hier ein Molekülkettenabbau stattfand.

Die *Abbildung 19* zeigt, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Pre-Consumer Abfälle durch das Recycling, trotz der Abnahme der Molmassen, größtenteils nicht signifikant verändern.

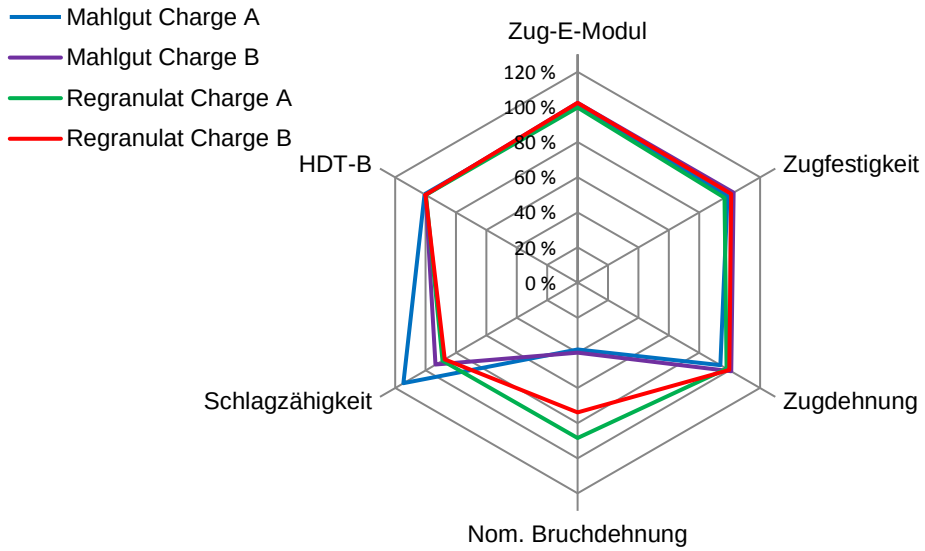



*Abbildung 19: Darstellung der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften der Rezyklate im Verhältnis zur „Referenz Folie zerkl." der Prozessstabilität (%)*

Bezogen auf die Prozessstabilität zeigen die beiden Mahlgut-Chargen, bezüglich der folgenden mechanischen und thermomechanischen Kennwerte: Zug-E-Modul, Zugfestigkeit, Zugdehnung, nominelle Bruchdehnung und Wärmeformbeständigkeit, keine signifikanten Unterschiede. Die Schlagzähigkeit ist verändert, dies liegt an dem geringeren Papieranteil der Charge A. Solche Verunreinigungen (Papierreste) führen zu einer Verschlechterung der Schlagzähigkeit, da diese die Homogenität stören und der Prüfkörper somit anfälliger gegenüber schlagartigen Beanspruchungen wird.

Die beiden Regranulat-Chargen sind, bezüglich der folgenden mechanischen und thermomechanischen Kennwerte: Zug-E-Modul, Zugfestigkeit, Zugdehnung, Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit, stabil in Bezug auf die Prozessstabilität. Abweichend davon zeigt sich ein Unterschied von 15 % der Regranulat-Chargen bei der nominellen Bruchdehnung. Dies ist auf die geringere mittlere Molmasse zurückzuführen.

In *Abbildung 20* und *21* sind die gemessenen DSC-Ergebnisse der zwei PLA-Rezyklat-Chargen dargestellt.

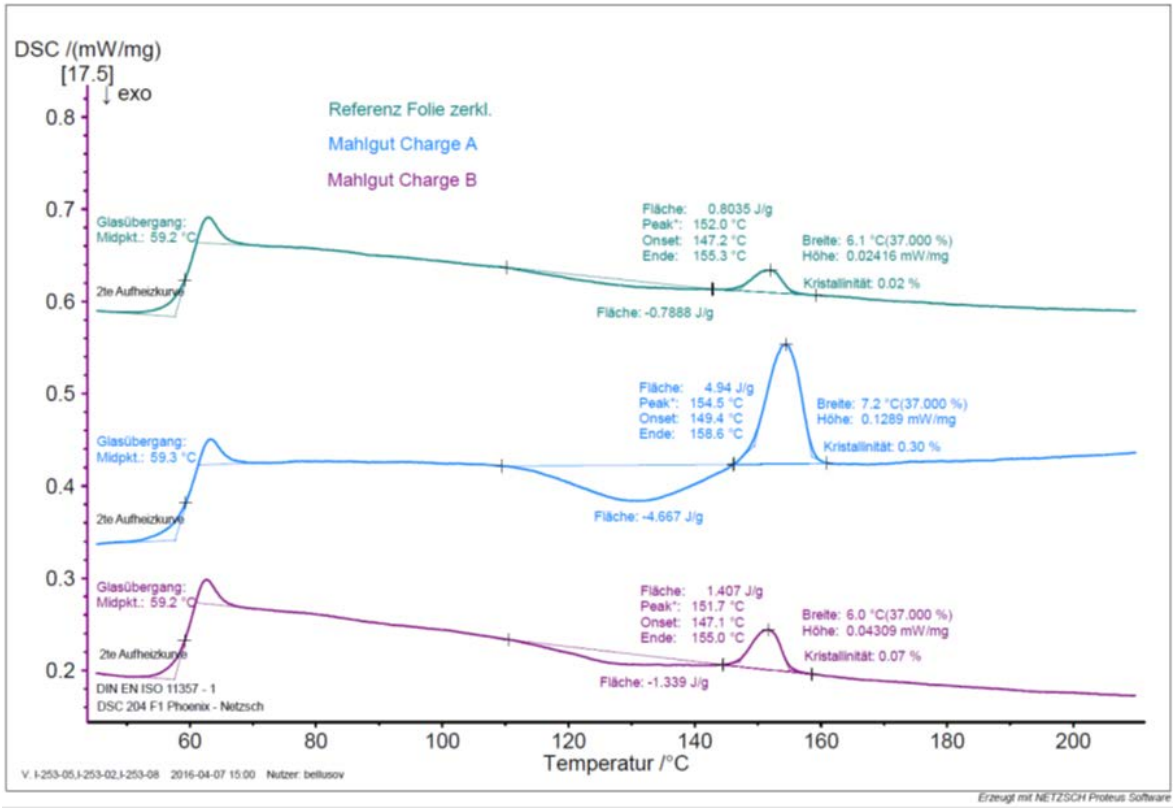


*Abbildung 20:* DSC – Kurven der Mahlgüter zur Prozessstabilität; Probenform: Flakes; DSC: 2. Aufheizung 0-210°C, Heizrate: 10 K/min, Spülgas: $N_2$, Einwaage: 6 ±0,5 mg

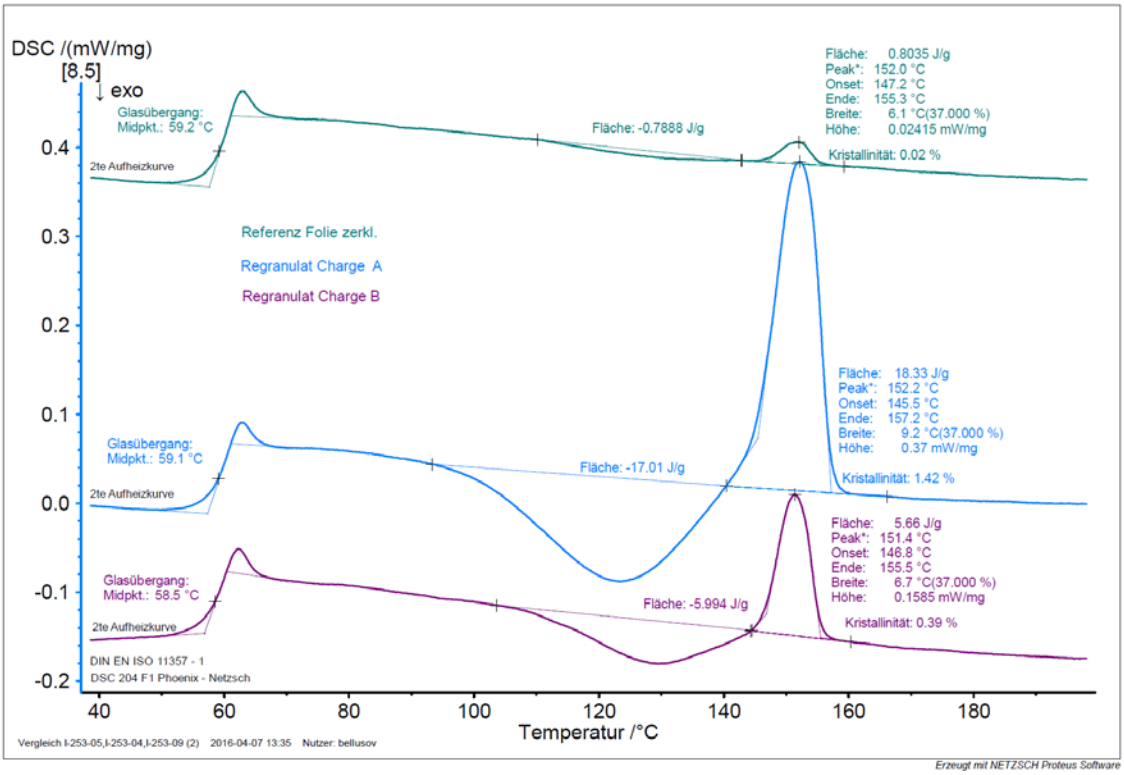



*Abbildung 21: DSC – Kurven der Regranulate zur Prozessstabilität; Probenform: Granulat; DSC: 2. Aufheizung 0-210°C, Heizrate: 10K/min, Spülgas: $N_2$, Einwaage: 6±0,5 mg*

Beide Abbildungen zeigen das Schmelzverhalten der verschiedenen Chargen. Ab einer Temperatur von etwa 110 °C bei den Mahlgütern (*Abbildung 20*) und 92°C bzw. 104°C bei den Regranulaten (*Abbildung 21*) setzt die Nachkristallisation des PLAs ein. Aufgrund der vermehrten Kettenbeweglichkeit, infolge der erhöhten Temperatur, kristallisieren die bislang nicht ausreichend kristallisierten Bereiche nach. Sowohl die Schmelzetemperatur (Tm) als auch der Beginn und das Ende des Schmelzverhaltens und demnach auch die jeweiligen Peakbreiten und Peakhöhen unterscheiden sich in ihrem Betrag. Die unterschiedlichen Energieenthalpien, welche zum Schmelzen der kristallinen Anteile benötigt wurden, entsprechen den verschiedenen Kristallisationsgraden der Rezyklat-Chargen. Diese DSC-Ergebnisse deuten auf geringe Chargenschwankungen hin.

Im Vergleich zu den mechanischen, thermischen und rheologischen Prüfungen beruht die farbmetrische Analyse auf den optischen Eigenschaften der Polymerprodukte. Die *Abbildung 22* zeigt den optischen Farbvergleich der verschiedenen Rezyklat-Chargen.

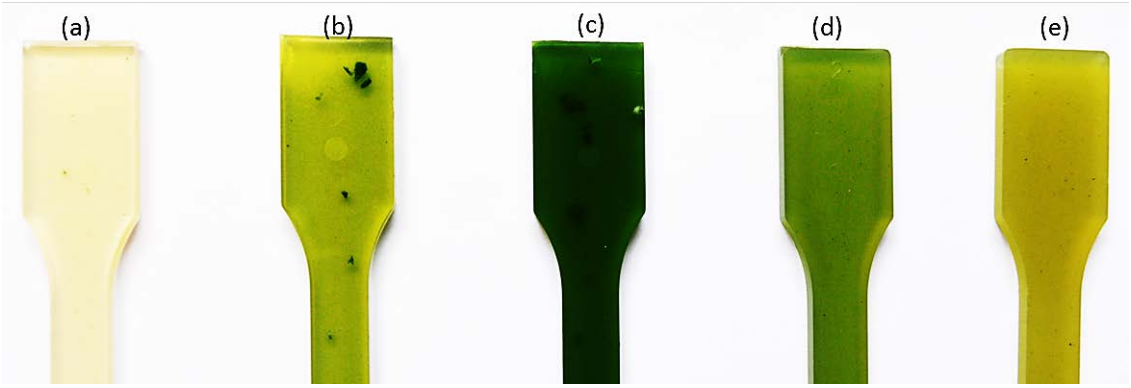



Abbildung 22: Chargenvergleich bzgl. Farbe der PLA-Rezyklate: a) Referenz Folie zerkl., b) Mahlgut Charge A, c) Mahlgut Charge B, d) Regranulat Charge A, e) Regranulat Charge B

Eine rein optische Auswertung der hier abgebildeten Fotos, zeigen deutliche Chargenschwankungen bezüglich der Farbe. Dieses Ergebnis wird auch den ΔE-Werten (siehe *Tabelle 15*) bestätigt.

*Tabelle 15: ΔE-Werte der Farbmessung im Vergleich zur Referenz Folie zerkl. der Prozessstabilität*

| Rezyklat | ΔE | | Glanz | |
|---|---|---|---|---|
| | Wert | s | Wert | s |
| Referenz Folie zerkl. | 0 | - | 76,5 | 2,3 |
| Mahlgut Charge A | 13,3 | 0,56 | 74,9 | 1,4 |
| Mahlgut Charge B | 33,9 | 1,10 | 74,3 | 1,2 |
| Regranulat Charge A | 23,8 | 0,65 | 74,9 | 1,6 |
| Regranulat Charge B | 21,4 | 0,19 | 73,2 | 1,6 |

Es ist zu erkennen, dass alle Rezyklate höher als ΔE = 5 liegen. Demnach weist kein Rezyklat nach dem mechanischen Recycling dieselbe Farbe wie die Referenz Folie zerkl. auf. Grund für die farbmetrischen Unterschiede zwischen der „Referenz Folie zerkl." und den Rezyklaten ist die Kontamination der Rezyklate mit bedrucktem Papier. Die Papieretiketten der Joghurtbecher haben eine grün-gelbliche Färbung, welche in Folge der Aufbereitung auf das Polymer übergeht. Innerhalb der zwei Chargen der Mahlgüter weicht das Mahlgut Charge A deutlich von der Charge B ab. Mit einem ΔE-Wert von 33,92 weist das Mahlgut Charge B insgesamt die höchste Farbabweichung zur „Referenz Folie zerkl." auf. Diese Farbabweichung lässt sich in Relation zu der Charge A auf die Höhe des Papieranteils der Charge B zurückführen. Die Abweichung von 9 % der ΔE-Werte der zwei Regranulat-Chargen ist minimal. Der Glanz der Polymerproben ist unter Berücksichtigung der Streuung nahezu gleich.

### 1.1.2 Zusammenfassung zur Prozessstabilität des ursprünglich bestehenden Prozesses

Es hat sich gezeigt, dass Schwankungen aufgetreten sind, welche letztlich zu Chargenunterschieden führen. Unterschiede zwischen den zwei Chargen bestehen besonders im Papieranteil der Mahlgüter. Daraus resultieren zudem die Abweichungen der Farbe der Rezyklate (Mahlgut) zu der „Referenz Folie zerkl." Die Fließfähigkeit der Mahlgut-Chargen ist geringfügig unterschiedlich, jedoch vernachlässigbar. Bezüglich der mittleren Molmassen schwanken die Chargen ebenfalls, was sich in der thermischen Analyse und der nominellen Bruchdehnung der Regranulat-Chargen bestätigt.

Die (thermo-)mechanischen Eigenschaften (Zug-E-Modul, Zugfestigkeit, Zugdehnung, HDT-B) sind nahezu konstant. Die Mahlgut-Chargen schwanken aufgrund von unterschiedlichem Papieranteil in Ihrer Schlagzähigkeit und die Regranulat-Chargen schwanken geringfügig bezüglich Ihrer nominellen Bruchdehnung (begründet in unterschiedlicher mittlerer Molmasse).

### 1.1.3 Analyse der Rezyklatstabilität

Die im *Kapitel II.1.1.1* diskutierten Rezyklatchargen dienen der Generierung des aktuellen Standes des Recyclingprozesses. Auf Grundlage der Eigenschaften der frisch recycelten Produktionsabfälle sollte fortführend der Einfluss der Alterung auf die Rezyklatstabilität untersucht werden. Die PLA-Ballen wurden unterschiedlich lange der Witterung (Lagerung ungeschützt auf dem Recyclinghof) ausgesetzt. Dies führt zu einem ungleichmäßigen, nicht reproduzierbaren Input-Material. Die Alterung der verwendeten Proben resultiert aus der ungeschützten Lagerung.

Die Analyse der Rezyklatstabilität bzw. Langzeitstabilität der Rezyklate beinhaltet unterschiedlich alte Rezyklate. Die von der Fa. *Danone GmbH* gelieferten Stanzabfälle lagern bei der Fa. *Bösel Plastic Management GmbH* ungeschützt auf dem Recyclinghof (siehe *Abbildung 23*).

*Abbildung 23: Freie Lagerung der Pre-Consumer-Abfälle in Ballen bei der Fa. Bösel Plastic Management GmbH*

Kommt es bei einer höheren Zulieferungsrate zu einem Abfallüberschuss, hat die zur Folge, dass einige Materialien über Jahre auf dem Recyclinghof lagern. *Tabelle 16* zeigt die Mahlgüter bzw. *Tabelle 17* zeigt die Regranulate der Rezyklatstabilitätsanalyse. Insgesamt werden Rezyklate untersucht, die frisch oder mehr als drei Jahre alt sind. Zur Stabilisierung der PLA-Rezyklate wird der Hydrolysestabilisator BioA1 (siehe *Tabelle 31* und *Kapitel II.1.2.2.2*) eingesetzt.

*Tabelle 16: PLA-Rezyklate (Mahlgüter) zur Analyse der Rezyklatstabilität*

| **Rezyklat** | **Alter bei Prüfung** | **Form** |
|---|---|---|
| Mahlgut frisch | frisch | Flakes |
| Mahlgut 3 Jahre | >3 Jahre | Flakes |
| Mahlgut frisch + Hydrolysestabilisator | frisch | Granulat |

*Tabelle 17: PLA-Rezyklate (Regranulate) zur Analyse der Rezyklatstabilität*

| **Rezyklat** | **Alter bei Prüfung** | **Form** |
|---|---|---|
| Regranulat frisch | frisch | Granulat |
| Regranulat 3 Jahre | >3 Jahre | Granulat |

Die entsprechenden Messergebnisse der Gesamtsäurezahlen (TAV), der mittleren Molmassen sowie der MFR-Prüfungen und der dazugehörigen Feuchtegehalte zeigt die *Tabelle 18*.

*Tabelle 18: Gesamtsäurezahl, mittlere Molmassen, MFR-Werte und Feuchte bei MFR-Messung der PLA-Rezyklate zur Rezyklatqualität*

| **Rezyklat** | **TAV [mg KOH/g]** | **Mn [g/mol]** | **MFR [g/10min]** | | **Feuchte [ppm]** |
|---|---|---|---|---|---|
| | Wert | Wert | Wert | s | Wert |
| Mahlgut frisch | 4,47 | 89183 | 4,8 | 0,06 | 269 |
| Mahlgut > 3 Jahre alt | 7,89 | 82973 | 6,4 | 0,3 | 238 |
| Regranulat frisch | 5,19 | 75769 | 6,8 | 0,04 | 255 |
| Regranulat > 3 Jahre alt | 9,03 | 61187 | 18,7 | 0,41 | 348 |
| Mahlgut frisch-2%BioA1 | 3,95 | 96592 | 5,4 | 0,01 | 298 |

Die Viskosität des „Mahlguts >3 Jahre“ nimmt im Vergleich zum „Mahlgut frisch“ ab, sodass der MFR-Wert um ca. 30 % ansteigt. Der Anstieg des MFR-Werts kann durch die um ca. 7 % verringerte mittlere Molmasse bestätigt werden. Im Vergleich des „Mahlguts frisch“ mit dem „Mahlgut >3 Jahre“ lässt sich eine deutliche Erhöhung der Fließfähigkeit erkennen, welche auf die geringere Molmasse zurückzuführen ist.

Noch stärker ist dieser molekulare Abbau bei den Regranulaten zu beobachten. Das >3 Jahre alte Regranulat hat eine um ca. 20 % geringere mittlere Molmasse als das „Regranulat frisch“. Weist das „Regranulat frisch“ einen MFR von 6,78 g/10min auf, so nehmen die Werte für das „Regranulat >3 Jahre“ (18,68 g/10min) deutlich zu. Dieser Wert steigt etwa um das 2,5-fache an. Diese Entwicklung entsteht durch den Abbau der Polymerketten, wodurch die Viskosität einer Polymerschmelze sinkt.

Das Mahlgut, welches mit dem Hydrolysestabilisator BioA1 additiviert ist, weist die höchste mittlere Molmasse (96.592 g/mol) auf, dieser hohe Wert (höher als „Mahlgut frisch“) kann auf die Größe des Moleküls des Stabilisators zurückgeführt werden. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass der Hydrolysestabilisator die PLA-Rezyklate vor Hydrolyse schützt. Da das „Mahlgut frisch“ extrudiert wurde, um das Hydrolysestabilisator einzuarbeiten, wird dieser Wert mit dem „Regranulat frisch“ verglichen. Die rheologischen Ergebnisse zeigen einen ähnlichen Trend. Der MFR-Wert, des mit dem Hydrolysestabilisator BioA1 additivierten Mahlguts, ist um ca. 25 % geringer als der MFR-Wert des „Regranulats frisch“.

*Die Abbildung 24* zeigt die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen der unterschiedlich alten Rezyklate. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass keine relevanten Veränderungen der mechanischen Kennwerte der Mahlgüter erkennbar sind.

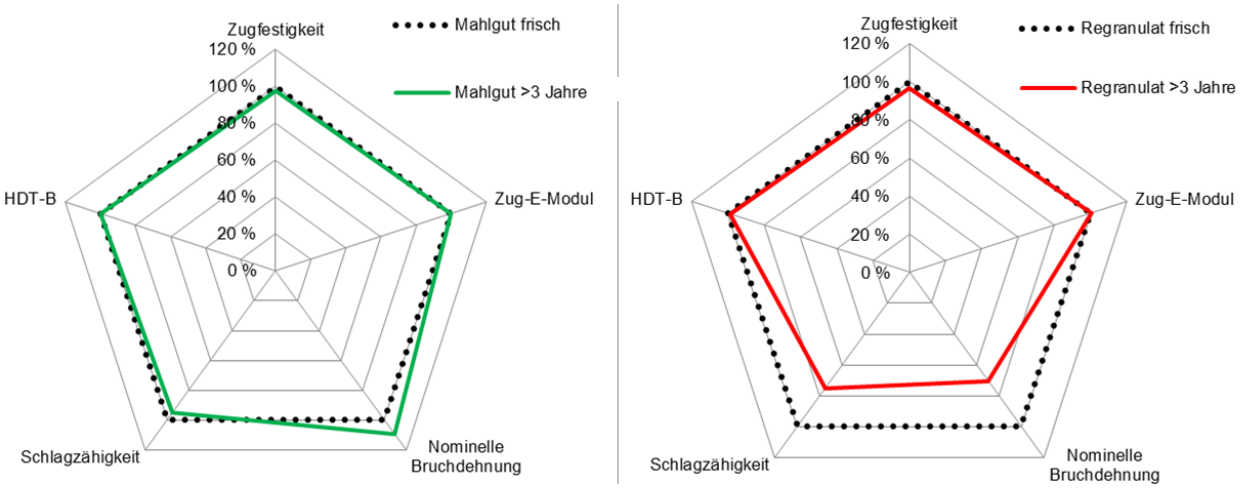



*Abbildung 24: Ergebnisse des Zugversuchs und der Charpy-Schlagzähigkeit zur Rezyklatstabilität*

Erst nach einer thermomechanischen Belastung (Extrusion), der älteren Rezyklate, wird der Einfluss der ungeschützten Lagerung deutlich. Die Regranulate zeigten eine Verschlechterung der nominellen Bruchdehnung, diese nahm um ca. 30 % ab. Gegenüber des frischen Regranulats sinkt die Charpy-Schlagzähigkeit der Proben „Regranulat >3 Jahre“ um ca. 25 % ab. Die Ergebnisse der Charpy-Schlagzähigkeit haben allerdings eine hohe Standardabweichung, welche diese Abweichung relativiert.

Die *Tabelle 19* stellt die Ergebnisse der DSC-Prüfung dar. Die Messwerte wurden den *Abbildungen 25* und *Abbildung 26* entnommen.

*Tabelle 19: Ergebnisse der DSC-Prüfung*

| Rezyklat | Glasübergangs-temperatur (Tg) | Schmelzenthalpie | Kristallinität | Onset | Peakhöhe | Schmelz-temperatur (Tm) | Endset | Peakbreite |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | [°C] | [J/g] | [%] | [°C] | [mW/mg] | [°C] | [°C] | [°C] |
| Referenz Folie zerkl | 59,2 | 0,804 | 0,02 | 147,2 | 0,024 | 152,0 | 155,3 | 6,1 |
| Mahlgut frisch | 59,3 | 2,415 | 0,37 | 148,2 | 0,066 | 153,3 | 157,2 | 6,8 |
| Mahlgut >3Jahre | 59,2 | 2,383 | 0,39 | 153,9 | 0,064 | 153,9 | 157,8 | 7,1 |
| Regranulat frisch | 59,1 | 5,879 | 0,29 | 144,5 | 0,138 | 150,1 | 155,1 | 8,1 |
| Regranulat >3Jahre | 59,2 | 30,280 | 20,83 | 144,0 | 0,485 | 149,2/156,5 | 159,4 | 12,5 |

Beginnend stellen sich zwischen den Mahlgütern keine Unterschiede dar. Weder die Glasübergangstemperatur, noch die Schmelztemperatur zeigen eine Beeinflussung durch die ungeschützte Lagerung.

Im Vergleich dazu zeigen die Kurven der Regranulate (siehe *Abbildung 25*) deutliche Veränderungen der DSC-Ergebnisse in Abhängigkeit zur Lagerungszeit. Die Witterung wirkt sich im Zusammenhang mit dem Recycling und der Extrusion, deutlich auf die Nachkristallisation der Regranulate aus. Das „Regranulat >3 Jahre“ weist einen höheren Nachkristallisationsverlauf während der DSC-Prüfung auf. Der Schmelzvorgang setzt bereits bei 144 °C und damit 3,2°C eher ein, als bei der Referenz-Folie (147,2 °C) und den Mahlgütern (148,2 °C - 153,9 °C). Die erhöhte Nachkristallisation, der älteren Regranulate, bestätigt den Molekülabbau. Die atmosphärischen Einflussfaktoren und die thermische Belastung der Extrusion hat die Spaltung der Polymerketten zur Folge. Aus den dadurch kürzeren Polymerketten (Mn = 61.187 g/mol) resultiert eine Steigerung der Kristallinität (20,83 %). Besonders beim „Regranulat >3 Jahre“ ist zu erkennen, dass die Ausbildungen der unterschiedlich großen Kristallite durch den Polymerabbau entstehen. Resultat ist ein früheres Einsetzen des Schmelzvorgangs. So werden bereits bei niedrigeren Temperaturen teilkristalline Polymerbereiche aufgeschmolzen und gehen in den amorphen flüssigen Zustand über. Bekräftigt wird dies dadurch, dass die Kurve des „Regranulats >3 Jahre“ (siehe *Abbildung 26*) zwei Peaks im Schmelzbereich aufweist. Die damit verbundene Verbreiterung des Schmelzepeaks kann als charakteristisches Merkmal für ein partiell geschädigtes Rezyklat herangezogen werden. Es lässt sich erkennen, dass die Alterung zur Polymerkettenschädigung vom Regranulat und damit einhergehend zu einer Reduzierung der mechanischen Eigenschaften führt.

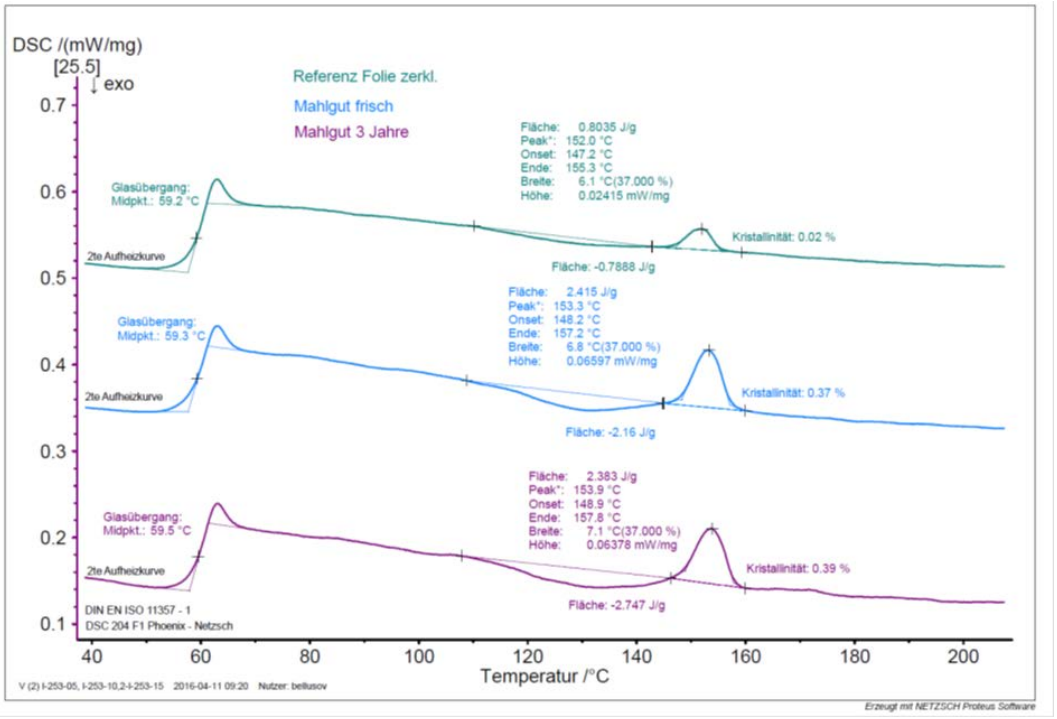



*Abbildung 25:* DSC – Kurven der Mahlgüter zur Rezyklatstabilität; Probenform: Flakes; DSC: 2. Aufheizung 0-210°C, Heizrate: 10K/min, Spülgas: N2, Einwaage: 6±0,5 mg

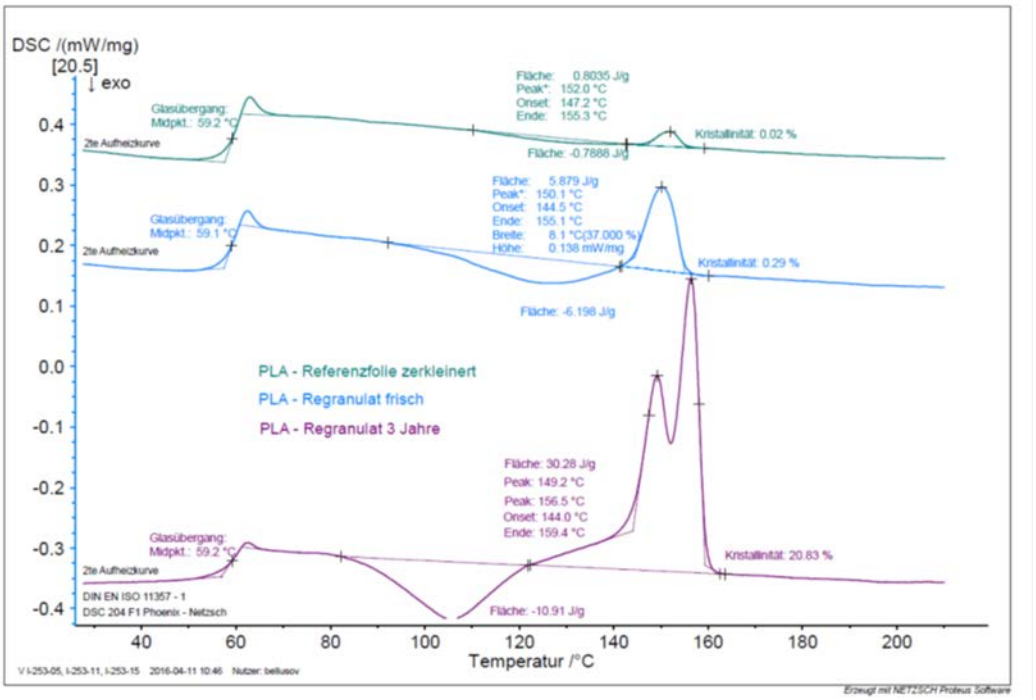



*Abbildung 26:* DSC – Kurven der Regranulate zur Rezyklatstabilität; Probenform: Granulat; DSC: 2. Aufheizung 0-210°C, Heizrate: 10K/min, Spülgas: N2, Einwaage: 6±0,5 mg

Die Wirkung des Hydrolysestabilisators BioA1 kann mit Hilfe der OIT-Prüfung erfasst werden. Dazu werden die Proben dynamisch unter Sauerstoffatmosphäre aufgeheizt und der Beginn einer exothermen Zersetzungsreaktion der jeweiligen Probe beobachtet. Die *Abbildung 27* zeigt den Einfluss des Hydrolysestabilisators BioA1 auf das „Mahlgut frisch“.

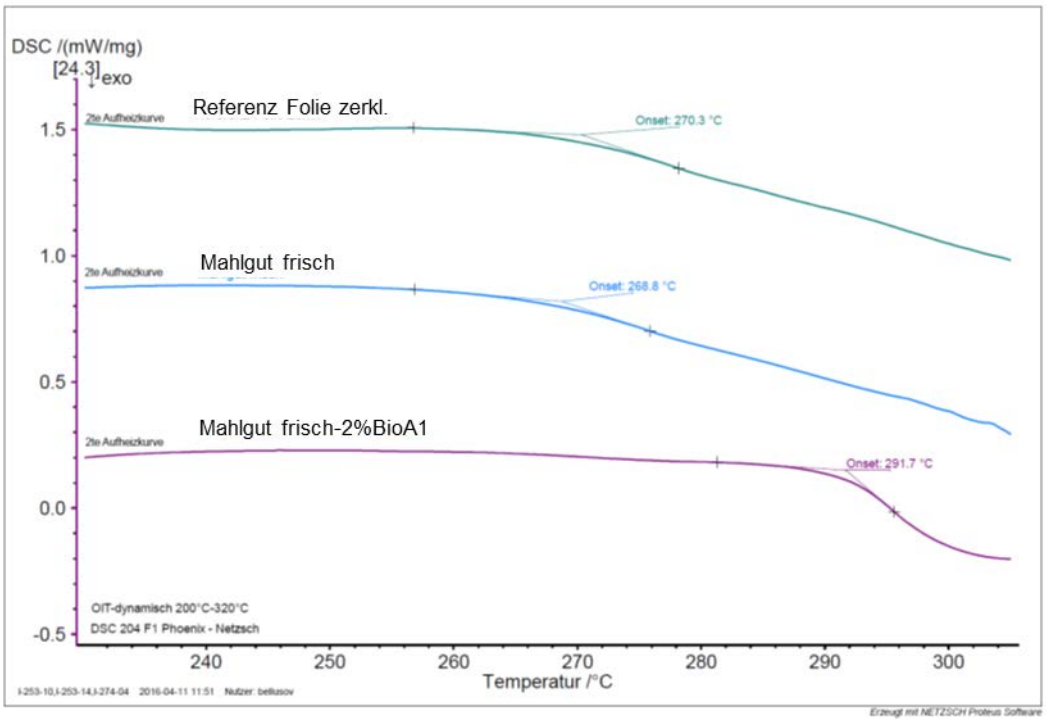



*Abbildung 27: OIT-Kurven der Mahlgüter zur Rezyklatqualität: Probenform: ZS OIT: 2. Aufheizung 200-320°C, Heizrate: 10K/min, Spülgas: $O_2$, Einwaage: 16,3±0,3 mg*

Die Stabilisierung gegen einen thermo-oxidativen Angriff durch eine geeignete Additivierung eines ungeschützten Rohpolymers, verhinderte seine vorzeitige thermische und oxidative Alterung. Das nicht stabilisierte „Mahlgut frisch“ beginnt sich nach Aufschmelzen bei 268,8 °C exotherm zu zersetzen, während das stabilisierte Mahlgut („Mahlgut frisch – 2%BioA1“) erst bei einer höheren Temperatur von 291,7 °C oxidativ reagiert. Durch den Zusatz von 2 wt% Stabilisator, ist eine Stabilisierung gegen eine frühzeitige thermo-oxidative Alterung erreicht.

Die farbmetrischen Untersuchungen der Rezyklatstabilität sollen aufzeigen, ob sich die Farbe der Rezyklate im Laufe des Alters verändert.

Die *Abbildung 28* zeigt Fotos der der PLA-Rezyklate bezüglich der Alterung.

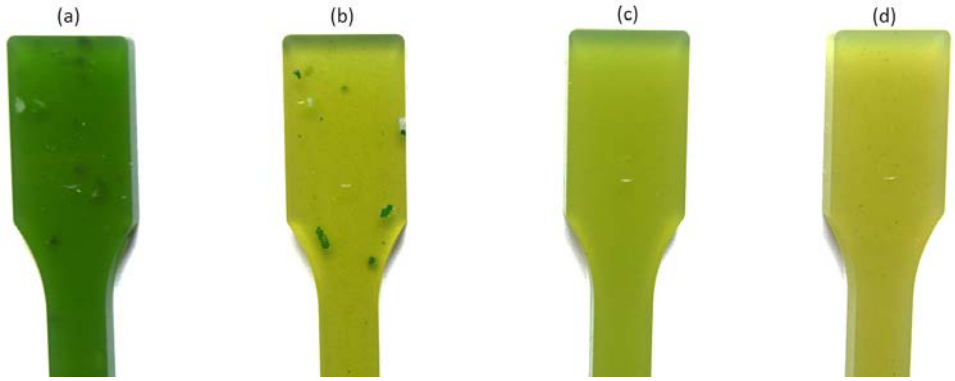



*Abbildung 28: Optischer Farbvergleich bzgl. Alterung der PLA-Rezyklate: a) Mahlgut frisch, b) Mahlgut >3 Jahre alt, c) Regranulat frisch, d) Regranulat >3 Jahre alt*

Anhand des hier gezeigten Bildes wird deutlich, dass die Intensität der Farbe im Laufe der Lagerung abnimmt. Dies wird bei Betrachtung der ΔE-Werte (siehe *Tabelle 20*) bestätigt.

*Tabelle 20:* ΔE-Werte der Farbmessung im Vergleich zur Referenz Folie zerkl. der Rezyklatstabilität

| Rezyklat | ΔE | | Glanz | |
|---|---|---|---|---|
| | Wert | s | Wert | s |
| Referenz Folie zerkl. | 0 | - | 74,9 | 1,4 |
| Mahlgut frisch | 34,8 | 0,47 | 73,6 | 1,2 |
| Mahlgut >3 Jahre | 19,4 | 0,15 | 74,6 | 1,7 |
| Regranulat frisch | 22,7 | 0,07 | 75 | 1,4 |
| Regranulat >3 Jahre | 20,5 | 0,04 | 76,1 | 1,8 |

Die Ergebnisse der *Tabelle 20* zeigen zunächst, dass kein Rezyklat dieselbe Farbe der „Referenz Folie zerkl." aufweist. Alle ΔE-Werte liegen deutlich über der maximalen Grenze einer gleichen Farbe von 5. Fortführend lässt sich jedoch erkennen, dass sich die ΔE-Werte der Rezyklate mit fortschreitendem Alter reduzieren. Der ΔE-Wert des „Mahlguts >3 Jahre" hat im Vergleich zum „Mahlgut frisch" deutlich abgenommen (ca. –15). Die ΔE-Werte der Regranulate nehmen mit zeitlichem Verlauf ab, allerdings sind die Unterschiede deutlich geringer (ca. –2). Die Abnahme des ΔE-Wertes resultiert aus der Witterungsbelastung (z.B. UV-Strahlen) der Farbpigmente. Wie sich den L*a*b*-Werten der Rezyklate aus *Tabelle 21* entnehmen lässt, nimmt die Helligkeit (L*) der Rezyklate in Folge der Abnahme der grünlichen Färbung (a*) und der starken Abnahme der gelblichen Färbung (b*) zu.

*Tabelle 21: Ergebnisse der L*a*b*-Farbmessung zur Rezyklatstabilität*

| Rezyklat | L* | | a* | | b* | | Glanz | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Wert | s | Wert | s | Wert | s | Wert | s |
| Referenz Folie zerkl. | 70,87 | 0,23 | 0,09 | 0,03 | 18,24 | 0,27 | 76,5 | 2,3 |
| Mahlgut frisch | 38,84 | 0,44 | -13,46 | 0,51 | 16,42 | 0,46 | 73,6 | 1,2 |
| Mahlgut >3 Jahre | 51,93 | 0,83 | -7,79 | 0,22 | 25,81 | 0,85 | 73,4 | 2,3 |
| Regranulat frisch | 50,01 | 0,08 | -7,83 | 0,04 | 22,55 | 0,08 | 75,0 | 1,4 |
| Regranulat >3 Jahre | 50,47 | 0,13 | -4,91 | 0,08 | 19,23 | 0,22 | 74,3 | 1,8 |

Diese Entwicklung wird durch die Beschädigung der Pigmente erreicht. Die Reduktion des ΔE-Wertes ist im Anschluss bei den Mahlgütern etwas höher, da diese noch vermehrt Papieranteile besitzen. Der Glanz variiert weniger stark, unter Berücksichtigung der Standardabweichung kaum. Es zeigt sich ein leichter Trend, dass der Glanz mit der Zeit um ca. 2 % zunimmt. Außerdem lässt sich sagen, dass sich der Glanz der Regranulate tendenziell leicht erhöht gegenüber den Mahlgütern.

### 1.1.4 Zusammenfassung zur Rezyklatstabilität

Bei der in *Kapitel 2.2* beschriebenen Lagerung sind die Rezyklate atmosphärischen Einflussfaktoren ungeschützt ausgesetzt. Diese Faktoren sind u.a. UV-Strahlen, Hitze, Kälte, Luftsauerstoff, Niederschläge und eine schwankende Luftfeuchtigkeit. Das Material wird dadurch in vielerlei Weise beeinflusst, es entstehen u.a. Hydrolyse, Oxidation oder photochemische Abbaureaktionen der Polymerketten. Dies führte im Laufe der Zeit zu einer erhöhten Schädigung der Molekülketten. Diese Alterungsvorgänge machen sich u.a. durch die Zunahme der Fließfähigkeit und der steigenden Kristallinität bemerkbar. Der lagerungsbedingte Polymerkettenabbau wurde anhand der Messung der mittleren Molmasse bestätigt. Die älteren Regranulat-Proben (>3 Jahre) weisen eine geringere mittlere Molmasse auf. Die zugeführte thermische Energie und der mechanische Stress während der Extrusion fungiert für viele Abbaureaktionen als Aktivierungsenergie, aus denen sich Radikalkettenreaktionen entwickeln können. Dies begründet die Zunahme der Fließfähigkeit und der Verringerung der mittleren Molmassen der Regranulate gegenüber den Mahlgütern. Diese eindeutigen Ergebnisse werden auch von den Rückschlüssen aus der DSC-Analyse bestätigt.

Es hat sich gezeigt, dass die witterungsbelastete Lagerung negative Folgen für die Rezyklate hat. Dies konnte anhand von den DSC-Ergebnissen und der Untersuchung der Schmelze-Masse-Fließrate (MFR) sowie der Messung der mittleren Molmasse gut gezeigt werden. Auch die Farbe der Rezyklate wurde beeinflusst.

Bei den Mahlgütern haben sich die (thermo-)mechanischen Kennwerte nicht verändert. Erst nach einer thermomechanischen Beanspruchung wurden die alterungsbedingten Schädigungen der Polymerkette in den mechanischen Kennwerten sichtbar. So zeigten sich bei den Regranulaten eine verringerte nominelle Bruchdehnung und eine verringerte Schlagzähigkeit.

Der Hydrolysestabilisator BioA1 wirkt der Alterung entgegen, dies wurde anhand der gestiegenen mittleren Molmasse gegenüber den nicht additivierten Proben gezeigt. Auch das Fließverhalten wurde vom Hydrolysestabilisator beeinflusst. Diese Entwicklung bestätigen ebenfalls die DSC-Ergebnisse.

### 1.1.5 Prozessentwicklung und Optimierung bzgl. Rezyklatqualität

Im Vergleich zu den Rezyklaten der Prozessstabilität stammen die Rezyklate der Prozessoptimierungsanalyse alle aus Oktober 2015. Sie lagen zum Zeitpunkt der Prüfungen frisch vor. Zu den Optimierungen des Recyclingprozesses gehören die Substitution des Siebes („grob“ 8mm zu „fein“ 6mm) und eine wiederholte Behandlung des Mahlguts mittels Siebung und Windsichtung. Dazu wurde das Mahlgut zweimal über die Recyclinganlage (Fördern, Siebung, Zyklon/Windsichtung) gefahren. Die Rezyklate der Prozessoptimierungsanalyse unterscheiden sich zusätzlich durch die Maschenweite des eingesetzten Siebes. Demnach wird unterschieden in Mahlgut „grob“ und Mahlgut „fein“ sowie Mahlgut „fein“ 2x gefahren. Die Regranulate sind aus dem „Mahlgut grob“, bzw. „Mahlgut fein“ extrudierte Produkte.

Die *Abbildung 29* stellt die einzelnen Verfahrensschritte zur Prozessoptimierung, die durchgeführt wurden, schematisch in chronologischer Reihenfolge dar.

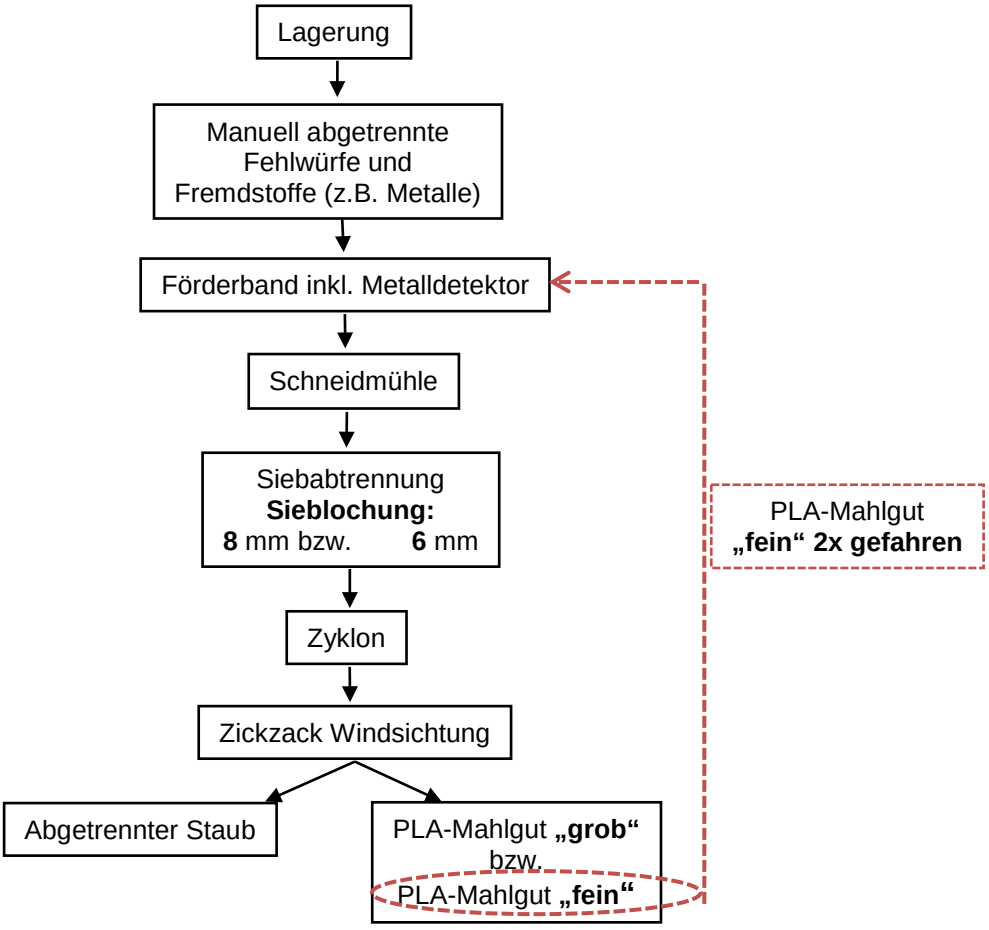



*Abbildung 29: Eingesetzte Recyclingverfahren des Pre-Consumer Recyclings*

Die Mahlgüter wurden zweimal über die Anlage bzw. erneute Windsichtung gefahren. *Tabelle 22* und *Tabelle 23* stellen die PLA-Rezyklate zur Analyse der Prozessoptimierungen dar.

*Tabelle 22 : PLA-Rezyklate (Mahlgüter) zur Analyse der Prozessoptimierungen*

| Rezyklat | Alter bei Prüfung | Form | Sieblochung |
|---|---|---|---|
| Mahlgut „grob“ | frisch | Flakes | 8 mm |
| Mahlgut „fein“ | frisch | Flakes | 6 mm |
| Mahlgut „fein“ 2x gefahren | frisch | Flakes | 6 mm |

*Tabelle 23 : PLA-Rezyklate (Regranulate) zur Analyse der Prozessoptimierungen*

| Rezyklat | Alter bei Prüfung | Form | Sieblochung |
|---|---|---|---|
| Regranulat „grob“ | frisch | Granulat | 8 mm |
| Regranulat „fein“ | frisch | Granulat | 6 mm |
| Regranulat „fein“ 2x gefahren | frisch | Granulat | 6 mm |

Die Untersuchungen bezüglich der Prozessoptimierung sollen aufzeigen, welche Erfolg mit den Verfahrensoptimierungen des Aufbereitungsprozesses erzielt werden konnten. Die Optimierungsschritte beeinhalteten eine geeignete Papier- und Staubabtrennung durch Zerkleinerung, Siebung und Windsichten und die Reduktion der Kontaminationen im Rezyklat durch die Verringerung der Maschenweite des eigesetzten Siebs. Darüber hinaus wurde ein erneutes Bestücken des Recyclingprozesses mit einem Mahlgut „fein“ vorgenommen. Die ersten Auswirkungen der Prozessoptimierungen lassen sich der Tabelle 24 entnehmen.

*Tabelle 24: Ergebnisse der Bestimmung des Papieranteils zur Prozessoptimierung*

| Rezyklat | Papieranteil [%] | Sieblochung / Maschenweite [mm] | Windsichtung |
|---|---|---|---|
| Mahlgut ohne Papierabtrennung | 5,83 | Keine Siebung | Nein |
| Mahlgut „grob“ | 0,18 | 8 | Ja |
| Mahlgut „fein“ | 0,02 | 6 | Ja |
| Mahlgut „fein“ 2x gefahren | 0,015 | 6 | Ja |

Wie sich hier zeigt, wird der Papieranteil sowohl durch eine Papier- und Staubabtrennung, als auch durch die Verringerung der Maschenweite des Siebes sowie des zweimaligen Verfahrens reduziert. Das Mahlgut, welches den Recyclingprozess ohne eine Papier- und Staubabtrennung verlässt, weist mit einem Massenanteil von 5,83 % einen sehr hohen Papieranteil auf. Ein Abtrennen dieser Staub- und Papierfraktion ist somit dringend angeraten, um den Erfolg des Recyclings nicht zu gefährden bzw. die resultierende Rezyklatqualität zu erhöhen. Mithilfe der grobe Siebung und anschließender Windsichtung konnte der Papieranteil, um ein 30-faches verringert werden. Eine weitere Optimierung zeigt das Verringern der Sieblochung. Der Papieranteil im Mahlgut „fein“ reduziert sich dadurch nochmals um den Faktor 10 auf ca. 0,02 Gewichtprozent. Die kleinere Maschenweite des Siebes hat jedoch zur Folge, dass die Verweilzeit der Pre-Consumer Abfälle in der Schneidmühle steigt. Das Inputmaterial wird in höherem Maße zerkleinert, bis es letztendlich das Sieb passieren kann. Dies führt zu einer längeren Aufenthaltszeit in der Schneidmühle. Das zweimalige Verfahren des Mahlguts über den gesamten Prozess führt zu einer leichten weiteren Reduktion des Papieranteils. Gegenüber dem Mahlgut „fein“ konnte somit der Papieranteil nochmals um weitere 25 % reduziert werden.

Die folgende *Abbildung 30* zeigt den optischen Vergleich der Mahlgüter im spritzgegossenen Zustand.

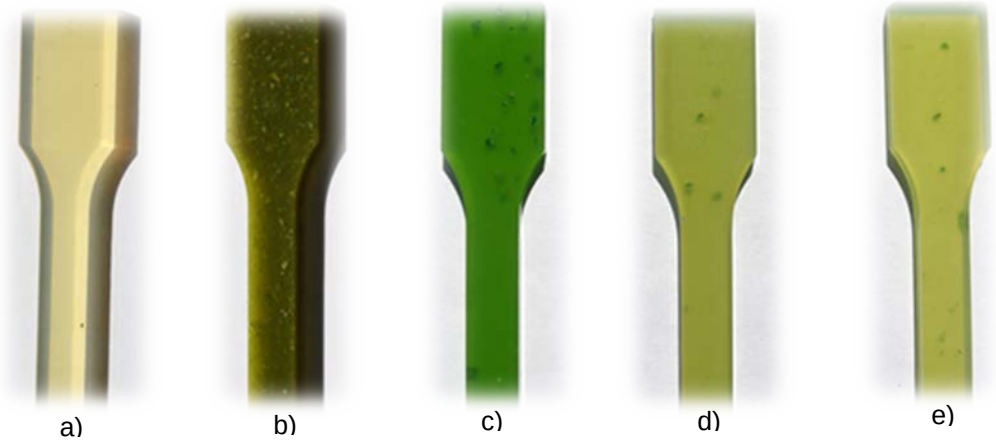



*Abbildung 30: Optisches Vergleich der verschiedenen Papierabtrennungen (Siebungen) der Mahlgüter im spritzgegossenen Zustand: a) Referenz Folie zerkl., b) Mahlgut „ohne Papierabtrennung“ c) Mahlgut „grob“, d) Mahlgut „fein“, e) Mahlgut „fein“ 2x gefahren.*

Das Mahlgut ohne Papier- und Staubabtrennung (b) präsentiert sich hier als das verbesserungswürdigste Mahlgut dieser Reihe. Hier liegt lediglich eine Mischfraktion vor, welche eine sehr hohe Kontamination aufweist. Es ist gut zu erkennen wie sich eine Verkleinerung der Siebgröße positiv auf die Farbe und auf den verringerten Papieranteil auswirkt. Das Mahlgut, welches zweimal über die Recyclinganlage gefahren wurde (c), stellt sich hier geringfügig verbessert dar.

Die *Abbildung 31* zeigt, wie sich der bei der Extrusion eingesetzte Schmelzefilter (150µm), auf die Kontamination des Rezyklats ausübt.

*Abbildung 31: Einfluss des Schmelzefilters der Extrusion auf den Störstoffanteil in dem PLA-Regranulat*

Ein Filtrieren der Schmelze während der Extrusion, führt zu einer deutlich sichtbaren Verbesserung des PLA-Rezyklats bezüglich des Papieranteils.

Der Einfluss der Prozessoptimierung auf die Rheologie sowie der mittleren Molmassen der Rezyklate werden im Folgenden analysiert. Die mittleren Molmassen, die MFR-Werte sowie die zugehörigen Feuchtegehalte sind in der *Tabelle 25* dargestellt.

*Tabelle 25*: *Mittlere Molmassen, MFR-Werte und Feuchte bei MFR-Messung der PLA-Rezyklate zur Prozessoptimierung*

| **Rezyklat** | **Mn [g/mol]** | **MFR [g/10min]** | | **Feuchte [ppm]** |
|---|---|---|---|---|
| | | Wert | s | Wert |
| Referenz Folie zerkl. | 97543 | 3,3 | 0,01 | 300 |
| PLA 2003D | 99461 | 3,5 | 0,01 | 155 |
| Mahlgut „grob“ | 96672 | 3,7 | 0,20 | 334 |
| Mahlgut „fein“ | 89183 | 4,9 | 0,06 | 269 |
| Mahlgut „fein“ 2x gefahren | 80426 | 4,7 | 0,02 | 283 |
| Regranulat „grob“ | 73710 | 6,9 | 0,21 | 335 |
| Regranulat „fein“ | 75769 | 6,8 | 0,04 | 255 |
| Regranulat „fein“ 2x gefahren | 74397 | 6,8 | 0,09 | 222 |

Das Mahlgut „fein“ stellt sich als fließfähiger (MFR-Wert etwa 25 % höher) als das „Mahlgut grob“ dar. Bei der feineren Siebung halten sich die Kunststoffpartikel länger in der Schneidmühle auf. Dadurch ist die (thermo-) mechanische Belastung höher, was tendenziell zu einer kleineren gewichtsmittleren Molmasse und demnach zu einer Abnahme der Viskosität führt. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Siebgröße als Prozessparameter einen signifikanten Einfluss auf das Fließverhalten und die gewichtsmittlere Molmasse der Mahlgüter hat. Vergleicht man dagegen die beiden „Mahlgüter fein“ 1x und 2x gefahren, zeigen sich keine relevanten Veränderungen der Fließeigenschaften. Bei den Regranulaten wird deutlich, dass der Einfluss der Extrusion den Einfluss der Siebgröße übersteigt. Die mittlere Molmasse der beiden Regranulate („grob“ und

„fein“) zeigen keine signifikanten Unterschiede. Genauso ist es bei den MFR-Werten, auch das 2x gefahrene Regranulat unterscheidet sich nicht signifikant.

Betrachtet man die Ergebnisse der Schmelze-Massenfließrate, so lässt sich zunächst erkennen, dass die Regranulate deutlich höhere MFR-Werte aufweisen, als die Mahlgüter. Die erhöhte Fließfähigkeit der Regranulate ist das Resultat der thermischen Belastung (Molekülkettenabbau) während der Extrusion.

In weiteren Untersuchungen wurde betrachtet, welche Auswirkungen die Verringerung der Sieblochung sowie das zweimalige Fahren des Mahlguts auf die mechanischen Eigenschaften der Rezyklate haben.

Die *Abbildung 32* stellt die Ergebnisse des Zugversuchs, der Charpy-Schlagzähigkeitsprüfung der Wärmeformbeständigkeit dar.

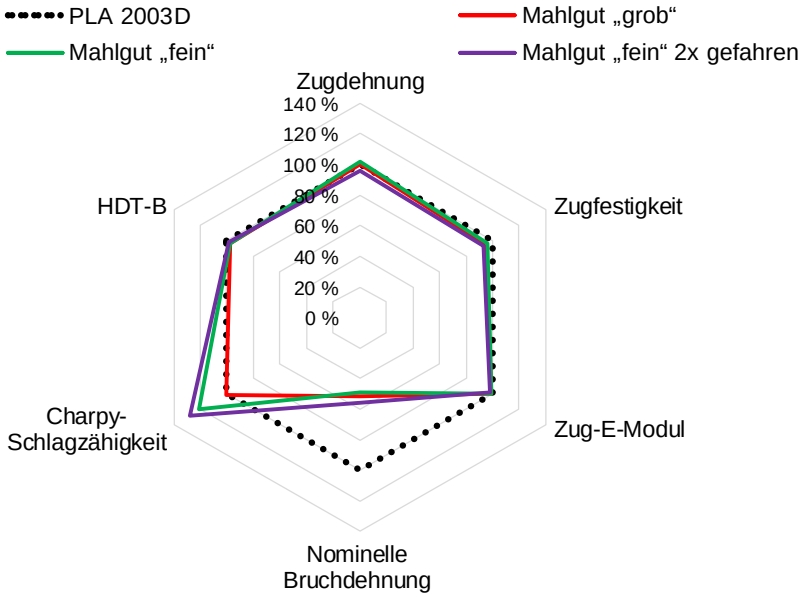



*Abbildung 32: Darstellung der Ergebnisse des Zugversuchs, der Charpy-Schlagzähigkeit und der Wärmeformbeständigkeit anhand des PLA-Mahlguts*

Die grundsätzliche Betrachtung dieser Ergebnisse ergibt nur marginale Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Proben. Die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften (Zug-E-Modul, Zugfestigkeit, Zugdehnung, HDT-B) der Rezyklate wird durch die Sieblochung oder das zweimalige Fahren nicht beeinflusst. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung der Messwerte zur nominellen Bruchdehnung, zeigt eine Verringerung der Sieblochung bezüglich dieses Kennwerts keine signifikante Veränderung. Bei der Charpy-Schlagzähigkeit streuen die Messwerte stark um bis zu 30 %. Dies liegt an dem noch enthaltenen Papier, welches je nach Lage im Prüfkörper als Sollbruchstelle wirkt. Die Charpy-Schlagzähigkeit der Mahlgüter wird geringfügig von der Größe der Sieblochung beeinflusst, da die Größe und die Konzentration der Papierpartikel im Bereich der Schlagbeanspruchung des Probenkörpers ausschlaggebend für die Zähigkeit der Probe ist. So ist zu erklären, dass die Charpy-Schlagzähigkeit durch die feinere Siebung, und dem damit sinkenden Papieranteil, steigt. Bezogen auf die Prozessoptimierung zeigen die Regranulate („grob“, „fein“, „fein“ 2x gefahren), bezüglich der mechanischen und thermomechanischen Kennwerte: Zug-E-Modul, Zugfestigkeit, nominelle Bruchdehnung, Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit, keine signifikanten Unterschiede.

Ein weiteres Ergebnis ist, dass die rheologischen Eigenschaften deutlich sensibler einen molekularen Abbau widerspiegeln als mechanische Kennwerte.

Folgend wird der Einfluss der Prozessoptimierung auf die thermischen Prüfergebnisse bewertet. Die *Tabelle 26* stellt hierfür die Ergebnisse der DSC-Prüfung dar.

*Tabelle 26: Ergebnisse der DSC-Prüfung zur Prozessoptimierung*

| Rezyklat | Glasübergangs-temperatur (Tg) | Schmelzenthalpie | Kristallinität | Onset | Peakhöhe | Schmelz-temperatur (Tm) | Endset | Peakbreite |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | [°C] | [J/g] | [%] | [°C] | [mW/mg] | [°C] | [°C] | [°C] |
| Referenz Folie zerkl. | 59,2 | 0,804 | 0,02 | 147,2 | 0,024 | 152,0 | 155,3 | 6,1 |
| Mahlgut grob | 59,2 | 4,940 | 0,07 | 147,1 | 0,043 | 151,7 | 155,0 | 6,8 |
| Mahlgut fein | 59,3 | 1,407 | 0,37 | 148,2 | 0,066 | 153,3 | 157,2 | 6 |
| Regranulat grob | 58,7 | 5,660 | 0,39 | 146,8 | 0,159 | 151,4 | 155,5 | 6,7 |
| Regranulat fein | 59,1 | 5,879 | 0,29 | 144,5 | 0,138 | 150,1 | 155,1 | 8,1 |

Die Ergebnisse der DSC-Prüfung der Rezyklate unterschiedlicher Siebung ziehen direkte Rückschlüsse auf die rheologischen Eigenschaften und Molmassen der Rezyklate. Die DSC-Schmelzkurven der Mahlgüter und Regranulate belegen eine Verbreiterung des Peaks und die Abnahme der Peakhöhe mit zunehmender Molmasse. Die Ursache dafür ist die geringere Fließfähigkeit oder höhere Schmelzeviskosität der längeren Polymerketten, was diese in ihrer Beweglichkeit und damit Kristallisationsfähigkeit hindert.

### 1.1.6 Zusammenfassung zur Prozessentwicklung und Optimierung

In Bezug auf die Papierabtrennung konnte der Recyclingprozess mit Papier verunreinigten Pre-Consumer PLA-Abfällen, durch die Verringerung der Sieblochung bei der Mahlung, optimiert werden. Bezogen auf die Rheologie und die gewichtsmittlere Molmasse der Mahlgüter, wird deutlich, dass die feinere Siebung, durch eine Zunahme der Verweilzeit verbunden mit einer stärkeren (thermo-)mechanischen Belastung in der Schneidmühle, die Molekülketten mehr abbaut, als die gröbere Siebung. Demnach sinkt die Viskosität. Gleichzeitig steigt die Fließfähigkeit an, während sich die gewichtsmittlere Molmasse verringert. Weitergehend wurde gezeigt, dass die Prozessoptimierung der verkleinerten Sieblochung marginale Veränderungen auf einige mechanischen Kennwerte aufweist. Diese Veränderungen haben jedoch keine große Relevanz für die Rezyklate. Sowohl der Papieranteil als auch die Farbe des PLA-Rezyklats, wurde erfolgreich optimiert. Das zweimalige Fahren des Mahlguts „fein“ über die Recyclinganlage (Schneidmühle, Windsichter) führte bei optimierten Prozessparametern nur noch zu einer weiteren leichten Verbesserung der Rezyklatqualität.

### 1.1.7 Verifizierung der Ergebnisse zur Prozessstabilität bzw. Chargenvergleich

Zur Bestimmung der Prozessstabilität und die dazu gehörige Analyse der Rezyklate aus dem optimierten Recyclingprozess der ersten Projektphase werden verschiedene Recyclingchargen miteinander verglichen (siehe *Abbildung 33*).

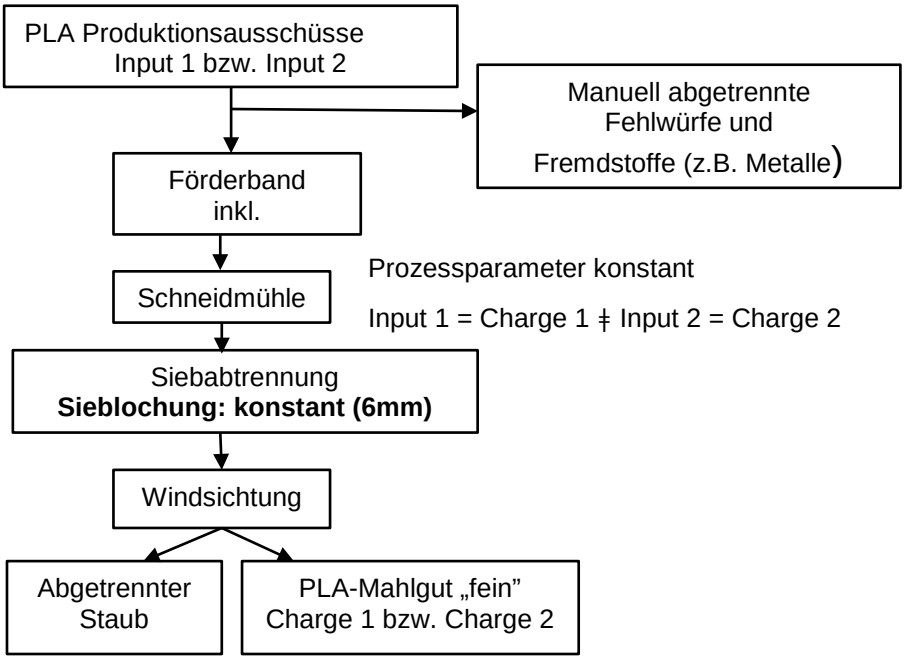



*Abbildung 33: Prozessaufbau bis zum Mahlgut ohne Extrusion*

Diese wurden mit gleichen Prozesseinstellungen der Recyclinganlage hergestellt, allerdings zu verschiedenen Zeiten. Die folgende *Abbildung 34* gibt eine Übersicht sowie einen Ablauf der Chargenvergleichsanalysen, welche zur Verifizierung der Prozessstabilität durchgeführt wurden.

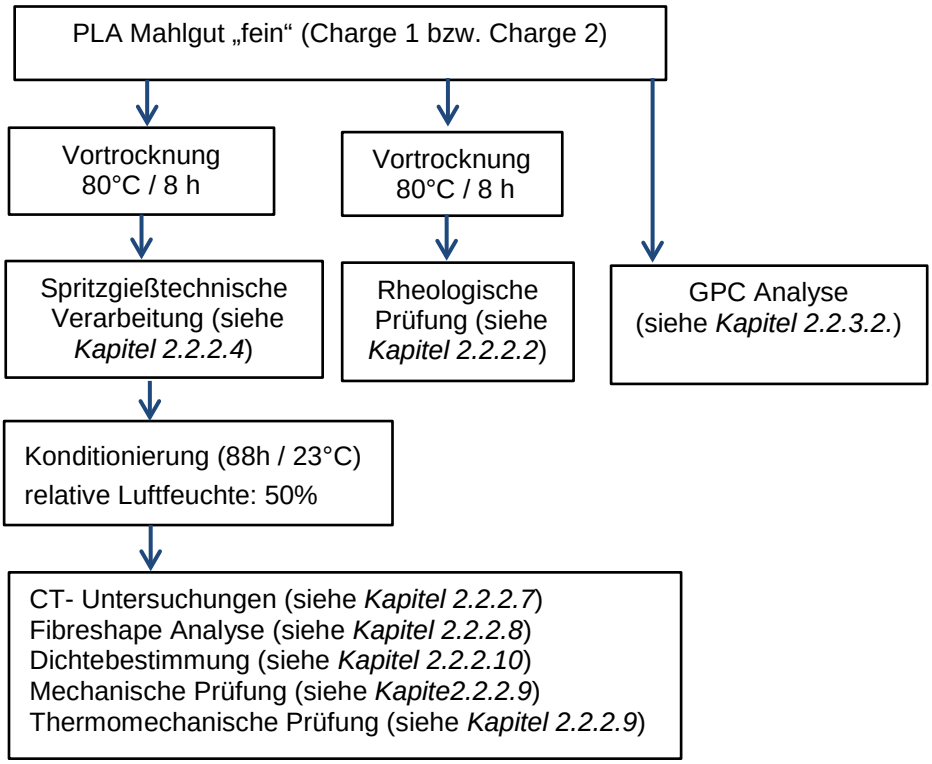
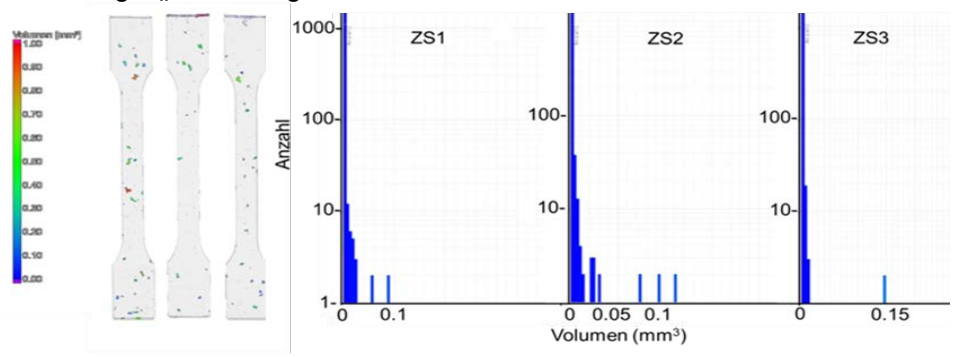



*Abbildung 34: Analysenübersicht zur Verifizierung der Prozessstabilität bzw. des Chargenvergleichs*

Die Erkenntnisse aus den Analysen des eingesetzten Recyclingprozesses geben Rückschlüsse über die technische Realisierbarkeit eines mechanischen PLA-Recyclings. Mittels mechanischen, thermo-mechanische und rheologischen Prüfungen, Störstoffanalyse (CT- Untersuchungen, Fibreshape Analyse) Dichtebestimmung sowie GPC Analyse für die Bestimmung der Molekülabbau wurde die aktuelle Qualität der optimierten Rezyklate untersucht. Die Betrachtung unterschiedlicher Recyclingchargen lässt Rückschlüsse auf die Qualitätssicherung zu und zeigt, ob eine Prozessstabilität gewährleistet werden kann.
Beginnend stellen die *Abbildung 35* und die *Tabelle 27* die ermittelten Störstoffanteile der beiden verschiedenen Rezyklatchargen in jeweils drei verschiedenen Prüfkörpern dar. Dabei kamen Computer-Tomographie-Untersuchungen zum Einsatz. Hiermit konnten die Störstoffe lokalisiert und quantifiziert werden.

**Mahlgut „fein“ Charge 1**




**Mahlgut „fein“ Charge 2**

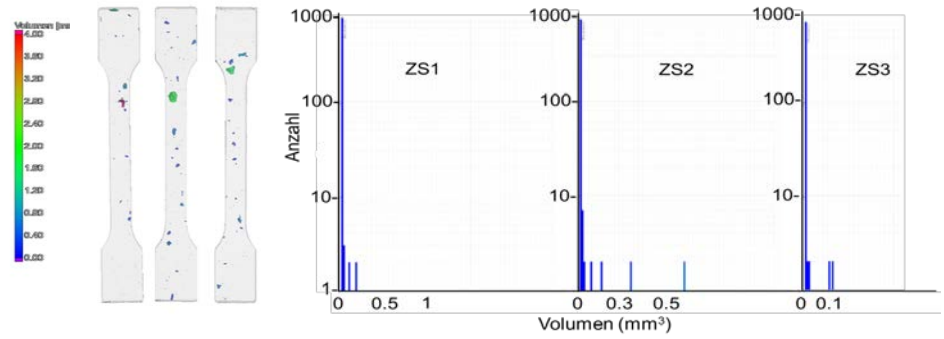



*Abbildung 35: CT-Analyse des Defektvolumens und der Verteilung der Störstoffe in zwei verschiedenen Chargen des Mahlgutes „fein“*

*Tabelle 27: Störstoffanteil in verschiedenen Chargen des Mahlguts „fein“*

| | **Defektvolumen [%]** | **mittleres Defektvolumen [%]** |
|---|---|---|
| Mahlgut „fein“ Charge 1 | 0,109 | 0,070 |
| | 0,050 | |
| | 0,050 | |
| Mahlgut „fein“ Charge 2 | 0,078 | 0,071 |
| | 0,071 | |
| | 0,064 | |

Die Störstoffe wurden als Defekte erkannt. So konnten die Verteilung und das Defektvolumen bestimmt werden. Die Werte zeigen die Verteilung der Störstoffe in den abgebildeten Zugstäben, hier als Defektvolumen in $mm^3$ dargestellt. Die Störstoffe werden nach ihrem Volumen und ihrer Anzahl aufgezeigt. Der Chargenvergleich ergibt einen gleichen mittleren Störstoffanteil nämlich 0,07 %, allerdings mit Unterschieden in der Größenverteilung der Störstoffe. Die entsprechenden Messergebnisse der Chargenvergleich der mittleren Molmassen sowie der MFR-Prüfungen zeigt die *Tabelle 28*.

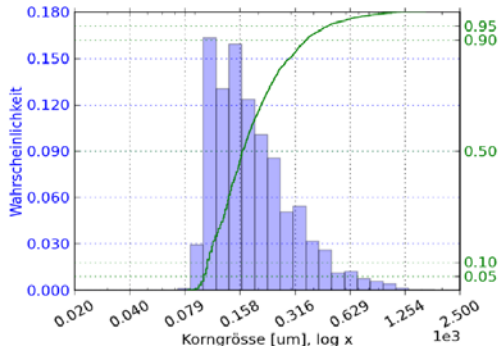
*Tabelle 28:* Gewichtsmittlere Molmassen, MFR-Werte sowie die Dichten der verspritzen Prüfkörper der verschiedenen PLA-Mahlgutchargen

| | **Mw x $10^5$ [g/mol]** | **MFR [g/10 min]** | | **Dichte [g/cm³]** | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Wert | Wert | s | Wert | s |
| Mahlgut „fein“ Charge 1 | 1,55 | 4,9 | 0,06 | 1,246 | 0,003 |
| Mahlgut „fein“ Charge 2 | 1,66 | 3,3 | 0,02 | 1,246 | 0,001 |

Die Viskosität des Mahlguts „fein“ der Charge 1 nimmt im Vergleich zur Charge 2 ab, sodass der MFR-Wert um 30 % ansteigt. Der Anstieg des MFR-Werts könnte durch die um etwa 7 % verringerte mittlere Molmasse bestätigt werden. Die MFR-Werte der Rezyklate dieser Messreihe sind bezüglich ihrer Standardabweichungen und ihrer Feuchtegehalte miteinander vergleichbar. Die Messtoleranz ist bei den Mahlgütern höher, da hier eventuell vorhandene Papierbestandteile die Messdüse des MFR-Geräts verstopfen können und es somit zu einer scheinbarer verringerten Fließfähigkeit kommen kann. Es hat sich gezeigt, dass Schwankungen aufgetreten sind, welche letztlich zu Chargenunterschieden in der Fließfähigkeit der Mahlgut-Chargen führen.

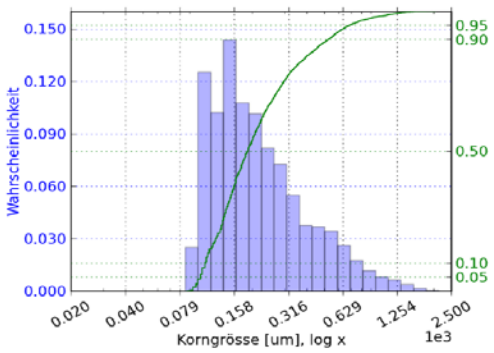
Die PLA-Mahlgutchargen wurden ebenfalls mit Fibreshape analysiert. Mit der Fibreshape-Analyse kann die Größenverteilung der Störstoffe bestimmt werden. Die folgende *Abbildung 36* zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung.

**Mahlgut „fein“ Charge 1**




| % | gew.Perzentile |
|---|---|
| 0 | 82.3995 |
| 5 | 101.3313 |
| 10 | 106.8126 |
| 50 | 165.4734 |
| 90 | 363.0058 |
| 95 | 479.4685 |
| 100 | 1622.4632 |

**Mahlgut „fein“ Charge 2**




| % | gew.Perzentile |
|---|---|
| 0 | 86.1151 |
| 5 | 104.1081 |
| 10 | 109.4504 |
| 50 | 188.0630 |
| 90 | 526.1537 |
| 95 | 687.2626 |
| 100 | 2030.1422 |

*Abbildung 36: Ergebnisse Fibreshape-Analyse der PLA-Mahlgutchargen*

Die Ergebnisse der Fibreshape-Analyse zeigten bei Charge 1, dass 90 % der Partikel kleiner oder gleich 363 µm sind. Charge 2 zeigt hier, dass 90 % der Partikel kleiner oder gleich 526 µm sind. Bei Charge 2 gab es deutlich mehr größere Partikel bzw. Störstoffe als bei Charge 1. Dieses Ergebnis spricht für den Einfluss, der größeren Partikel im Mahlgut, auf den MFR-Wert. Je größer die Partikel im Mahlgut, desto geringer ist der MFR-Wert, was für ein Verstopfen der Messdüse spricht. Dieses Verstopfen könnte auch beim Spritzgießprozess stören, wenn hier kleine Kavitäten gefüllt oder geringe Fließquerschnitte realisiert werden sollen.

Bezogen auf die Prozessstabilität zeigen die beiden Mahlgut-Chargen, bezüglich der mechanischen und thermomechanischen Kennwerte: Zug-E-Modul, Zugfestigkeit, nominelle Bruchdehnung, Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit, keine signifikanten Unterschiede. Dies verdeutlicht die *Abbildung 37*.

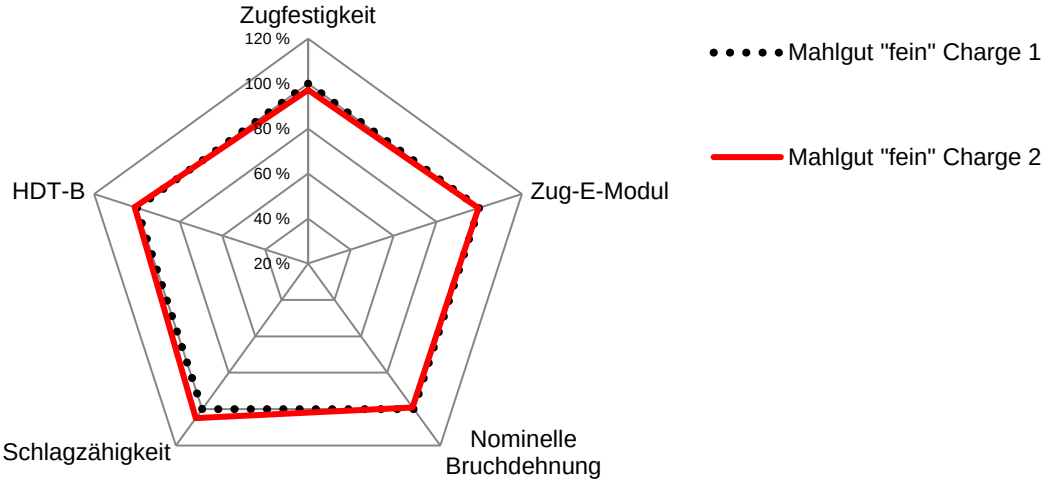



*Abbildung 37*: *Mechanische und thermomechanische Kennwerte der PLA-Mahlgut Chargen*

Damit scheinen die Verarbeitungseigenschaften sensibler auf die papierförmigen Verunreinigungen zu reagieren als die Gebrauchseigenschaften.

Der Prozess zur Herstellung der Rezyklate wurde bei konstanten Parametern durchgeführt. Die Gesamtheit dieser Ergebnisse weist auf einen relativ stabilen Prozess des mechanischen Recyclings hin, der allerdings nicht deutlich genug herauskommt, da ein Recyclingprozess auch immer von der Qualität und Stabilität der Pre-Consumer Abfälle (Input) abhängt. Im Bezug zu dieser konkreten Anwendung variiert der Input-Strom, was vermutlich einen höheren Einfluss auf die resultierende Rezyklatqualität hat, als die Variation der Prozessparameter in bestimmten Grenzen.

### 1.1.8 Zusammenfassung zur Verifizierung der Ergebnisse zur Prozessstabilität

Unterschiede zwischen den zwei, hinsichtlich des Inputmaterials, unterschiedlichen Chargen zeigten sich bei den MFR-Werten der Mahlgüter. Bezüglich der gewichtsmittleren Molmassen schwanken die Chargen ebenfalls. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der hier behandelte Prozess des mechanischen Recyclings der Post-Produktion PLA-Stanzabfälle als stabil anzusehen ist. Schwankungen bei der Rezyklatqualität sind eher auf schwankende Inputqualitäten zurückzuführen.

## 1.2. Nebenergebnisse

Flachs hat die mit einer der besten mechanischen Eigenschaften unter den Naturfasern. Des Weiteren ist Flachs mit Abstand das weitverbreitetste zum Einsatz kommende biobasierte Industrieprodukt. Daraus folgt, eine ständige Verführbarkeit (kurze Lieferzeit, kostengünstig, etc.) Die Anwendung von Flachs mit Epoxidharz und Polyamid (PA)-Folie findet zum Beispiel in einem internen Projekt am IfBB statt. Dabei geht es um die konstruktive Auslegung einer Helikoptertür und einem Höhenleitwerk. Diese Bauteile besitzen ein hohes Maß an biobasierten Naturwerkstoffen. Für die mechanische Zerkleinerung in diesem Teilvorhaben kommt eine Naturfaser (Flachs) zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um ein Gewebe mit einer Köperbindung. Des Weiteren ist die Naturfaser für den Duromerbereich modifiziert, um die mechanischen Eigenschaften bei der Materialprüfung so hoch wie möglich (bis zu einem E-Modul von acht GPa) zu gewährleisten. Im Bereich der thermoplastischen Kunststoffe ist eine Vorbehandlung der Faser nicht möglich. Durch den thermischen (T = 260 °C) Pressdruck würde sich die Schlichte verflüssigen und sich von der Faser lösen. Aus diesem Grund kommt eine unbehandelte Flachsfaser zum Einsatz. Eine Charakterisierung aller Materialien ist in *Tabelle 29* dargestellt.

*Tabelle 29: Materialeigenschaften*

| Halbzeug | Textur | Bindung | Flächengewicht |
|---|---|---|---|
| Biotex Flax 100g/m² 2×2 Twill | Gewebe | Köper | 100 |
| Biotex Flax 200g/m² 2×2 Twill | Gewebe | Köper | 100 |
| FlaxPLY UD 150 | Gelege | UD | 150 |
| FlaxPLY BL 150 | Gewebe | Köper | 150 |
| FlaxPLY BL 200 | Gewebe | Köper | 200 |

Die Reststoffe werden zunächst unter Verwendung einer Zahnwalzenmühle (siehe Abbildung 11 in Kapitel 2.2.3.1) vermahlen. Nach der Zerkleinerung wird das Mahlgut mit Hilfe von Sieben mit Maschenweiten von 2 mm bis 4 mm fraktioniert. Hierbei ist zwischen den Thermoplasten und Duroplasten zu unterscheiden. In Tabelle 30 sind die Fraktionierergebnisse der Thermoplaste dargestellt. Dabei handelt sich um eine Polyamid-Folie, welche durch den Pressvorgang zwischen Naturfasern, diese als Verbund zusammenhält.

*Tabelle 30: Ergebnisse der Fraktionierung bei Thermoplasten*

Bild 1: Polyamid 11-Naturfaser < 2 mm

Bild 2: Polyamid 11-Naturfaser < 2-3 mm

Bild 3: Polyamid 11-Naturfaser < 3-4 mm

Bild 4: Polyamid 11- Naturfaser > 4 mm

Wie in der *Tabelle 30* zu sehen ist, weisen die Partikel unterschiedliche Geometrien jedoch hauptsächlich nahezu quadratische Formen auf.

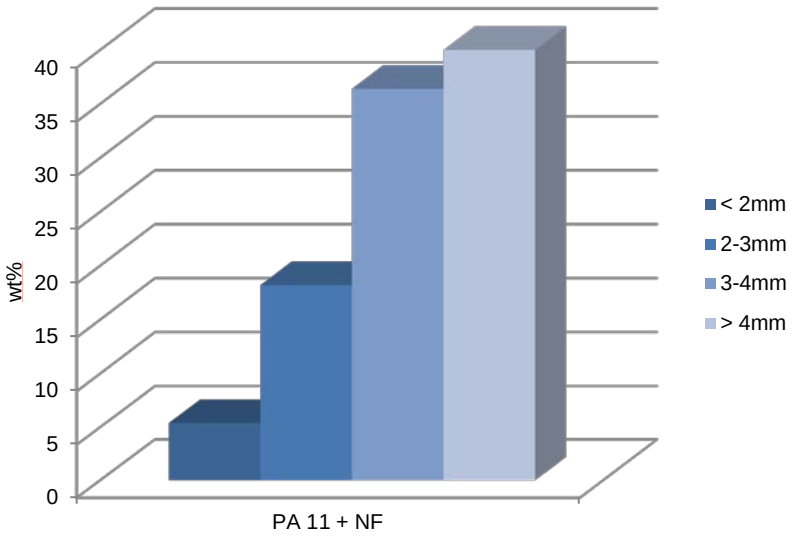
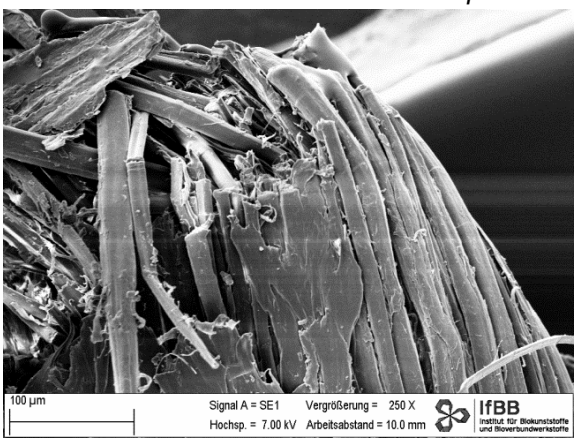
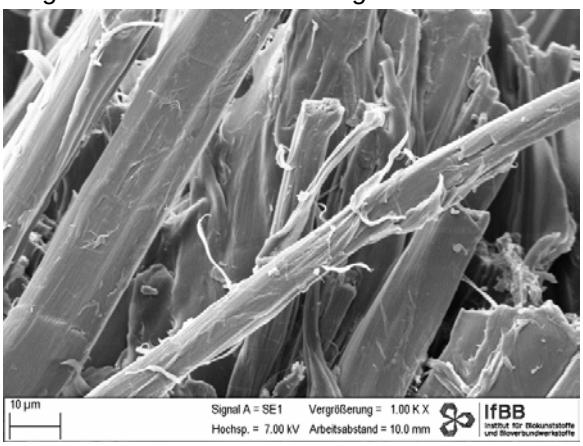


*Abbildung 38: Größenverteilung der Fragmente nach Zerkleinerung der thermoplastischen Kunststoffe mittels Zahnwalzenmühle*

Die Abbildung 38 zeigt die Größenverteilung nach der Fraktionierung, welche mit Hilfe von Siebe durchgeführt wurde. Es wird gezeigt, dass nur ein geringer Anteil der Partikel – 5 wt% - unter 2 mm liegen. 18 wt% der Partikel liegen im Bereich zwischen 2 mm und 3 mm, der Großteil mit 37 % und 40 % liegt zwischen 3 mm – 4 mm sowie über 4 mm. Das gesamte Mahlgut kann in einem geeigneten Extruder direkt weiterverarbeitet werden.

*Tabelle 31: REM Aufnahmen der thermoplastischen Fragmente nach Zerkleinerung*




In Tabelle 31 sind die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM-Aufnahmen) von Fragmenten dargestellt. Es handelt sich dabei um das zu erwartende Bruchverhalten. Bei Thermoplasten kommt es durch die hohen Dehnungseigenschaften zu einem Knickverhalten innerhalb der Fragmente. Tabelle 32 zeigt die Ergebnisse der Fraktionierung für die Duroplaste.

*Tabelle 32: Ergebnisse der Fraktionierung bei Duroplasten*

Bild 1 Epoxidharz + Naturfaser < 2 mm

Bild 2: Epoxidharz + Naturfaser < 2-3 mm

Bild 3: Epoxidharz + Naturfaser < 3-4 mm

Bild 4: Epoxidharz + Naturfaser > 4 mm

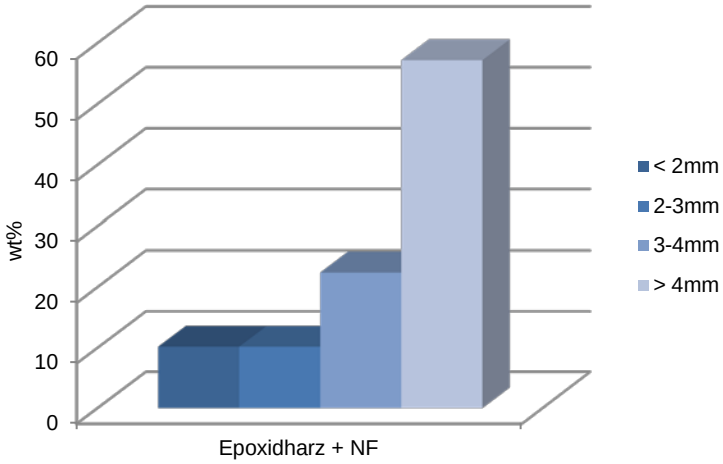
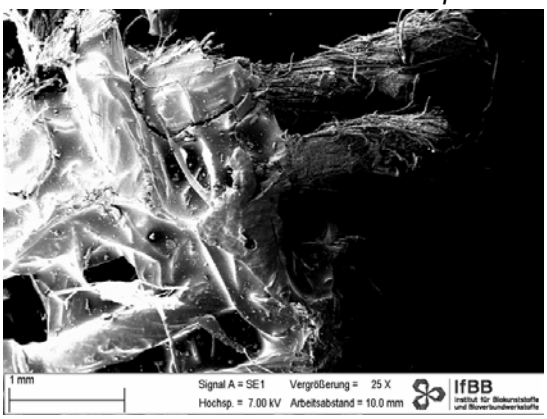


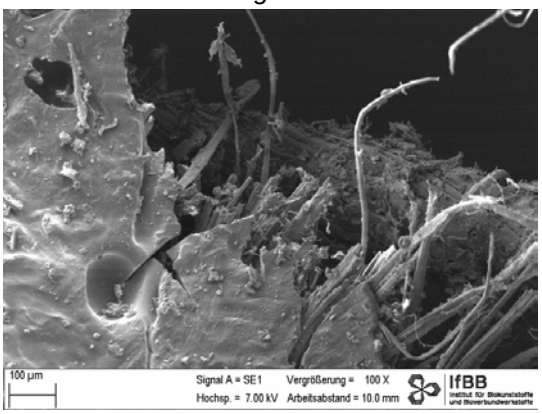

*Abbildung 39: Größenverteilung der Fragmente nach Zerkleinerung der Duroplasten mittels Zahnwalzenmühle*

Wie in *Abbildung 39* zu sehen ist, fällt die Verteilung der einzelnen Fraktionen der Duroplasten anders aus: 10 wt% der Partikel sind unter 2 mm sowie zwischen 2 mm und 3 mm. Die mittlere Fraktion, zwischen 3 mm und

4 mm, ist bei diesem Mahlgut mit 20 wt% vertreten. Über 4 mm liegen 58 wt% der Fragmente. Auch dieses Material wäre für den direkten Einsatz im Extruder geeignet. In *Tabelle 33* sind die REM-Aufnahmen der Fragmente dargestellt.

*Tabelle 33: REM-Aufnahmen der Duroplast-Fragmente nach Zerkleinerung*




Es handelt sich dabei um das zu erwartenden Bruchverhalten. Bei Duroplasten kommt es durch die hohe mechanische Festigkeit (Sprödheit) zur Bildung von Mikrorissen innerhalb der Fragmente. Die zerkleinerten Fragmente der Rezyklaten werden in Polyamiden und Epoxidharzen mittels Vakuumsextrusion weiterverarbeitet. Dabei wird der Einfluss des Verarbeitungsprozesses auf mechanischen Eigenschaften und den Downcycling-Effekt untersucht. Es ist vorgesehen, die hergestellten optimierten Rezyklate in den Helikopterbauteilen wiederverwenden und damit einem Kaskadennutzen zu zuführen.

**Kurzfassung der Ergebnisse:**

**Prozessoptimierung und Rezyklatqualität (Stabilität) von *Bösel Plastic Management GmbH***

Eine über mehrere Jahre (>3 Jahre) andauernde ungeschützte Lagerung der PLA-Recyclingmaterialballen führt zu deutlichen Qualitätsminderungen der Rezyklate. Dies wurde insbesondere anhand der rheologischen Kennwerte als auch an dem nachgewiesenen Polymerkettenabbau festgestellt. Diese ungeschützte witterungsbelastete Lagersituation der PLA-Recyclingmaterialballen wurde verbessert, so dass diese nicht mehr den klimatischen Einflüssen, wie direkter Sonneneinstrahlung und Niederschlägen, ausgesetzt sind. Der Recyclingprozess konnte durch eine optimierte Windsichtung sowie eine Siebsubstitution, gröberes durch feineres Sieb, erfolgreich verbessert werden. Die optimierte Siebung führte zu einer verbesserten Farbe und zu einem geringeren Papier- bzw. Störstoffanteil im PLA-Mahlgut. Darauf aufbauende Prozessoptimierungen ergaben zwar noch geringfügig weitere Reduzierungen der Störstoffe, allerdings sind diese, im Hinblick auf den Aufwand zu Nutzenbetrachtung, nicht wirtschaftlich. Außerdem wurde während der Extrusion eine sich kontinuierliche reinigende Schmelzefiltration eingesetzt, was zu einem optimierten PLA-Regranulat mit verringertem Störstoffanteil führte.

Zusammenfassend kann von einem relativ stabilen Prozess des mechanischen Polylactid-Pre-Consumer Recyclings bei *Bösel Plastic Management GmbH* ausgegangen werden, bei dem eine Qualitätssicherung bezüglich der mechanischen Kennwerte anhand eines optimierten PLA-Rezyklats gewährleistet ist. Wie ein Vergleich verschiedener Chargen gezeigt hat, wird die Rezyklatqualität mehr durch schwankende Inputqualitäten als durch variierende Prozessparameter bestimmt. Es kann bestätigt werden, dass ein mechanisches Recycling, wie es bei *Bösel Plastic Management GmbH* besteht, von PLA-basierten Pre-Consumer-Abfällen gut realisierbar ist. Die Rezyklate (PLA-Mahlgut und PLA-Regranulat) sind bereits am Markt erhältlich.

**Additivierungs- und Modifizierungsversuche anhand des PLA-Recyclingmaterials von *Bösel Plastic Management GmbH***

Die bisherigen Ergebnisse, der am IfBB im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Modifizierungsversuchsreihen anhand des PLA-Recyclingmaterials von *Bösel Plastic Management GmbH* (Danone-Joghurtbecher-Stanzabfall, Basis: PLA-Typ Ingeo™ 2003D mit einer geringen stereochemischen Reinheit (D-Isomer-Anteil 4,3 %)) weisen darauf hin, dass es nicht möglich ist, die geforderten Eigenschaften, wie beispielsweise geringe und gleichbleibende Eigenfarbe sowie erhöhte Wärmeformbeständigkeit, an ein Material vollständig zu erreichen.

Die umfangreichen Nukleierungsversuche mit verschiedenen Nukleierungsmitteln führten, aufgrund der geringen stereochemischen Reinheit, nicht zu einer Erhöhung der Kristallinität und damit nicht zu einem verbesserten Widerstand gegen thermomechanische Belastungen. Der HDT-B-Wert von 54°C konnte somit nicht signifikant erhöht werden.

Allerdings konnte das Eigenschaftsprofil der PLA-Rezyklate entsprechend der Schlagzähigkeit verbessert werden. Das PLA-Rezyklat lässt sich mit den Dry-Liquid-Farben (DLC) einfärben. Allerdings konnten auch hohe Farbkonzentrationen der weißen DLC die grüne Eigenfarbe nicht überfärben. Was für bestimmte Anwendungen ein weiteres Ausschlusskriterium ist.

Mischungen der Rezyklate mit PLA-Neuware sind technisch problemlos möglich. Die Ergebnisse der Analyse einer 50 %igen Mischung mit PLA-Neuware belegen, dass sich die mechanischen und thermomechanischen Gebrauchskennwerte nicht signifikant verändern bzw. sich nur marginal verbessern gegenüber des 100 %igen PLA-Rezyklatmaterials. Die Fließfähigkeit nahm im Vergleich zu dem PLA-Rezyklat ab, was mit der ermittelten erhöhten gewichtsmittleren Molmasse zu erklären ist. Dies spricht für eine erwartete chemische Aufwertung der Mischung durch die Zugabe der Neuware gegenüber dem reinen PLA-Rezyklat. Allerdings war die grünliche Farbe noch gut zu sehen und auch der Preis steigt durch das Einbringen von PLA-Neuware. Da sich die Eigenschaften nur unwesentlich durch die Zugabe der Neuware verändert haben, lautet die Empfehlung daher, dass eine Mischung mit Neuware nur dann ratsam ist, wenn es technisch unbedingt nötig bzw. zweckdienlich ist. Ansonsten sollte eher eine Optimierung und Additivierung sowie geeignete Anwendung für das PLA-Rezyklat in Betracht gezogen werden, bei der Neuware komplett substituiert werden kann. Dies verbessert die Wirtschaftlichkeit, die Ökonomie und Ökologie, erhöht den Kaskadennutzten des Polylactids und schließt auch bei Biokunststoffen die Stoffkreisläufe.

Das Blenden von PLA-Regranulat und einem aromatischen Copolyester (Polybutylenadipat-Terephtalat) war möglich und führte zu deutlich veränderten mechanischen Eigenschaften. Dieses Blend sollte im Foliensektor angewendet werden. Für Blends in diesem Bereich sollte ausschließlich das PLA-Regranulat verwendet werden, da die Etikettenreste bzw. die Papierbestandteile im Mahlgut bei der Folienverarbeitung Störstellen bedeuten würden. Ein Einsatz als Folienwerkstoff müsste durch entsprechende Tests zur Folienherstellung noch durchgeführt werden.

In einem 72 stündigen Klimatest bei 75°C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit konnte ein mit einem Hydrolysestabilisator ausgerüstetes PLA-Regranulat erfolgreich gegen Hydrolyse stabilisiert werden. Allerdings erfolgte aufgrund der hohen Temperatur, oberhalb der Glasübergangstemperatur, eine Längenverkürzung des Prüfkörpers. Dies ist auf die nicht vorhandene thermische Stabilisierung und einer damit verbundenen Veränderung der Molekülkettenanordnung zurück zu führen. Deshalb ist das materialtechnisch optimierte PLA-Rezyklat für globale Transporte mit langen Transportwegen, bei denen hohen Temperaturen und eine hohe Luftfeuchtigkeit herrschen, aufgrund der geringen Warmformbeständigkeit als ungeeignet zu bewerten.

Positiv zu bewerten sind die Erfolge einer Erhöhung der Schlagzähigkeit des PLA-Rezyklats mit Hilfe eines Schlagzähmodifikators und dass es deutlich preislich günstiger gegenüber PLA-Neuware ist, bei nahezu vergleichbaren mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften des gleichen PLA-Typs. Allerdings ist das PLA-Rezyklat von der Fa. *BPM GmbH* in dem Sektor Lebensmittelverpackung nicht konkurrenzfähig zur PLA-Neuware, da es keine lebensmittelrechtliche Zulassung hat. In langlebigen oder technischen Produkten ist dieses PLA-Rezyklat, aufgrund des PLA-Typs (PLA™ 2003D) ebenfalls nicht geeignet. Deshalb ist hier die Empfehlung weitere geeignete Anwendungen für das PLA-Rezyklat von *BPM GmbH* zu finden, bei der die schwankende Eigenfarbe und die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften ausreichend sind. Daher wurden innerhalb des Vorhabens weitere Anwendungen für die PLA-Rezyklate gesucht und die Materialien entsprechend adaptiert. Das PLA-Rezyklat von *BPM GmbH* wird bereits erfolgreich im Garten- und Landschaftsbau sowie im Transportsektor und zur Herstellung von 3-D-Spulen eingesetzt. Des Weiteren wurde gezeigt, dass ein Einsatz dieses Rezyklats im Bestattungswesen/Friedhofbereich möglich ist. Die grundsätzliche Verarbeitbarkeit und die Gebrauchseigenschaften konnte bereist weitestgehend mit den optimierten PLA-Rezyklaten sichergestellt werden, während bezüglich einer homogenen Verteilung der Farbe des Spritzgießprodukts noch Optimierungsbedarf besteht.

**Zusammenfassung: Alternative Pre-Consumer-Biokunststoff-Rezyklate**

Es konnten weitere alternative Pre-Consumer-Biokunststoff-Rezyklate beschafft werden. Bei diesen Rezyklat-Materialen handelt es sich zum einen um celluloseacetat-basierte Produktionsausschüsse einer Stiftproduktion und zum anderen um polylactidbasierte (PLLA) Produktionsausschüsse, die bei einer Filamentproduktion für den 3-D-Druck anfallen. Die alternativen PLLA-Produktionsausschüsse (Filamente) weisen im Gegensatz zu dem PLA-Rezyklat von *BPM GmbH* eine höhere stereochemische Reinheit auf und sind demnach für eine Nukleierung geeignet.

Beide Materialien lagen zunächst unzerkleinert vor und mussten zerkleinert werden. Dazu fanden Zerkleinerungsversuche anhand von verschiedenen Mühlen statt. Besondere Erfolge, mit besonderem Augenmerk auf große Verarbeitungsmengen, bei der Zerkleinerung der PLLA-Filamentabfälle zeigte eine Kombination der Schneidmühle mit der Zahnmalzmühle, wobei die Filamentabfälle zunächst auf der Schneidmühle vermahlen und im Anschluss mit der Zahnwalzmühle weitervermahlen wurden. Dabei konnte eine schnelle Verarbeitung sowie ein einheitliches Mahlergebnis erzielt werden. Für die Zerkleinerung der celluloseacetatbasierten Stifthülsen eignet sich besonders die Zahnwalzmühle, da es hier zu einem

einheitlichen und regelmäßigen Mahlgut kam. Wichtig bei der Verarbeitung zum Mahlgut war es hierbei, eine Korngröße zu erreichen, die in weiteren Prozessen, wie dem Spritzgießen, problemlos eingesetzt werden kann.

Das so entstandene Celluloseacetat-Mahlgut (CA-Mahlgut) wurde für die Charakterisierung und für spritzgießtechnische Abmusterungen in einem Stifthalter verwendet. Die durchgeführten Abmusterungen mit dem CA-Mahlgut zeigten gewisse Erfolge, wobei es zwingend erforderlich ist, das CA-Material dahingehend zu additivieren, dass die Fließfähigkeit und die Zähigkeit erhöht werden. Zudem sollten noch andere Farbzusätze bzw. eine bessere Farbhomogenisierung in weiteren Versuchen getestet werden.

Das PLLA-Rezyklat wurde ebenfalls materialtechnisch am IfBB untersucht und charakterisiert. Außerdem wurden mit diesem Material ein am IfBB entwickelte Werkstoffrezeptur, welche momentan noch auf Neuware basiert, nachgestellt und ebenfalls charakterisiert. Die Ergebnisse zeigten allerdings deutliche Abweichungen in den rheologischen und thermomechanischen Kennwerten im Vergleich mit dem „IfBB-Blend“. Deshalb wird von einem Einsatz dieses PLLA-Rezyklats als 100 %ige Substitution als Matrixpolymer abgesehen. Es sind nachfolgende Optimierungsversuche bezüglich Blending mit Neuware vorgesehen.

## 2. Verwertung

Das mechanische Recycling von Polylactid-(PLA)-basierten Produktionsausschüssen (Pre-Consumer) ist möglich. Somit sind die wissenschaftlichen und technischen Erfolgsaussichten im Pre-Consumer-PLA-Recycling als hoch einzustufen. Zudem handelt es sich bei den PLA-Rezyklaten um kontinuierliche Stoffströme, die auch in Zukunft vorhanden sein werden und durch die verarbeitende Kunststoffindustrie genutzt werden sollten. Die Ergebnisse der zweiten und dritten Projektphase ergaben, dass es verschiedene Einsatzmöglichkeiten – nicht nur der materialtechnisch adaptierten PLA-Rezyklate aus der Danone-Becherproduktion – sondern auch von alternativen Biokunststoff Rezyklaten gibt. Die Arbeiten orientierten sich an den Bedürfnissen der Kunststoffverarbeitenden Industrie. Der enge Kontakt zu den Industrievertretern ist wesentlich für die Nutzung von Biokunststoff-Rezyklaten in Kunststoffprodukten.

Der voraussichtliche Nutzen und die Verwertbarkeit der Ergebnisse spiegeln die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten wider und sind in diesem Teilvorhaben (TV 4) als gut zu bewerten. Mit dem Einsatz von Biokunststoffen fallen zudem die entsprechenden Produktionsabfälle kontinuierlich sowie relativ sortenrein an und können mittels mechanischem Recycling, im Vergleich zu anderen Recyclingmethoden, mit einem geringen wirtschaftlichen Aufwand aufbereitet werden. Die PLA-Rezyklate von *Bösel Plastic Management GmbH* (Basis: PLA-Danone-Becher-Produktionsausschüsse) werden bereits im innerdeutschen Transportsektor, für 3-D-Druck-Spulenmaterial und im Gartenbau erneut eingesetzt. Weitere Anwendungsmöglichkeiten wurden im Laufe des Projekts eruiert.

*Tabelle 34: Übersicht des Herstellungsstatus der einzelnen Anwendungen*

| Rezyklat | Anwendung / Firma | Herstellungsstatus |
|---|---|---|
| PLA-Rezyklat | Urne<br>*Jacob Winter GmbH* | abgemustert |
| PLA-Rezyklat | Stift<br>*Schneider Schreibgeräte GmbH* | nicht realisierbar |
| PLA-Rezyklat | Seecontainer-Transporthalter<br>*Sonoco GmbH* | nicht realisierbar |
| PLA-Rezyklat | Pflanzentopf | kommerziell realisiert |
| PLA-Rezyklat | Transportecken für innerdeutsche Lieferung | kommerziell realisiert |
| PLA- Rezyklat | PLA-Filament Recycling-Material für 3D-Drucker | kommerziell realisiert |
| CA-Rezyklat | Stifthalter<br>*Schneider Schreibgeräte GmbH* | abgemustert |
| CA-Rezyklat | Stifthülse<br>*Schneider Schreibgeräte GmbH* | abgemustert |

Im Rahmen des mechanischen Recyclings und der entsprechenden Aufbereitung sowie Optimierung der Materialqualität ist ein deutlicher wirtschaftlicher Vorteil der Biokunststoff-Rezyklate gegenüber der Neuware gegeben, wenn es zu einem sinnvollen Kaskadeneinsatz kommt. Des Weiteren ist die Fa. *Schneider Schreibgeräte GmbH* weiterhin ambitioniert ihr Produktportfolio mit Biokunststoff-Rezyklaten zu erweitern und Anwendungen anzustreben. Ein wesentlicher Punkt wird dabei die Werkzeugauslegung sein. Zudem ist die Fa. *Jakob Winter GmbH* ebenfalls an dem Einsatz von Biokunststoff-Rezyklaten für ihre Produkte interessiert. Der Markt an bioabbaubaren Kunststoff-Urnen besteht bereits und könnte somit direkt mit den PLA-Rezyklaten, als Substitution von PLA-Neuware, bedient werden.

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse sind, gerade im Hinblick auf technische Umsetzbarkeit und ökologische Bewertung, die Ausgangsbasis für die im Forschungsverbundvorhaben erstellte vergleichende Ökobilanz der verschiedenen Recyclingmöglichkeiten aus allen Teilvorhaben. Die durchgeführte Ökobilanz des Teilvorhabens 4 aus den vom *IfBB* und der Firma *Bösel Plastic Management GmbH* ermittelten Daten ist positiv (siehe *Bericht UMSICHT*). Die im Verbundprojekt erstellte Ökobilanz, gibt eine transparente Nachhaltigkeitsbewertung des mechanischen Recyclingprozesses von Polylactid aus Pre-Consumer Abfälle. Somit konnten wissenschaftlich-technische-Lösungsansätze auf bestehende Herausforderungen einer sinnvollen Kaskadennutzung von Biokunststoffen erstellt werden. Damit dient dieses Vorhaben als richtungsweisender Ansatz, da es fachliche Grundlagen für das Recycling von Biokunststoffen liefert. Somit können die emotionalen Diskussionen versachlicht werden.

Dadurch werden die Industrie und die Verbraucher über umweltrelevante Daten informiert, was zu einer besseren Entwicklung der Kommunikation zwischen Forschung und Entwicklung, Industrie sowie Verbrauchern führen soll. Dies legt den Grundbaustein für eine erfolgreiche Ressourcenschonung durch Wiederverwertung bereits eingesetzter nachwachsender Rohstoffe.

Darüber hinaus wurden die gewonnenen Erkenntnisse und Ergebnisse in Form von Veröffentlichungen in Fachzeitschriften, Präsentationen auf Fachkonferenzen und Messen, einem Expertengespräch und einem Webinar zur Verfügung gestellt (siehe *Kapitel II.8).* Hier fließen neben den Informationen zu den entwickelten biobasierten Kunststoff-Rezyklaten auch generelle Ergebnisse des Vorhabens ein. So ist eine breite Streuung der wesentlichen Ergebnisse gewährleistet, was zu einer Aufklärung beiträgt und letztlich den Bekanntheitsgrad und die Verwendung von biobasierten Kunststoff-Rezyklaten vorantreibt.

Die angestrebte Kommunikation ist die Basis für den Erfolg der praktischen Umsetzung und damit für die Etablierung eines Biokunststoffrecyclings. Die technisch sichergestellte Recyclingmöglichkeit im Pre-Consumer-Bereich wird mittel- und langfristig dazu beitragen, dass sich Kunststoffverarbeiter zukünftig eher für biobasierte Kunststoffe und deren Rezyklate bei ihrer Materialauswahl entscheiden. Des Weiteren wird beabsichtigt die Ergebnisse in das Biopolymernetzwerk und die Homepage bei der *FNR* einzubinden, damit sie für weitere wissenschaftliche und wirtschaftliche Anwendungen leicht verfügbar sind.

## 3. Erkenntnisse von Dritten

Während der Durchführung des Vorhabens ist den Zahlungsempfängern kein Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen bekannt geworden.

## 4. Veröffentlichungen

### Relevante Vorträge

- Bellušová D., Endres H. –J.: Mechanisches Recycling und Stabilisierung; VDI Technikforum „Einsatz und Verarbeitung von Biokunststoffen“; Berlin, 30. September – 1. Oktober 2015
- Lecinski J., Bellušová D., Endres H. - J.: Recycling of PLA waste; 4th PLA World Congress; München, 24. – 25. Mai 2016
- Bellušová D., Mauer S.,Siebert - Raths A., Endres H.- J.: Mechanical recycling of Polylactide from industrial waste; 20th International Conference for Renewable Resources and Plant Biotechnology – Narossa 2016; Magdeburg, 13. Juni 2016.
- Bellušová D., Siebert – Raths A.: Biokunststoffe in Verwertung und Recycling; VDI –Jahrestagung „Extrusionstechnik 2016“; Köln; 21. – 22. Juni 2016.
- Lecinski J., Bellušová D.: Recycling of PLA in the Pre-Consumer sector Bioplastics Business Breakfast; Düsseldorf; 21. Oktober 2016.
- Mauer S, Bellušová D., Endres H.- J.: Biowerkstoffe im Fokus: Recycling/Nachhaltige Verwertung, Webinar, Hannover, 16. Februar 2017
- Bellušová D., Mauer S., Endres H.-J.: Mechanisches Recycling von Polylactid Abfall, Waste to Resources 2017, Hannover, 16.-18. Mai 2017
- Bellušová D., Mauer S., Endres H.-J.: Recovery and recycling of bioplastics - recycling of PLA waste, Plastics in Automotive PMA2017 & Slovak Rubber Conference SRC2017, Bratislava, 29. - 31. Mai 2017

### Relevante Publikationen

- Bellušová D., Mauer S., Endres H.-J.: Lösen Biokunststoffe unser Plastikproblem? In Oekoskop - Fachzeitschrift der Ärztinnen und Ärzte für Umweltschutz; 2016; Basel - Schweiz, Ausgabe 02/16, S. 15-16
- Fachartikel zur VDI – Jahrestagung, Extrusionstechnik 2016 ¬- Optimierte Extrusionstechnik sichert Lebensmittelqualität; Seite 4: Biokunststoffe in Verwertung und Recycling; MM MaschinenMarkt online; 13. Juni 2016, http://www.maschinenmarkt.vogel.de/optimierte-extrusionstechnik-sichert-lebensmittelqualitaet-a-538215/index4.html , Autor: Bose-Munde A.
- Bauer J., Westphalen C., Bidlingmaier W., Hiebel M., Maga D., Kabasci S., Hartmann T., Kroll L., Dörgens A., Siebert-Raths A., Fell T., Mäurer M., Jesse K., Lieske A., Bellušová D., Mauer S., Endres H. – J. : Nachhaltige Verwertungsstrategien für Abfälle aus biobasierten Kunststoffen - Die Rohstoffkosten mittels Recycling senken, Plastverarbeiter; 67. Jahrgang; Ausgabe 07/16, S 29-31
- Bellušová D., Mauer S., Endres H.-J.: Mechanisches Recycling von Polylactid Abfall, Waste to Resources 2017, Hannover, 16.-18. Mai 2017, Tagungsband S. 254-265

### Veröffentlichungen zum Expertengespräch:

- Expertengespräch: bioabbaubare Kunststoffe versus Recycling, Teil 1 – Skepsis überwinden, Plastverarbeiter 67. Jahrgang Ausgabe 04/16, S. 44-47 Autor: Gandert E.
- Expertengespräch: bioabbaubare Kunststoffe versus Recycling, Teil 2 – Aufklärung über Biokunststoffe fördert Akzeptanz, Plastverarbeiter 67. Jahrgang Ausgabe 07/16, S.15-18 Autor: Gandert E.

### Darstellung auf Messen Tagungen und Konferenzen / Teilnahmen

- VDI Arbeitskreis Kunststofftechnik „Recycling von Kunststoffen", Berlin, 26. November.2015
- Diskussionsworkshop „Recycling von bioabbaubaren Biokunststoffen", Osnabrück 24. Februar .2016

- Abschlussveranstaltung des Projekts „Mehr Ressourceneffizienz durch die stoffliche Biomassenutzung in Kaskaden, Berlin,14.September.2016
- K-Messe Düsseldorf, Oktober 2016
- Internationale Grüne Woche, IGV 2017, Berlin, Januar 2017, http://ifbb.wp.hs-hannover.de/blog/biokunststoffe-ein-wichtiger-beitrag-zur-biooekonomie-der-bundesregierung/

Praxisphase zum Thema:

- Verarbeitung von PLA Rezyklat und biobasierten Flüssigfarben im Spritzgießprozess, Lennart Lange, 01.Oktober 2015 – 17. Dezember 2015

Bachelorarbeit:

- Aufbereitung und Wiedereinsatz von Polylactid aus Pre-Consumer Abfällen, Lennart Lange, 21. Dezember 2015 – 22. Februar 2016