



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna | Austria



Diplomarbeit

Qualität industrieller Recyclingströme von PE und PP und Eignung auf closed loop Verfahren

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-
Ingenieurs (Dipl.-Ing. oder DI), eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Maschi-
nenwesen und Betriebswissenschaften, von

Florian KRAMMER, BSc

Mat.Nr.: 01604924

unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof.in Dipl.-Ing. Dr.in mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki

betreut von

Dipl.-Ing. Lorenz Bichler, BSc

Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie, E308-02-1

Wien, Mai 2023

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung dieser Arbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

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

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

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

Wien, 12. Mai 2023

Stadt, Datum



Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die mich bei der Erstellung meiner Diplomarbeit und auf dem Weg bis dahin unterstützt haben. Zuallererst gilt mein Dank Frau Prof. Archodoulaki, die es mir ermöglicht hat, die vorliegende Arbeit zu verfassen. Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn DI Lorenz Bichler für die tatkräftige und andauernde Unterstützung bedanken. Für die Bereitstellung des Probenmaterials geht mein Dank an das Konsortium des Projekts „Pack2TheLoop“, das sich der Etablierung qualitätsgesicherter Rezyklate für Kunststoffverpackungen widmet.

Ein großes Dankeschön gilt auch meinen Studienkollegen, die mich jahrelang durchs Studium begleitet haben und mit denen ich immer wieder Motivation und Freude am Lernen fand.

Zu guter Letzt möchte ich meinem familiären Umfeld danken. Vielen Dank an meine Familie, die mir stets Rückhalt in den letzten Jahren gab. Insbesondere gilt dieser Dank meinen Eltern für die fortwährende Unterstützung während der gesamten Studierendauer.

Kurzfassung

Angesichts wachsender Bedenken hinsichtlich der negativen Umweltauswirkungen von oft kurzlebigen Kunststoffverpackungen rückt die Wiederverwendung von Polymeren zunehmend in den Fokus der öffentlichen Aufmerksamkeit. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Auswirkungen von mechanischem Recycling auf die Materialeigenschaften von Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) und Polypropylen (PP). Zusätzlich wurde eine PE-HD Recyclingmischung mit einer 70%igen Recyclingrate betrachtet. Die Regranulate stammen aus sortierten Abfallströmen des österreichischen Kunststoffsammlensystems. Um einen geschlossenen Kreislauf zu simulieren, wurden die Materialien fünfmal extrudiert und anschließend gemahlen. Dabei treten thermisch-mechanische Belastungen auf, welche einen Materialabbau verursachen. Ziel war es, diese Degradation mittels verschiedener Prüfmethoden zu quantifizieren. Hierfür wurden unterschiedliche Verarbeitungsparameter gewählt und untersucht, ob und wie sie sich auf die Materialeigenschaften auswirken. Diese lassen sich in Heiß- und Kaltwäsche, Maximaltemperatur im Extrusionsprozess (180 °C bzw. 240 °C) und Press- bzw. Spritzgussverfahren bei der Probenherstellung unterteilen. Das Spektrum der zur Materialprüfung angewandten Methoden besteht aus thermischen (dynamischen Differenzkalorimetrie, thermogravimetrischen Analyse), rheologischen (Frequency Sweep, isothermer Zeittest) und mechanischen Prüfverfahren (Zug-, Kerbschlagzugversuch), wobei letztere im Fokus dieser Arbeit stehen. Es konnten materialabhängige Auswirkungen der Mehrfachverarbeitung auf beide Polymerarten beobachtet werden. Eine einheitlich gültige Aussage bezüglich der Einflüsse unterschiedlicher Verarbeitungsparameter auf die Materialeigenschaften kann daher nicht getroffen werden. Trotz der Anzeichen von Degradation sind PE-HD und PP recycelbar. Jedoch muss zwischen den einzelnen Verarbeitungsparametern und den individuellen Materialien differenziert werden. Da sich manche Eigenschaften stärker verändern als andere, ist auch das spätere Anforderungsprofil des Werkstoffs von zentraler Bedeutung. Die Verwendung einer Kombination aus recyceltem und neuem Material ist nicht nur sinnvoll, um die Auswirkungen der Degradation zu reduzieren, sondern auch aus ökologischer Sicht empfehlenswert.

Abstract

Due to increasing environmental problems the reuse of polymers is becoming more and more important. Plastic packaging in particular poses a major problem as it is often used only for a short period of time. This thesis addresses the effects of mechanical recycling on high-density polyethylene (PE-HD) and polypropylene (PP). To explore the influence of a 70 % recycling rate on material properties of a single PE-HD regranulate, a representative model blend was prepared. The base material for used regranulates originated from sorted plastic waste streams of the Austrian collection system. To simulate a closed loop the materials underwent five extrusion cycles each followed by grinding which exposed the polymers to thermo-mechanical stress leading to degradation. The aim of the thesis was to quantify the effects of multiple extrusions on the material properties. Additionally, different processing parameters were selected. The sample materials were industrially washed either hot or cold. The maximal extrusion temperature in laboratory experiments was selected with 180 °C as well as 240 °C and the samples were prepared from regranulates by either compression molding or injection molding. Test specimens from compression molded sheets were subsequently obtained by punching. The samples underwent characterization by differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, frequency sweeps, isothermal time tests, tensile tests and impact strength tests. Most of the experimental work focused on the mechanical properties. The results suggest that several consecutive processing runs affected all tested polymers. However, universally valid statements regarding the influence of different processing parameters cannot be made. This is due to varying results for each material. Despite signs of degradation, PE-HD and PP can be recycled. Nonetheless individual processing parameters, materials and the future use of the polymers have to be considered throughout the whole recycling procedure. The mixing of recycled and virgin material not only poses a feasible strategy regarding the reduction of the negative impact of degradation but is also attractive from an ecological point of view.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Kunststoffe.....	3
2.1	Polyethylen.....	4
2.2	High-Density Polyethylen.....	6
2.3	Polypropylen.....	6
2.4	Verarbeitung von Thermoplasten.....	7
2.5	Degradation.....	11
3	Verpackungen.....	13
4	Recycling von Kunststoffen.....	17
4.1	Kreislaufwirtschaft.....	17
4.2	Polymerrecycling – Stand 2023.....	18
4.3	Polymerrecycling – Ausblick.....	20
4.4	Mechanisches Recycling.....	21
4.5	Chemisches Recycling.....	24
5	Methoden und Werkstoffe.....	25
5.1	Thermische Analyse.....	25
5.1.1	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	25
5.1.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	26
5.2	Rheologische Untersuchung.....	27
5.2.1	Schmelze-Massefließrate (MFR).....	28
5.2.2	Frequency Sweeps.....	29
5.2.3	Isothermer Zeitversuch.....	30
5.3	Mechanische Prüfung.....	31
5.3.1	Zugversuch.....	31
5.3.2	Kerbschlagzugversuch.....	34
5.4	Probenherstellung.....	35
5.5	Materialien.....	37
5.5.1	PE-HD.....	37
5.5.2	PP.....	40

6	Ergebnisse.....	41
6.1	Thermische Analyse.....	41
6.1.1	rPE-HD	41
6.2	Rheologische Untersuchung	43
6.2.1	rPE-HD	43
6.2.2	rPP	44
6.3	Mechanische Prüfung	46
6.3.1	PE-HD Waschmittelflasche.....	46
6.3.2	rPE-HD Kanister KW (Rezyklat)	48
6.3.3	rPE-HD Flasche KW (Rezyklat).....	49
6.3.4	rPE-HD Flasche HW (Rezyklat).....	52
6.3.5	Recyclingmischung.....	54
6.3.6	rPP KW und rPP HW.....	57
6.4	Diskussion der Ergebnisse.....	59
6.4.1	Thermische Analyse	59
6.4.2	Rheologische Untersuchung.....	59
6.4.3	Mechanische Prüfung.....	60
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	63
8	Anhang	65
8.1	Messergebnisse	65
8.1.1	PE-HD	65
8.1.2	PP.....	66
8.2	Ergänzende Bilder.....	67
8.3	Literaturverzeichnis	69
8.4	Abbildungsverzeichnis	74
8.5	Formelverzeichnis	76
8.6	Tabellenverzeichnis	77

Abkürzungsverzeichnis

COP	Cross-Over-Point
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EU	Europäische Union
HW	Heißwäsche
IP	Input
KW	Kaltwäsche
MFR	Schmelze-Masseflußrate
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
OP	Output
PC	Post-Consumer
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
PE-LD	Polyethylen niedriger Dichte (low density)
PE-LLD	lineares Polyethylen niedriger Dichte (linear low density)
PE-MD	Polyethylen mittlerer Dichte
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Post-Industrial
PP	Polypropylen
SZ	Schlagzugversuch
TGA	Thermo-Gravimetrie-Analysen
WMF	Waschmittelflasche
ZV	Zugversuch

Messgrößen

a_{tN}	Kerb-Schlagzugzähigkeit	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$
E_t	E-Modul, Elastizitätsmodul, Zugmodul	MPa
G'	Speichermodul	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
G''	Verlustmodul	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
T_{\max}	Maximaltemperatur	$^{\circ}\text{C}$
W/g	Wärmestrom	$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$
η	Viskosität	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
η^*	komplexe Viskosität	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
ρ	Dichte	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
σ_m	Spannung beim ersten Spannungsmaximum während des Zugversuchs	$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}

1 Einleitung

Werkstoffe können dank unterschiedlichster Eigenschaften eine große Bandbreite an Anforderungen erfüllen. Diese Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten wird durch verschiedene atomare und molekulare Strukturen in den Materialien ermöglicht [1]. Die Einteilung der Werkstoffe erfolgt nach Weißbach et al. in vier große Gruppen: Metalle und Legierungen, Keramik und Glas, Holz und Polymere und Verbundwerkstoffe [2].

Entscheidende Kriterien für die Werkstoffwahl sind sowohl technischer als auch wirtschaftlicher Natur. Erstere kann in physikalische, mechanische, thermische, technologische und chemisch-technische Charakteristika eingeteilt werden. Physikalische Eigenschaften basieren auf der Feinstruktur des jeweiligen Materials. Die mechanischen Charakteristika beschreiben, wie sich der Werkstoff unter Krafteinwirkung verhält [3]. Sie können von äußeren Einwirkungen beeinflusst werden. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit sind je nach Prüfverfahren durch Normen genau definierte Prüfbedingungen vorgegeben (z.B. Prüftemperatur) [4]. Die thermischen Eigenschaften beschreiben das Werkstoffverhalten in Abhängigkeit der Temperatur. Sie spielen besonders bei Kunststoffen eine wichtige Rolle. Im Vergleich zu anderen Materialien sind bei Polymeren die absoluten Unterschiede von Gebrauchstemperatur zur Schmelztemperatur sehr gering. Aus den chemisch-technischen Stoffeigenschaften kann die Reaktionsfreudigkeit des vorliegenden Werkstoffs gegenüber anderen Stoffen und Chemikalien abgeschätzt werden. Darunter fällt unter anderem die Wirkung von Lösungsmitteln auf das Material [3]. Polymere kommen durch ihre gezielt anpassbaren Eigenschaften auf vielfältige Weise zum Einsatz – Klebstoffe, Farben, Fasern, Dichtungsmaterialien, Verpackungen sowie Faservliese („non-wovens“). Kunststoffe sind mittlerweile in fast jedem Industriezweig zu finden [5, S. 397].

Durch diese Flexibilität und die wachsende Weltbevölkerung steigt die Nachfrage an Polymeren enorm. Da viele Volkswirtschaften von der Einfuhr primärer Rohstoffe abhängig sind und der Bedarf weltweit steigt, verschärft sich die Importsituation deutlich. Dadurch wird das Recycling aus ökonomischer Sicht immer attraktiver. Ein noch viel wichtigerer Aspekt besitzt ökologischen Charakter. Denn jene Eigenschaften, die polymere Werkstoffe so attraktiv machen, stellen durch achtlosen Umgang ein großes Problem für die Umwelt dar. Die makromolekulare Struktur kann in der Umwelt über

lange Zeiträume hinweg bestehen, ohne von Mikroorganismen abgebaut oder durch chemische Einflüsse (z.B. UV-Strahlung) desintegriert zu werden. Zur innovativen Werkstoffgestaltung zählt bei Kunststoffen auch die vielseitige Additivierung, also die Beimischung von teils toxischen Zusatzstoffen (UV-Blocker, Schmiermittel, optische Aufheller etc.). Mehrere Quadratkilometer große Müllansammlungen im Meer sind sichtbare Folgen von unsachgemäßer Entsorgung und fehlendem Müllmanagement [6].

Recycling rückt aufgrund dieser Entwicklung in den vergangenen Jahren immer mehr in den Fokus der Gesellschaft. Zurzeit gelangen als Folge von Misswirtschaft und Vermüllung jährlich acht Millionen Tonnen Kunststoffe in die Weltmeere [7]. Diese Menge wird noch weiter steigen, denn Schätzungen der OECD zufolge wird sich der weltweite Plastikverbrauch von 460 Megatonnen (Mt) im Jahr 2019 auf 1230 Mt im Jahr 2060 erhöhen. Um dem entgegenzuwirken gibt es verschiedene Ansätze. Einer davon wäre, die von der EU verpflichtende Recyclingquote zu etablieren. Hierbei müssen ab 2025 50 % bzw. ab 2030 55 % des Verpackungsmülls wiederverwertet werden. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine Intensivierung des Werkstoffkreislaufs mit Hinblick auf das mechanische Recycling von Polymeren eine vielversprechende Methode [8], [9, S. 1].

In der vorliegenden Arbeit wurden thermische, rheologische und mechanische Eigenschaften von rezykliertem Polypropylen (rPP) und rezykliertem Polyethylen hoher Dichte (rPE-HD) analysiert. Das rPP Regranulat stammt von Lebensmittelverpackungen, wohingegen das rPE-HD Regranulat aus non-food-Anwendungen stammt (Waschmittelflaschen und Kanister). Ziel dieser Analysen war es ein Eigenschaftsprofil zu ermitteln, um festzustellen, welche Faktoren sich auf die Rezyklatqualität auswirken. Hierzu wurde das Material bei variierender Extrusionstemperatur mehrfach verarbeitet, um den Recyclingprozess zu simulieren. Aus dem gewonnenen Material wurden Proben nach unterschiedlichen Herstellungsverfahren gefertigt.

2 Kunststoffe

Um das Recycling von Kunststoffen und in weiterer Folge den Werkstoffkreislauf verstehen zu können, ist es notwendig, die Gründe für die Attraktivität von Kunststoffen zu erläutern. In diesem Kapitel werden der chemische Aufbau, die Eigenschaften und ausgewählte Verarbeitungsmöglichkeiten von Polyethylen und Polypropylen erläutert.

„Die Bezeichnung Kunststoffe im allgemeinen Sinne des Wortes umfasst organische Werkstoffe, die durch chemische Umwandlung von Naturprodukten oder durch Synthese aus von Kohle, Erdöl oder Erdgas abgeleiteten chemischen Verbindungen hergestellt wurden. Im unverarbeiteten Zustand sind Kunststoffe meistens fest, gelegentlich aber auch flüssig. (...) Die meisten Kunststoffe sind heute Erzeugnisse der Petrochemie, d.h., sie oder ihre Vorprodukte basieren auf Erdöl bzw. Erdgas. Diejenigen Kunststoffe, die als abgewandelte Naturstoffe gelten, beruhen meistens auf Zellulose als Ausgangsmaterial“ [10, S. 74].

Der Herstellungsprozess von Kunststoffen wird als Polymerisation bezeichnet. Mittels chemischer Synthese werden Monomere (niedermolekulare Verbindungen) in großer Zahl aneinandergereiht. Es entstehen hochpolymere Stoffe, auch Polymere genannt. Synthetisierte Polymere werden für die Weiterverarbeitung granuliert. Die unterste Konfektionsgröße bildet üblicherweise der 25 kg Sack. Mittels Extrusion, Thermoformen, Schäumen, Pressen, Blasformen oder Spritzgießen werden Thermoplaste anschließend in die gewünschte Form gebracht. Die Einteilung polymerer Materialien erfolgt in: Thermoplaste, thermoplastische Elastomere, Elastomere und Duroplaste (oder Duromere da sie im Normalfall nach dem Vernetzen durch Wärmezufuhr nicht mehr erweichen). Sie weisen unterschiedliche Charakteristika, welche in Tabelle 1 aufgelistet sind, auf. Thermoplaste, thermoplastische Elastomere und Duroplaste sind als Kunststoffwerkstoffe zu kategorisieren, die sowohl aus Kunst- als auch aus Naturstoffen hergestellt werden. Elastomere sind ausschließlich synthetische Stoffe. Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) gehören der Gruppe der Thermoplaste an. Sie besitzen eine lineare bis verzweigte Struktur und sind unvernetzt. Bei höheren Temperaturen schmelzen sie, weshalb sie plastisch gut formbar sind. Zusätzlich sind sie recycelbar, das heißt, dass sie für die Produktion neuer Produkte wiederverwendet werden können [5].

Tabelle 1 Charakteristika Kunststoffgruppen [5, S. 399]

	Thermoplaste	Thermoplastische Elastomere	Elastomere	Duromere
Vernetzung/Verbindung	unvernetzt/ linear bis verzweigt	schwach vernetzt/ physikalisch	schwach vernetzt/ chemisch	stark vernetzt/ chemisch
Verhalten unter thermischen Einfluss	schmelzbar löslich	schmelzbar löslich	nicht schmelzbar nicht löslich quellbar	nicht schmelzbar nicht löslich nicht quellbar
Eigenschaften	plastisch formbar i. A. großer E-Modul recyklierbar	gummielastisch kleiner E-Modul recyklierbar	gummielastisch kleiner E-Modul	nicht plastisch formbar großer E-Modul

2.1 Polyethylen

Polyethylen wird mittels Polymerisation von Ethen hergestellt. In Abbildung 1 wird diese anhand von zwei Strukturformeln vereinfacht dargestellt [11].

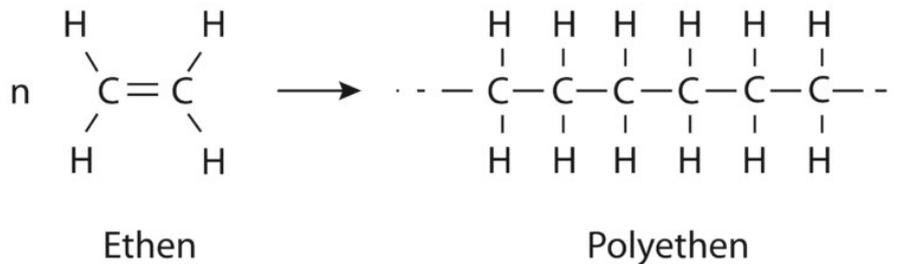


Abbildung 1 Polymerisation Polyethylen [12]

Mittels verschiedener Herstellungsverfahren, welche in den nachfolgenden Absätzen beschrieben werden, kann das zäh-elastische Verhalten, das von der Kristallinität und vom Polymerisationsgrad abhängig ist, beeinflusst werden. Somit sind Dichte, die 0,915 bis $0,97 \frac{g}{cm^3}$ beträgt, sowie Molekülmasse steuerbar und je nach gefordertem Anwendungsgebiet unterschiedliche Eigenschaften realisierbar. Diese Flexibilität macht es zu einem der am häufigsten verwendeten Kunststoffe. Aufgrund der teilkristallinen Struktur ist PE nie vollständig durchsichtig. Die Farbgebung erfolgt durch mit Farbstoffen versetzte Masterbatches. PE zeigt sich resistent gegen Säuren, Laugen, Salzlösungen, Alkohol und Öle, ist aber wegen seiner wachsartigen Oberfläche kratzempfindlich [5, S. 433].

„Der Einfluss von Dichte und Molekülmasse (diese wird praktisch durch den Schmelzindex gekennzeichnet) zeigt sich u. a. in folgenden Eigenschaftsänderungen. Mit höherer Dichte steigen Steifigkeit, Festigkeit, Zähigkeit und Härte, nimmt die chemische Beständigkeit zu, vermindert sich die Durchlässigkeit für Gase, wird die Wärmeformbeständigkeit erhöht, wird die Versprödung zu tieferen Temperaturen verschoben, nimmt die Neigung spritzgegossener Teile zur Spannungsrisssbildung ab“ [5, S. 433].

Polyethylen wird entsprechend der Dichte in low-density, linear-low-density, medium-density und high-density Polyethylen eingeteilt. In weiterer Folge PE-LD, PE-LLD, PE-MD und PE-HD genannt. PE-LD weist viele Langkettenverzweigungen und eine breite Molmassenverteilung auf. Es wird z.B. für Verpackungs-, Schwergutfolien und Siegel-schichten verwendet. PE-LLD weist keine Langkettenverzweigungen und eine enge Molmassenverteilung auf. Es wird für Verpackungsfolien verwendet. Durch die veränderte Struktur zeichnet es sich im Vergleich zu PE-LD mit höherer Steifigkeit und Zugfestigkeit bei gleichbleibender Dichte aus. Des Weiteren ist es zäher und beständiger gegen Spannungsrisssbildungen. Nachteilige Eigenschaften sind eine höhere Dehnbarkeit, welche es unbrauchbar für Schwerguttransporte macht, eine geringere Transparenz und schwierigere Verarbeitbarkeit im Vergleich zu PE-LD. PE-MD kann als solches hergestellt werden oder durch Mischen von PE-LD und PE-HD erzeugt werden [11]. Die soeben erläuterten Gruppen von Polyethylen und deren Unterschiede bezüglich Dichte und Schmelztemperatur werden in der Abbildung 2 gezeigt.

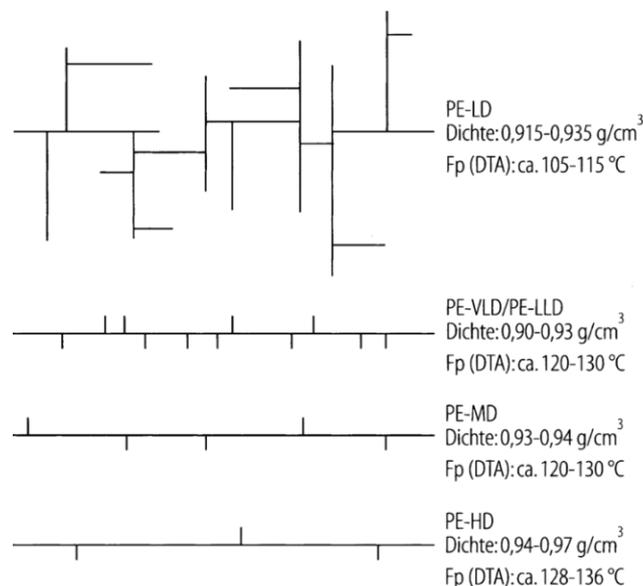


Abbildung 2 Schematische Darstellung unterschiedlicher Polyethylenarten mit Dichte und Schmelztemperatur[11, S. 119]

Im folgenden Abschnitt wird auf High-Density Polyethylen (PE-HD) genauer eingegangen, da dies auch im Fokus der durchgeführten Experimente stand.

2.2 High-Density Polyethylen

High-Density Polyethylen (PE-HD oder PE-HD) wird hauptsächlich mit dem Ziegler-Natta- und dem Phillips-Verfahren hergestellt. Beim erstgenannten werden Titanhalogenide und Aluminiumorganyle als Katalysatoren verwendet. Beim Phillips-Verfahren kommt ein Chromoxidkatalysator auf einem Trägermaterial aus Silikagel zum Einsatz. Unabhängig vom Verfahren werden die Polymerisationsreaktionen bei relativ niedrigen Drücken durchgeführt, welche zwischen 1 und 50 Bar liegen [11, S. 120]. PE-HD besitzt eine Dichte zwischen $0,94 \frac{g}{cm^3}$ und $0,96 \frac{g}{cm^3}$, eine mittlere Molekülmasse von 100.000 und eine Kristallinität von 60 – 80 %. Mit höherer Dichte steigen Festigkeit, Zähigkeit, Härte, Steifigkeit und die chemische Beständigkeit. Zusätzlich vermindert sich die Gasdurchlässigkeit, die Wärmeformbeständigkeit wird verbessert und das Material versprödet bei niedrigeren Temperaturen. Mögliche Anwendungsgebiete sind der chemische Anlagenbau, Kanal- und Abwasserrohre, Hohlkörper (Tuben, Flaschen, Kanister), Maschinen- und Fahrzeugbau [5, S. 434].

2.3 Polypropylen

Polypropylen (PP) ist seit vielen Jahrzehnten in Verwendung. Dadurch konnte das Herstellverfahren sowohl in wirtschaftlicher und qualitativer als auch in ökonomischer Hinsicht optimiert werden. Das Ziegler-Natta-Verfahren findet in den meisten Industrierparten die größte Verwendung [11, S. 213]. PP wird mittels Polymerisation von Propen hergestellt. In der Abbildung 3 wird diese vereinfacht dargestellt [12].

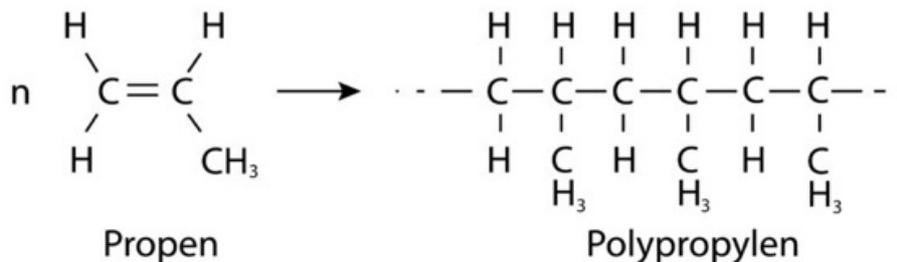


Abbildung 3 Polymerisation Polypropylen [12]

PP ist einer der leichtesten Kunststoffe. Es besitzt eine Dichte von $0,9 \frac{g}{cm^3}$, weist mit 60 – 70 % eine hohe Kristallinität auf und besitzt über dem Gefrierpunkt eine gute Festigkeit und Steifigkeit. Ab einer Temperatur von 0 bis $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ versprödet es. PP unterscheidet sich zu PE-HD dahingehend, dass es eine höhere Härte, Steifheit und Formbeständigkeit bei warmen Temperaturen jedoch eine niedrigere Schlagzähigkeit aufweist. Klassische Anwendungsgebiete sind Haushaltsgeräte, Küchenmaschinen, Armaturenteile im Fahrzeugbau und Verpackungen [5, S. 434].

Polypropylen besitzt so wie PE-HD stark von der Temperatur abhängige mechanische Eigenschaften. Durch Zuführen von Wärme büßt es an Steifigkeit ein und die Moleküle werden beweglicher. Bis $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ist PP dauerhaft einsetzbar, danach verliert es seine Festigkeit. Zusätzlich sind die mechanischen Eigenschaften von der molaren Masse und der Morphologie abhängig [11].

2.4 Verarbeitung von Thermoplasten

Die Prozessbedingungen während der Verarbeitung beeinflussen die Materialeigenschaften der produzierten Teile wesentlich. Vor allem der Kristallinitätsgrad, sowie die Größe der entstehenden kristallinen Bereiche, sind entscheidende Kriterien für die mechanischen und optischen Eigenschaften. Kleine Kristalle neigen eher zu einem Sprödbrech, da die Dichte an Fehlstellen und Defekten höher ist als bei größeren Kristallen. Auch streuen sie weniger Licht, was zu einer besseren Lichtdurchlässigkeit führt [11]. Nach der Synthese erfolgt in den meisten Fällen eine Zugabe von Additiven, um die Polymere für weitere Verarbeitungsverfahren zu optimieren. Beispiele dafür sind Weichmacher, Verdüner und Gleitmittel. Anschließend wird das Material homogenisiert. Dies passiert mittels Zerkleinern, Mischen, Plastifizieren und anschließendem Granulieren. Falls nötig, erfolgt die Trocknung des Kunststoffgemischs.

Die Verarbeitung von Thermoplasten geschieht im Fließ- bzw. Schmelzbereich. Die hierbei herrschende hohe Temperatur ermöglicht, dass die Makromoleküle aneinander abgleiten und unter Druck in die gewünschte Form gebracht werden können. Verfahren zur Verarbeitung sind z.B. Sintern, Spritzgießen, Extrudieren, Extrusionsblasformen, Thermoformen und Pressen [11, S. 70]. Generell kann mit untenstehenden Materialeigenschaften (Tabelle 2) bei PE-HD und PP gerechnet werden.

Tabelle 2 Materialeigenschaften PE-HD / PP [5, S. 433]

Eigenschaften		PE-HD	PP
Elastizitätsmodul	MPa	600 – 1000	1100 – 1300
Streckspannung	MPa	20 – 30	32 – 37
Dehnung bei Streckspannung	%	12 – 15	12 – 16
Bruchdehnung	%	> 500	600
Vicat-Erweichungstemperatur	°C	60 – 65	90 – 100
Kristallitschmelzbereich	°C	130 – 135	155 – 165

Im Folgenden werden Spritzguss, welcher bei Thermoplasten das beliebteste Verfahren für Formteile ist, Extrusion, Extrusionsblasformen und Pressen genauer erläutert.

2.4.1.1 Spritzgießen

Beim Spritzguss wird das Granulat durch einen Fülltrichter in den Extruder geleitet. Eine Schnecke fördert das Regranulat durch einen beheizten Zylinder. Am Ende des Zylinders wird das aufgeschmolzene Material gesammelt und mit hohem Druck in die Werkzeugkavität gepresst. Die Form besitzt eine niedrigere Temperatur als die Schmelze, somit findet ein Erstarren bei gleichzeitigem Nachdrücken von Material statt. Das Ergebnis des Prozesses ist ein fertiges Formteil. Das Prozessschema (Stückprozess) kann in Abbildung 4 betrachtet werden. Das Spritzgussverfahren eignet sich besonders für die Fertigung hoher Stückzahlen, da die Werkzeugfertigung signifikante Kosten verursacht. Durch die Installation eines Heißkanalsystems kann die Abtrennung der fertigen Werkstücke vom Angussystem entfallen [13]. Thermoplaste werden üblicherweise zwischen 150 und 300 °C und spritzgegossen. Wesentliche Parameter sind die Schmelztemperatur, die Verweilzeit im Zylinder, die Scherbelastung, der Fülldruck und die Werkzeugtemperatur. Der Fülldruck beschreibt den Druck mit welchem die Kunststoffschmelze in das Werkzeug gespritzt wird. Dieser kann aufgrund der hohen Viskosität bis zu 100 MPa betragen. Der Staudruck entsteht im Extruder durch die Bewegung der Schnecke und hilft, die Schmelzmasse zu homogenisieren [11]. Typische Werte für den Spritzguss von PE-HD und PP sind in der untenstehenden Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3 Spritzgussparameter von PE-HD und PP [11, S. 1385], [14, S. 96]

	PE-HD	PP
Werkzeugtemperatur	10 – 60 °C	20 – 90 °C
Verarbeitungstemperatur	200 – 300 °C	200 – 300 °C
Staudruck	0 – 50 bar	0 – 50 bar
Spritzdruck	600 – 1200 bar	bis 1200 bar
Nachdruck	50 – 70 % vom Spritzdruck	50 – 70 % vom Spritzdruck
Schwindung	1,5 – 3 %	1,3 – 2,5 %

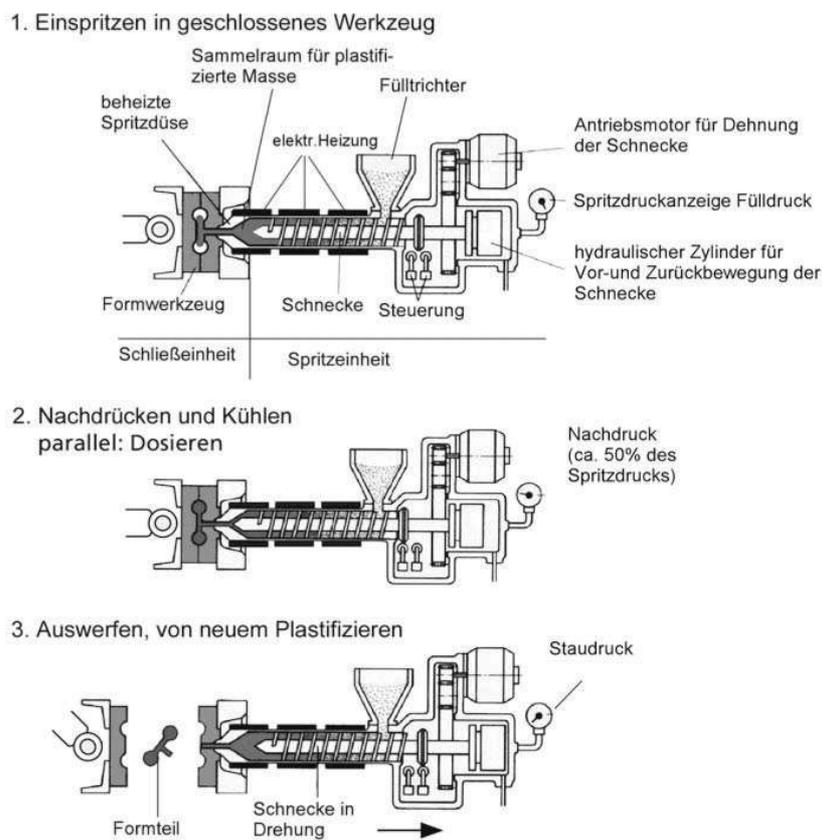


Abbildung 4 Spritzguss [11, S. 79]

2.4.1.2 Extrusion

Die Extrusion stellt im Gegensatz zum Spritzguss ein kontinuierliches Verfahren dar. Material wird in einen Trichter an der Einzugsöffnung des Extruders gefüllt, danach verdichtet, aufgeschmolzen und dabei homogenisiert. Die Energie, die für die Umwandlung notwendig ist, wird einerseits von Heizbändern, andererseits über die Friktion der sich drehenden Schnecke geliefert. Am Ende des Extruders wird die aufgeschmolzene Masse durch ein Formwerkzeug gedrückt. So können Folien, Rohre, Tafeln etc. effizient hergestellt werden [11, S. 83].

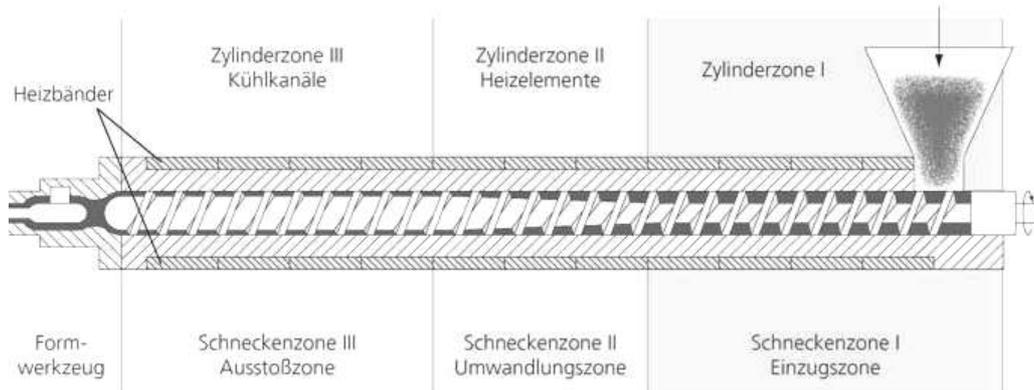


Abbildung 5 Einschneckenextruder Querschnitt [11, S. 84]

2.4.1.3 Extrusionsblasformen

Zur Herstellung von Hohlkörpern (z.B. Flaschen, Kanister und Fässer) dient das Extrusionsblasformen. Ein Schmelzeschlauch (Vorformling) wird extrudiert und in die Blasform eingeführt. Die durch die Blasdüse strömende Luft bläst die geschmolzene Masse auf und legt diese an die Formwand an. Abbildung 6 zeigt den Verfahrensablauf.

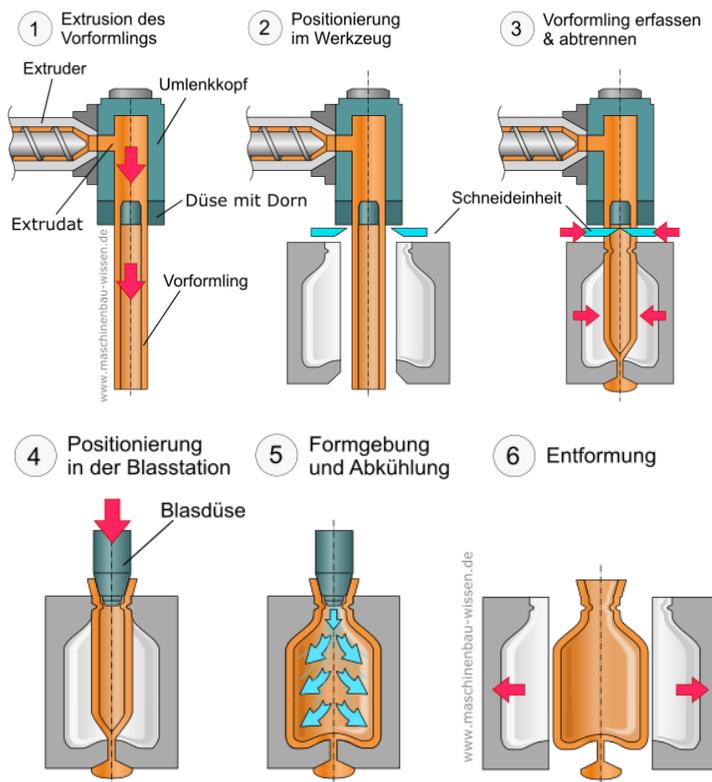


Abbildung 6 Extrusionsblasformen – Umformen [15], (vgl. [11, S. 754])

2.4.1.4 Pressen

Beim Pressen wird das Granulat in eine Pressform gefüllt, bei ca. 200 °C vorehitzt und mit 20 bis 50 bar verdichtet. Die endgültige Temperatur liegt bei 150 – 190 °C [11, S. 92], [14, S. 97]. Dieses Verfahren wird meist bei Duroplasten angewendet. Thermoplaste werden nur bei ausgeprägten Oberflächen beziehungsweise im Rahmen der Prüfkörperherstellung gepresst [11, S. 68]. Abbildung 7 beschreibt Vor- und Nachteile und Hauptanwendungen des Verfahrens.

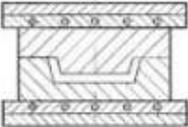
Verfahren	Verfahrenssymbol	Hauptmerkmale	Hauptanwendungen
Pressen (CM)		<ul style="list-style-type: none"> o Verpressen eines vorgeformten Rohlings im Werkzeug + Investitionskosten - Fertigungskosten 	<ul style="list-style-type: none"> o Kleine Serien, große Teile o Probekörper o Muster

Abbildung 7 Pressen [11, S. 91]

2.5 Degradation

Die Degradation beschreibt den Alterungsprozess und in weiterer Folge die Veränderung der Eigenschaften von Polymerstrukturen. Gründe dafür können Lichteinstrahlung, Oxidation, Hitze, Strahlung, Scherkräfte und der Einfluss von Wasser sein. Diese Belastungen treten in der Schmelze sowie während der täglichen Nutzung auf und können sowohl Kettenspaltungen als auch Kettenverzweigungen bewirken. Bei einer Kettenspaltung kommt es zum Bindungsbruch zwischen Atomen der Polymerkette, wodurch das mittlere Molekulargewicht sukzessive abnimmt. Während der Kettenverzweigung verbinden sich Polymerketten miteinander und es ist ein Zuwachs des Molekulargewichts zu beobachten. Je nach ursprünglichem Molekulargewicht und Temperatur überwiegt ein Vorgang. PP neigt zur Kettenspaltung, während PE anfälliger für Kettenverzweigung ist [16].

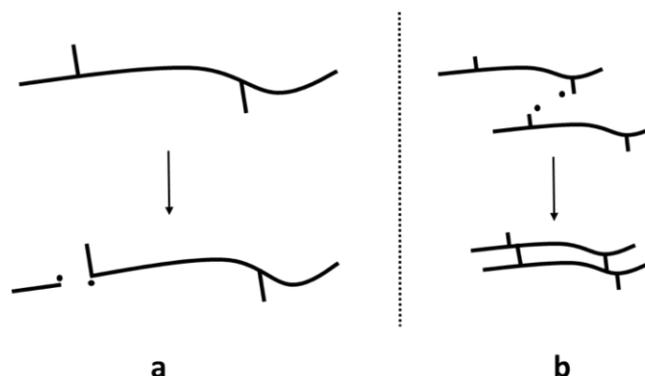


Abbildung 8 a) Kettenspaltung b) Kettenverzweigung [16, S. 17]

Bei post-industrial (PI, Produktionsausschuss) und post-consumer Abfall (PC) spielt die thermisch-mechanische Degradation eine zentrale Rolle. Andere Einflussfaktoren wie z.B. Feuchtigkeit, Licht etc. sind von nachrangiger Ordnung und treten nur bei PC-Müll auf [16, S. 16]. Welche Auswirkungen Degradation auf das jeweilige Material hat hängt stark von der Veränderung der Struktur während des Recyclingprozesses ab. Wenn Vernetzung also die Verzweigung von Makromolekülen überwiegt, wird das Material härter und steifer. Der E-Modul erhöht sich, jedoch nimmt die Bruchdehnung ab. Bei einer Kettenspaltung tritt das Gegenteil ein. Falls beide Arten gleichzeitig auftreten, kann häufig kein eindeutiger Trend erkennbar sein. Aus diesem Grund können keine generellen Annahmen für die quantitative und qualitative Veränderung von Materialeigenschaften durch Degradation getroffen werden. Es muss von Fall zu Fall unterschieden werden [17, S. 1126].

Da beim mechanischem Recyclingprozess (siehe Kapitel 4.4) das Material in einem Extruder thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt ist, kommt es nach mehreren Wiederverwertungen unweigerlich zur Degradation. Bei mehrfachen Recyclingzyklen wird davon ausgegangen, dass sich die mechanischen Eigenschaften von Polymeren zum Schlechten hin verändern [9, S. 2]. Um diesem Vorgang entgegenzuwirken und somit die erforderlichen Mindestanforderungen an das Material zu erfüllen, kann dem recycelten Material Neumaterial beigemischt werden [18].

3 Verpackungen

In den vorherigen Kapiteln wurden die Eigenschaften von PE-HD und PP erläutert, welche die Gründe für deren Beliebtheit erklären. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit dem Thema der Verpackungsartikel.

Verpackungen können aus einer Reihe von verschiedenen Materialien hergestellt werden: Glas, Eisen, Aluminium, Holz, Kunststoffe etc. Unabhängig vom gewählten Packstoff erfüllen sie folgende Funktionen [10, S. 15]:

- Schutz des Packgutes
 - Mechanischer Schutz
 - Klimatischer Schutz
 - Schutz vor Lebewesen
- Schutz des Inhalts
 - Schutz vor Wechselwirkung
 - Schutz vor Diebstahl
- Schutz der Umwelt
 - Gefährliches Gut
 - Ungefährliches Gut
- Informations- und Werbefläche
- Logistische Funktionen
 - Lagermöglichkeit
 - Stapelmöglichkeit

Die folgende Abbildung 9 zeigt, wofür welche Polymerarten verwendet werden. Hierbei sticht heraus, dass mit 40,5 % der größte Anteil für Verpackungen anfällt. Dabei entsteht das große Problem, dass Verpackungen im Vergleich zu anderen Anwendungsformen sehr kurzlebig sind [16, S. 6]. PE-LD, PE-LLD, PE-HD und PP sind neben Polyethylenterephthalat (PET) die am häufigsten verwendeten Verpackungsmaterialien.

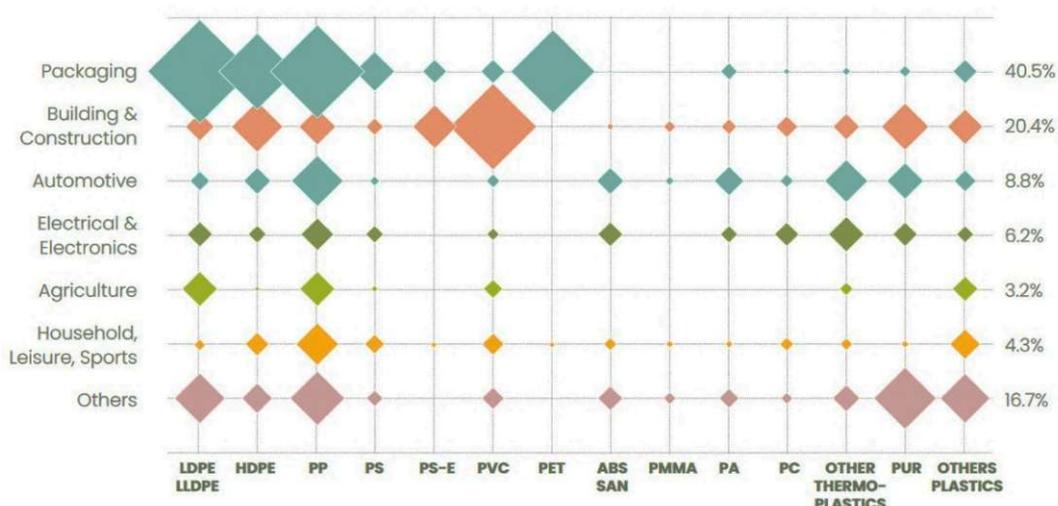


Abbildung 9 Polymere und ihre Einsatzgebiete [19, S. 23]

Kunststoffe sind im Vergleich zu anderen Verpackungsmaterialien sehr leicht, können einfach und je nach Anforderung individuell geformt werden und weisen ein sehr breites Anwendungsspektrum auf. Folgende Materialeigenschaften sind dabei relevant: Zugfestigkeit, Dehnfähigkeit, Reißfestigkeit, Schlagfestigkeit, Oberflächenrauigkeit, Viskoelastizität, optische Eigenschaften, chemische Widerstandsfähigkeit, Feuchtigkeits-, Temperatur-, und Gasbeständigkeit, umgebungsbeeinflusste Spannungsrissbildung, Heißsiegfähigkeit und Dichte [20]. Trotz ihrer vielen guten Eigenschaften besitzen Kunststoffverpackungen auch wesentliche Nachteile. Sie sind brennbar, besitzen eine geringe Alterungs- (ohne Additive) und Temperaturbeständigkeit und sind ohne Vorbehandlung nicht bedruck- und verklebbar. Ebenfalls nicht außer Acht zu lassen, sind negative Umweltauswirkungen und das schlechte Image aufgrund von Müllansammlungen [10, S. 76]. Da Polyethylen und Polypropylen zwei der relevantesten Polymerwerkstoffe für Verpackungen sind, werden diese im Folgenden genauer betrachtet.

Je weniger Kettenverzweigungen in der Struktur auftreten, desto enger können die Ketten aneinander liegen. Daraus ergibt sich eine höhere Dichte, welche mit steigender Zugfestigkeit, Hitzebeständigkeit sowie Gas-, Licht- und Feuchtigkeitsundurchlässigkeit einhergeht. PE-LD und PE-LLD werden häufig für Folien verwendet. PE-HD findet bei formstabilen Verpackungen Anwendung [20]. In der nachfolgenden Tabelle 4 sind die Vor- und Nachteile von PE als Packstoff zusammengefasst:

Tabelle 4 Vor- und Nachteile von PE als Packstoff [10, S. 80]

Vorteile	Nachteile
Leichte Verarbeitbarkeit	Mäßige Temperaturbeständigkeit
Sehr gute Chemikalienbeständigkeit	Neigung zur Spannungsrisskorrosion
Sehr geringe Wasseraufnahme	Relativ hohe Gas- und Aromadurchlässigkeit
Sehr geringe Wasserdampfdurchlässigkeit	Mäßige Transparenz
Physiologisch indifferent	

Aus den Vor- und Nachteilen ergeben sich folgende Anwendungsgebiete und Herstellungsverfahren für PE-HD:

Tabelle 5 Anwendung und Herstellung von PE-HD Verpackungen [21, S. 108]

Anwendungsgebiet	Herstellungsverfahren
Kanister für Wasser/Milch, Shampooflaschen	Extrusionsblasformen
Kübel, dünnwandige Container	Spritzguss
Kosmetikverpackungen	Spritzguss
Dünnwandige und flexible Verpackungen (z.B. für Müsli)	Spritzguss- oder Extrusionsblasformen

Polypropylen hat eine geringere Dichte als PE. Daraus ergeben sich zahlreiche ökonomische Vorteile. Durch den hohen Schmelzpunkt können heiße Güter (z.B. Mahlzeiten) sicher transportiert werden. Es eignet sich sowohl für formstabile, als auch für flexible Verpackungen. Aufgrund der mechanischen und optischen Eigenschaften wird es häufig für dünnwandige Verpackungen verwendet (z.B. für Tabakprodukte und Süßigkeiten) [20]. In der nachfolgenden Tabelle 6 sind die Vor- und Nachteile von PP als Packstoff zusammengefasst.

Tabelle 6 Vor- und Nachteile von PP als Packstoff [10, S. 82]

Vorteile	Nachteile
Gute Temperaturbeständigkeit	Schlechtere Kälteeigenschaften als PE
Kaum spannungsrissempfindlich	Versprödung bei Minusgraden
Niedrigere Dichte	Weniger oxidationsbeständig als PE
Gute Fettbeständigkeit	Geringe Weiterreißfestigkeit bei orientierten Folien
Härtere Oberfläche, kratzfester als PE	
Bessere Aromadichte als PE	
Guter Glanz, sehr transparent	

Verpackungen

Aus den Vor- und Nachteilen ergeben sich folgende Anwendungsgebiete und Herstellungsverfahren für PP.

Tabelle 7 Anwendung und Herstellung von PP [22]

Anwendungsgebiet	Herstellungsverfahren
Automobilteile	Spritzguss
Textilien	Schmelzspinnen
Verpackungen (Essen, Medizin etc.)	Blasfolienextrusion

4 Recycling von Kunststoffen

Wie eingangs bereits erwähnt, gibt es dank der universellen Eigenschaften von Polymeren einen ununterbrochenen Anstieg auf deren Nachfrage. Um die Probleme bezüglich knapper werdender Rohstoffe und der Umwelt zu bekämpfen, muss eine funktionierende Kreislaufwirtschaft implementiert werden. Im Folgenden wird diese näher erklärt und gleichzeitig die Gründe für den Bedarf erläutert. Weiters wird auf die zwei bekanntesten Formen des Polymerrecyclings, das mechanische und das chemische eingegangen.

4.1 Kreislaufwirtschaft

„Kreislaufwirtschaft bedeutet, den Wert von Produkten, Stoffen und Ressourcen innerhalb der Wirtschaft so lange wie möglich zu erhalten und möglichst wenig Abfall zu erzeugen. Mit einer Kreislaufwirtschaft verbinden sich auch Investitionen, sozialpolitische Agenda und industrielle Innovation“ [23, S. 520].

In Abbildung 10 sind die Stationen aufgezeigt, welche ein Werkstoff in seiner Lebensdauer durchläuft. Zu Beginn sind Informationen, Rohstoffe und Energie notwendig. Danach erfolgt die Herstellung, die Fertigung, der Gebrauch und das letztendliche Versagen des Materials. Nachfolgend wird entschieden, ob es auf einer Mülldeponie gelagert wird, es zu einer energetischen Nutzung (Verbrennung) kommt oder es wiederverwendet wird. Diese Überlegungen sind für sämtliche Rohstoffe ident.

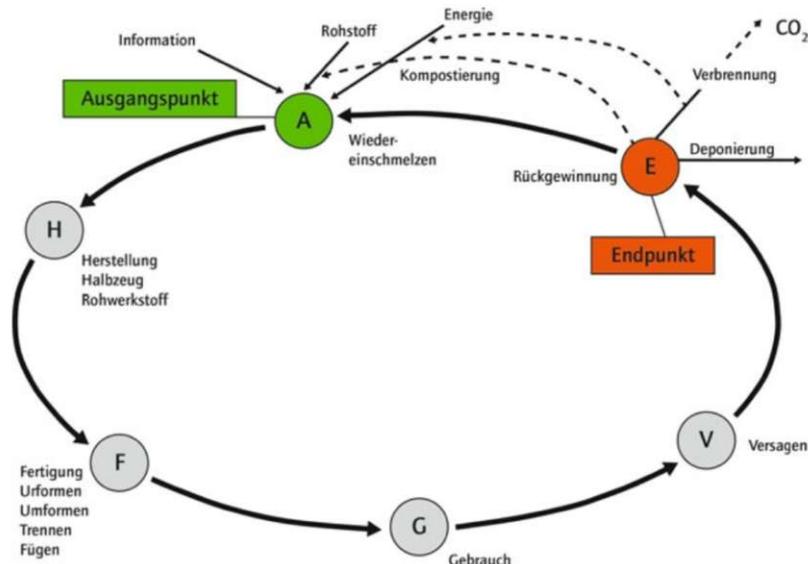


Abbildung 10 Werkstoffkreislauf [6, S. 5]
 Bildrechte: acatech/TU Darmstadt

4.2 Polymerrecycling – Stand 2023

Weltweit werden jährlich mehr als 400 Millionen Tonnen Plastik produziert. Ungefähr 40 % dieser Menge haben einen Lebenszyklus von einem Monat oder kürzer. Hinzu kommt, dass seit 1950 nur 10 % des gesamten Plastiks recycelt wurde. Eine EU-Verordnung, die 2025 in Kraft tritt, schreibt vor, dass 50 % der Kunststoffverpackungen zu recyceln sind. Ab 2030 wird diese Quote auf 55 % erhöht [9, S. 1].

Der Lebenszyklus von Polymeren wird in Abbildung 11 beschrieben. Er beginnt mit der Verarbeitung von Rohmaterial. Dieses kann man in zwei Kategorien einteilen: Neumaterial und recyceltes Material. Dabei fällt post-industrial Müll (PI, Produktionsausschuss), auch „pre-consumer Abfall“ genannt, an. Dieser Abfall hat den großen Vorteil, dass er nicht kontaminiert ist und somit die Zusammensetzung bekannt ist. PI-Müll kann entweder sofort wiederverwertet, für Energie verbrannt oder entsorgt werden, wobei letzteres zu vermeiden ist. Am Lebensende der Polymerprodukte entsteht post-consumer (PC) Abfall. Durch die oft nicht genaue Separation und zusätzlich mögliche Kontaminationen (z.B. durch Essensreste) entsteht ein komplexer, oft heterogener Recyclingstrom. Die weiteren Möglichkeiten sind jedoch ident gegenüber reinem PI-Müll: Er wird recycelt, verbrannt oder entsorgt.

Ein Kreislauf kann mittels zwei Methoden erreicht werden: Einerseits über den mechanischen, andererseits über den chemischen Weg [16, S. 3]. Generell wird zwischen zwei Arten von Kreisläufen unterschieden [16, S. 9]:

- Geschlossener Kreislauf: Das recycelte Material wird dafür verwendet um dasselbe Produkt noch einmal herzustellen. Hierbei kann bis zu 100 % Rezyklat verwendet werden, oder eine Mischung aus Rezyklat und Neumaterial.
- Offener Kreislauf: Das recycelte Material wird für ein anderes Produkt verwendet. Dies bedeutet nicht zwangsläufig, dass es zu einer Entwertung kommt.

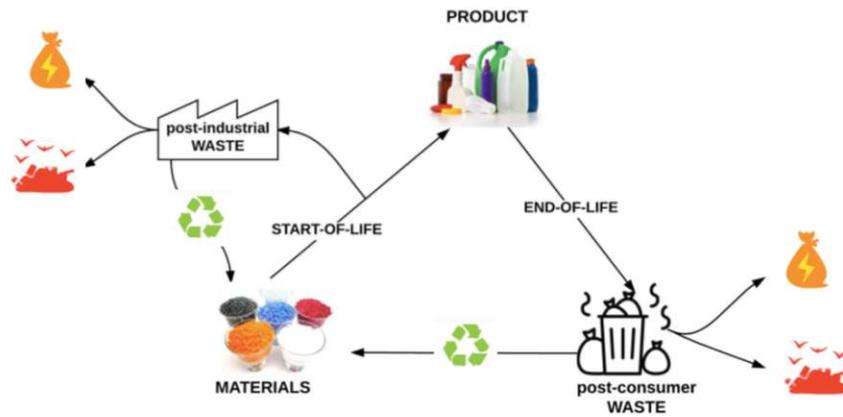


Figure 1: Lifecycle of polymer materials. Depending on the chosen route, polymers will end up in recycling, energy recovery or landfill. Icons adapted from (PlasticsEurope et al., 2015).

Abbildung 11 Lebenszyklus Polymere mit PI und PC Abfall [16, S. 3]

Daten bezüglich PI-Abfall verbleiben meist firmenintern und sind somit für die Öffentlichkeit nicht zugänglich. Über PC-Abfall gibt es jedoch genaueste Aufzeichnungen in Europa. In einigen EU-Staaten, unter anderem Österreich, gilt bereits ein Deponieverbot. In anderen Ländern landet mehr als 50 % des Plastikmülls auf Mülldeponien [16, S. 5]. Jedoch ist anhand Abbildung 12 ersichtlich, dass die Relevanz von Mülldeponien in den EU27+3 Staaten immer weiter abnimmt und die des Recyclings und Müllverbrennung stetig ansteigt.

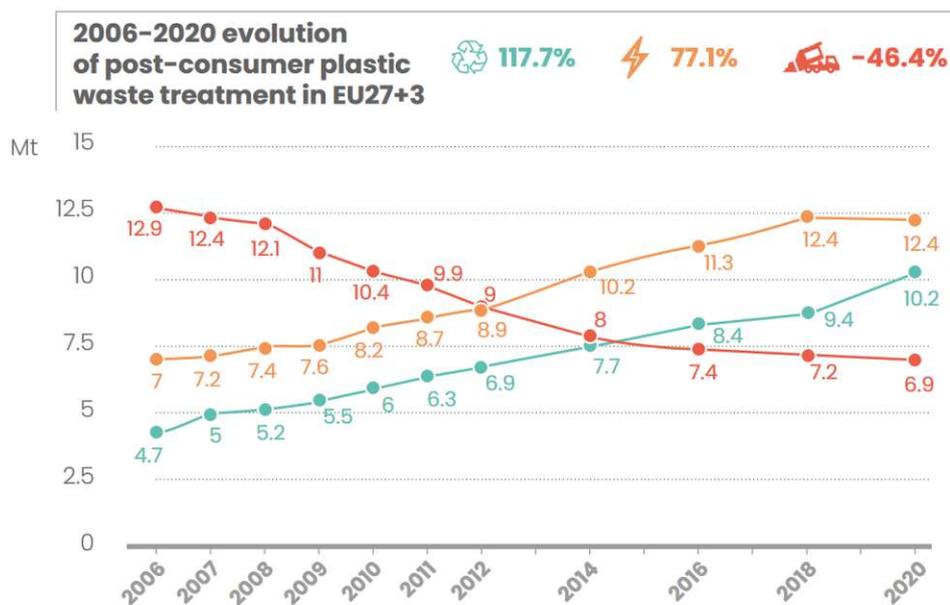


Abbildung 12 PC-Plastikverarbeitung [19, S. 27]

4.3 Polymerrecycling – Ausblick

In diesem Kapitel wird die zunehmende Relevanz von Kunststoffmanagement aufgezeigt. Schätzungen der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) zufolge kann folgendes Szenario betreffend Kunststoffe bis 2060 eintreten, sofern nicht gegengesteuert wird [8, S. 29]:

- Der Verbrauch verdreifacht sich beinahe, wobei OECD Staaten ihren Verbrauch „nur“ verdoppeln werden. Der Großteil der Steigerung kommt von aufstrebenden Volkswirtschaften in Asien und Afrika.
- Trotz der Bemühungen innerhalb Europas steigt der Plastikmüll ebenfalls um das Dreifache. Die Hälfte wird nach wie vor auf Deponien endgelagert. Weniger als 20 % wird recycelt.
- Der relative Anteil an recyceltem Plastik steigt zwar schneller als der des neu produzierten, jedoch wird dieser nur 12 % betragen.
- Die Menge an Kunststoffmüll, die jährlich unkontrolliert in der Umwelt landet, sowie über den gesamten Lebenszyklus entstehende Treibhausgase werden sich verdoppeln.

Die größten Treiber für die soeben erläuterte Entwicklung kommen aus der Verpackungs- und Transportindustrie. Der Verbrauch von PE-HD steigt von 56 Mt auf 140 Mt. Der von PP erhöht sich von 73 Mt auf 195 Mt. Dies bedeutet eine Steigerung von jeweils ca. 250 %. In der folgenden Abbildung sind die jeweiligen Industrien gelistet, in denen PE-HD und PP ihre Verwendung finden werden [8, S. 28].

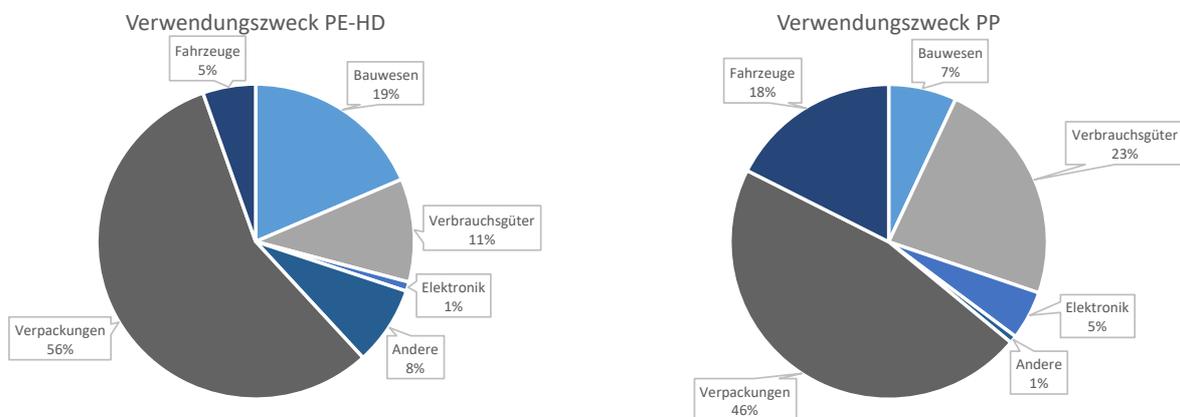


Abbildung 13: OECD Verwendungszwecke PE-HD/PP 2060, Daten aus 2019, keine COVID-19 Berücksichtigung [8]

Um den negativen Entwicklungen entgegenzuwirken, muss die Nachfrage an neuem Plastik reduziert werden. Konkret sind eine erhöhte Langlebigkeit, ein mehrmaliges Durchlaufen des Ressourcenkreislaufs und die Ermöglichung von Reparaturen notwendig. Dies kann durch zielgerichtete Gesetzgebung erreicht werden. Des Weiteren müssen Hersteller eine erweiterte Verantwortung für ihre Produkte tragen (EPR – Enhanced Producer Responsibility) und Recyclingquoten erfüllen. Ein weiterer möglicher Ansatzpunkt ist der Ausbau von Müllmanagement und dessen Infrastruktur, um den Materialfluss in die Umwelt zu unterbinden [8, S. 35]. Laut Li et al. zufolge ist dies nicht nur von ökonomischer Relevanz, sondern auch für die Gesundheit von Flora und Fauna wichtig. Mikroplastik kann Arten ausrotten, verändert den Nährstoffhaushalt von Böden und ist krebserregend. Bis 2050 wird sich die Menge an Mikroplastik in den Ozeanen im Vergleich zu 2020 mehr als verdoppeln [24, S. 1218]. Ein besonders großes Risiko für das Ökosystem bergen jene Arten von Kunststoffen, die nicht im Abfallkreislauf gehalten werden können. Beispiele dafür sind Angelzubehör und wasserlösliche Abfälle. Als Lösungsansatz für dieses Problem zeichnen sich biologisch abbaubare Kunststoffe ab [25, S. 19].

4.4 Mechanisches Recycling

Das mechanische Recycling, auch werkstoffliche Verwertung genannt, zeichnet sich durch eine hohe Zuverlässigkeit und geringe Kosten aus. Der Abfall wird zuerst zerkleinert, dann aufgeschmolzen und anschließend weiterverarbeitet. Hierbei bleibt die Molekularstruktur des Polymermoleküls weitgehend erhalten [7]. Im Folgenden wird auf die notwendigen Prozessschritte genauer eingegangen.

Bevor der Kunststoffmüll recycelt werden kann, muss er gemäß Abbildung 14 nach Polymerart sortiert werden. Im Beispiel der Plastik-Metall-Trinkkarton-Tonnen erfolgt dies über mehrere Schritte. Zuerst wird der Müll nach Größe getrennt. Über einen Windsichter werden lose Etiketten und Plastiksäcke hinausgeblasen. Die weitere Sortierung und Trennung erfolgen mit Magneten, optischen Sensoren, Wirbelstromabschneider und einem ballistischen Separator. Am Ende bleiben nur Hartplastik und Flaschen übrig (PET und PE-HD). Diese Mischung wird mittels optischer Farberkennung weiter sortiert, bis am Ende die letzten maschinellen Fehler händisch korrigiert werden [16, S. 11].

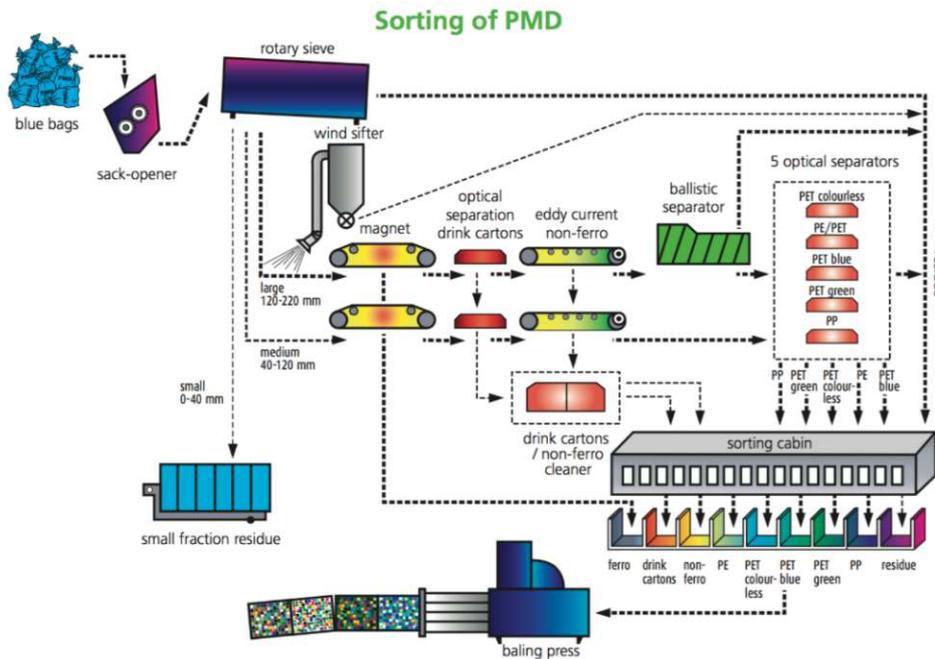


Abbildung 14 Sortiervorgang [16, S. 11]

Eine weitere Methode zum Sortieren von heterogenem Kunststoffmüll ist die Schwimm-Sink Methode. Hierbei wird geschreddertes Plastik (Flakes) mit einer Größe von 4 – 10 mm in ein Medium mit eingestellter Dichte eingebracht. Dieses ist meist Wasser, das mit anderen Flüssigkeiten oder Salzen versetzt ist. Je nach Dichte der Flüssigkeit und des Polymers sinken oder schwimmen die Flakes oben auf. In Abbildung 15 sieht man die Dichten ($\frac{g}{cm^3}$) der wichtigsten Polymere, wobei zu beachten ist, dass PE-HD und PP bei einer Prüfung mit Wasser ($\rho_{Wasser} = 1 \frac{g}{cm^3}$) schwimmen [16, S. 14].

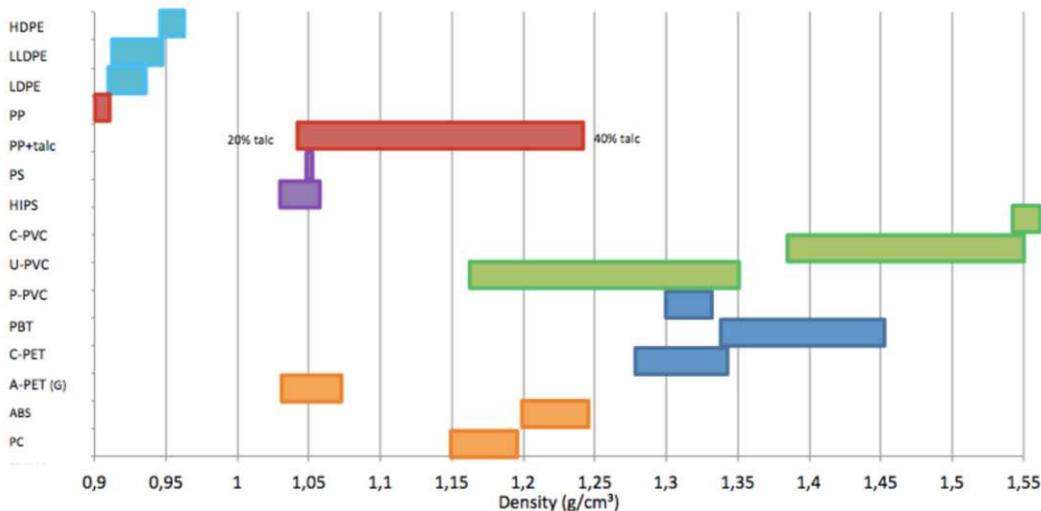


Abbildung 15 Dichten Polymeren [16, S. 14]

Weitere Sortiertechniken sind: Elektrostatische Separation, Trennung durch Schaumflotation, Magnetische Dichtentrennung und Trennung mithilfe von Röntgenstrahlung [16, S. 15].

Nach der Müllsortierung kann der im Idealfall nun homogene Abfall zu Rezyklat weiterverarbeitet werden. Dies erfolgt gemäß Abbildung 16. Nach anfänglichem Mahlen, Waschen und Verschmelzen mit Pigmenten und Additiven erfolgt die Extrusion, Abkühlung und das letztendliche Granulieren. Das Endprodukt (Regranulat) kann mittels thermischer und mechanischer Verarbeitungsmethoden in die gewünschte Form gebracht werden. Der limitierende Faktor bei mechanischem Polymerrecycling ist die Degradation, welche mit fortschreitenden Kreislaufzyklen zunimmt. Um dieser entgegenzuwirken, besteht die Möglichkeit, Altmaterial mit Neumaterial zu mischen [16], [18]. Um den auftretenden Qualitätsverlust zu quantifizieren gibt es mechanische und rheologische Untersuchungsmethoden [9, S. 2], welche in späteren Kapiteln erläutert werden.

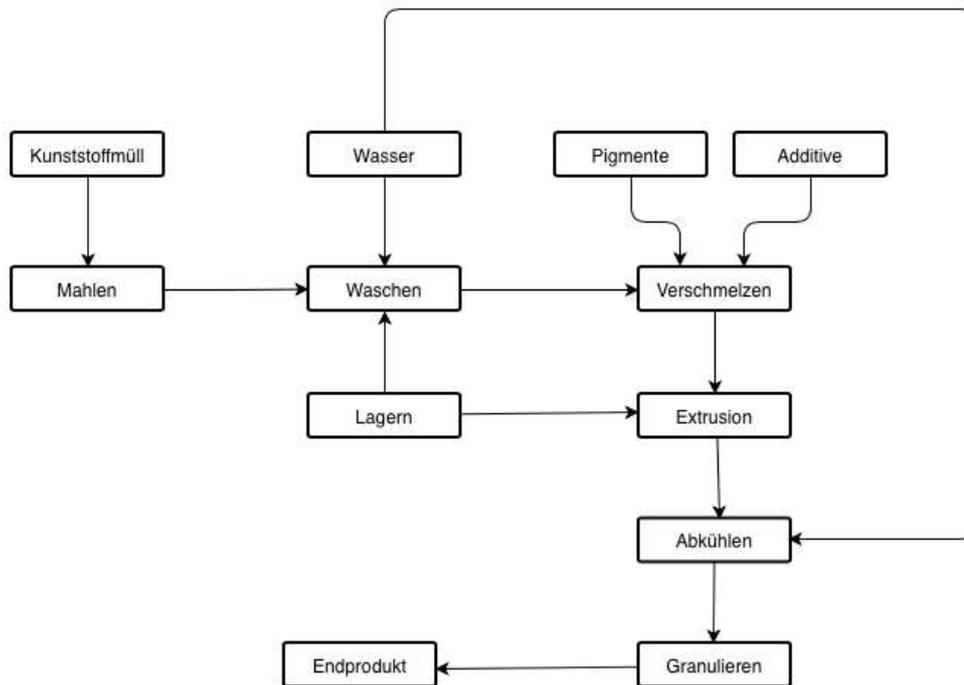


Abbildung 16 Mechanisches Recycling Ablauf [25, S. 82]

4.5 Chemisches Recycling

Das deutsche Umweltbundesamt definiert das chemische Recycling wie folgt: „*Chemisches oder rohstoffliches Recycling bezeichnet die Umwandlung der Kunststoffpolymere in ihre Monomere bzw. chemischen Grundbausteine oder Basischemikalien, also die Depolymerisation mittels thermochemischer bzw. chemischer Prozesse*“ [26, S. 8].

Möglichkeiten, um Polyethylenterephthalat (PET), Polyurethane (PUR) und Nylon chemisch zu recyceln, bestehen bereits und werden aufgrund der wirtschaftlichen Attraktivität immer beliebter. Typische Verfahren, um die wertvollen Grundstoffe für die chemische Industrie zu gewinnen und den Materialkreislauf zu schließen, sind Pyrolyse, Vergasung, Verölung und Solvolyse [16, S. 32], [26, S. 8]. Es kann dadurch eine sekundäre Quelle für Kohlenstoff entstehen, die die Industrie unabhängiger von fossilen Rohstoffen macht. Die Effizienz dieser Methode ist wie das mechanische Recycling abhängig von der Homogenität der eingesetzten Materialien. Je homogener das Material ist, desto hochwertiger ist die Qualität des Endprodukts [26, S. 9].

5 Methoden und Werkstoffe

Um die Auswirkungen von mehrfachem mechanischem Recycling auf Kunststoffe darzulegen und somit deren Recyclingfähigkeit zu ermitteln, werden in diesem Kapitel die dafür notwendigen Werkstoffkennwerte und die dazugehörigen Prüfverfahren erläutert. Der Fokus lag auf den mechanischen Eigenschaften und deren Veränderung nach fünfmaliger Extrusion. Zusätzlich wurden Voruntersuchungen mittels thermischen und rheologischen Prüfverfahren durchgeführt.

5.1 Thermische Analyse

Da die Eigenschaften von thermoplastischen Kunststoffen stark temperaturabhängig sind, wurden Thermo-Gravimetrie-Analysen (TGA) und Dynamische Differenzkalorimetrien (DSC) durchgeführt. Mithilfe dieser Verfahren können Kunststoffe charakterisiert werden und Kennwerte wie Glasatemperatur, Schmelztemperatur und Kristallisationsgrad ermittelt werden [2, S. 542].

5.1.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Während der TGA wird ein kleiner Probenkörper in einem Ofen bei konstant ansteigender Temperatur erhitzt. Je nach Material zersetzen sich unterschiedliche Bestandteile des oftmals inhomogenen Probenkörpers und werden gasförmig. Anorganische Anteile verbleiben im Messtiegel. Das Ergebnis kann in einem Diagramm mit dem relativen Gewichtsverlust abhängig von der Temperatur geplottet werden. Gründe für die Masseänderung können von physikalischer (z.B. Verdampfung) oder chemischer (z.B. Reduktion) Natur sein. Je nachdem, bei welcher Temperatur ein Gewichtsverlust zu beobachten ist, können qualitative und quantitative Rückschlüsse auf die Probenzusammensetzung gezogen werden [2].

Für die durchgeführten Messungen wurde das Gerät TGA Q500 von TA-Instruments verwendet. Dabei fungierte Stickstoff als Waagengas ($10 \frac{ml}{min}$) und Luft bzw. Stickstoff als Probengas ($90 \frac{ml}{min}$). Das Probengewicht betrug 10 mg. Die Rampe betrug $10 \text{ }^\circ\text{C}$ pro Minute. Die Messtemperatur lag zwischen Raumtemperatur (25 bis $30 \text{ }^\circ\text{C}$) und $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Es wurden zwei Messungen durchgeführt.

5.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der DSC wird eine kleine Probenmenge mit konstant ansteigender Temperatur erhitzt und wieder abgekühlt. Während diesem Vorgang vergleicht man die Proben-temperatur mit einem leeren Referenztiegel. Kommt es zur Phasenumwandlung, ist, solange diese nicht abgeschlossen ist, eine Temperaturdifferenz zu beobachten. Positive Messergebnisse entstehen dann, wenn ein endothermer Prozess abläuft, also wenn die Probe schmilzt und somit Wärme verbraucht. Beim Erstarren wird Wärme freigesetzt, es findet ein exothermer Prozess statt. Während der Messung wird jeweils beim Erhitzen und Abkühlen eine Kurve aufgezeichnet. Aus diesen zwei Kurven können Schmelztemperatur und Kristallisationstemperatur (am Peak) ermittelt werden. Weiters können Informationen bezüglich Kunststoffart, Verunreinigung, Kristallisationsgrad und Verarbeitungsprozesse gewonnen werden. Abbildung 17 beschreibt eine DSC-Kurve während des Aufheizvorganges. Hierbei ist zu erkennen, dass kleine Kristalle früher schmelzen als große. Je breiter die Molekulargewichtsverteilung ist, desto breiter ist der Peak. Das hier dargestellte Minimum beschreibt die Schmelztemperatur [2, S. 543].

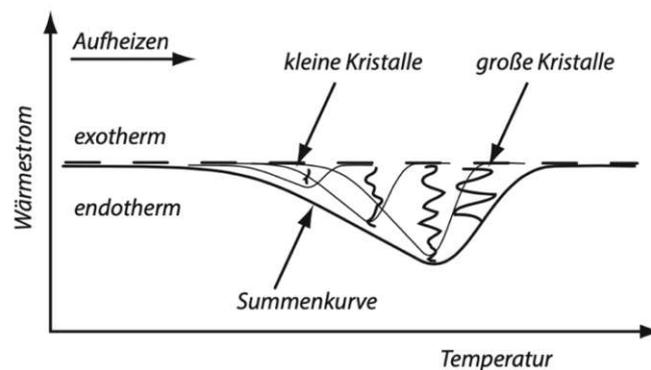


Abbildung 17 DSC-Kurve Aufheizvorgang [2, S. 544]

Für die durchgeführten Messungen wurde das Gerät DSC Q2000 von TA-Instruments verwendet. Das Probengewicht betrug 4 – 6 mg. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet. Für jede Probe wurden zwei Bestimmungen durchgeführt. Es wurden mindestens zwei Proben gemessen. Folgendes Programm wurde hierfür verwendet:

Tabelle 8 Programm DSC

Phase	T _{Start}	T _{Ende}	Rampe
1	30 °C	220 °C	10 °C/min
2	220 °C	30 °C	10 °C/min

5.2 Rheologische Untersuchung

„Das Beschreiben, Erklären und Messen der Fließeigenschaften von Stoffen (z.B. von Kunststoffen) ist zentraler Gegenstand der „Wissenschaft von der Deformation und dem Fließen der Körper“, die man Rheologie nennt“ [11, S. 71].

Um Kunststoffe verarbeiten zu können, werden sie durch Zuführen von Wärme in eine fließende Form gebracht. Hierbei ist die Viskosität maßgeblich. Sie beschreibt den inneren Widerstand eines Materials, der gegen eine während des Fließens auftretende Kraft wirkt. Dieser hängt von der Beweglichkeit der jeweiligen Makromoleküle ab [11, S. 71]. Die Viskosität wird bei der Kunststoffverarbeitung durch die Verarbeitungsgeschwindigkeit und die Temperatur beeinflusst [27, S. 5]. Kunststoffschmelzen weisen demnach in der Regel nicht-newtonsche Eigenschaften auf, demnach wird mit steigender Schergeschwindigkeit weniger Kraft für die Formung benötigt. Diese strukturviskose Eigenschaft begünstigt die Verarbeitung. Kenntnisse über Viskosität und deren Veränderung unter bestimmten Einflüssen sind für die Bearbeitung von Polymeren von großer Bedeutung. Sie werden benötigt, um die Geräte (z.B. Extruder) ideal einstellen zu können, um somit die Fertigung optimal zu gestalten. [11].

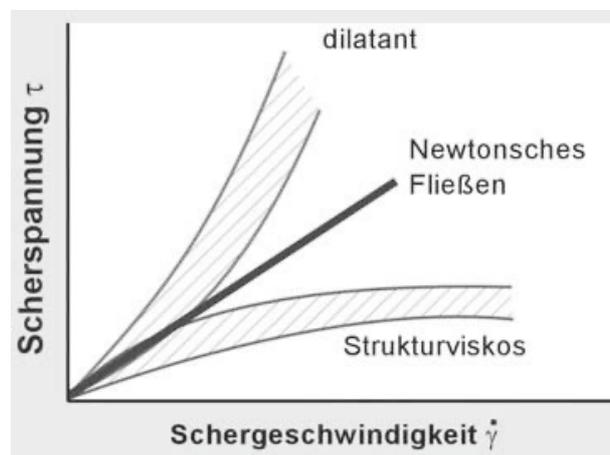


Abbildung 18 Fließverhalten von dilatanten, newtonschen und strukturviskosen Stoffen [11, S. 75]

Im Allgemeinen können folgende Einflüsse der Viskosität bezogen auf Materialveränderungen beobachtet werden:

Tabelle 9 Qualitative Auswirkungen auf die Viskosität [11, S. 75]

Einflüsse auf die Viskosität η	Viskosität η
Größere Molmasse	↑
Mehr langkettige Verzweigungen	↑
Steigender Verarbeitungsdruck	↑
Höherer Füllstoffanteil	↑
Höhere Temperatur	↓
Zugabe von Weichmachern	↓
Größere Schergeschwindigkeit	↓
Alterung (Kettenbrüche = kleinere Molmasse)	↓

5.2.1 Schmelze-Massefließrate (MFR)

Der Schmelzflussindex ist laut DIN EN ISO 1133 wie folgt definiert:

„Geschwindigkeit der Extrusion eines geschmolzenen Kunstharzes durch ein Extrusionswerkzeug von festgelegter Länge und festgelegtem Durchmesser unter vorgeschriebenen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Belastung und Lage des Kolbens im Zylinder eines Extrusionsplastometers, bestimmt durch die in einer festgelegten Zeit extrudierte Masse“ [28, S. 7].

Die Materialflussrate (MFR) wird in $\frac{g}{10 \text{ min}}$ angegeben. Sie steht im direkten Zusammenhang mit der Scherrate und im umgekehrt proportionalen mit der Viskosität des vorliegenden Materials. Die zwei Materialeigenschaften helfen die nachfolgende Bearbeitung so effizient wie möglich zu gestalten [29]. In der folgenden Abbildung wird schematisch der Aufbau eines MFR-Gerätes dargestellt.

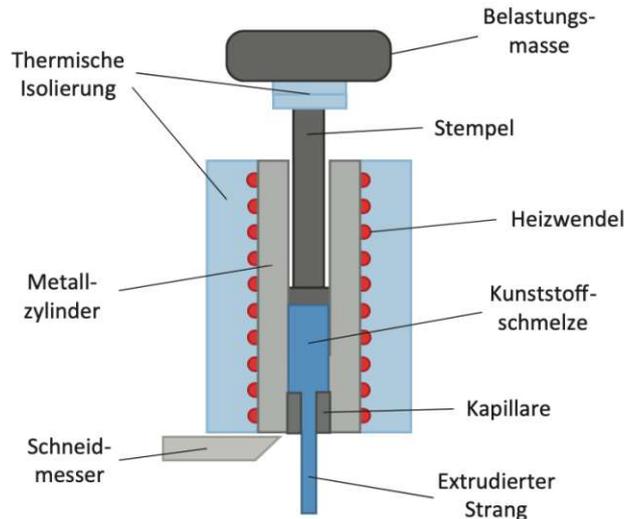


Abbildung 19 MFR Messgerät [30, S. 93]

Für die Ermittlung des MFRs wurde das Gerät KARG MeltFloW basic benützt. Während der Messung wurden acht Stränge abgeschlagen und folgende Parameter verwendet. Die Überprüfung wurde nur für das PP durchgeführt.

- PP
 - Belastungsmasse: 2,16 kg
 - Temperatur: 230 °C

5.2.2 Frequency Sweeps

Beim Frequency Sweep ermittelt man das zeitabhängige Verhalten von Materialien innerhalb des elastischen Verformungsbereichs [31]. Hierbei oszilliert eine Platte relativ zur anderen, somit wird das zuvor verflüssigte Polymer zwischen den zwei Flächen geschert. Über die gemessene Schubspannung können Rückschlüsse auf die Viskosität gezogen werden [30, S. 70]. Versuche mit unterschiedlichen Frequenzen, die das Verformen simulieren, geben Aufschluss über die innere Struktur und dessen Langzeitstabilität. Als Maß für die Verformungsgeschwindigkeit wird ω in $\frac{rad}{s}$ oder f in Hz verwendet [31]. Ein wichtiger Punkt ist der sogenannte Cross-Over-Point. Er beschreibt den Schnittpunkt zwischen Speicher- und Verlustmodul (G' bzw. G'') und gibt Aufschlüsse über die Molmasse und die Molmassenverteilung. Je größer die zugehörige Kreisfrequenz, desto kürzer und weniger verzweigt sind die Moleküle. Je höher die jeweiligen Moduln im COP sind, desto enger ist die Molmassenverteilung. Der Speichermodul beschreibt hierbei den elastischen Anteil der Probe, das Verlustmodul den viskosen. Zusätzlich wird der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ gemessen.

Diese resultiert aus der Cox-Merz-Relation und wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben [30]:

$$|\eta^*| \equiv \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{1}{\omega} [G'^2 + G''^2]^{0,5}$$

Formel 1 Cox-Merz-Relation [30]

Die komplexe Viskosität entspricht jener Viskosität, wenn ω der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ gleichgesetzt wird [30, S. 87].

Diese Tests wurden mit dem Platten-Platten Rheometer MCR 302 der Firma Anton Paar und der dazugehörigen Software „RheoCompass 1.25“ durchgeführt. Die Schergeschwindigkeiten betragen $0,1 - 600 \frac{rad}{s}$, die Scherdeformation $\gamma = 1 - 2 \%$, das Spaltmaß 1 mm und die Messtemperatur $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei den Proben für die Rheologieprüfung handelt es sich um 1,2 mm dicke gepresste Plättchen mit einem Durchmesser von 25 mm. Es wurden mindestens drei Probenplättchen gemessen.

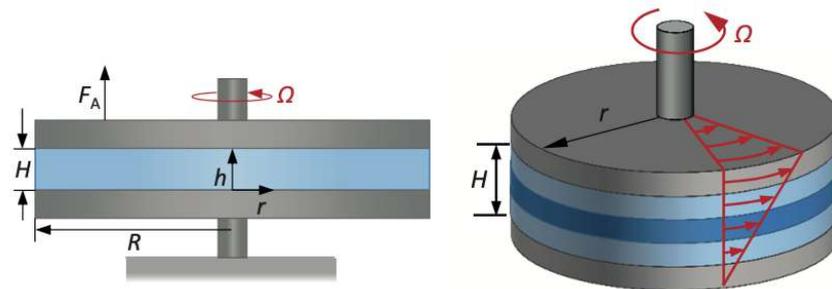


Abbildung 20 Skizze Platte-Platte Rheometer [30, S. 70]

5.2.3 Isothermer Zeitversuch

Das Ziel dieses Versuchs ist es, strukturelle Veränderungen des Polymers bei langanhaltender, gleichmäßiger Scherbelastung mit gleichbleibender Temperatur festzustellen. Diese eventuelle strukturelle Veränderung wird über den Speichermodul ermittelt [32, S. 36].

Diese Tests wurden mit dem Platten-Platten Rheometer MCR 302 der Firma Anton Paar und der dazugehörigen Software „RheoCompass 1.25“ durchgeführt. Die Belastungsdauer betrug 50 Minuten, die Temperatur $240 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Temperatur wurde auf Basis der TGA gewählt (siehe Kapitel 6.1.1.2). Die gepressten Rheologieplättchen wur-

den mit einer Frequenz von $f = 1 \text{ s}^{-1}$ und einer Scherdeformation von $\gamma = 1 \%$ oszillierend verformt. Die Normalkraft auf die Probe betrug 0 N. Es wurden mindestens zwei Plättchen gemessen.

5.3 Mechanische Prüfung

Polymere weisen bei mechanischer Beanspruchung ein viskoelastisches und plastisches Verhalten auf. Es treten sowohl irreversible (plastische und viskose) als auch reversible (elastische) Verformungen auf. Dies hat zur Folge, dass Werkstoffkenngrößen stark von der Temperatur, Beanspruchungszeit und -geschwindigkeit abhängig sind [11, S. 42].

5.3.1 Zugversuch

Mithilfe des Zugversuchs gemäß DIN EN ISO 527 wird das Verhalten von Werkstoffen während Zugbelastung untersucht. Es wird ein genau definierter zuvor angefertigter Zugstab (siehe Abbildung 21) entlang seiner Längsachse in einer Zugmaschine bei konstanter Geschwindigkeit bis zum Bruch oder bis zum Erreichen einer vordefinierten Kraft gedehnt. Die während dieser Dehnung auftretenden Belastungen werden gemessen. Aus ihnen können folgende Kennwerte berechnet werden [4]:

Tabelle 10 Zugversuch Kennwerte [4]

Kennwert	Einheit	Symbol	Definition
Elastizitätsmodul	MPa	E_t	Steigung der Spannungs- Dehnungskurve, Maß für Steifigkeit
Streckspannung	MPa	σ_Y	Spannung bei der Streckdehnung
Zugfestigkeit	MPa	σ_m	Spannung beim ersten Spannungsmaximum
Dehnung bei Zugfestigkeit	%	ϵ_M	Dehnung beim Erreichen der Zugfestigkeit
Bruchdehnung	%	ϵ_B	Dehnungswert, bevor die Spannung auf $< 10 \%$ der Zugfestigkeit fällt
Streckdehnung	%	ϵ_y	Erster Dehnungswert, bei welchem die Dehnung zunimmt, die Spannung jedoch nicht

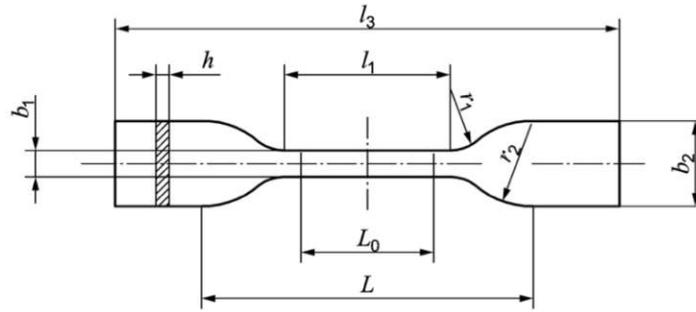


Abbildung 21 Probekörpertyp 5A [33, S. 10]

Tabelle 11 Bemaßungen Probekörpertyp 5A in mm [33, S. 10]

Variable	Probekörpertyp	5A
l3	Gesamtlänge	≥ 75,0
b2	Breite an den Enden	12,5 ± 1,0
l1	Länge des engen parallelen Teils	25,0 ± 1,0
b1	Breite des engen Teils	4,0 ± 0,1
r1	Kleiner Radius	8,0 ± 0,5
r2	Großer Radius	12,5 ± 1,0
L	Anfangsbestand der Klemmen	50,0 ± 2,0
L0	Messlänge	20,0 ± 0,5
h	Dicke	2,0 ± 0,2

Die Ergebnisse eines Zugversuchs können in einem Spannungs-Dehnungsdiagramm veranschaulicht werden. Typische Kurvenverläufe für Kunststoffe werden in Abbildung 22 dargestellt. Anhand des Kurvenverlaufs kann zwischen spröden Werkstoffen (1), Werkstoffen die nach dem Erreichen der Streckspannung eine Dehnung mit (2) oder ohne (3) Spannungszuwachs, oder Werkstoffe ohne Streckdehnung (4) unterschieden werden [4, S. 11]. Mittels folgender Formeln können die Werte für die Spannung und die Dehnung, welche für das Spannungs-Dehnungs-Diagramm notwendig sind, berechnet werden.

$$\sigma [MPa] = \frac{F [N]}{A [mm^2]}$$

Formel 2 Spannungswert Zugversuch [4, S. 21]

σ = Spannungswert

F = gemessene Kraft

A = Anfangsquerschnittsfläche des Probenkörpers

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0 [mm]}{L_0 [mm]}$$

Formel 3 Dehnungswert Zugversuch [4, S. 22]

ε = Dehnungswert in % oder als dimensionsloses Verhältnis

L_0 = Messlänge des Probenkörpers

ΔL_0 = Verlängerung des Probenkörpers zwischen des Messmarkern

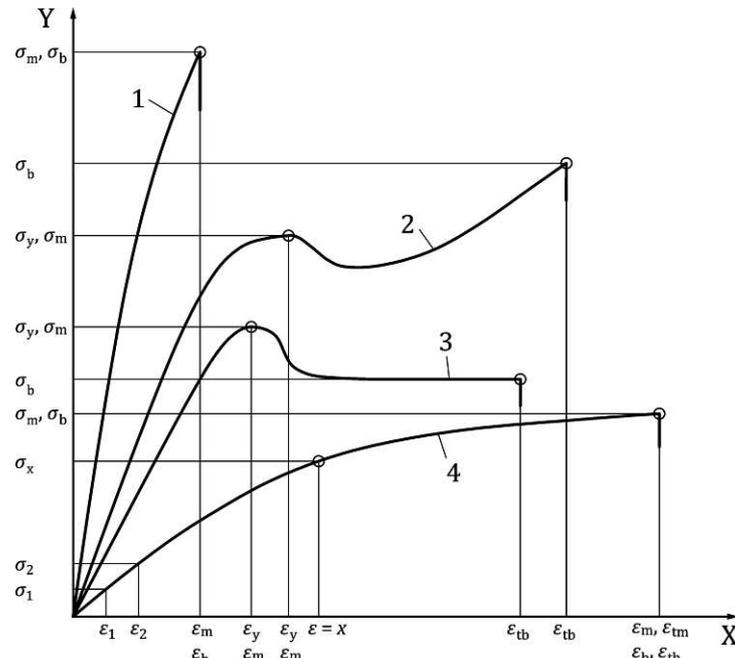


Abbildung 22 Typische Spannungs-Dehnungskurven [4, S. 11]

Eine weitere wichtige Kenngröße ist der Elastizitätsmodul, auch Zugmodul. Er beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen Dehnung und Spannung im elastischen Bereich [1, S. 40]:

„Der Elastizitätsmodul ist ein Maß für die Steifigkeit eines Werkstoffs: Je größer er ist, desto geringer ist die elastische Verformung eines Materials bei der gleichen Belastungshöhe“ [1, S. 40].

Die elastische Steifigkeit steht im direkten Zusammenhang mit der atomaren Bindungsstärke. Deshalb haben Polymere tendenziell einen geringeren E-Modul als z.B. Metalle. Typische Werte für PE-HD und PP liegen zwischen $1.000 \frac{N}{mm^2}$ und $1.500 \frac{N}{mm^2}$. Metalle (z.B. Aluminium, Titan, Stahl) hingegen bewegen sich in der Größenordnung zwischen $15.000 \frac{N}{mm^2}$ und $500.000 \frac{N}{mm^2}$.

Die Formel für den E-Modul lautet [1]:

$$E_t = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Formel 4 Elastizitätsmodul [1, S. 40]

Die Zugfestigkeit σ_m tritt beim ersten Spannungsmaximum im Rahmen des Zugversuchs auf [4, S. 8].

Für die durchgeführten Experimente wurde die Zwick Roell Z050 verwendet. Weiters wurde anfangs eine dehnungsgeregelten Traversengeschwindigkeit von 1 % pro Minute im Dehnungsbereich von 0,05 – 0,25 % gewählt. Anschließend betrug sie $20 \frac{mm}{min}$, bei einer Maximalkraft von 1000 N. Für die Auswertung wurden der E-Modul und die Bruchdehnung herangezogen. Es wurden mindestens acht Probenkörper hergestellt und geprüft.

5.3.2 Kerbschlagzugversuch

Beim Kerbschlagzugversuch gemäß DIN EN ISO 8256 wird der Prüfkörper ähnlich wie beim Zugversuch, jedoch mit höherer Geschwindigkeit verformt. Es wird ein vordefinierter Probenkörper auf seine Zähigkeit und Sprödigkeit untersucht. Im Verfahren A schlägt das schwingende Pendel der Schlagzugmaschine in seinem Tiefpunkt auf einen in horizontaler Lage eingespannten Prüfkörper. Dieser kann aus Formmassen, Formteilen und Halbzeugen hergestellt werden. Die Maschine misst die verbrauchte Arbeit (kinetische Energie), die für einen Bruch notwendig ist. Das Ergebnis wird mit $\frac{kJ}{m^2}$ und somit auf die Querschnittsfläche bezogen angegeben. In der folgenden Abbildung 23 ist die Form von Typ 1 dargestellt. Die Kerbung mit dem Radius im Kerbgrund $1 \pm 0,05$ mm wird maschinell hergestellt [34].

Variable	Länge in mm
gekerbte Restbreite x	$6 \pm 0,2$
Breite b	$10 \pm 0,2$
Länge l	80 ± 2
Einspannlänge l_e	30 ± 2
Dicke d	$\leq 4 \pm 0,2$

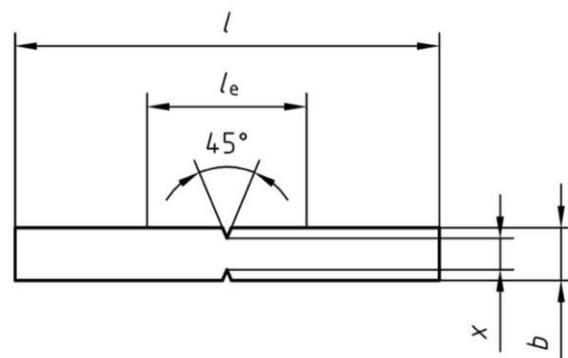


Abbildung 23 Maße für Schlagzugprobenkörper – Typ 1 [34]

Nach der Versuchsdurchführung ergibt folgende Formel die Kerb-Schlagzugzähigkeit. In weiterer Folge wird diese als Schlagzugzähigkeit bezeichnet:

$$a_{tN} \left[\frac{kJ}{m^2} \right] = \frac{E_C [J]}{x [mm] \times h [mm]} \times 10^3$$

Formel 5 Kerb-Schlagzugzähigkeit [34]

E_C ist die Differenz aus der verbrauchten Energie aufgrund des Aufpralls zuzüglich der Schleuderarbeit infolge der plastischen Verformung und der kinetischen Energie des Querjochs.

Der Versuch wurde auf einem Instron Ceast 9050 Pendelschlagwerk durchgeführt. Das Gewicht des Querjochs betrug 15 g. Das zwei Joule Pendel hatte eine Länge von 231 mm. Es wurden mindestens zehn Probenkörper hergestellt und geprüft.

5.4 Probenherstellung

Im Folgenden werden allgemeine Verarbeitungsparameter, die im Laufe der Probenherstellung angewendet wurden, erläutert. Im Kapitel 5.5 wird auf die verwendeten Materialien und deren individuellen Verarbeitungsparameter eingegangen.

Um die Mehrfachverarbeitung durchzuführen und somit den Recyclingprozess zu simulieren, wurde das Rohmaterial mittels dem Einschneckenextruder Extron EX 18-26-1.5 verarbeitet. Der Extruder besitzt über drei voneinander unabhängig einstellbare Temperaturzonen: Einzugszone, Plastifizierungszone und Düse, in weiterer Folge als Zonen 1, 2 und 3 bezeichnet. Die hier gewählten Verarbeitungstemperaturen liegen je nach Material und Zone zwischen 165 und 240 °C. Die Fördergeschwindigkeit betrug konstante $70 \frac{U}{min}$. Der beim Extrudieren entstandene Strang wurde in regelmäßigen Abständen von Hand abgeschlagen. Die Schneidmühle „Pulverisette“ zerkleinerte anschließend das Material und schafft somit eine erneut extrudierbare Masse. Dieser Vorgang wurde fünf Mal wiederholt und jeweils Roh-, ein-, drei-, und fünffach verarbeitetes Material abgezweigt, um aus diesem Proben herzustellen.

Die Probenherstellung erfolgte mit folgenden Verfahren:

- Zugversuchsproben (Typ 5A)
 - Pressen mit anschließendem Stanzen
 - Spritzguss
- Schlagzugproben (Typ 1)
 - Pressen mit anschließendem Stanzen
 - Spritzguss
- Timetest und Frequency Sweep Proben (Plättchen)
 - Pressen

Beim Pressen aller Stanzplatten für die Schlagzug- und Zugversuchsproben wurden folgende Einstellungen an der Heizpresse P 200 P der Firma Collin gewählt:

Tabelle 12 Stanzplatten – Presseinstellungen

Phase	I	II	III	IV	V
T [°C]	80	180	180	180	30
t [min]	10	14	3	2	20
P [bar]	2	10	20	40	60
r [sek/K]	0	6.0	0	0	6.0

Beim Pressen aller Plättchen für die rheologischen Untersuchungen wurden folgende Einstellungen verwendet:

Tabelle 13 Rheologieplättchen – Presseinstellungen

Phase	I	II	III	IV	V
T [°C]	180	180	180	180	30
t [min]	10	2	5	1	12
P [bar]	0	100	100	80	80
r [sek/K]	0	0	0	0	4.0

Neben den gepressten und gestanzten Proben wurden mittels dem Extruder HAAKE MINILab II von Thermo Scientific und der Spritzgussanlage HAAKE MiniJet II vom sel-

ben Unternehmen Proben hergestellt. Bei 230 °C und 100 $\frac{U}{min}$ konnte das zuvor gemahlene Material extrudiert werden. Die aufgeschmolzene Masse wurde direkt in den Heizzyylinder geführt und anschließend in die Form gespritzt. In der folgenden Tabelle sind die Parameter für das Spritzgussverfahren aufgelistet. Die Kerbung der Schlagzugstäbe erfolgte mittels dem Notch-Vist Kerbgerät der Marke Caest.

Tabelle 14 Extruder- und Spritzgussparameter

Parameter	Wert
Extrudertemperatur	230 °C
Zylindertemperatur	230 °C
Werkzeugtemperatur	40 °C
Einspritzphase	350 bar für 10 s
Nachdruckphase	350 bar für 10 s

5.5 Materialien

Im Folgenden wird auf die getesteten Materialien aus PE-HD und PP genauer eingegangen. Zugleich werden die materialabhängigen Verarbeitungsparameter erläutert.

5.5.1 PE-HD

Das PE-HD stammt von non-food-Anwendungen und lag in fünf Formen vor:

- Rezyklat Kanister – Kaltwäsche (KW)
- Rezyklat Flasche – Kaltwäsche (KW)
- Rezyklat Flasche – Heißwäsche (HW)
- Recyclingmischung aus Rezyklat Flasche – Heißwäsche (HW) gemäß Abbildung 26
- Waschmittelflasche des Unternehmens Henkel mit 50%igem Recyclinganteil

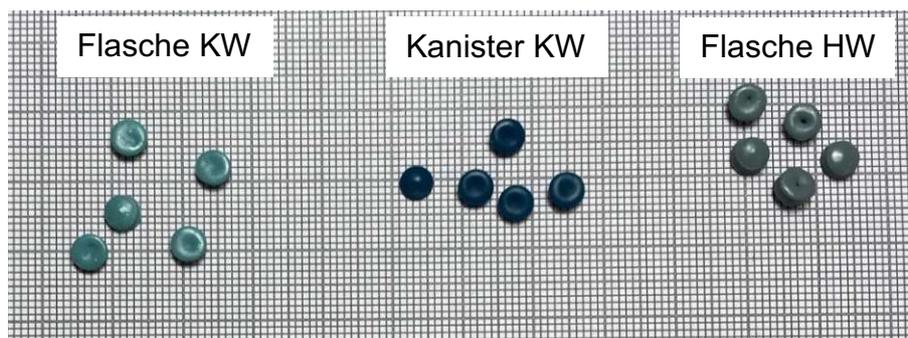


Abbildung 24 Rezyklatschrapere auf Millimeterpapier

Genauere Daten bezüglich der Heiß- und Kaltwäsche sind nicht bekannt. Jedoch ist für die Kaltwäsche eine Waschtemperatur von 25 – 40 °C und für die Heißwäsche 70 – 80 °C üblich [35, S. 252], [36].

Bei den ersten drei genannten Formen wurde das Material bei 165-180-180 °C (Zone 1, 2 und 3) und bei 165-240-200 °C fünfmal verarbeitet. Anschließend konnten einerseits gepresste ($T_{\max} = 180\text{ °C}$) und andererseits spritzgegossene Proben ($T_{\max} = 230\text{ °C}$) hergestellt werden. Der Grund für die höhere Spritzgusstemperatur ist, dass es nicht möglich war, das Material mit einer geringeren Temperatur spritzzugießen. Die mit 240 °C maximale Verarbeitungstemperatur wurde aufgrund der thermischen Voruntersuchungen gewählt (siehe Kapitel 6.1.1.2). Diese unterschiedlichen Verarbeitungsparameter sollen Aufschluss darüber geben, wie Temperatur und Verarbeitungsart die Eigenschaften der Prüfkörper beeinflussen. Das folgende Diagramm veranschaulicht die Unterschiede. Hierbei steht „press.“ für gepresste und „spg.“ für spritzgegossene Proben. „SZ“ und „ZV“ bedeuten Schlagzug- und Zugversuchsproben. Der Kanister wurde lediglich gepresst, da selbst bei 230 °C kein Spritzgießen möglich war.



Abbildung 25 PE-HD Verarbeitungsparameter

Die Proben der Waschmittelflasche (WMF) der Firma Henkel wurden gestanzt. Dabei wurde sowohl eine orthogonale als auch eine parallele Ausrichtung des Stanzwerkzeuges bezüglich der Extrusionsrichtung gewählt. Laut Herstellerangaben besitzt die WMF einen 50%igen Recyclinganteil und wurde mittels Extrusionsblasformen gefertigt.

Die Recyclingmischung (gem. Formel 6) mit einem 70 %igem Rezyklatanteil wurde nach dem Prinzip der folgenden Abbildung aus den Flakes der heißgewaschenen PE-HD-Flasche angefertigt.

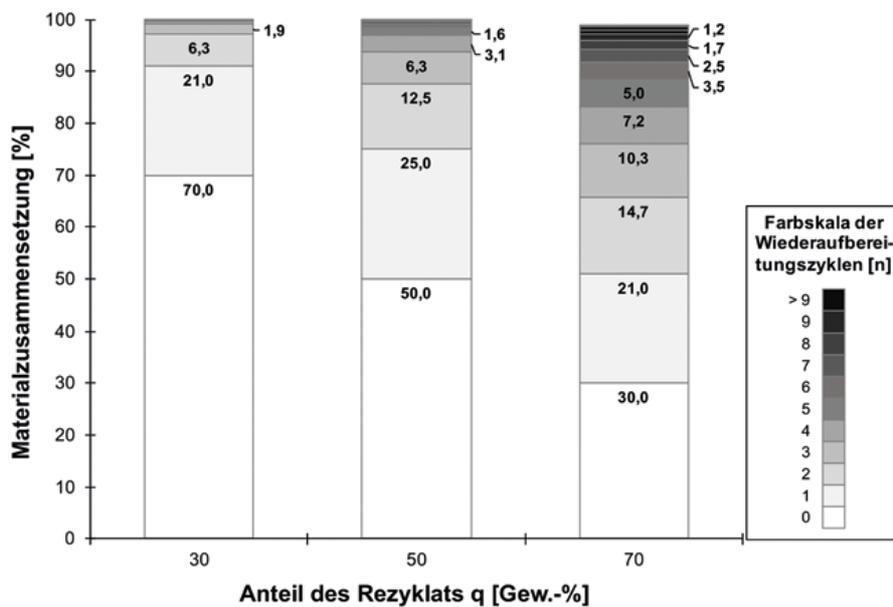


Abbildung 26 Zusammensetzung einer Recyclingmischung [7, S. 21]

Mithilfe der Formel 6 kann der jeweilige Neuanteil nach jedem Verarbeitungsschritt berechnet werden. Wobei n die Anzahl der Verarbeitungszyklen und q den Anteil an Rezyklat beschreibt.

$$\sum_{i=1}^n q^{n-1}(1 - q) = 1$$

Formel 6 Rezyklatanteil [7, S. 20]

Die aus Formel 6 berechneten Mengen sind in der folgenden Tabelle dargestellt. In der fertigen Recyclingmischung befanden sich demnach 30 % Neumaterial, 21 % einfach verarbeitetes Material, 14,7 % zweifach verarbeitetes Material usw. Nach zwölf Verarbeitungsschritten wurde die mathematisch unendliche Reihe, die sich aus der Formel ergibt, abgebrochen. Die Extrusionstemperaturen wurden mit 165-240-200 °C

gewählt. Anschließend wurde das Material zu Platten gepresst ($T_{\max} = 180 \text{ °C}$) und Probenkörper für die mechanische Prüfung ausgestanzt.

Tabelle 15 Recyclingmischung relative Anteile

Extrusionen	Relativer Anteil	Extrusionen	Relativer Anteil
0	30,00 %	7	2,47 %
1	21,00 %	8	1,73 %
2	14,70 %	9	1,21 %
3	10,29 %	10	0,85 %
4	7,20 %	11	0,59 %
5	5,04 %	12	0,42 %
6	3,53 %		

5.5.2 PP

Das Polypropylen stammt von Lebensmittelverpackungen und lag in zwei unterschiedlichen Formen vor:

- rPP Input-Flakes – Kaltwäsche (KW)
- rPP Input-Flakes – Heißwäsche (KW)

Beide Input Flakes stammen von der ARA. Details sind vertraulich und deswegen nicht bekannt. Die Extrusionstemperaturen für die Mehrfachverarbeitung betragen 165-240-200 °C. Bei 230 °C wurden anschließend Proben mittels Spritzgussverfahren hergestellt.

6 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Daten, welche durch die durchgeführten Untersuchungen gewonnen wurden, beschrieben.

6.1 Thermische Analyse

6.1.1 rPE-HD

6.1.1.1 DSC

In der Dynamischen Differenzkalorimetrie wurden folgende Daten über die PE-HD Proben ermittelt. Die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen (Tabelle 16) liegen für die einzelnen Materialproben nahe zusammen und unterscheiden sich um maximal 3 %.

Tabelle 16 DSC Ergebnisse PE-HD Materialien

	Flasche-HW	Flasche-KW	Kanister-KW
Kristallisationstemperatur [°C]	118,03	119,96	116,25
Schmelztemperatur [°C]	133,26	135,65	133,51

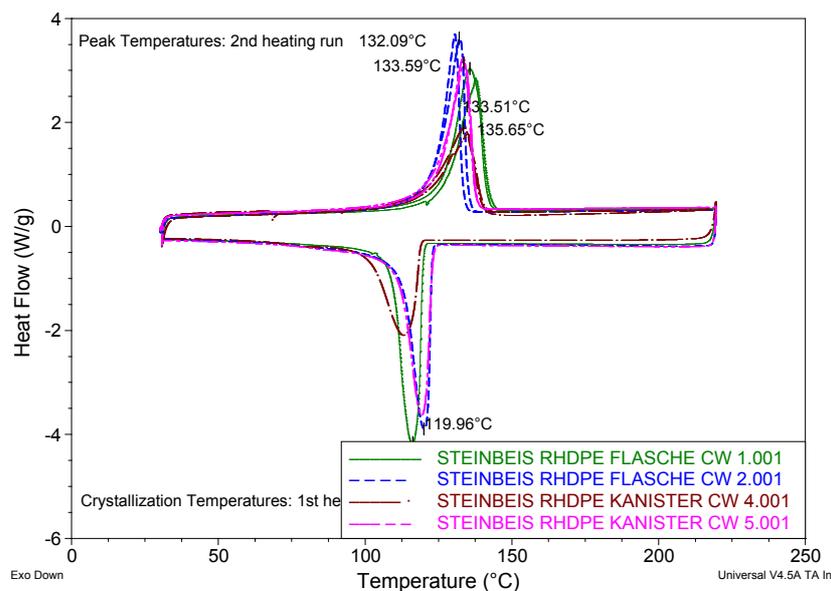


Abbildung 27 DSC Kanister KW und Flasche KW

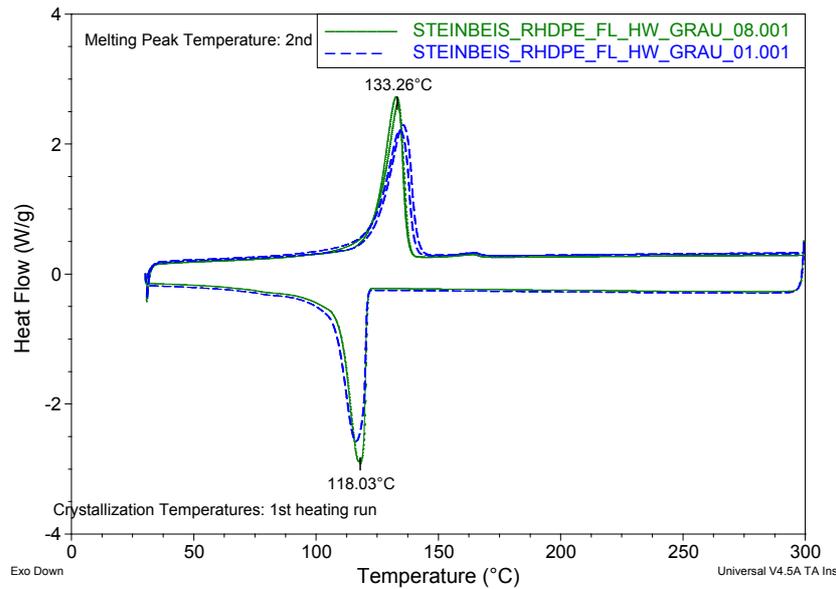


Abbildung 28 DSC Flasche HW

6.1.1.2 TGA

Anhand der TGA kann bei allen drei PE-HD Rezyklaten ein relativer Gewichtsverlust bei ca. 240 °C festgestellt werden. Bei dieser Temperatur verdampfen erste Bestandteile der Proben. Der rapide Abbau beginnt bei der heißgewaschenen Flasche mit ca. 330 °C und somit etwas früher als bei den anderen Materialien. Jedoch sind anschließend die Kurvenverläufe ähnlich. Bei knapp unter 400 °C ist bei sämtlichen Proben eine sprunghafte Verringerung des Probengewichts zu beobachten. Die letzten Bestandteile verflüchtigen sich bei ca. 500 °C. Die Markierungen wurden bei 95 %, 50 % und 5 % verbleibender relativen Restmasse gesetzt. Zusätzlich zu der Analyse mit Luft als Probengas wurden Werte unter Stickstoff ermittelt.

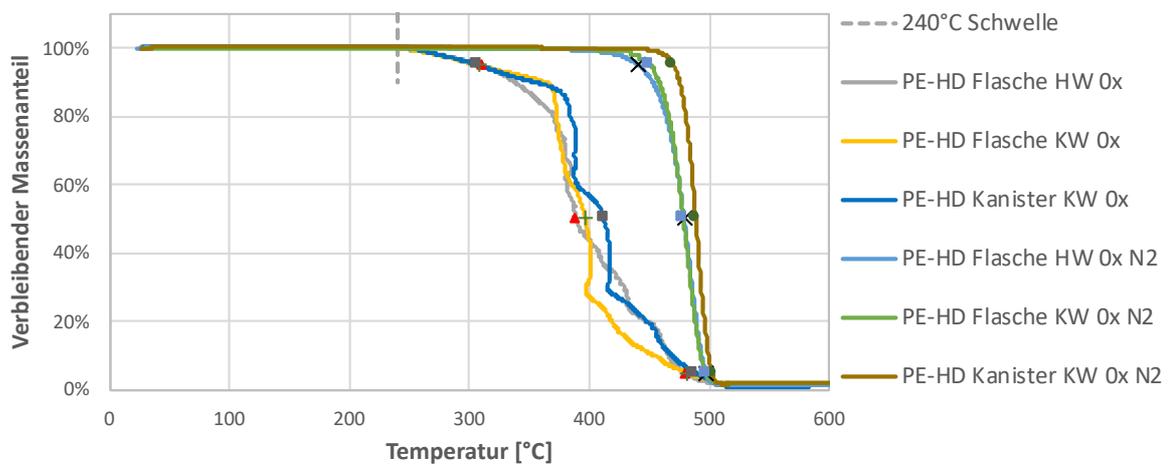


Abbildung 29 TGA PE-HD

Tabelle 17 TGA PE-HD: Temperaturen bei 95, 50 und 5 % Restmasse (RM)

Probengas	Luft			Stickstoff		
	Flasche HW	Flasche KW	Kanister KW	Flasche HW	Flasche KW	Kanister HW
RM 95 %	310 °C	307 °C	307 °C	441 °C	450 °C	470 °C
RM 50 %	388 °C	397 °C	412 °C	479 °C	478 °C	489 °C
RM 5 %	480 °C	481 °C	487 °C	497 °C	497 °C	502 °C

6.2 Rheologische Untersuchung

6.2.1 rPE-HD

6.2.1.1 Isothermer Zeittest

Der isotherme Zeittest wurde bei 240 °C und einer Dauer von 50 Minuten durchgeführt. Um Referenzwerte für das rezyklierte (Output-)Material (OP) zu haben, wurden zusätzlich Input Flakes (IP) bei 180 °C extrudiert und ebenfalls getestet. Zu sehen ist, dass der OP Kanister im Vergleich zu seinem Gegenstück, dem IP Kanister, einen steigenden Kurvenverlauf hat und somit nicht langzeittemperaturbeständig ist. Die PE-HD Flaschen besitzen allesamt einen ähnlichen Verlauf, jedoch liefern sie leicht versetzte Kurven. Der Speichermodul steigt allerdings weniger stark wie der des OP Kanisters. Das untenstehende logarithmische Diagramm stellt den Verlauf des Betrages der komplexen Viskosität über die Testzeit dar. Bis auf den PE-HD Kanister KW IP steigen alle Viskositäten leicht an.

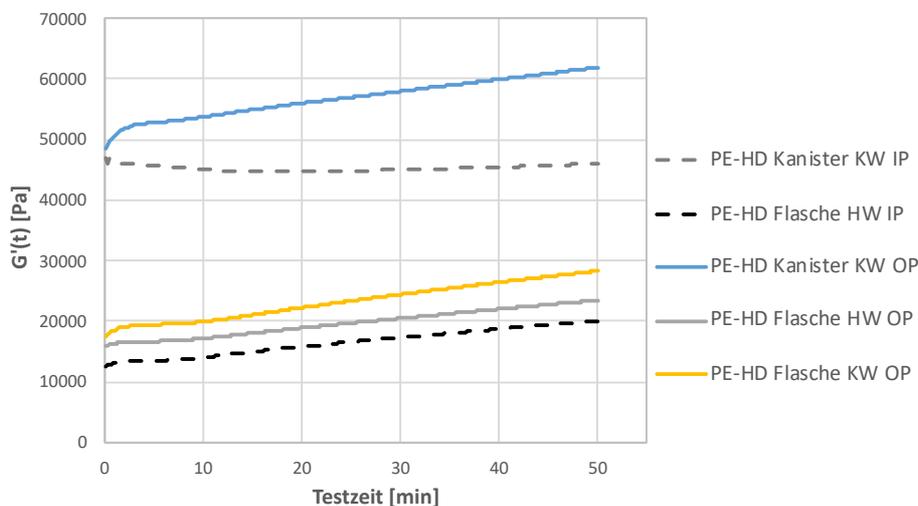


Abbildung 30 Speichermodul – Isothermer Zeittest PE-HD

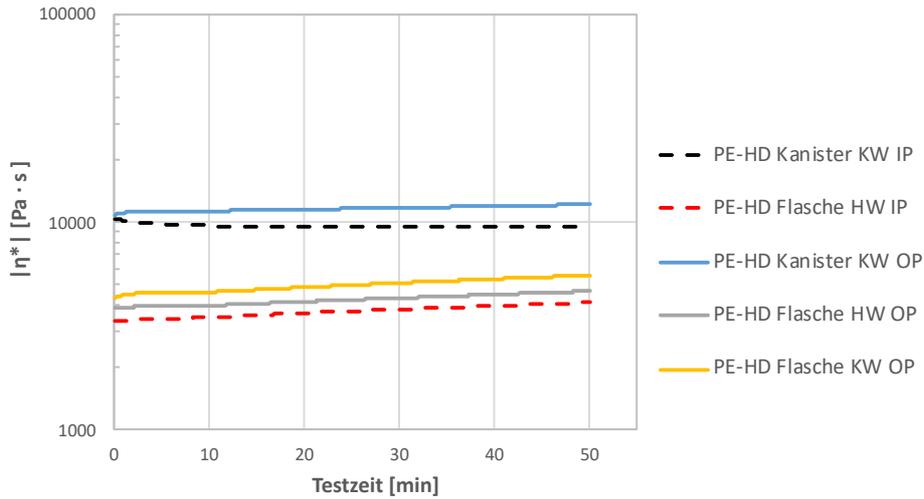


Abbildung 31 Betrag der komplexen Viskosität PE-HD – Isothermer Zeittest

6.2.2 rPP

6.2.2.1 Frequency Sweep

Im folgenden Diagramm ist zu erkennen, dass mit zunehmenden Extrusionen sowohl das kaltgewaschene als auch das heißgewaschene PP weniger viskos wird. Die jeweiligen Werte des kaltgewaschenen Polypropylens liegen über jenen des heißgewaschenen. In Abbildung 33 werden Speicher- und Verlustmodul des kaltgewaschenen PPs dargestellt. Der COP wandert hierbei mit zunehmenden Verarbeitungsschritten nach rechts unten und minimal nach unten.

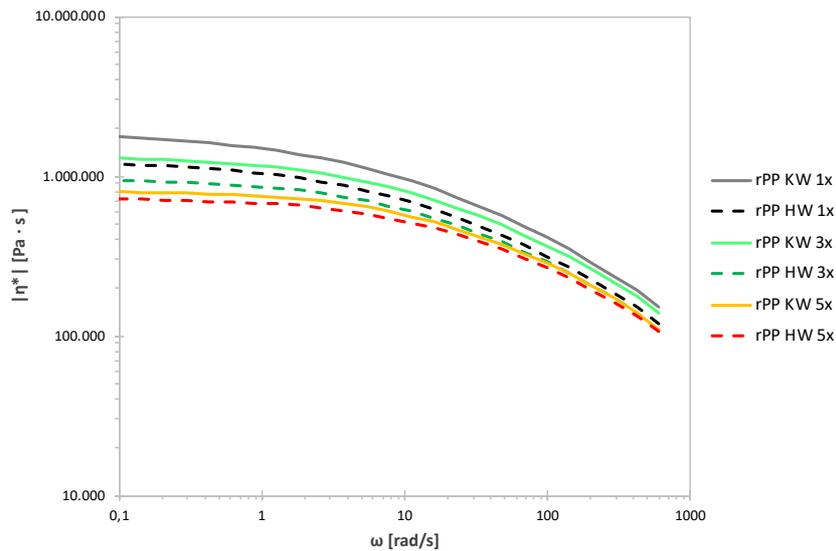


Abbildung 32 Betrag der komplexen Viskosität rPP HW/KW – Frequency Sweep

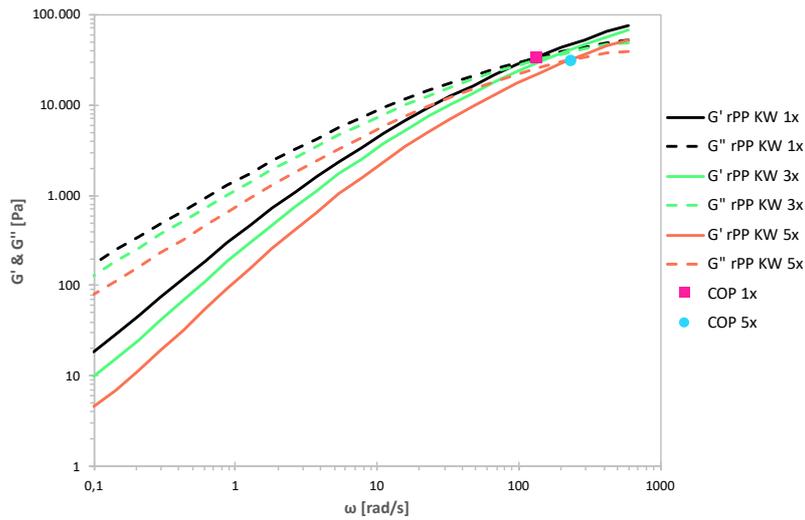


Abbildung 33 Speicher- und Verlustmodul rPP KW – Frequency Sweep

Tabelle 18 Cross-Over-Point PP KW

	1x	3x	5x
G', G'' [Pa]	33278	35241	31540
ω [rad/s]	132	182	234

Im folgenden Diagramm werden Speicher- und Verlustmodul des heißgewaschenen PPs dargestellt. Der Schnittpunkt wandert hierbei mit zunehmenden Verarbeitungsschritten nach rechts und minimal nach oben.

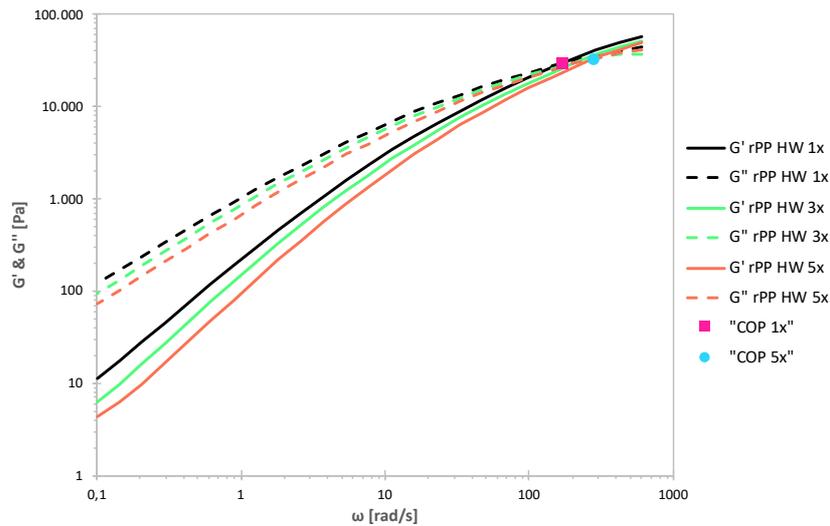


Abbildung 34 Speicher- und Verlustmodul rPP HW – Frequency Sweep

Tabelle 19 Cross-Over-Point PP HW

	1x	3x	5x
G', G'' [Pa]	29063	31178	32759
ω [rad/s]	168	226	279

6.2.2.2 MFR

Die MFR Kurven der zwei Polypropylenproben haben einen ähnlichen Verlauf. Nach der ersten Verarbeitung sinken die Materialflussraten, wobei das heißgewaschene einen stärkeren Abfall erfährt. Nach fünfmaliger Verarbeitung ist ein steiler Anstieg der MFR beider Materialien zu beobachten.

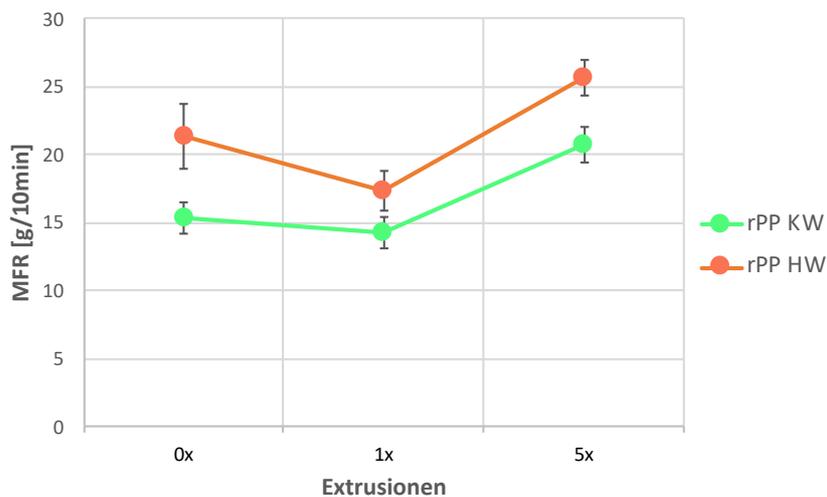


Abbildung 35 MFR rPP KW und rPP HW

6.3 Mechanische Prüfung

In diesem Unterpunkt werden die Ergebnisse der Zugversuche und der Kerbschlagzugversuche erläutert.

6.3.1 PE-HD Waschmittelflasche

6.3.1.1 Zugversuch

In der folgenden Abbildung sind die Unterschiede zwischen der Waschmittelflasche von Henkel und den restlichen PE-HD Materialien verdeutlicht. Zu sehen ist, dass die Proben, die direkt aus der WMF gestanzt wurden, einen geringeren Zugmodul als die gepressten bzw. spritzgegossenen Proben besitzt. Insbesondere auffällig ist auch, dass die Proben aus vertikaler Stanzrichtung (parallel zur Extrusionsrichtung) eine deutlich geringere Standardabweichung liefern als die Proben mit horizontaler Stanz-

richtung (orthogonal zur Extrusionsrichtung). Die Stanzrichtung hat nur geringen Einfluss auf die Bruchdehnung. Lediglich der kaltgewaschene Kanister aus PE-HD lässt sich mit der WMF vergleichen. Dieser besitzt eine um ca. 25 % geringere Bruchdehnung als die WMF. Die Stanzrichtung hat nur geringen Einfluss auf σ_m . Die gepressten Prüfkörper besitzen mit 26 bzw. 27 MPa ähnliche bzw. gleich hohe Zugfestigkeiten wie die WMF (25 bzw. 27 MPa). Die Werte der spritzgegossenen Proben liegen bei 33 bzw. 35 MPa. Die Werte der spritzgegossenen Proben liegen bei 33 bzw. 35 MPa.

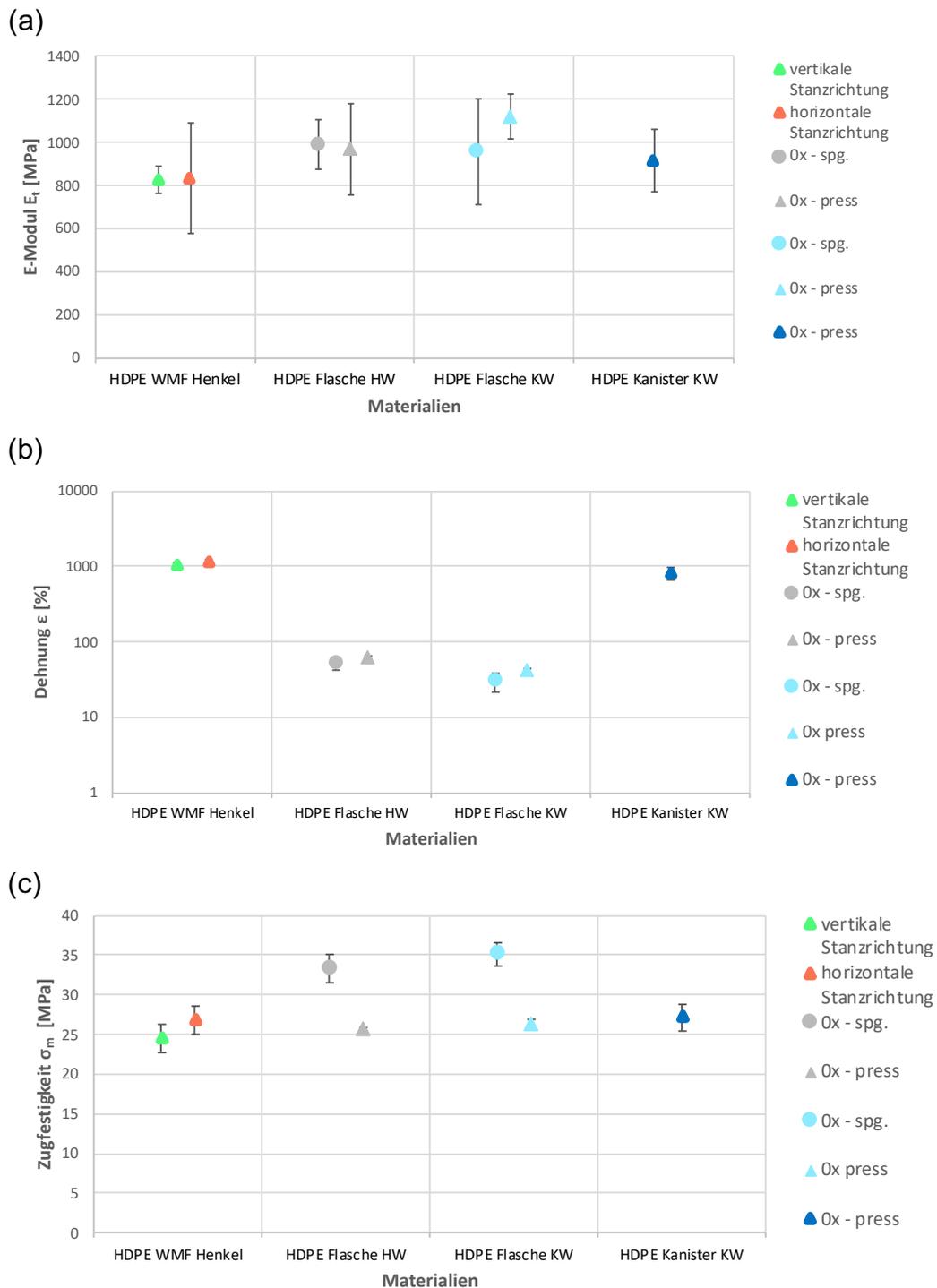


Abbildung 36 PE-HD WMF (a) Zugmodul; (b) Bruchdehnung; (c) Zugfestigkeit

6.3.2 rPE-HD Kanister KW (Rezyklat)

6.3.2.1 Zugversuch

Die Ergebnisse des Zugversuchs des PE-HD Kanisters KW sind in Abbildung 37 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass der E-Modul bereits nach der ersten 240 °C Extrusion von 915 auf 1007 MPa ansteigt, während nach der 180 °C Extrusion kaum ein Unterschied festzustellen ist. Nach fünfmaliger Verarbeitung steigt die Standardabweichung in beiden Fällen deutlich an und es ist unter beiden Verarbeitungstemperaturen ein Anstieg des E-Moduls von ca. 10 % gegenüber des Ausgangsmaterials zu beobachten. Die Bruchdehnung, welche in Abbildung 37 (b) abgebildet ist, steigt unabhängig von der Extrusionstemperatur deutlich an. Die 240 °C Extrusion bewirkt jedoch anfangs mit einem absoluten Anstieg um 200 Prozentpunkte im Mittel auf über 1000 % den größeren Anstieg. Nach fünf Verarbeitungsschritten liegt die Dehnung 15 % bzw. 16 % über dem Ausgangswert. Die Zugfestigkeit steigt nach fünf Extrusionen um 11 % bzw. um 7 % auf 30 und 29 MPa. Dabei bleibt die Standardabweichung auf einem niedrigen Niveau.

6.3.2.2 Kerbschlagzugversuch

Die Schlagzugzähigkeit steigt in beiden Fällen nach der ersten Verarbeitung um 10 bzw. 13 % auf knapp über $130 \frac{kJ}{m^2}$ an. Mit zunehmenden Extrusionsvorgängen sinkt sie wieder und befindet sich anschließend ungefähr auf dem Anfangsniveau von $120 \frac{kJ}{m^2}$. Gut zu erkennen ist, dass das Material, welches mit 240 °C verarbeitet wurde, sowohl einen höheren Anstieg nach der ersten als auch einen größeren Abfall nach der fünften Extrusion erfährt.

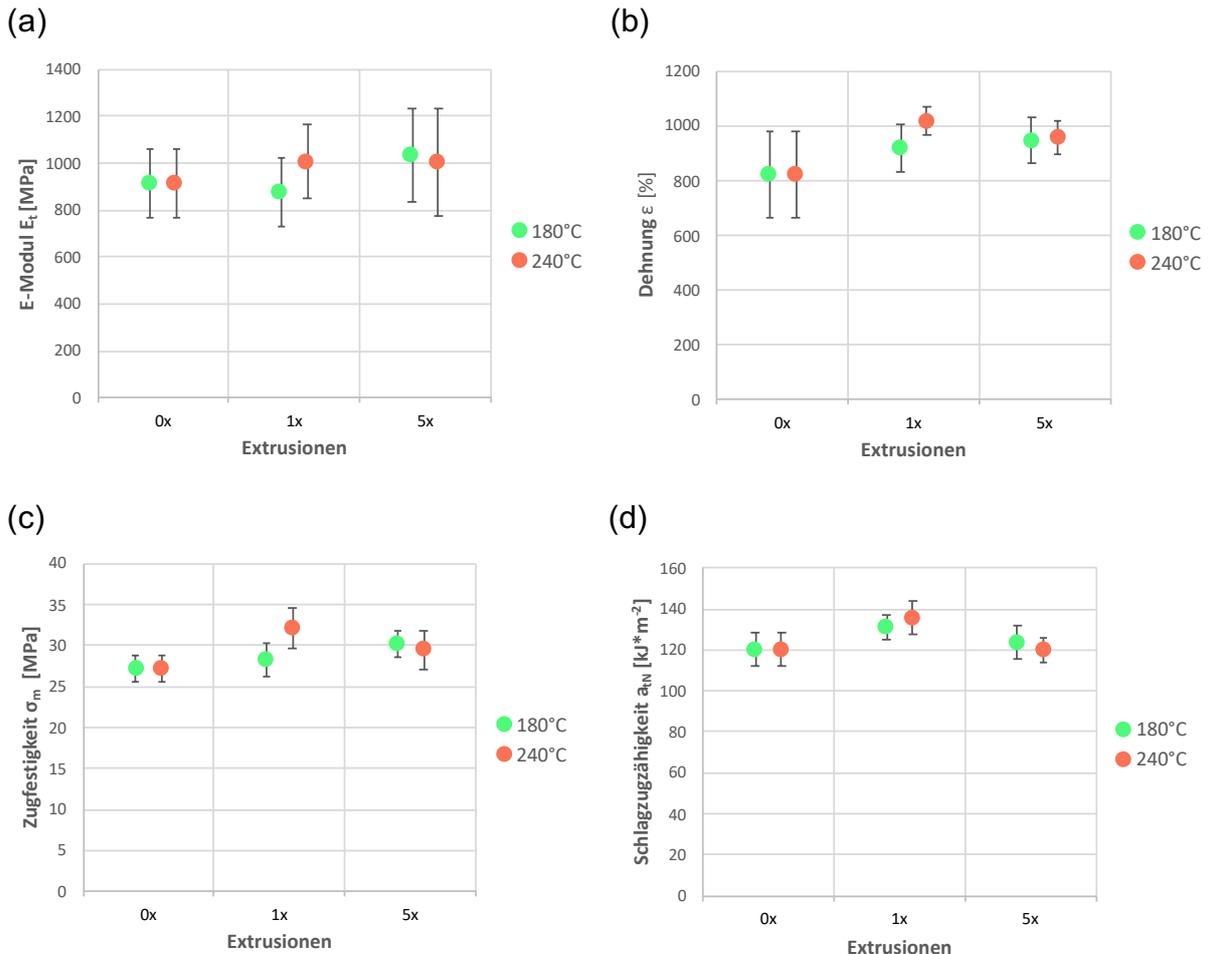


Abbildung 37 PE-HD Kanister KW (gepresst) (a) Zugmodul; (b) Bruchdehnung; (c) Zugfestigkeit; (d) Schlagzugzähigkeit

6.3.3 rPE-HD Flasche KW (Rezyklat)

6.3.3.1 Zugversuch

Die Ergebnisse des Zugversuchs der kaltgewaschenen Flasche aus PE-HD sind in Abbildung 38 dargestellt. Bei den gepressten Proben, welche mit 240 °C extrudiert wurden, ist ein sofortiger Abfall des E-Moduls um ca. 25 % auf 890 MPa zu beobachten, gefolgt von einem 11%igem Anstieg. Nach der ersten 180 °C Extrusion steigt der Zugmodul minimal. Nach der fünften Verarbeitung beträgt er ca. 1260 MPa und liegt somit 12 % über dem Ausgangswert. Bei den spritzgegossenen Proben lässt sich ein Anstieg des E-Moduls nach der ersten Extrusion beobachten. Der Zugmodul des Materials, welches mit 180 °C extrudiert wurde, steigt nach fünf Verarbeitungsschritten auf das 1,25-fache an, während das 240 °C verarbeitete Material nach anfänglichem Anstieg wieder auf das Ausgangsniveau von 960 MPa sinkt. Es kann eine Abnahme der Standardabweichung von 26 % auf je 11 % beobachtet werden. Die gepressten Proben weisen anfangs höhere Zugmoduln auf als die spritzgegossenen. Mit Zunahme

der Verarbeitungsschritte nähern sich diese Werte an und liegen nach fünf Extrusionen quasi am selben Niveau. Abbildung 38 (c), (d) zeigt die Bruchdehnung. Das gepresste Rohmaterial besitzt eine, mit 60 % sehr hohe Standardabweichung. Diese besteht nach fünf Extrusionen weiterhin. Diese Standardabweichung besteht auch nach einer Verdoppelung der Probenanzahl. Nach fünf Extrusionen streuen die Ergebnisse der 240°C Extrusion mit 77 %. Die Bruchdehnung der mit 180 °C verarbeiteten und anschließend spritzgegossenen Proben bleibt anfangs unverändert. Erst nach mehreren Verarbeitungsschritten steigt die maximale Dehnung um ca. 17 % auf 35 %. Bei der höheren Verarbeitungstemperatur ist anfangs ein 20%iger Anstieg zu beobachten. Mit fortschreitenden Extrusionen steigt dieser um 40 % auf 42 %. Gleichzeitig ist ein Zuwachs der Standardabweichung zu erkennen. Die gepressten Proben besitzen Bruchdehnungswerte welche um ein Vielfaches höher sind als die der spritzgegossenen Proben. Die Mehrfachverarbeitung beeinflusst die Zugfestigkeit der Prüfkörper nur minimal. Die allgemein höheren Werte der spritzgegossenen Proben sind hervorzuheben. Diese sind im Mittel um 8,5 MPa höher.

6.3.3.2 Kerbschlagzugversuch

Die Schlagzugzähigkeit der mehrfachverarbeiteten kaltgewaschenen PE-HD Flasche ist in Abbildung 39 dargestellt. Bei den gepressten Proben hat die niedrigere Verarbeitungstemperatur kaum Einfluss auf die Schlagzugzähigkeit. Die höhere Temperatur bewirkt einen 12%igen Anstieg von a_{tN} auf $46 \frac{kJ}{m^2}$ und eine Abnahme der Standardabweichung. Im Gegensatz dazu sinkt die Schlagzugzähigkeit beim spritzgegossenen und 180 °C extrudiertem Material nach jedem Verarbeitungsschritt minimal. Die höhere Temperatur bewirkt zunächst einen 6%igen Abfall, weitere vier Extrusionen bewirken einen Anstieg um 15 % auf $76 \frac{kJ}{m^2}$.

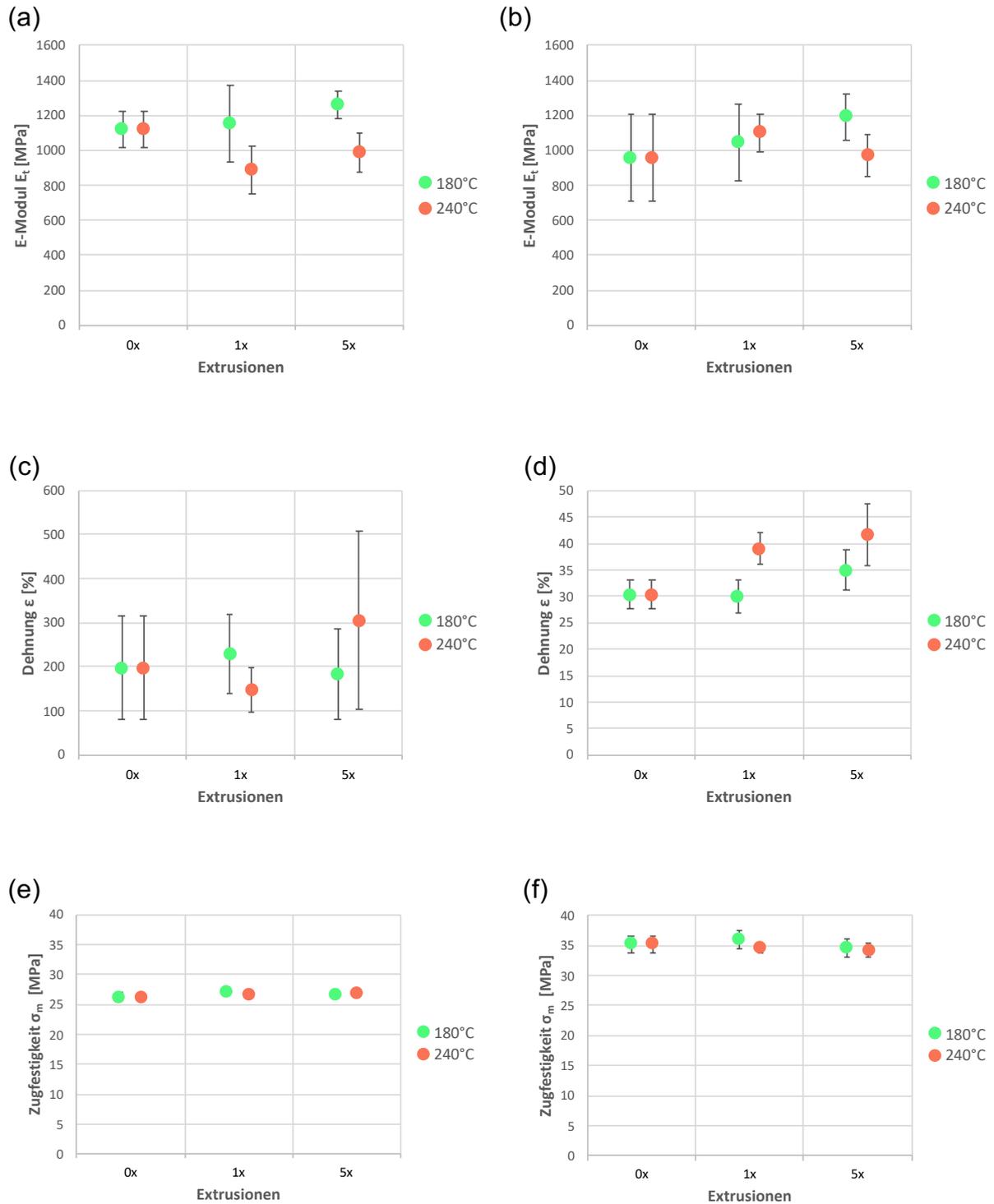


Abbildung 38 PE-HD Flasche KW (a) Zugmodul (gespresst); (b) Zugmodul (spritzgegossen); (c) Bruchdehnung (gespresst); (d) Bruchdehnung (spritzgegossen); (e) Zugfestigkeit (gespresst); (f) Zugfestigkeit (spritzgegossen)

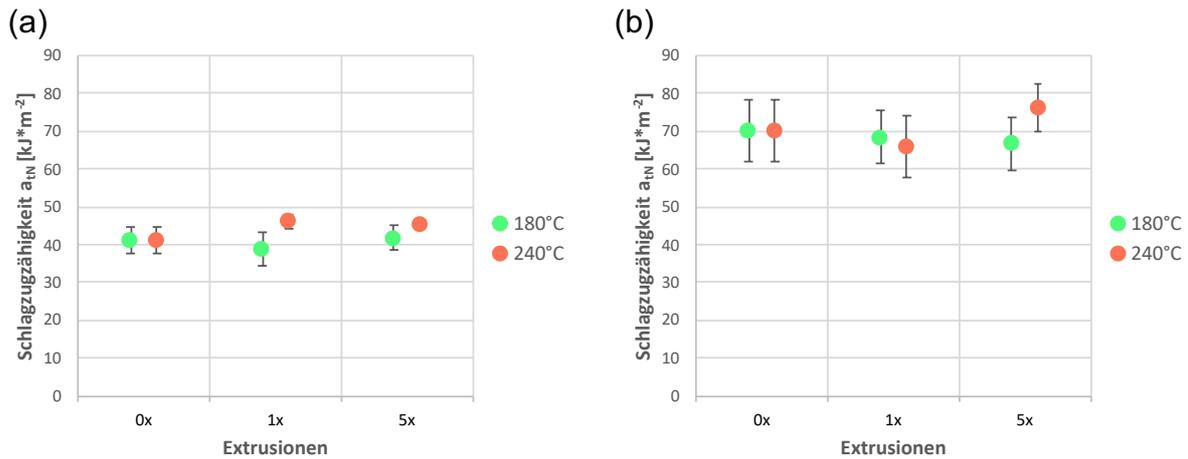


Abbildung 39 PE-HD Flasche KW (a) Schlagzugzähigkeit (gepresst); (b) Schlagzugzähigkeit (spritzgegossen)

6.3.4 rPE-HD Flasche HW (Rezyklat)

6.3.4.1 Zugversuch

Der E-Modul der heißgewaschenen PE-HD Flasche ist für beide Verarbeitungsmethoden ähnlich. Sie unterscheiden sich jedoch deutlich in der Standardabweichung. Die gepressten Proben, welche bei 180 °C extrudiert wurden, weisen nach jeder Extrusion einen leichten Anstieg auf. Der finale Wert liegt mit 1080 MPa mit 12 % über dem des Ausgangsmaterials. Das gepresste, bei 240 °C verarbeitete Material erfährt zuerst einen Anstieg von 11 % danach einen leichten Abfall von 5 % auf 1020 MPa. Die spritzgegossenen Proben liefern im Vergleich dazu Werte mit geringen Standardabweichungen. Die Extrusion bei geringerer Temperatur bewirkt kaum Veränderungen des E-Moduls, wohingegen die heißere einen leichten Anstieg bewirkt, welcher in einer 10%-igen Steigerung nach fünf Recyclingzyklen resultiert. Die Bruchdehnung der gepressten und spritzgegossenen Proben ist anders wie bei der kaltgewaschenen Flasche anfangs ähnlich. Erst mit fortschreitender Verarbeitung gehen die Werte stark auseinander. Die gepressten Proben zeigen einen rapiden Anstieg sowohl bezüglich absoluter Bruchdehnung, welcher im Mittel um das Dreifache auf über 200 % ansteigt als auch bezüglich der Standardabweichung, welche von anfänglichen 20 % nach fünf Extrusionen 50 bzw. 60 % beträgt. Die Ergebnisse der spritzgegossenen Proben erfahren während der Mehrfachverarbeitung keine großen Veränderungen und verbleiben auf einem niedrigen Niveau. Die Zugfestigkeiten der Prüfkörper verändern sich minimal. Lediglich mit durchschnittlich 6,5 MPa höheren Werte der spritzgegossenen Proben sind hervorzuheben.

6.3.4.2 Kerbschlagzugversuch

Der Kerbschlagzugversuch der heißgewaschenen PE-HD Flasche liefert ein ähnliches Bild wie jener der kaltgewaschenen. Die gepressten Proben weisen für beide Verarbeitungstemperaturen leichte Veränderungen auf. Die Schlagzugfähigkeit der 240 °C-Proben steigt nach der ersten Extrusion um 10 %, anschließend fällt sie wieder auf 6 % über dem Anfangsniveau auf $52 \frac{kJ}{m^2}$. Bei den 180 °C-Proben ist ein kontinuierlicher Anstieg über fünf Extrusionen auf $54 \frac{kJ}{m^2}$ zu beobachten. Die spritzgegossenen Proben weisen konstante Werte um die $100 \frac{kJ}{m^2}$ auf. Lediglich der 13%ige Abfall nach der ersten Extrusion der 180 °C-Probe sticht heraus.

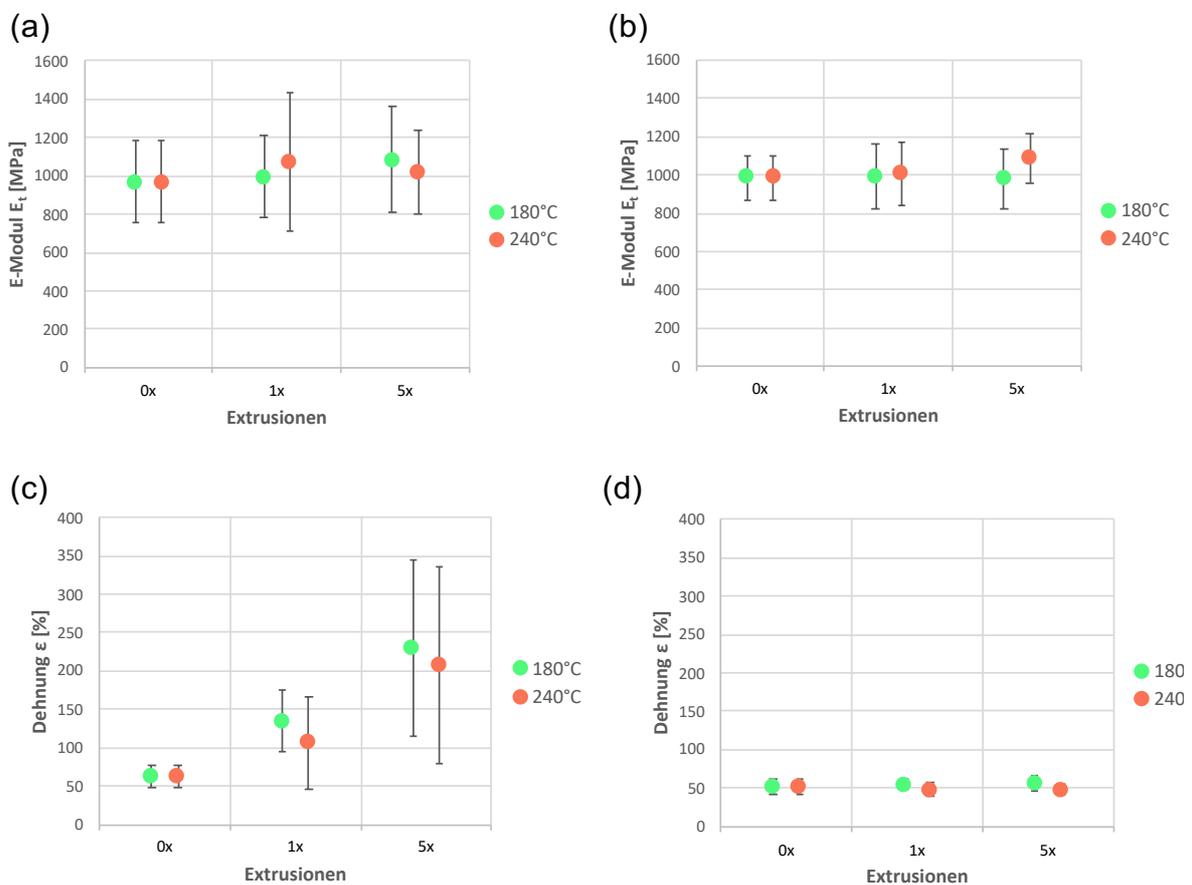


Abbildung 40 PE-HD Flasche HW (a) Zugmodul (gepresst); (b) Zugmodul (spritzgegossen); (c) Bruchdehnung (gepresst); (d) Bruchdehnung (spritzgegossen)

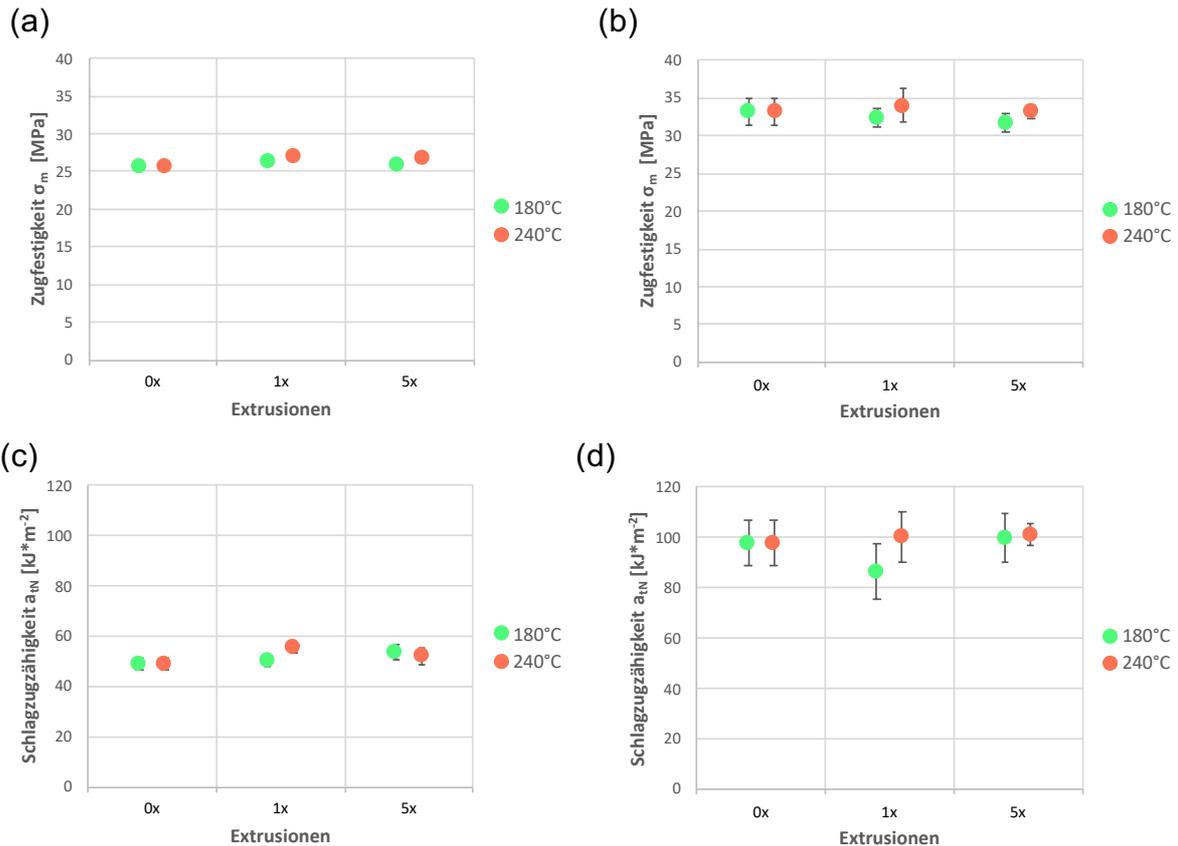


Abbildung 41 PE-HD Flasche HW (a) Zugfestigkeit (gepresst); (b) Zugfestigkeit (spritzgegossen); (c) Schlagzugzähigkeit (gepresst); (d) Schlagzugzähigkeit (spritzgegossen)

6.3.5 Recyclingmischung

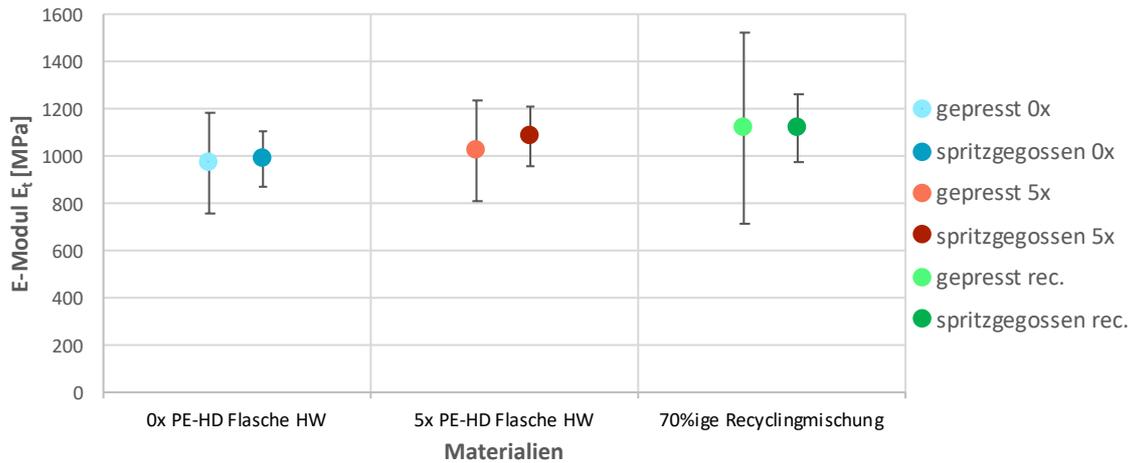
6.3.5.1 Zugversuch

Die Recyclingmischung aus der heißgewaschenen PE-HD Flasche verhält sich ähnlich wie das fünffach verarbeitete Material. Es ist ein Anstieg des Zugmoduls von ca. 15 % auf jeweils 1120 MPa im Vergleich zum Ausgangsmaterial zu beobachten. Auffällig ist die sehr hohe Standardabweichung von 36 % bei den gepressten Proben der Recyclingmischung. Die Tendenz, wie sich die Bruchdehnung nach mehreren Extrusionsabläufen verhält, ist bei der Recyclingmischung und dem 5-fach verarbeiteten Material eine ähnliche. Die gepressten Proben besitzen jeweils eine sehr hohe Standardabweichung (62 bzw. 44 %) und eine höhere Bruchdehnung als das Neumaterial. Jedoch erreicht die gepresste Recyclingmischung nur ungefähr die halbe Bruchdehnung (110 %) im Vergleich zum fünffach verarbeiteten und gepressten Material. Die spritzgegossenen Proben liefern durchwegs ähnliche Werte und geringe Standardabweichungen. Die Zugfestigkeiten der Recyclingmischung liegen mit 27 bzw. 34 MPa auf demselben Niveau wie die der Materialien, welche ohne Zumischung von Neumaterial extrudiert wurden.

6.3.5.2 Kerbschlagzugversuch

Die gepressten Proben besitzen eine um ca. 50 % geringere Schlagzugfähigkeiten als die spritzgegossenen. Die Recyclingmischung liefert ähnliche Werte wie das Ausgangsrezyklat und die Fünffachverarbeitung. Diese liegen bei ca. $100 \frac{kJ}{m^2}$ bzw. ca. $50 \frac{kJ}{m^2}$.

(a)



(b)

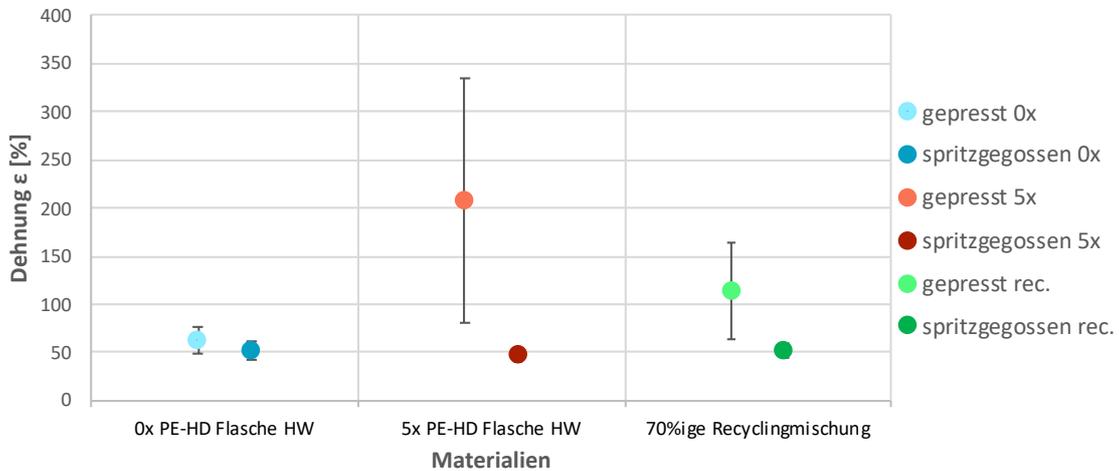
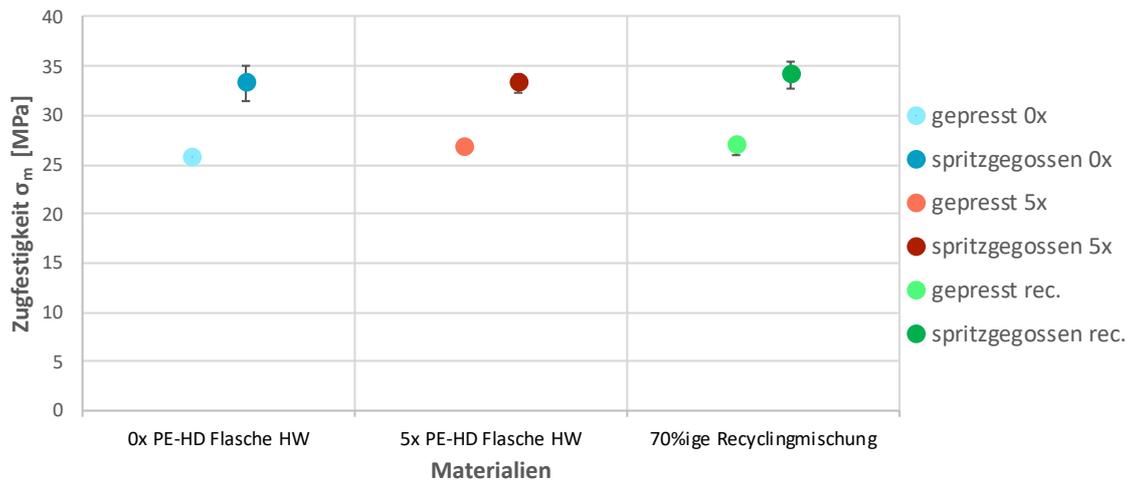


Abbildung 42 Recyclingmischung und PE-HD Flasche HW
(a) Zugmodul; (b) Bruchdehnung

(a)



(b)

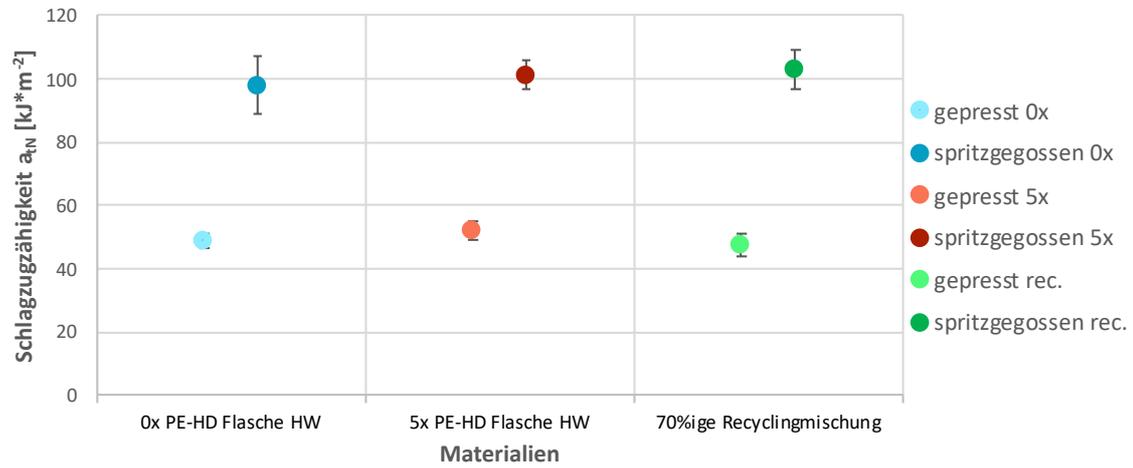


Abbildung 43 Recyclingmischung und PE-HD Flasche HW
(a) Zugfestigkeit; (b) Schlagzugzähigkeit

6.3.6 rPP KW und rPP HW

6.3.6.1 Zugversuch

In Abbildung 44 wird das kaltgewaschene rPP dem heißgewaschenen rPP gegenübergestellt. Hierbei ist gut zu erkennen, dass sich die E-Moduln des kaltgewaschenen viel stärker verändern und auch viel stärker streuen als die relativ konstanten Werte des heißgewaschenen Materials. Der E-Modul des im Diagramm grün eingezeichneten Materials steigt nach den ersten drei Extrusionsschritten um insgesamt 30 % auf ca. 1700 MPa. Gleichzeitig steigt auch die Standardabweichung an. Der Zugmodul des heißgewaschenen Polypropylens schwankt lediglich um 8 % und beträgt 1050 MPa. Nach der 5. Verarbeitung fällt das kaltgewaschene Material auf das Niveau des heißgewaschenen ab. Beide Materialien sind sich bezüglich der Bruchdehnung als auch in deren Standardabweichungen bis zur dritten Verarbeitung ähnlich. Sie unterscheiden sich mit ca. 10 % am meisten zu Beginn und liegen bei 630 bzw. 690 % Bruchdehnung. Nach der fünften Extrusion fällt die Bruchdehnung des kaltgewaschenen PPs auf 45 % des Ausgangswertes und somit auf $\epsilon = 270$ %. Das heißgewaschene Polymer erfährt auch einen mit 11 % leichteren Abfall auf 550 % in der Bruchdehnung. Die Zugfestigkeit des kaltgewaschenen rPPs liegt anfangs auf 33 MPa, wohingegen die des heißgewaschenen Materials auf 27 MPa liegt. Das kaltgewaschene Polypropylen fällt nach fünf Extrusionen um ca. 25 % auf 25 MPa. Das heißgewaschene Material erfährt mit ca. 7 % einen geringeren relativen und absoluten Abfall. Nach fünf Extrusionen liegen bei jeweils 25 MPa.

6.3.6.2 Kerbschlagzugversuch

Die Mehrfachextrusion beeinflusst die Schlagzugzähigkeit beider Materialien negativ. Das heißgewaschene Material fällt nach der dritten Extrusion um 12 % auf $48 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$ ab. Nach zwei weiteren Verarbeitungsschritten ist ein leichter Rückgang auf $46 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$ zu beobachten. Ein Abfall im Ausmaß von 20 % auf $45 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$ ist beim kaltgewaschenen PP bereits nach der ersten Extrusion zu beobachten, die weiteren Extrusionen bewirken keine weiteren Veränderungen.

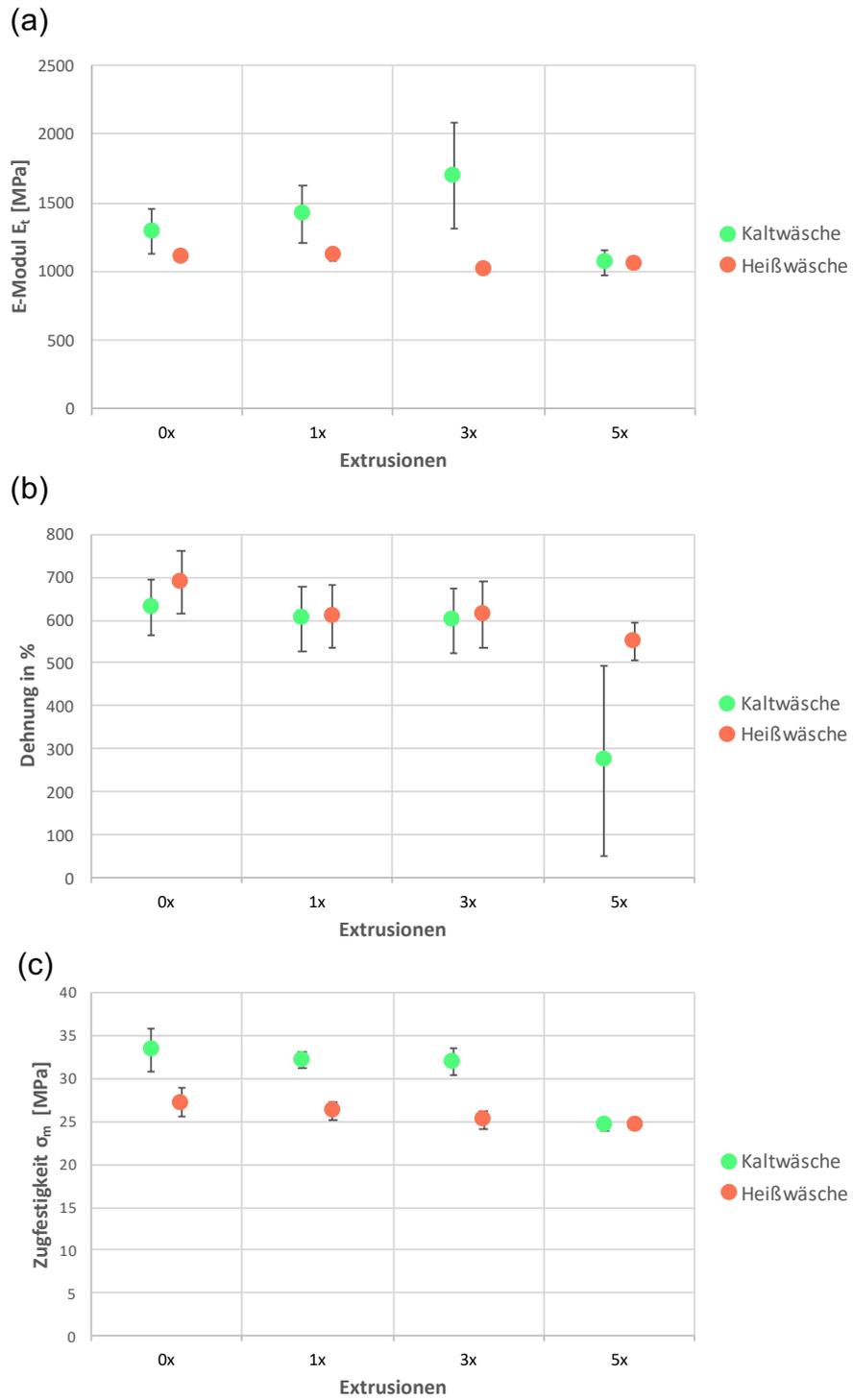


Abbildung 44 rPP KW/HW (spritzgegossen)
 (a) Zugmodul; (b) Bruchdehnung; (c) Zugfestigkeit

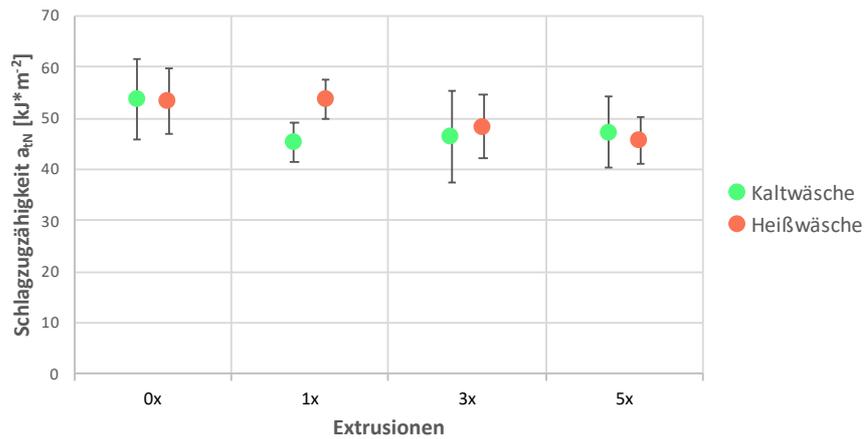


Abbildung 45 rPP KW/HW (spritzgegossen) Schlagzugzähigkeit

6.4 Diskussion der Ergebnisse

6.4.1 Thermische Analyse

6.4.1.1 rPE-HD

Der minimale Anstieg der Wärmetönung bei ca. 160 °C während der DSC der heißgewaschenen Flasche, welcher in Abbildung 28 zu sehen ist, deutet auf eine Verunreinigung des Materials hin. Aufgrund von [37, S. 1134] lässt sich die Verunreinigung als PP charakterisieren. Weiters kann durch [38, S. 2353] davon ausgegangen werden, dass diese Verunreinigung die mechanischen Eigenschaften nicht signifikant beeinflusst. Die restlichen Proben liefern keine Hinweise auf Inhomogenitäten. Die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen der PE-HD Proben unterscheiden sich um maximal 3 %. Die TGA zeigt ebenfalls ein einheitliches Bild über die PE-HD Proben. Die konsistente Abnahme des relativen Probengewichts ab 240 °C bis zur Kurvenschulter, welche je nach Material zwischen 330 und 380 °C liegt, deutet auf Additive hin. Es handelt sich wahrscheinlich um Antioxidationsmittel [39].

6.4.2 Rheologische Untersuchung

6.4.2.1 rPE-HD

Der Isotherme Zeitversuch zeigt einen leichten Anstieg des Speichermoduls der drei PE-HD Proben. Dies deutet darauf hin, dass die Polymerketten sich während thermisch-mechanischer Belastungen vernetzen. Somit wird es zunehmend schwieriger, das Material zu verarbeiten, da sich das Polymer nur mit zunehmendem Kraftaufwand in die gewünschte Form bringen lässt. Eine Konsequenz dessen könnte sein, dass

sich das Material nach zu vielen Extrusionen nicht mehr spritzgießen lässt [40, S. 312], [41, S. 14707]. Während der Herstellung der Proben wurde jedoch kein Unterschied in der Verarbeitungsfähigkeit festgestellt, da die Extrusionszeit und die Änderung des Speichermoduls zu gering waren.

6.4.2.2 rPP

Die soeben beschriebene Entwicklung lässt sich auch beim Frequency Sweep des Polypropylens beobachten. Hier sinkt die Viskosität mit der Zunahme an Verarbeitungsschritten und mit zunehmender Kreisfrequenz. Der Speicher- bzw. Verlustmodul sinkt ebenfalls mit der Mehrfachverarbeitung, jedoch ergeben sich mit ansteigender Kreisfrequenz höhere Werte für G' und G'' . Nach fünfmaliger Extrusion des PPs nimmt die Kreisfrequenz im COP um fast 80 % zu. Daher ist davon auszugehen, dass die Molmasse abnimmt. Dies deutet auf Kettenverkürzungen hin [30]. Beim heißgewaschenen PP deutet die Verschiebung des COPs auf eine konstante Abnahme der mittleren Molmasse, also Kettenspaltung und einer enger werdenden Molmassenverteilung hin. Es ist jedoch hervorzuheben, dass die Änderungen des COPs relativ gering sind.

6.4.3 Mechanische Prüfung

6.4.3.1 PE-HD Proben

Es konnte kein einheitlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Verarbeitungsparametern festgestellt werden. Aufgrund dessen wird im Folgenden auf die Materialkennwerte einzeln eingegangen.

6.4.3.1.1 Zugmodul

Die gepressten Proben besitzen ähnliche, teilweise leicht höhere E-Moduln als die spritzgegossenen. Die höhere Verarbeitungstemperatur während der Extrusion lässt die Proben schneller degradieren, dies macht sich teilweise durch einen stärkeren Anstieg und einen schnelleren Abfall der Testergebnisse bemerkbar. Die Mehrfachverarbeitung bewirkt eine Tendenz zur Versprödung, welche in einem Anstieg der E-Moduln resultiert. Diese Entwicklungen würden auf für PE-HD nicht untypische Kettenverzweigungen hindeuten [42, S. 292], [43]. Zeitgleich ist jedoch zu erwähnen, dass die Veränderungen über fünf Extrusionen hinweg relativ gering sind. Die absoluten Mittelwerte unterscheiden sich kaum zwischen spritzgegossenen und gepressten Proben, jedoch streuen die Ergebnisse der gepressten mehr.

6.4.3.1.2 Bruchdehnung

Die gepressten Proben aller Materialien besitzen deutlich höhere Bruchdehnungen als die spritzgegossenen, jedoch weisen sie wie schon beim E-Modul eine höhere relative Standardabweichung auf. Unterschiedliche Verarbeitungstemperaturen führen zwar zu unterschiedlichen Bruchdehnungen, jedoch ist kein eindeutiger Trend, der den Einfluss der Temperatur eindeutig beschreibt, zu beobachten. Die Mehrfachverarbeitung bewirkt einen Anstieg der Bruchdehnung. Eine ähnliche Entwicklung, bei der mit Anzahl der Verarbeitungszyklen die maximale Dehnung steigt, lässt sich durch Kettenverkürzungen erklären und bei [44] ebenfalls beobachten. Dies verbesserte die Flexibilität der Polymerketten. Die extrusionsblasgeformte Waschmittelflasche von Henkel zeigt eine deutlich höhere Bruchdehnung, welche auf die Herstellungsform zurückzuführen ist

6.4.3.1.3 Zugfestigkeit

Die Zugfestigkeit verändert sich nach mehreren Extrusionen nur minimal. Nach fünf Verarbeitungsschritten sind keine Degradationserscheinungen zu erkennen. Es ist jedoch hervorzuheben, dass die spritzgegossenen Proben eine um ca. 25 – 30%ige höhere Schlagzugzähigkeit haben als die gepressten.

6.4.3.1.4 Schlagzugzähigkeit

Die spritzgegossenen Proben liefern unabhängig vom Probenmaterial höhere Schlagzugzähigkeiten. Zeitgleich bewirkt die Mehrfachverarbeitung und die unterschiedlichen Extrusionstemperaturen im Gegensatz zum Zugmodul und der Bruchdehnung keine signifikanten Veränderungen.

6.4.3.2 *Recyclingmischung PE-HD*

Die 70%ige Recyclingmischung liefert ähnliche Werte wie die Mischung welche ohne Zugabe von Neumaterial mehrfachverarbeitet wurde. Der Zugmodul weist zwar eine hohe Standardabweichung auf (36 %), im Mittel unterscheiden sich die Werte jedoch um nur 8 %. Die Bruchdehnung ähnelt sowohl in absoluten Werten (Differenz von 7 %) als auch bezüglich der Standardabweichung jener des einfach verarbeiteten Materials. Die Schlagzugzähigkeit verändert sich durch die mehrfache Verarbeitung kaum. Es lässt sich somit beobachten, dass ein Hinzumischen von Neumaterial die Auswirkungen der Mehrfachverarbeitung vermindert.

6.4.3.3 PP Proben

Das heißgewaschene Polypropylen liefert konstantere Messergebnisse und zeigt im Gegensatz zum kaltgewaschenem PP kaum Anzeichen einer Degradation.

6.4.3.3.1 Zugmodul

Das kaltgewaschene Material erfährt einen starken Anstieg des E-Moduls sowie dessen Standardabweichung. Jedoch würde dies auf für PP untypische Kettenverzweigungen hindeuten. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass mehrmaliges Extrudieren Kettenspaltungen hervorruft, welche in einer erhöhten Kristallinität des Materials resultieren. Somit kann es bei rPP vorkommen, dass der E-Modul steigt [45]. Der Zugmodul des heißgewaschenen Polypropylens verändert sich kaum.

6.4.3.3.2 Bruchdehnung

Die Analyse der Bruchdehnung liefert einen ähnlichen Verlauf zwischen kalt- und heißgewaschenen PP, jedoch versagt das kaltgewaschene Material ab der fünften Extrusion. Dieser abrupte Einbruch und die stark steigende Standardabweichung sind vergleichbar mit den Ergebnissen aus [45]. Die leicht absinkende Bruchdehnung des heißgewaschenen Polypropylens lässt sich auch in [46] beobachten.

6.4.3.3.3 Zugfestigkeit

Ähnlich wie bei anderen Messgrößen wird die Zugfestigkeit des kaltgewaschenen Polypropylens stärker durch die Mehrfachverarbeitung beeinflusst wie die des heißgewaschenen. Es lässt sich eine konstante Abnahme der Zugfestigkeiten beider Materialien beobachten.

6.4.3.3.4 Schlagzugzähigkeit

Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen dem kalt- und heißgewaschenen Material zu erkennen. Die allmähliche Abnahme der Schlagzugzähigkeit ist konsistent gegenüber den Ergebnissen aus [45].

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurden drei Regranulate aus Polyethylen hoher Dichte aus Non-Food Verpackungen und zwei mit unterschiedlicher Temperatur gewaschene Input Flakes aus Lebensmittelverpackungen aus Polypropylen getestet. Das rPP besitzt in dieser Form keine Lebensmittelzulassung mehr. Die Tests gliederten sich in thermische, rheologische und mechanische Untersuchungen, wobei auf letztere der Fokus gelegt wurde. Mittels Mehrfachextrusion, gefolgt von Mahlen, Probenherstellung und letztendlichem Testen konnte das mechanische Recycling simuliert werden und aufgezeigt werden, wie sich unterschiedliche Verarbeitungsmethoden, -temperaturen und die Mehrfachverarbeitung auf die Materialeigenschaften auswirken.

Die auftretende thermo-mechanische Belastung führt unweigerlich zur Degradation, welche sich durch Kettenspaltung und Kettenverzweigung und somit veränderten Eigenschaften äußert. PE-HD ist für Kettenverzweigungen prädestiniert, jedoch ist eine Zunahme der Bruchdehnung bei allen Proben zu erkennen. Dieser Anstieg sollte mit einer zeitgleichen Abnahme des Zugmoduls erfolgen. Auch diese Annahme konnte nicht bestätigt werden, stattdessen erfolgt ein leichter Anstieg des E-Moduls bei den meisten Proben. Die Schlagzugzähigkeit und Zugfestigkeit der PE-HD Proben bleiben über fünf Extrusionen relativ konstant. Dies ist eine wichtige Erkenntnis, da die guten Schlagzugeigenschaften und Zugfestigkeiten von Polyethylen mitverantwortlich für dessen große Beliebtheit sind. Um ein eindeutiges Bild zu bekommen, ist es notwendig, weitere Extrusionen durchzuführen. Dies erfolgte bei der Recyclingmischung. Hier ist zu erkennen, dass der Zugmodul die Bruchdehnung und die Schlagzugzähigkeit näher an den Werten des Ausgangsmaterials liegen als die der fünffach verarbeiteten Proben. Vor allem die spritzgegossenen Proben weisen kaum Anzeichen von Degradation auf. Die Zugfestigkeit bleibt auch hier unverändert. Somit ist dieser Ansatz ein vielversprechender, um PE-HD mechanisch zu recyceln.

Wie bereits beschrieben, ist Polypropylen im Gegensatz zu PE-HD anfälliger für Kettenspaltung. Der Frequency Sweep bestätigt diese Annahme, jedoch spiegeln sich die Auswirkungen nicht in den mechanischen Eigenschaften wider. Eine mögliche Erklärung können darin liegen, dass die gemessenen Werte des Frequency Sweeps voneinander relativ wenig abweichen und dass parallel ablaufende Prozesse (Kristallisation)

in den Materialien überwiegen. Die Heißwäsche hat sich als jene Aufbereitungsmethode herausgestellt, welche Werte mit einer geringeren Schwankungsbreite über fünf Extrusionen liefert. Besonders auffällig sind die großen Unterschiede der Werte des kaltgewaschenen Polypropylens zwischen der dritten und fünften Extrusion. Hierbei ist eine schnell voranschreitende Degradation zu beobachten. Dies deutet auf eine beschränkte Recyclbarkeit hin.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das mechanische Recycling eine aussichtsreiche Methode ist, um Verpackungsmaterial wiederzuverwenden. Wie diese Arbeit jedoch zeigt, ist es sehr schwierig, qualitative oder quantitative Veränderungen der Materialeigenschaften allgemein vorherzusagen, da diese innerhalb einer Materialart stark voneinander abweichen können. Jedoch können Unterschiede zwischen den ungleichen Verarbeitungstemperaturen und Herstellungsmethoden der Prüfkörper innerhalb desselben Materials beobachtet werden. Große Standardabweichung stellen hierbei eine Herausforderung dar, da sie einerseits die Ergebnisinterpretation erschweren wird und andererseits in der Praxis die Materialanforderungen nicht mehr konstant erfüllt werden können. Hier kann das Hinzumischen von Neumaterial nach jedem Recyclingvorgang Abhilfe schaffen. Dadurch können Verpackungen öfter recycelt werden, ohne dass die Materialeigenschaften merklich darunter leiden. Dies ist insbesondere wichtig, da Verpackungen ein breit gefächertes Anforderungsprofil besitzen und dieses auch erfüllen müssen.

Insgesamt wird das Recyceln in Hinblick auf den Umweltschutz und den Ressourcenkreislauf eine noch zentralere Rolle in der Gesellschaft einnehmen. Um eine hochwertige Wiederverwendung von Verpackungsmaterialien zu ermöglichen, sind andauernde Forschungsbestrebungen notwendig. Somit können die negativen Auswirkungen auf Materialeigenschaften während des Recyclingprozesses minimiert und die Qualität des Materials optimiert werden.

8 Anhang

8.1 Messergebnisse

8.1.1 PE-HD

Flasche HW gepresst		E_t [MPa]	σ_{max} [MPa]	ϵ_B [%]	a_{tN} [kJ*m ⁻²]
0x		967,5 ± 214,2	25,7 ± 0,3	62,8 ± 14,0	49,0 ± 2,3
1x	180 °C	997,7 ± 213,3	26,4 ± 0,5	134,8 ± 40,4	50,3 ± 2,4
5x	180 °C	1082,9 ± 276,5	25,9 ± 0,2	230,6 ± 114,9	53,6 ± 3,0
1x	240 °C	1071,7 ± 359,1	27,0 ± 0,3	106,3 ± 59,3	55,4 ± 2,0
5x	240 °C	1021,9 ± 216,4	26,7 ± 0,2	207,4 ± 127,7	52,0 ± 3,2

Flasche HW spritzgegossen		E_t [MPa]	σ_{max} [MPa]	ϵ_B [%]	a_{tN} [kJ*m ⁻²]
0x		987,3 ± 116,4	33,3 ± 1,8	52,0 ± 10,0	97,9 ± 9,0
1x	180 °C	991,0 ± 169,1	32,4 ± 1,2	55,0 ± 6,9	86,7 ± 11,1
5x	180 °C	978,3 ± 153,2	31,8 ± 1,3	57,2 ± 10,3	99,9 ± 9,5
1x	240 °C	1009,1 ± 165,3	34,1 ± 2,2	47,9 ± 9,4	100,4 ± 9,9
5x	240 °C	1085,7 ± 125,7	33,2 ± 0,9	48,1 ± 7,0	101,2 ± 4,6

Flasche KW gepresst		E_t [MPa]	σ_{max} [MPa]	ϵ_B [%]	a_{tN} [kJ*m ⁻²]
0x		1118,5 ± 106,3	26,3 ± 0,7	198,2 ± 117,3	41,3 ± 3,5
1x	180 °C	1155,3 ± 219,6	27,1 ± 0,2	229,4 ± 90,8	38,8 ± 4,4
5x	180 °C	1258,1 ± 79,9	26,8 ± 0,4	184 ± 103,8	41,7 ± 3,3
1x	240 °C	889,4 ± 137,2	26,6 ± 0,3	148 ± 51,3	46,1 ± 2
5x	240 °C	984,5 ± 110,4	26,8 ± 0,4	304,8 ± 201,7	45,5 ± 0,8

Flasche KW spritzgegossen		E_t [MPa]	σ_{max} [MPa]	ϵ_B [%]	a_{tN} [kJ*m ⁻²]
0x		957,2 ± 246,2	38,9 ± 11,3	30,3 ± 2,8	70 ± 8,3
1x	180 °C	1043,5 ± 221,2	36 ± 1,6	30,1 ± 3,1	68,3 ± 7
5x	180 °C	1190,8 ± 131,1	34,5 ± 1,6	35 ± 3,8	66,6 ± 7,1
1x	240 °C	1099,8 ± 106,1	34,5 ± 0,7	39 ± 2,9	65,7 ± 8,2
5x	240 °C	967,6 ± 118,7	34,2 ± 1,2	41,6 ± 5,8	76 ± 6,3

Kanister KW spritzgegossen		E_t [MPa]	σ_{max} [MPa]	ϵ_B [%]	a_{tN} [kJ*m ⁻²]
0x		915,1 ± 147,5	27,1 ± 1,6	824,2 ± 158,8	120,3 ± 8,1
1x	180 °C	879,5 ± 146,2	28,2 ± 2	919,3 ± 85,8	131,1 ± 6,2
5x	180 °C	1033 ± 200,8	30,1 ± 1,6	945 ± 83,6	123,8 ± 8,5
1x	240 °C	1007,1 ± 157,2	32,1 ± 2,5	1016,7 ± 50,6	136 ± 6,7
5x	240 °C	1001,6 ± 228,7	29,5 ± 2,3	956 ± 62,5	120 ± 6

70 % Recycling- mischung		E_t [MPa]	σ_{max} [MPa]	ϵ_B [%]	a_{tN} [kJ*m ⁻²]
press.	240 °C	1119,2 ± 403,1	26,8 ± 0,8	112,8 ± 50,1	47,6 ± 3,7
spg.	240 °C	1118,8 ± 142,7	34,1 ± 1,3	51,6 ± 7,8	102,7 ± 6,2

WMF Henkel gestanzt		E_t [MPa]	σ_{max} [MPa]	ϵ_B [%]
vertikal		826,0 ± 66,4	24,5 ± 1,7	1068,8 ± 66,9
horizontal		835,3 ± 256,8	26,8 ± 1,8	1135,4 ± 78,1

8.1.2 PP

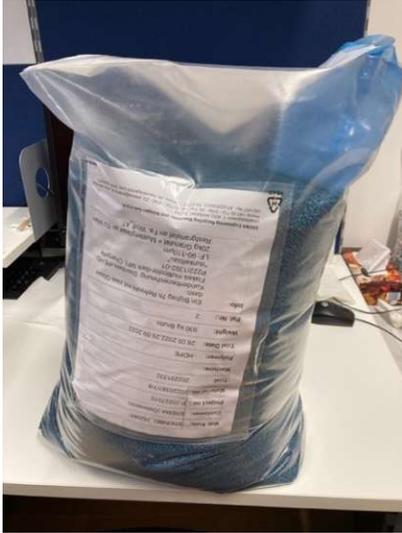
rPP KW spritzgegossen		E_t [MPa]	σ_{max} [MPa]	ϵ_B [%]	a_{tN} [kJ*m ⁻²]
0x	240 °C	1294,3 ± 162,1	33,4 ± 2,5	628,9 ± 65,5	53,7 ± 7,7
1x	240 °C	1420,5 ± 207,7	32,2 ± 0,9	602,4 ± 76,9	45,3 ± 3,9
3x	240 °C	1663,8 ± 383,8	32,0 ± 1,6	598,4 ± 75,6	46,3 ± 9,0
5x	240 °C	1068,3 ± 90,6	24,6 ± 0,6	273,2 ± 221,3	47,3 ± 6,9

rPP HW spritzgegossen		E_t [MPa]	σ_{max} [MPa]	ϵ_B [%]	a_{tN} [kJ*m ⁻²]
0x	240 °C	1106,4 ± 18,7	25,8 ± 1,6	687,2 ± 71,9	53,4 ± 6,4
1x	240 °C	1116,3 ± 39,5	25,7 ± 1,0	610,0 ± 73,7	53,8 ± 3,9
3x	240 °C	1022,1 ± 24,1	24,9 ± 1,0	611,5 ± 77,4	48,4 ± 6,4
5x	240 °C	1053,6 ± 35,5	24,7 ± 0,2	549,8 ± 42,4	45,7 ± 4,7

rPP KW		MFR [g/10min]	rPP HW		MFR [g/10min]
0x	230 °C 2,16 kg	15,36 ± 1,17	0x	230 °C; 2,16 kg	21,33 ± 2,42
1x	230 °C 2,16 kg	14,24 ± 1,2	1x	230 °C 2,16 kg	17,31 ± 1,51
5x	230 °C 2,16 kg	20,76 ± 1,3	5x	230 °C 2,16 kg	25,62 ± 1,27

8.2 Ergänzende Bilder

(a)



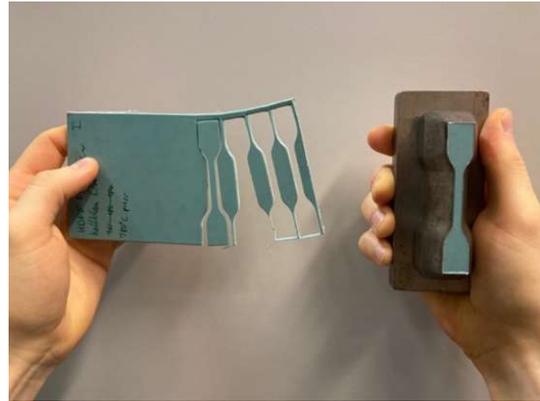
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



Abbildung 46 Fotografien verwendeter Materialien und des Probenpräparationsprozesses
 a) Konfektioniertes Regranulat, rPE-HD, Kanistertyp; (b) Spritzgegossener Probenkörper aus rPE-HD KW für die Bestimmung der Schlagzugzähigkeit; (c) Extrudiertes Material, rPE-HD, Flaschentyp, KW; (d) Gepresste und gestanzte Zugversuchsprobenkörper aus rPE-HD KW; (e) Spritzgegossener Zugversuchsprobenkörper aus rPE-HD KW; (f) Gepresste und gekerbte Probenkörper aus rPE-HD KW für die Bestimmung der Schlagzugzähigkeit

(a)



(b)



(c)



(d)



Abbildung 47 Fotografie während des Zugversuchs und der Spritzgussmaschine
(a) Ausgangsposition – Zugversuch; (b) Dehnung – Zugversuch;
(c) Probenbruch – Zugversuch; (d) HAAKE MiniJet II Spritzgussmaschine

8.3 Literaturverzeichnis

- [1] J. Rösler, H. Harders, und M. Baeker, *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. 2012. doi: 10.1007/978-3-8348-2241-3.
- [2] W. Weißbach und M. Dahms, *Werkstoffkunde : Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, 18., überarb. Aufl.. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2012.
- [3] B. Arnold, „Werkstofftechnik für Wirtschaftsingenieure“, Jän. 2013, doi: 10.1007/978-3-642-36591-1.
- [4] DIN EN ISO 527-1, „Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze (ISO 527-1:2019); Deutsche Fassung EN ISO 527-1:2019“.
- [5] O. Krüger, „Kunststoffe“, in *Werkstoffkunde*, H.-J. Bargel und G. Schulze, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, S. 397–484. doi: 10.1007/978-3-642-17717-0_7.
- [6] M.-D. Weitze und C. Berger, *Werkstoffe: Unsichtbar, aber unverzichtbar*. 2013. doi: 10.1007/978-3-642-29541-6.
- [7] N. Rudolph, R. Kiesel, und C. Aumnate, *Einführung Kunststoffrecycling*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2019. doi: doi:10.3139/9783446461284.
- [8] OECD, *Global Plastics Outlook*. OECD, 2022. doi: 10.1787/aa1edf33-en.
- [9] A. Schweighuber, A. Felgel-Farnholz, T. Bögl, J. Fischer, und W. Buchberger, „Investigations on the influence of multiple extrusion on the degradation of polyolefins“, *Polym Degrad Stab*, Bd. 192, S. 109689, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109689>.
- [10] M. Kaßmann, *Grundlagen der Verpackung: Leitfaden für die fächerübergreifende Verpackungsausbildung*, 3., überarbeitete... in Praxis. Berlin Wien Zürich: Beuth, 2020.
- [11] P. Elsner, P. Eyerer, und T. Hirth, *DOMININGHAUS - Kunststoffe*, Bd. 8. Auflage. 2013. Springer-Verlag
- [12] A. Bates, „HDPE, LDPE, PP, PVC... und was sich dahinter verbirgt – eine Materialkunde“, <https://blog.ratioform.at/hdpe-ldpe-pp-pvc-und-was-sich-dahinter-verbirgt-eine-materialkunde/>, 2014.
- [13] maschinenbau-wissen.de, „Heißkanal-System beim Spritzgießen - Funktionsweise & Aufbau“. <https://www.maschinenbau-wissen.de/skript3/werkstofftechnik/kunststoffe/424-heisskanal> (zugegriffen 18. April 2023).

- [14] E. Baur, G. Harsch, und M. Moneke, *Werkstoff-Führer Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2019. doi: doi:10.3139/9783446460676.
- [15] maschinenbau-wissen.de, „Extrusionsblasformen – Verfahren & Funktionsweise“. <https://www.maschinenbau-wissen.de/skript3/werkstofftechnik/kunststoffe/419-extrusionsblasformen> (zugegriffen 2. März 2023).
- [16] K. Ragaert, L. Delva, und K. Van Geem, „Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste“, *Waste Management*, Bd. 69, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
- [17] A. A. Mendes, A. M. Cunha, und C. A. Bernardo, „Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing“, *Polym Degrad Stab*, Bd. 96, Nr. 6, S. 1125–1133, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.015>.
- [18] R. Kiesel, N. Rudolph, und C. Aumnate, *Einführung Kunststoffrecycling: Ökonomische, ökologische und technische Aspekte der Kunststoffabfallverwertung*. 2019. doi: 10.3139/9783446461284.
- [19] Plastics Europe, „Plastics - the facts 2021“. <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf> (zugegriffen 8. Februar 2023).
- [20] A. Emblem, „13 - Plastics properties for packaging materials“, in *Packaging Technology*, A. Emblem und H. Emblem, Hrsg., Woodhead Publishing, 2012, S. 287–309. doi: <https://doi.org/10.1533/9780857095701.2.287>.
- [21] S. E. M. Selke und J. D. Culter, „4 - Major Plastics in Packaging“, in *Plastics Packaging (Third Edition)*, S. E. M. Selke und J. D. Culter, Hrsg., Hanser, 2016, S. 101–157. doi: <https://doi.org/10.3139/9783446437197.004>.
- [22] D. B. Malpass, *Introduction to industrial polypropylene properties, catalysts, processes*. Salem, Mass. : Scrivener ; Hoboken, N.J. : Wiley, c2012. [Online]. Verfügbar unter: <https://search.library.wisc.edu/catalog/9911077296902121>
- [23] U. Förstner und S. Köster, „Kreislaufwirtschaft“, in *Umweltschutztechnik*, U. Förstner und S. Köster, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, S. 517–576. doi: 10.1007/978-3-662-55163-9_10.
- [24] K. Li, S. Tian, und Y. Zhao, „Polymer Degradation and Degradable Polymer Designing“, in *2021 3rd International Academic Exchange Conference on Science and Technology Innovation (IAECST)*, 2021, S. 1217–1222. doi: 10.1109/IAECST54258.2021.9695776.

- [25] J. Fink, *Polymer Waste Management*. 2018. doi: 10.1002/9781119536376.
- [26] J. Vogel, K. Franziska, und M. Fabian, „Chemisches Recycling“, 2020. [Online]. Verfügbar unter: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2020-07-17_hgp_chemisches-recycling_online.pdf
- [27] T. Schröder, „Einleitung“, in *Rheologie der Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2018, S. 1–10. doi: doi:10.3139/9783446457225.001.
- [28] DIN EN ISO 1133-1, „Kunststoffe – Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten – Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren (ISO 1133-1:2022); Deutsche Fassung EN ISO 1133-1:2022“, 2022.
- [29] A. V Shenoy, S. Chattopadhyay, und V. M. Nadkarni, „From melt flow index to rheogram“, *Rheol Acta*, Bd. 22, Nr. 1, S. 90–101, 1983, doi: 10.1007/BF01679833.
- [30] T. Schröder, *Rheologie der Kunststoffe*. 2018.
- [31] Anton Paar, „Frequency Sweeps“. <https://wiki.anton-paar.com/at-de/frequenz-sweeps/> (zugegriffen 1. März 2023).
- [32] M. A. Mihalic, „Influence of molar mass distribution and phase separation on the viscoelastic behaviour of polypropylene/polyethylene melts and blends“, JKU, Linz, 2015. [Online]. Verfügbar unter: urn:nbn:at:at-ubl:1-6234
- [33] DIN EN ISO 527-2, „Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO 527-2:2012); Deutsche Fassung EN ISO 527-2:2012“.
- [34] DIN EN ISO 8256, „Kunststoffe – Bestimmung der Schlagzugzähigkeit (ISO/DIS 8256:2022); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 8256:2022“.
- [35] I. S. Lase u. a., „Material flow analysis and recycling performance of an improved mechanical recycling process for post-consumer flexible plastics“, *Waste Management*, Bd. 153, S. 249–263, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.09.002>.
- [36] J. Johnson, „Lindner Washtech introduces hot-wash recycling system to make food-grade resin“. <https://www.sustainableplastics.com/news/lindner-washtech-introduces-hot-wash-recycling-system-make-food-grade-resin> (zugegriffen 2. März 2023).

- [37] T. Furukawa *u. a.*, „Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of Polyethylene/Polypropylene Blends Studied by Raman Mapping, Scanning Electron Microscopy, Wide Angle X-Ray Diffraction, and Differential Scanning Calorimetry“, *Polym J*, Bd. 38, S. 1127–1136, Sep. 2006, doi: 10.1295/polymj.PJ2006056.
- [38] D. W. Bartlett, J. W. Barlow, und D. R. Paul, „Mechanical properties of blends containing HDPE and PP“, *J Appl Polym Sci*, Bd. 27, Nr. 7, S. 2351–2360, Juli 1982, doi: <https://doi.org/10.1002/app.1982.070270704>.
- [39] A. C. Jerdy *u. a.*, „Impact of the presence of common polymer additives in thermal and catalytic polyethylene decomposition“, *Appl Catal B*, Bd. 325, S. 122348, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122348>.
- [40] G. Kimbell und M. A. Azad, „Chapter FIFTEEN - 3D printing: Bioinspired materials for drug delivery“, in *Bioinspired and Biomimetic Materials for Drug Delivery*, M. Nurunnabi, Hrsg., Woodhead Publishing, 2021, S. 295–318. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821352-0.00011-3>.
- [41] F. A. Leibfarth *u. a.*, „Ketene Functionalized Polyethylene: Control of Cross-Link Density and Material Properties“, *J Am Chem Soc*, Bd. 132, Nr. 42, S. 14706–14709, Okt. 2010, doi: 10.1021/ja1060643.
- [42] H. Hinsken, S. Moss, J.-R. Pauquet, und H. Zweifel, „Degradation of polyolefins during melt processing“, *Polym Degrad Stab*, Bd. 34, Nr. 1, S. 279–293, 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90123-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90123-9).
- [43] M. Amjadi und A. Fatemi, „Tensile Behavior of High-Density Polyethylene Including the Effects of Processing Technique, Thickness, Temperature, and Strain Rate“, *Polymers (Basel)*, Bd. 12, Aug. 2020, doi: 10.3390/polym12091857.
- [44] E. Mejia, N. Cherupurakal, A.-H. Mourad, S. Al Hassanieh, und M. Rabia, „Effect of Processing Techniques on the Microstructure and Mechanical Performance of High-Density Polyethylene“, *Polymers (Basel)*, Bd. 13, S. 3346, Sep. 2021, doi: 10.3390/polym13193346.
- [45] A. Ladhari, E. Kucukpinar, H. Stoll, und S. Sangerlaub, „Comparison of Properties with Relevance for the Automotive Sector in Mechanically Recycled and Virgin Polypropylene“, *Recycling*, Bd. 6, Nr. 4, 2021, doi: 10.3390/recycling6040076.

- [46] D. Jubinville, E. Esmizadeh, C. Tzoganakis, und T. Mekonnen, „Thermo-mechanical recycling of polypropylene for the facile and scalable fabrication of highly loaded wood plastic composites“, *Compos B Eng*, Bd. 219, S. 108873, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108873>.

8.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Polymerisation Polyethylen [12]	4
Abbildung 2 Schematische Darstellung unterschiedlicher Polyethylenarten	5
Abbildung 3 Polymerisation Polypropylen [12]	6
Abbildung 4 Spritzguss [11, S. 79]	9
Abbildung 5 Einschneckenextruder Querschnitt [11, S. 84]	10
Abbildung 6 Extrusionsblasformen – Umformen [15], (vgl. [11, S. 754])	10
Abbildung 7 Pressen [11, S. 91].....	11
Abbildung 8 a) Kettenspaltung b) Kettenverzweigung [16, S. 17]	11
Abbildung 9 Polymere und ihre Einsatzgebiete [19, S. 23]	13
Abbildung 10 Werkstoffkreislauf [6, S. 5].....	17
Abbildung 11 Lebenszyklus Polymere mit PI und PC Abfall [16, S. 3]	19
Abbildung 12 PC-Plastikverarbeitung [19, S. 27]	19
Abbildung 13: OECD Verwendungszwecke PE-HD/PP 2060,	20
Abbildung 14 Sortiervorgang [16, S. 11].....	22
Abbildung 15 Dichten Polymeren [16, S. 14].....	22
Abbildung 16 Mechanisches Recycling Ablauf [25, S. 82]	23
Abbildung 17 DSC-Kurve Aufheizvorgang [2, S. 544].....	26
Abbildung 18 Fließverhalten von dilatanten, newtonschen und.....	27
Abbildung 19 MFR Messgerät [30, S. 93].....	29
Abbildung 20 Skizze Platte-Platte Rheometer [30, S. 70]	30
Abbildung 21 Probekörpertyp 5A [33, S. 10]	32
Abbildung 22 Typische Spannungs-Dehnungskurven [4, S. 11]	33
Abbildung 23 Maße für Schlagzugprobenkörper – Typ 1 [34]	34
Abbildung 24 Rezyklate auf Millimeterpapier	37
Abbildung 25 PE-HD Verarbeitungsparameter.....	38
Abbildung 26 Zusammensetzung einer Recyclingmischung [7, S. 21].....	39
Abbildung 27 DSC Kanister KW und Flasche KW.....	41
Abbildung 28 DSC Flasche HW	42
Abbildung 29 TGA PE-HD.....	42
Abbildung 30 Speichermodul – Isothermer Zeittest PE-HD.....	43
Abbildung 31 Betrag der komplexen Viskosität PE-HD – Isothermer Zeittest	44
Abbildung 32 Betrag der komplexen Viskosität rPP HW/KW – Frequency Sweep....	44
Abbildung 33 Speicher- und Verlustmodul rPP KW – Frequency Sweep.....	45

Abbildung 34 Speicher- und Verlustmodul rPP HW – Frequency Swep	45
Abbildung 35 MFR rPP KW und rPP HW	46
Abbildung 36 PE-HD WMF (a) Zugmodul; (b) Bruchdehnung; (c) Zugfestigkeit	47
Abbildung 37 PE-HD Kanister KW (gepresst) (a) Zugmodul; (b) Bruchdehnung;	49
Abbildung 38 PE-HD Flasche KW (a) Zugmodul (gepresst); (b) Zugmodul (spritzgegossen);.....	51
Abbildung 39 PE-HD Flasche KW (a) Schlagzugzähigkeit (gepresst); (b) Schlagzugzähigkeit (spritzgegossen).....	52
Abbildung 40 PE-HD Flasche HW (a) Zugmodul (gepresst); (b) Zugmodul (spritzgegossen);(c) Bruchdehnung (gepresst); (d) Bruchdehnung (spritzgegossen)	53
Abbildung 41 PE-HD Flasche HW (a) Zugfestigkeit (gepresst); (b) Zugfestigkeit (spritzgegossen); (c) Schlagzugzähigkeit (gepresst); (d) Schlagzugzähigkeit (spritzgegossen).....	54
Abbildung 42 Recyclingmischung und PE-HD Flasche HW (a) Zugmodul; (b) Bruchdehnung.....	55
Abbildung 43 Recyclingmischung und PE-HD Flasche HW (a) Zugfestigkeit; (b) Schlagzugzähigkeit	56
Abbildung 44 rPP KW/HW (spritzgegossen) (a) Zugmodul; (b) Bruchdehnung; (c) Zugfestigkeit.....	58
Abbildung 45 rPP KW/HW (spritzgegossen) Schlagzugzähigkeit	59
Abbildung 46 Fotografien verwendeter Materialien und des Probenpräparationsprozesses	67
Abbildung 47 Fotografie während des Zugversuchs und der Spritzgussmaschine ...	68

8.5 Formelverzeichnis

Formel 1 Cox-Merz-Relation [30]	30
Formel 2 Spannungswert Zugversuch [4, S. 21]	32
Formel 3 Dehnungswert Zugversuch [4, S. 22]	33
Formel 4 Elastizitätsmodul [1, S. 40]	34
Formel 5 Kerb-Schlagzugzähigkeit [34]	35
Formel 6 Rezyklatanteil [7, S. 20]	39

8.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Charakteristika Kunststoffgruppen [5, S. 399]	4
Tabelle 2 Materialeigenschaften PE-HD / PP [5, S. 433]	8
Tabelle 3 Spritzgussparameter von PE-HD und PP [11, S. 1385], [14, S. 96]	9
Tabelle 4 Vor- und Nachteile von PE als Packstoff [10, S. 80].....	14
Tabelle 5 Anwendung und Herstellung von PE-HD Verpackungen [21, S. 108]	15
Tabelle 6 Vor- und Nachteile von PP als Packstoff [10, S. 82].....	15
Tabelle 7 Anwendung und Herstellung von PP [22].....	16
Tabelle 8 Programm DSC	26
Tabelle 9 Qualitative Auswirkungen auf die Viskosität [11, S. 75].....	28
Tabelle 10 Zugversuch Kennwerte [4].....	31
Tabelle 11 Bemaßungen Probenkörpertyp 5A in mm [33, S. 10]	32
Tabelle 12 Stanzplatten – Presseinstellungen	36
Tabelle 13 Rheologieplättchen – Presseinstellungen.....	36
Tabelle 14 Extruder- und Spritzgussparameter.....	37
Tabelle 15 Recyclingmischung relative Anteile	40
Tabelle 16 DSC Ergebnisse PE-HD Materialien	41
Tabelle 17 TGA PE-HD: Temperaturen bei 95, 50 und 5 % Restmasse (RM).....	43
Tabelle 18 Cross-Over-Point PP KW	45
Tabelle 19 Cross-Over-Point PP HW	46