



DIPLOMARBEIT

Mehrfaches, im Labor nachgestelltes, mechanisches Recycling von verschiedenen Polyolefin-Folienabfällen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
(Dipl.-Ing. oder DI)

unter der Leitung von

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

und mitbetreut von

Projektass.in Dipl.-Ing.in Martina Seier, BSc

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, E308

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Martin Bammer, BSc

11776237

1. September 2023

Eidesstattliche Erklärung

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 einem_r Beurteiler_in zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachter_innen 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.

Datum, Ort

Unterschrift

Danksagung

Am Ende jeder Arbeit ist die Zeit “Danke” zu sagen, so auch hier.

Bedanken möchte ich mich bei Frau Ao.Univ.Prof.in Dipl.-Ing.in Dr.in mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki, für die Möglichkeit, meine Diplomarbeit, im Zuge meiner Tätigkeit als studentischer Mitarbeiter, am Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie schreiben zu können. Für die vielen Lektionen in Sachen Nachhaltigkeit und die große Unterstützung für meinen weiteren Weg möchte ich mich hier nochmals ganz herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Projektass.in Dipl.-Ing.in Martina Seier, BSc.

Martina, danke für die tatkräftige Unterstützung und Expertise. Sowohl beim experimentellen Teil, als auch beim Literaturteil, warst du stets mit konstruktiven Ratschlägen und Lösungsansätzen parat. Dafür habe ich dich sehr schätzen gelernt und kann daher sagen, du warst in dieser Zeit mein “Nordstern”.

Weiters möchte ich mich bei der gesamten Forschungsgruppe Strukturpolymere, allen voran Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Koch und Univ.Ass.in Dipl.-Ing.in Jessica Schlossnikl, BSc für die gute Zusammenarbeit, fachliche Unterstützung, spannenden Diskussionen und all die lustigen Momente bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing.in Anna-Maria Hess vom Unternehmen *Alfred Ritter GmbH* für die zur Verfügung gestellten Folienverpackungen.

Der größte Dank gilt meiner Familie, allen voran meinen Eltern, denn ohne eure große Unterstützung während der letzten Jahre, wäre es für mich nicht möglich gewesen ein Studium abzuschließen.

Ein weiterer Dank geht an meine Freunde aus dem Materialwissenschaftsstudium. Danke für die ein oder andere Eskapade bei den hiesigen Fachschaftsveranstaltungen, die lustigen Abende, an denen wir (leider erfolglos) versucht haben an einem Pubquiz teilzunehmen, und natürlich die gegenseitige Unterstützung während des Studiums. Ihr habt mir die Zeit während meines Masterstudiums deutlich versüßt.

Abschließend möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinen *Boys* – Leo, Marco und Mario – bedanken. Auch wenn es niemanden von euch an der TU gehalten hat, so ist dennoch eine tiefe Freundschaft während der gemeinsamen Studienzeit entstanden. Ohne euch wäre ich heute nicht derselbe.

Kurzfassung

Kunststoffe sind als Konstruktions- und Verpackungswerkstoff aus der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken. Die geringe Lebensdauer von Verpackungen hat jedoch zu einem globalen Müllproblem geführt. Selbst die, global gesehen, reichen Industriestaaten der Europäischen Union sind von der, selbst verursachten, Verpackungsmüllflut nicht verschont geblieben.

Die, von der EU-Kommission erklärte, Lösung für dieses Problem heißt *Kreislaufwirtschaft*. Um die Kreislaufwirtschaft für Kunststoffverpackungen in der EU zu verwirklichen, braucht es, neben einer Vielzahl von anderen Faktoren, auch höhere Recycling-Quoten. Um letztere zu erhöhen, müssen jene Kunststoffabfallfraktionen herangezogen werden, die bisher noch nicht bzw. kaum recycelt werden. Eine solche Fraktion stellen die (Mehrschicht-) Kunststoff-Folienverpackungen (kurz: Folien) dar.

Polyethylen und *Polypropylen* sind die Polymere mit der größten jährlichen Produktionsmenge, daher ist der Hebeleffekt zum Erhöhen der Recycling-Quote hier ebenfalls am größten. In dieser Forschungsarbeit wurden Folien, deren Hauptbestandteil entweder LDPE, PP-Homo-polymer oder (Ethylen-Propylen-) Copolymer ist, untersucht. Dafür wurden in zwei Versuchsreihen Blends bzw. reine Copolymere (sowohl mit virgin Granulat, als auch mit post-consumer Material) einem, im Labor nachgestellten, mehrfachen Recyclingprozess unterzogen. Das Ziel ist es, die Veränderung der Eigenschaften (Degradation) über die einzelnen Recyclingzyklen hinweg zu untersuchen und diese durch geeignete Wahl des Blendverhältnisses positiv zu beeinflussen. Der experimentelle Nachweis wurde durch mechanische (Zug- & Schlagzugversuch, Durchstoß- & Folienzugversuch), rheologische (MFI, Frequency Sweep, Dehnrheologie), thermische (DSC) und optische (LiMi, REM) Methoden erbracht.

Die Ergebnisse bieten eine vielversprechende Perspektive für Blends mit einem Blendverhältnis von ca. 70% PP-pc-Folien und ca. 30% pc-PE-Folien. Die untersuchten Copolymere zeigten eine massive Steigerung des MFI, welche jedoch durch Bildung von Blends aus Copolymer-, pc-PE- und pc-PP-Folien deutlich reduziert werden konnte, ohne die mechanischen Eigenschaften dabei merklich zu beeinflussen.

Abstract

In today's world, plastics are indispensable as packaging and construction materials. However, the short lifespan of packaging has led to a global waste problem. Even the wealthy, industrialized countries of the European Union have not been spared from the self-induced flood of packaging waste.

The solution for this problem, declared by the European Commission, is called a *Circular Economy*. To achieve a circular economy for plastic packaging in the EU, higher recycling rates are needed, among a variety of other factors. To increase these rates, plastic waste fractions that aren't currently recycled or have hardly been recycled in the past, need to be utilized. One such fraction consists of (multilayer) plastic film packaging (short: films).

Polyethylene and polypropylene are the polymers with the highest annual production volume, so the leverage effect to increase the total recycling rate is the biggest for these two polymers. In this research project, films whose main components are either LDPE, PP homopolymer, or (ethylene-propylene) copolymer were examined. For this purpose, in two series of experiments, blends and pure copolymers (both series with virgin granules and post-consumer materials) were subjected to a recycling process over multiple cycles under laboratory conditions. The aim is to monitor the changes in material properties (degradation) over each recycling cycle and to influence them positively through a suitable blending ratio. The experimental evidence was provided by mechanical tests (tensile & impact tensile tests, film puncture & film tensile tests), rheological tests (MFI, frequency sweep, extensional rheology), thermal analysis (DSC), and optical methods (light microscopy, SEM).

The results offer a promising perspective for blends with a ratio of approximately 70% post-consumer PP films and 30% post-consumer PE films. The examined copolymers showed a significant increase in MFI, which, however, could be greatly reduced by making blends of copolymer, post-consumer PE and post-consumer PP films without noticeably affecting the mechanical properties.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Der Fokus dieser Arbeit	3
1.1.1	Polypropylen PP	8
1.1.2	Polyethylen PE	10
1.1.3	Blends – Mischungen	12
1.1.4	Copolymere – COPO	13
1.2	Recycling von post-consumer Kunststofffolienabfällen	14
1.2.1	Degradationsverhalten von PP und LDPE	20
2	Materialien	23
2.1	Virgin-Materialien	24
2.1.1	Polypropylen Copolymer BC918CF	24

2.1.2	Polypropylen Homopolymer HD601CF (PP3)	24
2.1.3	Low Denstiy Polyethylen FT5230	25
2.2	Post-consumer Verpackungsfolien	25
2.2.1	MS-COPO	26
2.2.2	pc-PP-Folien	26
2.2.3	pc-PE-Folien	27
2.3	Versuchsreihen	28
2.3.1	Versuchsreihe 1: Blends	28
2.3.2	Versuchsreihe 2: Copolymere	29
3	Methoden	31
3.1	Herstellung der Prüfkörper	31
3.1.1	(Mehrfach-)Extrusion und Granulatherstellung	31
3.1.2	Probenherstellung durch Spritzguss	33
3.1.3	Probenherstellung durch Heizpressen	34
3.1.4	Probenherstellung durch Folienblasen	35
3.2	Mechanische Methoden	38
3.2.1	Zugversuch	38
3.2.2	Durchstoßversuch	41
3.2.3	Schlagzugversuch	43
3.3	Rheologische Methoden	44

3.3.1	Schmelze-Massefließrate MFR bzw. MFI	44
3.3.2	Scherrheologie	45
3.3.3	Dehnrheologie	53
3.4	Thermische Methoden	54
3.4.1	Dynamische Differenz Kalorimetrie DSC	55
3.5	Optische Methoden	56
3.5.1	Lichtmikroskopie	56
3.5.2	Rasterelektronenmikroskopie	57
4	Ergebnisse	58
4.1	Versuchsreihe 1 (V1): Blends	58
4.1.1	V1: Mechanische Analyse	58
4.1.2	V1: Rheologische Analyse	66
4.1.3	V1: REM Analyse	73
4.2	Versuchsreihe 2 (V2): Copolymere	76
4.2.1	V2: Mechanische Analyse	76
4.2.2	V2: Rheologische Analyse	82
5	Zusammenfassung	88
A	Messergebnisse	I
A.1	DSC-Kurven einiger Folienverpackungen	II

A.2	Lichtmikroskopische Aufnahmen	IV
A.3	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	V
A.4	Messwerte	IX
B	Dashboards	XIII
B.1	V1: PP3+LDPE_90/10	XIV
B.2	V1: PP3+LDPE_80/20	XV
B.3	V1: PP3+LDPE_70/30	XVI
B.4	V1: PP+PE_70/30_r	XVII
B.5	V2: BC918CF	XVIII
B.6	V2: MS-COPO	XIX
B.7	V2: Misc	XX
C	Abkürzungen	XXI

KAPITEL

1

EINLEITUNG

Seit Anbeginn der Zeit verwendet die Menschheit Polymerwerkstoffe. Den bescheidenen Anfang machten unsere Vorfahren mit der Verwendung von thermoplastischem Harz aus Birkenpech, wie ca. 80.000 Jahre alte archäologische Funde nahelegen. Im Laufe der Jahrtausende wurden viele verschiedene natürliche Polymere, wie Asphalt oder Bernstein, von der Menschheit verwendet und anhand von empirischen Erfahrungen erste eigene Polymerwerkstoffe hergestellt, jedoch ohne den genauen Aufbau dieser zu kennen. Im Verlauf des 19. Jahrhunderts gelangte man zu ersten Erkenntnissen über einzelne Bausteine, der eigentliche Durchbruch gelang jedoch erst Hermann Staudinger in den 1920er Jahren, durch die Beschreibung von Polymeren als Makromoleküle mit riesigen Molmassen, die sich aus vielen einzelnen Teilen, den Monomeren, zusammensetzen.[1] Durch das Verständnis über den Aufbau dieser Werkstoffklasse konnte sich die Polymerchemie als eigenes Forschungsgebiet etablieren und durch die Entwicklung industrieller Verarbeitungsprozesse, die weltweit produzierte Kunststoffmenge Jahr für Jahr gesteigert werden, wie Abbildung 1.1 zeigt. [1, 2]

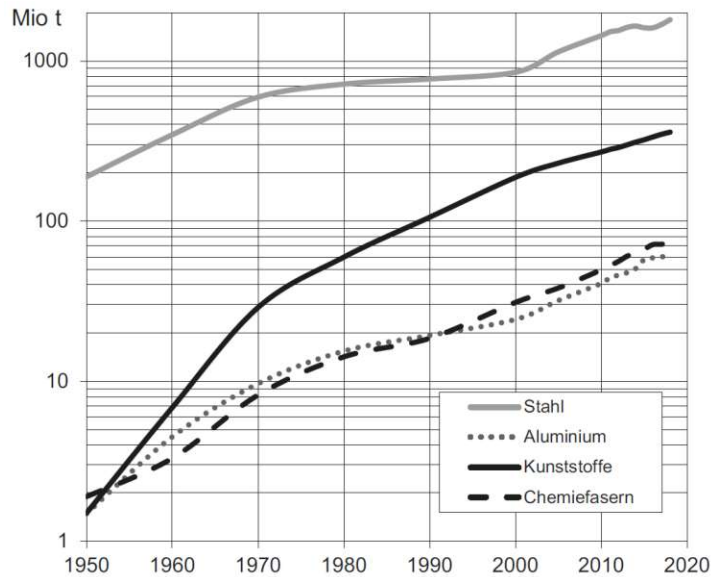


Abbildung 1.1 – Historische Daten der weltweiten Produktion von Kunststoffen im Vergleich zu Stahl, Aluminium und Chemiefasern [1]

Die enorme Steigerung der Produktionsmenge und Nachfrage nach Kunststoffen ist auf die Kombination aus einzigartigen Eigenschaften und der vielen Möglichkeiten zur kostengünstigen Formgebung zurückzuführen. Um nur einige Eigenschaften hervorzuheben: Die geringe thermische Leitfähigkeit und die elektrische Isolationseigenschaft ermöglichen zum Beispiel den Einsatz als Dämmstoffe für Gebäude oder die Verwendung als Kabelummantelung. Die ausgezeichnete chemische Beständigkeit und geringe Dichte ermöglichen den wirtschaftlichen Einsatz als Verpackungsmaterial. [3] Der größte Teil der jährlich hergestellten Kunststoffmenge entfällt auf letzteres Anwendungsgebiet. Da Verpackungsmaterialien einen vergleichsweise kurzen Produktlebenszyklus haben, steigt mit der produzierten Menge an Kunststoffverpackungen auch die Menge an Kunststoffabfällen aus diesem Anwendungsbereich. [4] Im Jahr 2020 entfiel etwa 40% der innereuropäischen Kunststoffnachfrage auf den Verpackungsbe- reich (vgl. Abbildung 1.5[5]). In absoluten Zahlen: Bei einer Gesamtnachfrage von 49,1 Mt (Megatonnen) ergibt das eine Nachfrage an Verpackungen von ca. 19,9 Mt. [5]

Gerade die oben beschriebene Eigenschaft der chemischen Beständigkeit vieler Polymere erweist sich als problematisch, falls Kunststoffe in die Umwelt gelangen, da diese von der Natur kaum abgebaut werden können.[3] Die Wiederverwertung von Kunststoffabfällen und die damit verbundene Konstruktion von Materialkreisläufen ist daher das erklärte Ziel der Euro-

päischen Union [4, 6], wie beispielsweise das 2015 verabschiedete Kreislaufwirtschaftspaket, die 2018 beschlossene europäische Kunststoffstrategie und der europäische Green Deal (2019) eindrucksvoll illustrieren. [6]

1.1 Der Fokus dieser Arbeit

Aufgrund der enormen Vielfalt von umlaufenden Kunststoffverpackungssystemen ist es notwendig den Fokus einzuschränken. Der Materialstrom der Kunststoff-Folien (im Weiteren nur Folien) bietet aus Sicht des Recyclings viel Potenzial. Daten aus dem Jahr 2014 aus dem Vereinigten Königreich (UK) weisen darauf hin, dass Folien etwa 34% aller Verpackungen ausmachen und Daten aus Norwegen (2017) legen nahe, dass der Anteil der Folien im Kunststoffmüll von Haushalten über 50% liegen könnte. [7] Folien stellen somit einen wesentlichen Bestandteil des Verpackungsmülls dar und sind daher der Fokus dieser Arbeit.

Ziel ist es, das mehrfache mechanische Recycling von Folien und das dabei auftretende Zusammenspiel von unterschiedlichen Degradationsmechanismen (siehe Abschnitt 1.2.1), durch experimentelle Untersuchungen, besser zu verstehen und daraus Ableitungen zu treffen, um die Transformation, weg vom bisherigen Modell der “linear economy” (dt. linearen Wirtschaft), hin zur “circular economy” (dt. Kreislaufwirtschaft), zu unterstützen. Der Wandel zur Kreislaufwirtschaft kann nur durch gemeinsame Veränderung technischer (z.B. Sortierung & Trennung verschiedener Kunststoffe oder Verständnis über das Verhalten eines Polymers während dem Recycling-Prozess) und gesellschaftlicher Aspekte (z.B. Verhaltensweisen von Personen/Personengruppen hinsichtlich Trennung der Abfälle) erfolgen. [3, 8] Diese Forschungsarbeit beschränkt sich rein auf die technischen Aspekte.

Allgemein können Kunststoffe in drei Gruppen unterteilt werden (Abbildung 1.2): Thermoplaste, Elastomere und Duromere. Unterschieden wird hierbei nach den thermo-mechanischen Eigenschaften. Bei Thermoplasten ist, durch das Fehlen von chemischen Bindungen zwischen den einzelnen Makromolekülen (= Vernetzungen), die Formgebung durch Erwärmen (mehrmals) möglich. Der Zusammenhalt eines thermoplastischen Polymers ist alleine den gegenseitigen Verschlaufungen der unzähligen Makromolekülketten zuzuschreiben und je nach

Ordnungszustand unterscheidet man zwischen *amorph* (bei völliger Unordnung) und *teilkristallin* (bei Existenz von Bereichen mit höherer Ordnung im Material). Bei Elastomeren und Duromeren ist mehrfache Formgebung, aufgrund der Vernetzungen, nicht mehr möglich. Das unterschiedliche mechanische Verhalten dieser beiden ist auf die Anzahl der Vernetzungen zurückzuführen. Durch gummiähnliches mechanisches Verhalten zeichnen sich die gering vernetzten Elastomere aus, während die hochgradig vernetzten Duromere sprödes mechanisches Verhalten an den Tag legen. [9–11]

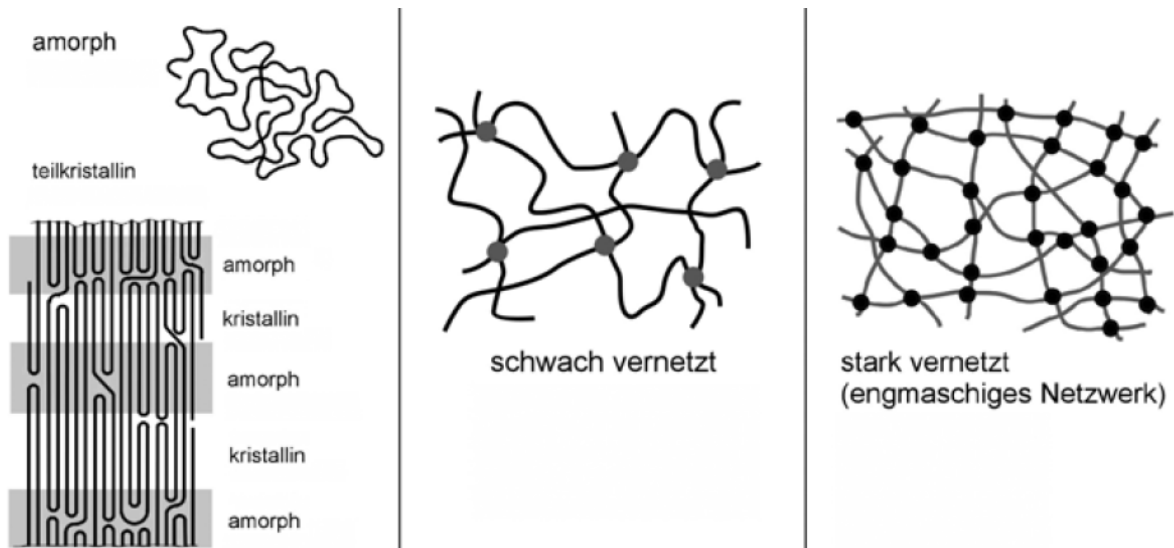


Abbildung 1.2 – Darstellung der drei Kunststoffgruppen: Thermoplaste (links), Elastomere (mitig) und Duromere (rechts) [9]

Eine Auswahl von typischen Vertretern und Einsatzbereichen wäre zum Beispiel:

- Thermoplaste: [8, 11]
 - Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polyethylenterephthalat (PET), ...
 - Einsatzbereiche: Verpackungen (Folien, Behälter, Kanister, Flaschen, ...), Haushaltsgeräte, PKW-Teile, ...
- Elastomere: [11]
 - Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR), ...
 - Einsatzbereiche: Reifen, Dichtungen, Schläuche, ...

- Duromere: [11]
 - Epoxidharze (EP), Polyurethane (PUR), Phenol-Formaldehyd (PF), ...
 - Einsatzbereiche: Gießharze, Laminierharze, Klebstoff, ...

Die untersuchten Verpackungsfolien bestehen ausschließlich aus thermoplastischen Kunststoffen, daher wird im Nachfolgenden nur auf das Recycling dieser Kunststoffart eingegangen und der Recyclingprozess für Elasto- und Duromere nur peripher bzw. nicht beschrieben.

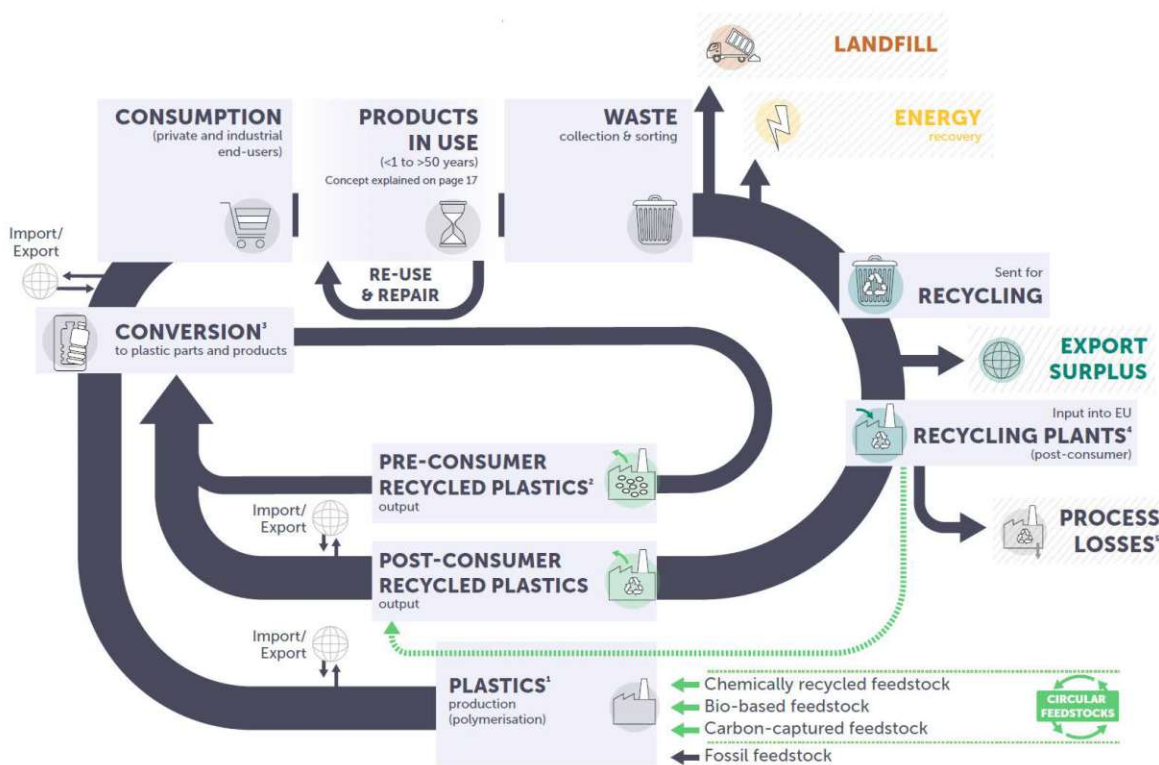


Abbildung 1.3 – Schematische Darstellung der Kreislaufwirtschaft für Kunststoffe [12]

Abbildung 1.3 zeigt, wie sich der eingetragene Verein *Plastics Europe* die Kreislaufwirtschaft für Polymerwerkstoffe in den EU27+3¹ vorstellt (Stand 2022) [12]. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass der hier dargestellte Kreislauf nicht für "... elastomeres, adhesives, coatings and sealants"² gilt. Für die untersuchte Gruppe der Thermoplaste ist diese Grafik jedoch zutreffend. Weiters wird darauf hingewiesen, dass die Stärke/Dicke der jeweiligen Pfeile nicht zwangsläufig proportional zur Größe des jeweiligen Materialflusses sein muss. Vergleicht man

¹EU inkl. Norwegen, Schweiz und dem United Kingdom

²*Plastics Europe* [12], 2022, S.9

diese Darstellung mit den Daten aus dem Jahr 2020 für die EU27+3 (Abbildung 1.4), so erkennt man, dass in keinem dieser Länder eine Recyclingquote von 50% [12] erreicht wird und somit die Pfeile in Richtung “Landfill” oder “Energy Recovery” eine dickere Strichstärke als der umlaufende Pfeil (im Bereich der post-consumer Kunststoffabfälle) haben sollten. Laut *Plastics Europe* [12] sind unter dem Begriff “post-consumer Kunststoffabfälle” alle Kunststoffabfälle von Haushalten, Firmen und Institutionen, zu verstehen, sofern diese als Endabnehmer fungieren³.

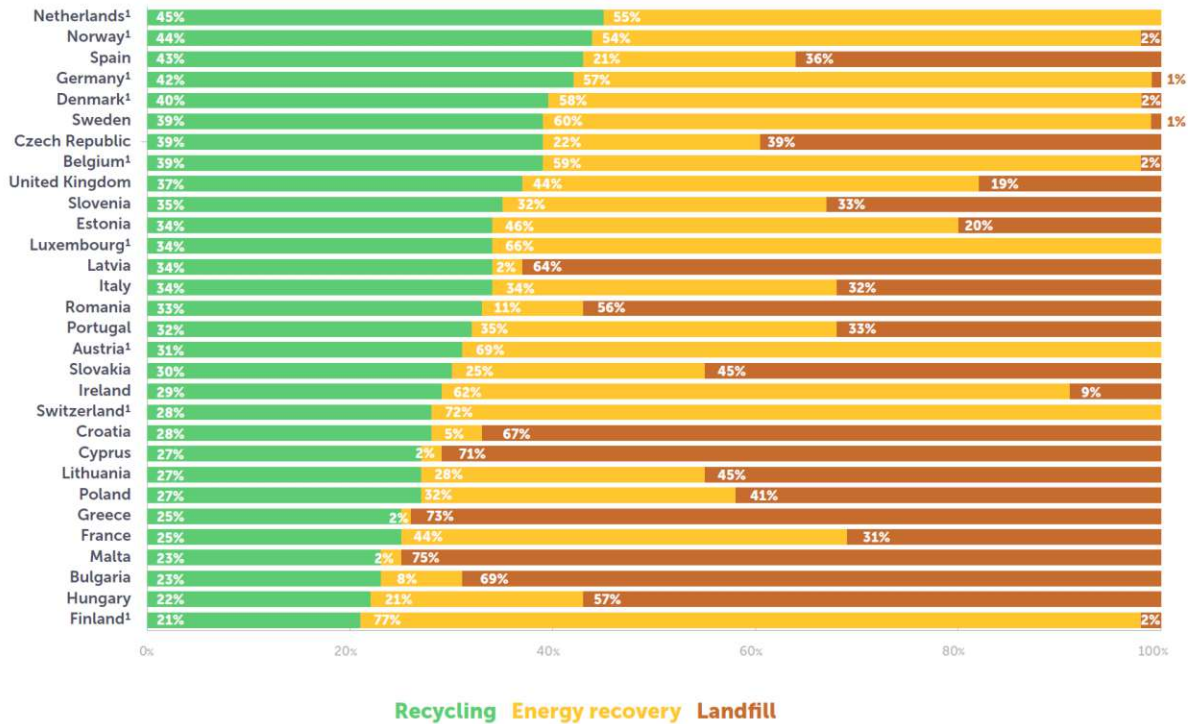


Abbildung 1.4 – Prozentuale Aufteilung von post-consumer Kunststoffabfällen für die EU27+3 (1: Länder mit Deponieverbot/ -Reglementierung) [12]

Unter dem Begriff *Energy Recovery* ist in diesem Kontext “die Verwendung von brennbaren Kunststoffen zur Gewinnung von elektrischer und/oder thermischer Energie durch direkte Verbrennung mit/ohne anderen Arten von Abfällen, wobei industriell angewandte Müllverbrennung auch inkludiert ist, solange dadurch fossile Energieträger ersetzt werden (z.B. im Zementwerk)”⁴, zu verstehen. *Landfill* bezeichnet hingegen “die Deponierung von Abfällen

³eigene Übersetzung gemäß *Plastics Europe* [12] S.45

⁴eigene Übersetzung gemäß *Plastics Europe* [12] S.44

an designierten Orten (ober- bzw. unterirdisch)⁵. Diese Arbeit legt besonderes Augenmerk auf die Stationen “Recycling” und “Recycling Plants” aus Abbildung 1.3. In Abschnitt 1.2 wird auf das Recycling von Folien genauer eingegangen.

Betrachtet man die Daten für die jährliche Nachfrage von Kunststoffen und teilt diese nach Marktsegmenten und Kunststoff auf, dann ergibt sich folgendes Bild:

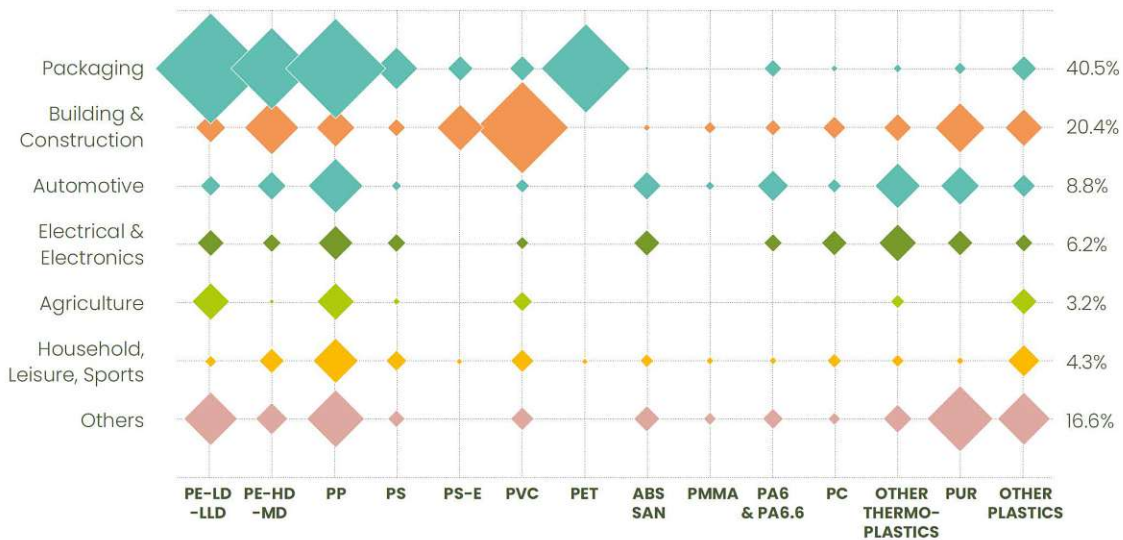


Abbildung 1.5 – Kunststoffnachfrage in den EU27+3 (Stand: 2020), gegliedert nach Marktsegment und Kunststoff [5]

Das bei weitem größte Marktsegment stellten die Verpackungs-Anwendungen dar, welche im Jahr 2020 in Summe ca. 40% der gesamten Nachfrage (49,1 Mt) deckten. Die Größe der einzelnen Rauten symbolisiert die nachgefragte Menge eines Kunststoffes im jeweiligen Marktsegment. Innerhalb des Verpackungs-Marktsegments (engl. Packaging) wurden die Kunststoffe LD- bzw. LLDPE und PP am meisten nachgefragt, dicht gefolgt von HD- bzw. MDPE und PET. Das Haupteinsatzgebiet für PET und HD-/MDPE liegt jedoch nicht in der Folienanwendung. PET wird hauptsächlich als Getränke- oder Putzmittelflasche eingesetzt und HDPE wird vorwiegend für Shampoo-Flaschen oder Haushaltswaren verwendet. [5]

Daher wurde im praktischen Teil dieser Arbeit das mehrfache mechanische Recycling von Ethylen-Propylen-Copolymer (vgl. Abschnitt 1.1.4) und Blends (vgl. Abschnitt 1.1.3) aus

⁵eigene Übersetzung gemäß *Plastics Europe* [12] S.44

LDPE/PP-Homopolymer, mit der Anwendung für Folienprodukte im Hinterkopf, durchgeführt und durch mechanische, rheologische, thermische und optische Methoden überwacht. Alle verwendeten Kunststoffe gehören zur Gruppe der Polyolefine [13] und werden im folgenden genauer beschrieben.

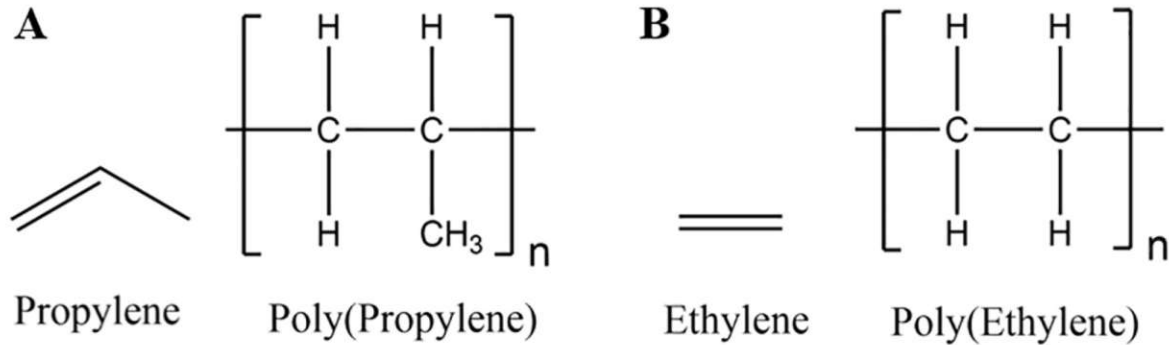


Abbildung 1.6 – Kunststoffe und deren Monomere – A: Propylen/Propen und Polypropylen (PP);
B: Ethylen/Ethen und Polyethylen (PE) [14]

1.1.1 Polypropylen PP

Der thermoplastische Kunststoff Polypropylen (PP) wird durch Polymerisation aus dem Monomer Propen (vgl. Abbildung 1.6, A) erzeugt. Die Konfiguration des hergestellten Polypropylens ist abhängig von der Art des verwendeten Katalysators. Unterschieden wird nach Anordnung (Taktizität) der Methylgruppe (CH_3). Befindet sich diese immer auf derselben Seite des Backbones, dann spricht man von “isotakischem” PP (iPP), ist die Methylgruppe abwechselnd auf beiden Seiten des Backbones, handelt es sich um “syndiotaktisches” PP (sPP) und wenn die CH_3 -Gruppe unregelmäßig angeordnet ist, wird das PP als “ataktisch” (aPP) bezeichnet. (vgl. Abbildung 1.7) [9, 15]

Polypropylene mit iso- bzw. syndiotaktischer Konfiguration können, dank der geordneten Methylgruppen, kristalline Bereiche ausbilden, welche durch amorphe Bereiche getrennt sind – man spricht hierbei von sog. Teilkristallinität (vgl. Abbildung 1.2). Ataktisches Polypropylen ist dagegen amorph, weil die unregelmäßig angeordneten Methylgruppen am Backbone eine Ausbildung von Kristallen verhindern. [9, 15]

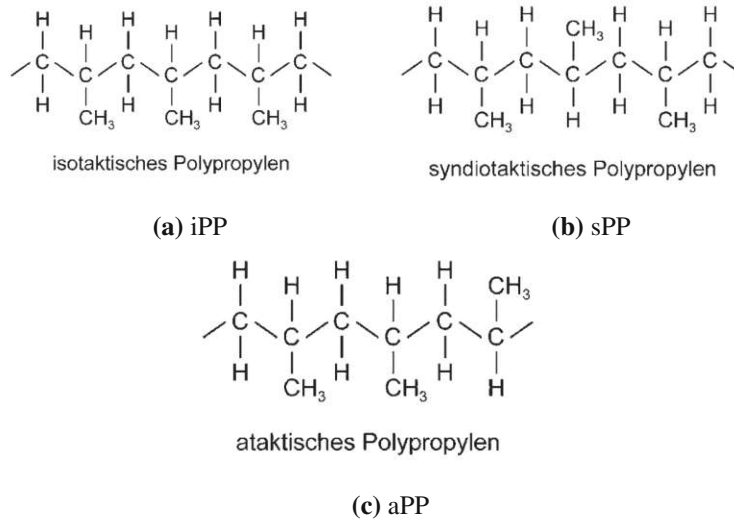


Abbildung 1.7 – Die unterschiedlichen Konfigurationen von PP [9]

Die größte Bedeutung kommt isotaktischem PP zugute, nicht nur, weil iPP seit den 1950er Jahren hergestellt wird, sondern auch, weil iPP die höchste Schmelztemperatur von den drei besitzt. Die Herstellung von syndiotaktischem PP war erst durch die Einführung neuer Katalysatoren (Metallocen) in den 1980er Jahren möglich geworden und konnte sich gegen iPP nicht durchsetzen. Vergleicht man die Schmelztemperatur von einem sPP mit der eines iPP, mit ähnlichem Taktizitätsniveau, dann hat sPP im Allgemeinen eine geringere Schmelztemperatur. Ataktisches oder amorphes Polypropylen kann einerseits als Nebenprodukt bei der iPP-Synthese gewonnen werden, andererseits auch gezielt hergestellt werden. Aufgrund des sehr geringen kristallinen Anteils ist der Schmelzbereich bei deutlich geringeren Temperaturen angesiedelt, im Vergleich zu den anderen beiden Polypropylenen. Dementsprechend gering sind die Anwendungen: aPP kann beispielsweise als Elastomer-Komponenten verwendet werden. Bei Raumtemperatur liegt es als weiß/gelblicher, wachsartiger Stoff vor. [9, 15]

Relativ unbeeinflusst von der Taktizität ist die Glasübergangstemperatur. Die Glasübergangstemperatur T_g ist eine wichtige Temperatur in Bezug auf die Eigenschaften eines Polymerwerkstoffs, denn oberhalb von T_g sind die amorphen Bereiche beweglich und ermöglichen duktiler mechanisches Verhalten. Für alle drei PPs liegt T_g bei etwa 0°C . [9, 15] Der Einsatzbereich von PP wird von T_g nach unten und lt. *Bonnet* [15] nach oben mit 100°C begrenzt.

Eigenschaft	leichtfließendes PP	zähfließendes PP
Dichte bei 23°C(g/cm^3)	0,91	0,915
Schmelzindex 230/2,16 ($g/10min$)	65	0,5
Kristallit-Schmelzbereich (°C)	160 - 165	160 - 165
Dauergebrauchstemperatur an Luft ohne mechan. Beanspruchung (°C)	100	100

Tabelle 1.1 – Eigenschaftsrichtwerte für PP-Homopolymer [9]

1.1.2 Polyethylen PE

Der thermoplastische Kunststoff Polyethylen (PE) wird durch Polymerisation aus dem Monomer Ethen (vgl. Abbildung 1.6, B) erzeugt. Es gibt jedoch verschiedene Polyethylen-Typen, die anhand der Länge der Seitenketten unterteilt werden können. In Abbildung 1.8 sind vier PE-Typen, Low Density- (LD), Linear Low Density- (LLD), High Density- (HD) und Ultra High Molecular Weight- (UHMW) PE, dargestellt. [9]

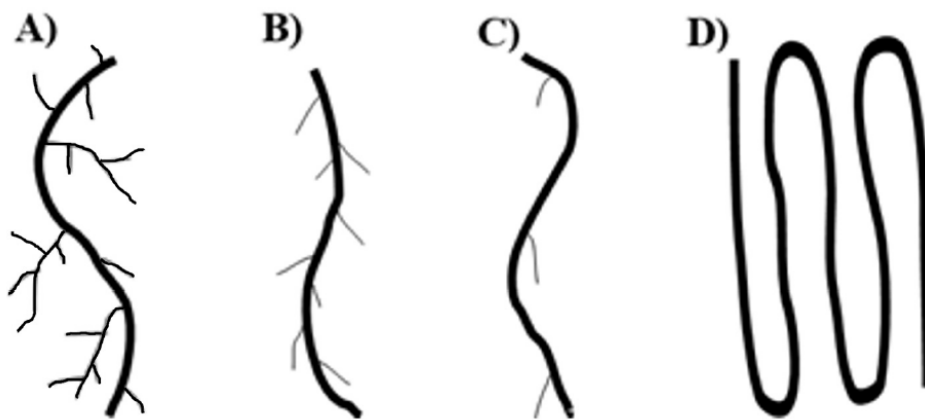


Abbildung 1.8 – Schematische Darstellung verschiedener Polyethylene [14];

A: LDPE, B: LLDPE, C: HDPE, D: UHMWPE

Wie die Namen der PE-Typen schon vermuten lassen, beeinflusst die Form, Länge und Anzahl der Seitenketten die Dichte (und somit auch die Eigenschaft Kristalle auszubilden) des jeweiligen PE-Typs. Allgemein gilt: je länger die Seitenketten, desto größer der Abstand zwischen den Molekülen, desto geringer die Dichte und desto geringer der Kristallinitätsgrad. [9]

UHMW-PE besitzt exzellente mechanische Eigenschaften sowie sehr gute chemische Beständigkeit gegenüber Säuren oder korrosiven Gasen und wird daher als Spezialkunststoff im medizinischen Bereich oder in der Faserindustrie verwendet. [14]

(Linear) Low Density PE – (L)LDPE

Die Herstellung von LDPE geschieht durch freie radikalische Polymerisation [14] in Autoklaven oder Röhrenreaktoren durch sog. Hochdruckverfahren (1000 bis 3000 bar, 80 - 300°C). [9] Die Initiatoren (Peroxide oder Sauerstoff) werden an verschiedenen Stellen im Reaktor zugeführt und verzweigte Moleküle mit unterschiedlich langen Seitenketten entstehen. [9] Hierbei handelt es sich um eine sehr schnell ablaufende Reaktion, welche einen Output, je nach Anlagengröße, von mehreren Tonnen pro Stunde erlaubt. [16]

Im Gegensatz zu LDPE ist LLDPE ein Copolymer, es wird somit durch Co-Polymerisation von verschiedenen Monomeren, konkret Ethylen und α -Olefinen, wie etwa Buten, Hexen oder Okten, hergestellt. [14] Die Copolymerisation wird durch Einsatz von speziellen Katalysatoren ermöglicht. Das Backbone entsteht durch das Aneinanderhängen der Ethen-Monomere und die charakteristischen, kurzen Seitenketten sind den α -Olefinen zu verdanken. [14]

Das Haupteinsatzgebiet von LD-/LLDPE sind Folien [14, 16] und daher für diese Arbeit von besonderer Relevanz. Richtwerte für die wichtigsten Eigenschaften sind Tabelle 1.2 [9] zu finden.

High Density PE – HDPE

Im Gegensatz zu den Hochdruckverfahren der LDPE-Herstellung wird HDPE bei niedrigen Drücken und moderaten Temperaturen, abhängig vom Verfahren (1–50 bar & 20–180°C) hergestellt. [9] Unter diesen Bedingungen findet anionische Polymerisation statt und es entsteht ein lineares, sehr gering verzweigtes Polymer. Aufgrund der geringen Verzweigungen ist die Kristallinität im Allgemeinen höher als jene von LDPE und, wie der Name “High Density Polyethylen” schon vermuten lässt, ist auch die Dichte größer. [9] Ein Vergleich einiger wichtiger Eigenschaften (Richtwerte) ist in Tabelle 1.2 zu sehen. Das breite Anwendungsgebiet

von HDPE umfasst z.B. Rohre für (Ab-) Wasserleitungen oder Treibstoffkanister, aber auch Verpackungen wie etwa, Shampoo-Flaschen, Kosmetikverpackungen und viele mehr. [14]

Eigenschaft	LDPE	LLDPE	HDPE
Dichte bei 23°C (g/cm^3)	$\leq 0,92$	0,918 - 0,935	$\leq 0,954$
Schmelzindex 190/2,16 ($g/10min$)	25 - 0,5	25 - 0,5	17 - 0,35
Kristallit-Schmelzbereich (°C)	105 - 110	122 - 124	130 - 135
Dauergebrauchstemperatur an Luft ohne mechan. Beanspruchung (°C)	60 - 75	70 - 95	70 - 80

Tabelle 1.2 – Eigenschaftsrichtwerte für LLD-, LD- und HDPE [9]

1.1.3 Blends – Mischungen

Unter dem Begriff “Blends” sind Mischungen von min. zwei verschiedenen Polymeren gemeint. Blends von thermoplastischen Kunststoffen können durch Schmelzmischen hergestellt werden, indem die Blendpartner in der flüssigen Phase in einem Mixer oder Extruder vermischt werden. [17, 18] Das Ziel bei der Herstellung eines Polymerblends ist üblicherweise die gezielte Einstellung von Eigenschaften durch Mischen von zwei oder mehr bereits synthetisierten Kunststoffen – Polymerblends können somit, in der Kunststoffwelt, als das Pendant zu Metalllegierungen gesehen werden. [17] Wie bei den Metalllegierungen ist die erfolgreiche Herstellung einer “Polymerlegierung” sehr stark abhängig von der Mischbarkeit der Komponenten. [18, 19] PP/LDPE- und PP/HDPE-Blends werden allgemein als nicht mischbare Systeme angesehen, egal in welchem Mischungsverhältnis die beiden Materialien verblendet werden. [19] Die ähnliche Molekülstruktur und die nahezu gleichen Dichten machen das ökonomische Trennen von LDPE & PP im Recyclingprozess nahezu unmöglich [20, 21] und somit das Herstellen von Blends nötig. Die Eigenschaften von LDPE/PP- und HDPE/PP-Blends sind stark abhängig von den Verarbeitungsbedingungen, den Schmelzviskositäten der jeweiligen Komponenten und dem Mischungsverhältnis. [19] Weiters kann die Verträglichkeit/Mischbarkeit der Phasen durch Zugabe eines geeigneten Compatibilizers verbessert werden. [17–19]

1.1.4 Copolymere – COPO

Im Gegensatz zu den Blends handelt es sich bei den Copolymeren nicht um eine physikalische Mischung von separat erzeugten Makromolekülen, sondern um Polymere, deren Molekülketten aus verschiedenen (meist zwei) Monomeren bestehen. [18, 22] Erzeugt werden Copolymere durch “Co-Polymerisation”, einer Kettenwachstumsreaktion, bei der sich die Molekülkette aus den verschiedenen Monomeren zusammenbaut. [22] Somit unterscheiden sie sich deutlich von den “Homopolymeren”, welche nur aus einer Monomer-Sorte bestehen. [18] Die Eigenschaften des Copolymers sind maßgeblich abhängig von der Anordnung der Monomere in der Kette, daher lassen sich Copolymere in vier Gruppen gliedern [22], wie Abbildung 1.9 zeigt.

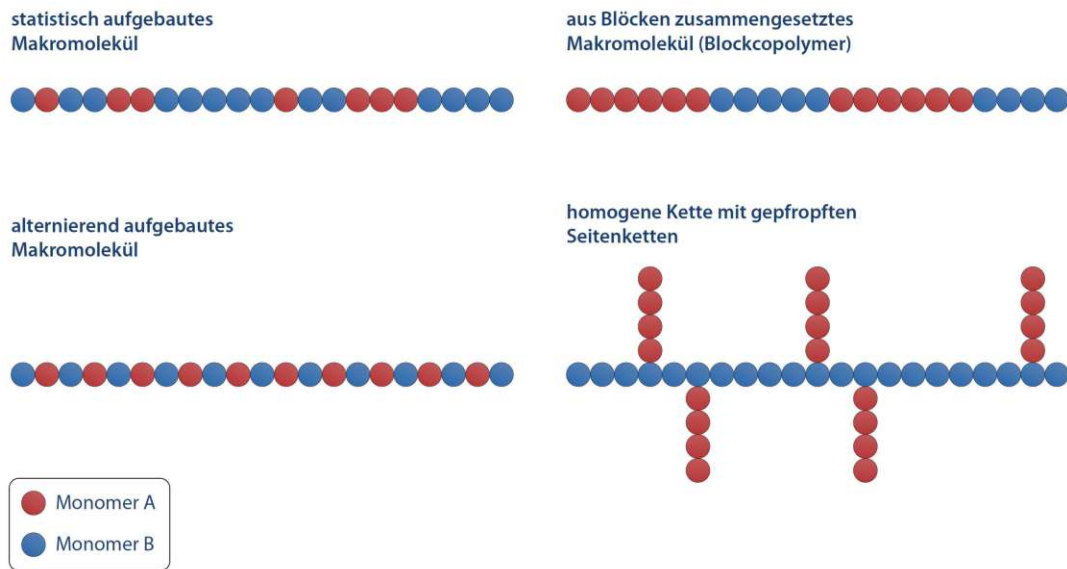


Abbildung 1.9 – Einteilung der Copolymere nach Monomeranordnung [22]

Sind die Monomere zufällig angeordnet, so spricht man von statistischen bzw. random Copolymeren, sind die Monomere abwechselnd in der Kette angeordnet, handelt es sich um alternierende Copolymere und wenn die Abwechslung blockweise erfolgt, wird das Polymer “Blockcopolymer” genannt. [22] Die Pfropf-Copolymere stellen einen Spezialfall dar, da hier kürzere Seitenketten aus einem anderen Monomer an ein homogenes Backbone andocken. [22]

1.2 Recycling von post-consumer Kunststofffolienabfällen

Allgemein existieren zwei Wege für das Kunststoffrecycling: mechanisches und chemisches Recycling [8, 14, 23] – ist jedoch keines der beiden (aufgrund verschiedenster Hindernisse) anwendbar, kommt es zur energetischen Verwertung oder im schlimmsten Fall zur Deponierung. [14] Eine sorgfältige Sortierung und Trennung stellt die Grundlage aller Recyclingrouten dar. [14, 24] Im Zuge des mechanischen Recyclings werden die Verpackungsabfälle gewaschen, geschreddert, u.U. mit Additiven oder Compatibilizern versetzt und zu neuem Granulat (dem Ausgangsmaterial für neue Kunststoffprodukte) verarbeitet. Die Granulatherstellung geschieht üblicherweise mittels Ein- oder Doppelschneckenextrudern. [14] *Hamad et al.* [23] verstehen unter dem Überbegriff *chemisches Recycling*, Verfahren bei denen “polymerer Abfall in Öle/Kohlenwasserstoff-Komponenten (im Fall von Polyolefinen) und (Polyester bzw. Polyamide betreffend) in jeweilige Monomere umgewandelt werden, welche als Ausgangsmaterialien für Petrochemie oder neue Kunststoffe dienen.”⁶ Es folgt eine kompakte Schilderung des Sammel und Sortier-Prozesses von Kunststoffabfällen, mit besonderem Augenmerk auf Folienabfälle. Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden die Auswirkungen des mechanischen Recyclings auf Folien untersucht, daher wird auf eine genauere Beschreibung des chemischen Recyclings verzichtet.

Leider gibt es innerhalb der EU, die Sammlung und Recycling von Kunststoffabfällen betreffend (vgl. Abbildung 1.4), große Unterschiede, sodass pauschale Aussagen nur bedingt möglich sind. Die Sammelsysteme der EU-Mitgliedsstaaten Österreich (Ö) und Deutschland (D) werden mitunter als die umfassendsten angesehen, so schließen die verwendeten Systeme von Ö und D die separate Sammlung von post-consumer Kunststoffabfällen (inkl. Folien) mit ein. [7] Jedoch existieren auch hier geringe regionale Unterschiede, so werden beispielsweise in der Stadt Wien sämtliche post-consumer Kunststoffabfälle gemeinsam mit Getränkekartons und Metalldosen an eigenen Plätzen mit designierten Sammelcontainern gesammelt (Stand Februar 2023 [25]). Im Gegensatz dazu werden im oberösterreichischen Salzkammergut (Bezirk Gmunden) alle post-consumer Kunststoffabfälle (inkl. Getränkekartons) getrennt von Metallverpackungen gesammelt und entweder direkt bei den Haushalten von der Müllabfuhr abge-

⁶eigene Übersetzung gemäß *Hamad et al.* [23] S.1

holt oder können ins Altstoffsammelzentrum gebracht werden (Stand Februar 2023 [26]). Je nach Region gelangen die gesammelten post-consumer Verpackungsabfälle zu verschiedenen Sortieranlagen, an denen je nach Ausstattung unterschiedliche Sortiertiefen möglich sind. [6] Abbildung 1.10 zeigt die Ausstattung von vier österreichischen Sortierbetrieben.

Aggregat / Einrichtung / Technische Ausführung	Saubermacher Dienstleistungs AG	Brantner Sort4you GmbH	Tiroler Recycling GmbH	Energie AG
Brückenwaage	X	X	X	X
Radlader	X	X	X	X
Krangreifer	X			
Sacköffner	X	X	X	X
Trommelsieb/ Folientrommel/-splitter	X	X	X	X
Handlesebänder/ Sortierkabinen	X	X	X	X
Kreisschwingsieb / Spanwellensieb	X		X	
Windsichter			X	X
Flaschenquetsche/ Perforator	X		X	
Fe-Magnetabscheider (Überband)	X	X	X	X
NE-Abscheider	X	X		X
Ballistischer Separator	X	X	X	
Nah-Infra-Rot-Technologie	X	X	X	X
Ballenpresse	X	X	X	X

Abbildung 1.10 – Sortiertechnik in ausgewählten österreichischen Anlagen [6]

Der Sortierprozess beginnt mit dem Öffnen der, u.U. im Materialstrom vorhandenen, Säcke. Dies kann manuell, durch geschultes Personal, oder mechanisch durch “Sacköffner” erfolgen. [7] Folien können aus dem Verpackungsabfallstrom u.a. durch Trommelsiebe, Foliensplitter, Siebbandscheider (Abbildung 1.11a) oder Ballistikseparatoren (Abbildung 1.11b) aussortiert werden, wobei sperrige Folien meist manuell entfernt werden. [7] Ein Folienabscheider, wie etwa der Siebbandscheider, trennt die Folienfraktion von den restlichen Fraktionen (Flaschen, Becher, Metall Dosen, usw.) durch Einsatz von durchlochenden Förderbändern, an deren Unterseite Luft angesaugt wird. Durch die Neigung des Förderbandes fallen die Hohlkörper entgegen der Bewegungsrichtung des Förderbandes nach unten, während die Folien angesaugt und somit vom Förderband abtransportiert werden. [11] Bei der ballistischen Trennung wird das unterschiedliche Bewegungsverhalten von Folien im Vergleich zu 3D-Körpern auf einem geneigten Rütteltisch ausgenutzt. [7, 11] Durch Einsatz magnetischer und elektrischer Felder werden Metalle aus dem Verpackungsmüll entfernt. [7, 11]

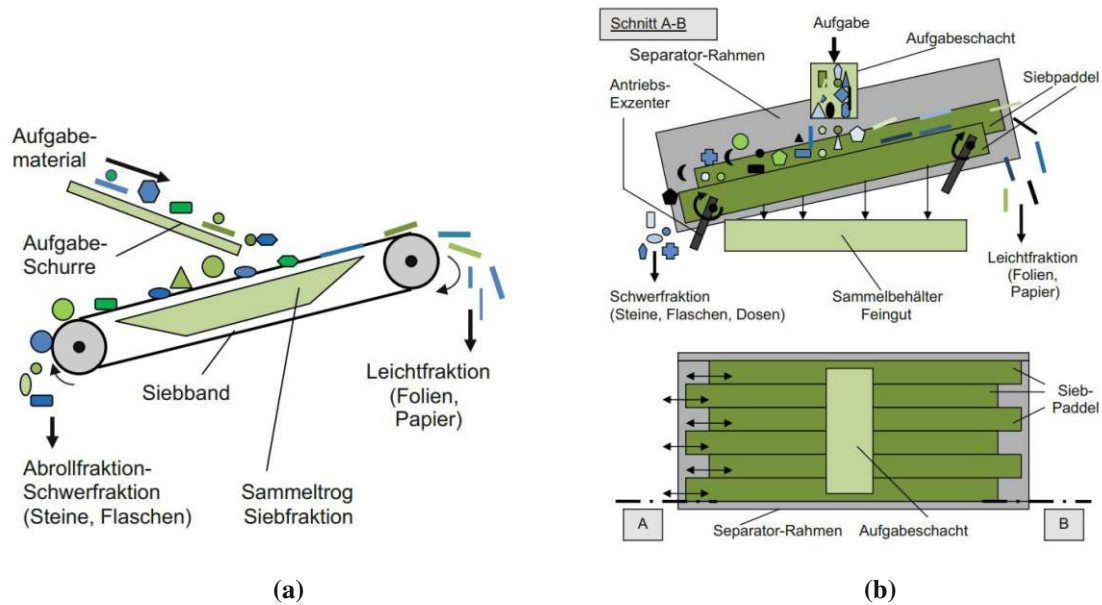


Abbildung 1.11 – (a) Siebbandscheider [11]; (b) Ballistikseparator [11]

Eventuell enthaltene Verunreinigungen im Folienstrom, wie etwa Papier oder Getränkekartons, können jedoch nicht durch die beschriebenen Methoden von den Folien getrennt werden, daher muss im Anschluss an diese Verfahren noch manuell nachsortiert werden und/oder andere sensorunterstützte Verfahren verwendet werden. Eine vielversprechende Technologie stellen NIR-Systeme (near infrared) dar. Das Verfahrensprinzip beruht auf der Messung der reflektierten Strahlung der, mit Infrarotlicht bestrahlten, Moleküle. Anhand der gemessenen Strahlung kann zwischen Kunststoff & Papier oder zwischen den jeweiligen Kunststoffarten unterschieden und mittels steuerbarer Druckluftdüsen sortiert werden. [7, 11] Jedoch gibt es auch bei diesem Verfahren einige Limitationen, welche mit dem Aufbau und dem Design von Verpackungsfolien zusammenhängt. [7]

Kunststofffolien können allgemein in zwei Gruppen unterteilt werden: Monolayer- und Multilayer-Folien. [7] Wie die Namen schon vermuten lassen, besteht eine Monolayer-Folie nur aus einer Lage und somit auch nur aus einem Material. [7, 27] Im Gegensatz dazu bestehen Multilayer-Folien aus einem Schichtaufbau von mehreren Lagen [7], mit dem Ziel verschiedene Materialeigenschaften zu kombinieren, um dadurch ein möglichst breites Anwendungsfeld zu schaffen. [27] Die einzelnen Schichten werden entweder separat extrudiert, zu Folien verarbeitet und mit anderen Schichten (Polymere, aber auch Papier oder Aluminium) in Lami-

nierverfahren miteinander verklebt oder direkt durch Co-Extrusion in Blas- oder Castanlagen zu Multilayer-Folien verarbeitet. [7]

Durch NIR können die unterschiedlichen Kunststoffe PP, PE, PET, ... voneinander unterschieden werden, wobei auch mehrschichtige Strukturen (z.B. PP/PE) oder Polyolefin-Mischungen ebenfalls erkannt werden können [7]. Die Trennung geschichteter Strukturen ist jedoch, aufgrund der Vielfalt an Zusammensetzungsmöglichkeiten und des geringen Gewichts, oftmals nicht möglich bzw. wirtschaftlich. [7, 28] Außerdem können schwarze Materialien, dünne Beschichtungen oder dünne Zwischenlagen durch NIR nicht erkannt werden. Als ebenso problematisch stellen sich invers bedruckte Folien heraus, da eine Unterscheidung zwischen Oberfläche und Inversdruck durch NIR derzeit nicht möglich erscheint. [7] Klebstoffe und andere Rückstände (z.B. Lebensmittelreste) auf den Folien führen ebenfalls zu Fehl- oder Nichterkennungen. [4]

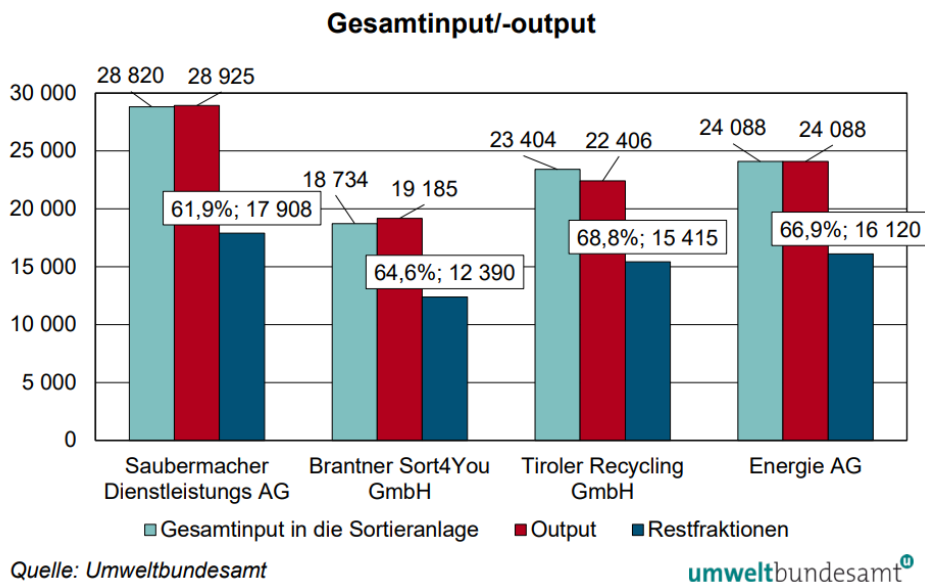


Abbildung 1.12 – Daten aus 2018, erhoben durch das *österreichische Umweltbundesamt* [6]: Gesamtinput (Tonnen), Gesamtoutput (Tonnen) und Restfraktion (als Prozentanteil des Outputs und in Tonnen) von vier ausgewählten österreichischen Sortierbetrieben

Aufgrund dieser Limitationen zählt in Österreich die Folienfraktion derzeit nicht zu den Zielfraktionen der Sortierbetriebe, d.h. Folien werden von den restlichen Verpackungen getrennt und (ohne weitere Trennung) für die energetische Verwertung (vgl. Abbildung 1.4) verwendet. [6] Die Daten des *österreichischen Umweltbundesamtes* [6] aus dem Jahr 2018 (Abbildung

1.12), unterstreichen jedoch das enorme Recycling-Potential der Restfraktion, wie auch die Autoren der Studie behaupten: “Die wesentliche Restfraktion stellt die Mischkunststofffraktion (MKF) dar. Als identifizierte Potentiale im Hinblick auf eine weitere Ausschleusung von Wertstoffen während der Sortierprozesse werden seitens der Anlagenbetreiber vor allem PET und Folien aus der Mischkunststofffraktion benannt.”⁷

Damit Österreich die EU-Recyclingquoten (50% bis 2025 [6]; Stand 2020: 25% [12]) erreichen kann, ist es somit notwendig, den Folienkreislauf zu schließen. Dafür werden in der Literatur verschiedene Lösungsansätze angeboten, welche laut *Kaiser et. al* [24] und *Soares et al.* [28] in zwei Kategorien unterteilt werden können:

1. Separation der Folie in die einzelnen Komponenten für deren getrenntes Recycling (“Solvent-Based” in Abbildung 1.13)
 - Delaminationsverfahren
 - Selektive-Lösungsverfahren
2. Recycling der Multilayer-Folie als ganzes (“Compatibilization” in Abbildung 1.13)
 - Compatibilisierung

Zusätzlich werden von *Soares et al.* [28] noch die Verfahrensarten “Pyrolyse” und “Depolymerisation” als weitere mögliche Recycling-Routen genannt, diese zählen zu den chemischen Recyclingverfahren. (vgl. Abbildung 1.13)

Delaminationsverfahren ermöglichen die Trennung der Multilayer-Folie in einzelne Schichten, durch Auflösung einer Klebe- oder Zwischenschicht. Selektive-Lösungsverfahren nutzen die unterschiedlichen Löslichkeiten der verschiedenen Schichten, um die Komponenten der Multilayer-Folie zu trennen. [24, 28] Compatibilisierungsverfahren beruhen auf dem etablierten mechanischen Recyclingprozess und könnten daher einfach in Anwendung gebracht werden. Der große Nachteil beruht darauf, dass die genaue Zusammensetzung des Materialstroms bekannt sein muss, damit der richtige Compatibilizer in der richtigen Dosierung hinzugegeben

⁷österreichisches Umweltbundesamt [6] S. 56

werden kann.[24] Für post-consumer Folienabfälle ist dieses Verfahren, ohne zusätzliche Sortierung, somit nur schwer implementierbar. Es wird jedoch beispielsweise für mechanisches Recycling von gering kontaminierten Polymermischungen verwendet.[24]

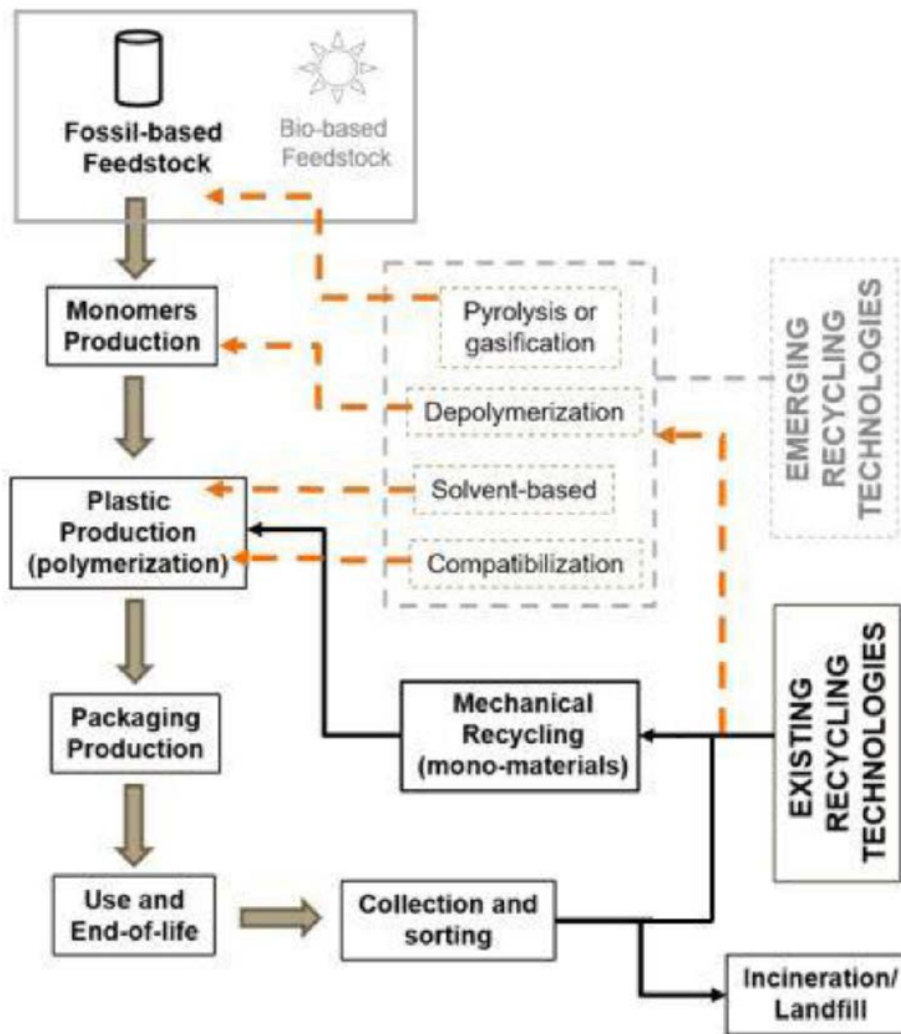


Abbildung 1.13 – Wertschöpfungskette Kunststoffe: etablierte Recycling-Route (schwarz); neue Recycling-Routen für Multilayer-Folien (strichliert) [28]

In Recyclinganlagen wäre es möglich, die Folien-Mischfraktion durch Schwimm-Sink-Verfahren weiter zu trennen, indem die Folien geschreddert und anschließend in einem Wasserbecken nach Dichte getrennt werden. [4, 7] Durch Schwimm-Sink-Verfahren ist es möglich, die Polyolefine (Schwimm-Fraktion) von PET, PA und PVC (Sink-Fraktion) zu trennen. [4] Aufgrund der ähnlichen Dichten sind jedoch PP, (L)LDPE & HDPE durch Schwimm-Sink-Verfahren nicht voneinander trennbar. [4, 7] Da Folien mit Metallschichten durch Wirbel-

stromabscheider von den restlichen Folien getrennt werden können [7], bietet sich die Möglichkeit der gemeinsamen Verarbeitung der Polyolefin-Mehrschichtfolien an.

Neben den genannten Schwierigkeiten bzw. Herausforderungen in der Sammlung, Trennung, Sortierung und Aufbereitung (z.B. Waschen) tritt während des mechanischen Recyclings noch ein weiteres Phänomen – die sog. *Degradation* – auf.

1.2.1 Degradationsverhalten von PP und LDPE

Aufgrund von verschiedenen Umgebungseinflüssen, wie etwa UV-Licht, Luftsauerstoff, Wärme und Krafteinwirkung, tritt im Benutzungszeitraum und beim Recycling ein Abbau des Materials eines Kunststoffproduktes auf. [4] Für ein erfolgreiches Kunststoffrecycling ist ein Verständnis der Degradationsmechanismen daher essenziell.

Während des mechanischen Recyclingprozesses können im Extruder verschiedene Arten von Degradation (gemeinsam) auftreten. [29] In der Literatur wird meist zwischen drei Degradationsarten unterschieden: *mechanischer*, *thermischer* und *thermisch-oxidativer* Degradation. Egal welche Degradationsarten auftreten, die Auswirkungen sind an den Änderungen von den mechanischen (z.B. E-Modul oder Bruchdehnung), thermischen (z.B. Wärmeleitfähigkeit), rheologischen (z.B. Schmelzviskosität) und optischen (z.B. Transparenz, Oberflächenglanz) Materialeigenschaften zu erkennen. [4, 11, 30]

Mechanische Degradation beschreibt die Zerstörung von chemischen Bindungen (vorwiegend am Backbone) durch Scher- und Zugbelastungen und führt somit zu Kettenspaltungen, wobei längere Molekülketten stärker betroffen sind als kürzere. [4]

Kommt es aufgrund von Wärmeeinwirkung zu Bindungsbrüchen (Vibration der Atome) an zufälligen Stellen der Polymerkette, spricht man von thermischer Degradation. Dadurch entstehen oft Radikale, welche aufgrund der guten Beweglichkeit von kleinen Molekülen bei höherer Temperatur an anderen Stellen wieder reagieren können. [4] In der Literatur werden mechanische und thermische Degradation gerne unter dem Begriff thermo-mechanische Degradation zusammengefasst [30], da während des Extrusionsprozesses beide gemeinsam auftreten.

Bei thermo-oxidativer Degradation kommt es durch Reaktion mit Luftsauerstoff [4] zur Bildung von verschiedenen Sauerstoffverbindungen, wie z.B. Alkohole, Ether, Ester, Carbonsäuren, Aldehyde und Ketone. [29] Bei diesem Degradationsmechanismus kann es sowohl zur Abnahme der Kettenlänge, als auch zu deren Zunahme kommen. [4, 30, 31] Je höher die Durchlässigkeit für Sauerstoff, desto stärker ist der thermo-oxidative Abbau im jeweiligen Kunststoff. [29]

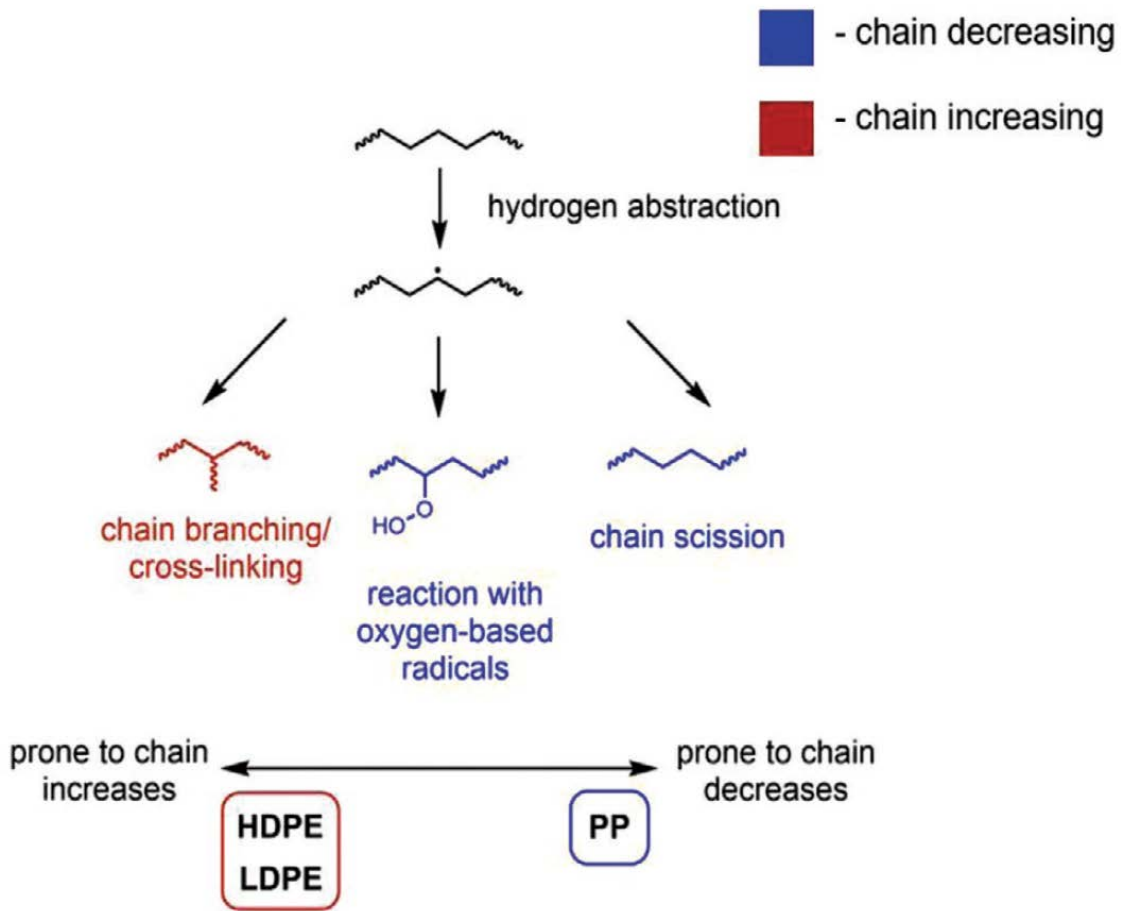


Abbildung 1.14 – Degradationsmechanismen für LDPE, HDPE und PP [29]

Obwohl PE und PP nur aus Kohlenstoff-Wasserstoff Bindungen bestehen, zeigen beide ein sehr unterschiedliches Degradationsverhalten [29], wie Abbildung 1.14 zeigt. Für beide Kunststoffe wird die Degradation durch Wasserstoff-Abspaltung eingeleitet. [29–31] Die dadurch entstehenden Makroradikale (Abbildung 1.15) bewirken eine Spaltung der Kette, welche in der Literatur als “ β -Spaltung” bezeichnet wird. Kommt es zu einer Reaktion der Makroradikale

dikale mit Sauerstoff, dann entstehen Sauerstoffverbindungen, welche zu weiteren Degradationsreaktionen führen können. [29] Die Polyethylene tendieren mehr zu Kettenwachstum, durch Bildung von Verzweigungen (chain-branching) bzw. Vernetzungen (cross-linking). Bei Polypropylen dominiert hingegen die Kettenspaltung (chain-scission). [29–31]

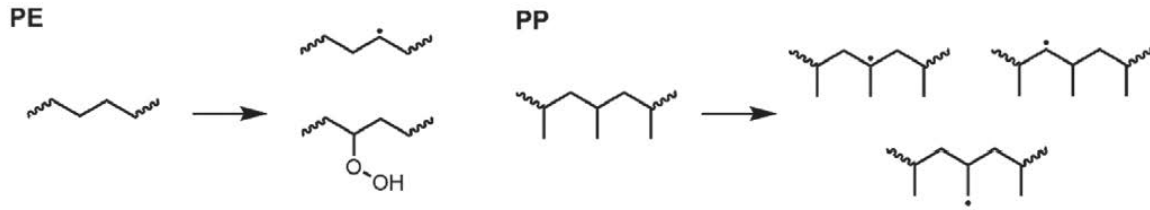


Abbildung 1.15 – Typisch auftretende Radikale durch Wasserstoff-Abspaltung während des Extrusionsprozesses von PE (links) bzw. PP (rechts) [29]

Wie etwa *Jin et al.* [32] durch 100-faches Extrudieren von LDPE zeigen, treten beide Phänomene (Kettenspaltung & Kettenwachstum) gleichzeitig auf, es hat sich jedoch gezeigt, dass bei den ersten Verarbeitungszyklen die Kettenspaltung und mit zunehmender Anzahl an Extrusionen die Verzweigungen bzw. Vernetzungen im LDPE dominieren. *Spicker et al.* [33] haben durch 10-fache Verarbeitung von Polypropylen gezeigt, dass im Fall von PP die Kettenspaltung überwiegt.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden unter anderem Blends aus LDPE und PP hergestellt, mit dem Ziel, durch geeignete Wahl des Blendverhältnisses, die β -Spaltung von PP durch Zugabe von LDPE so gut wie möglich zu kompensieren und die Eigenschaften über mehrere Verarbeitungszyklen konstant zu halten. Außerdem wurde die Degradation durch Mehrfachverarbeitung von Ethylen-Propylen-Copolymeren untersucht, da hier die Datenlage in der Literatur mehr als lückenhaft ist. Die Ergebnisse der Experimente von *Berzin et al.* [34] zur Degradation eines Ethylen-Propylen-Blockcopolymeren durch Peroxideinwirkung legen nahe, dass die PE-Bereiche Verzweigungen bilden und die PP-Bereiche Kettenspaltung erfahren.

KAPITEL

2

MATERIALIEN

Es wurde die Degradation von Ethylen-Propylen-Copolymeren und PP/LDPE-Blends, durch zehnmahlige Mehrfachverarbeitung in zwei Versuchsreihen, untersucht. Einerseits wurde virgin Kunststoffgranulat der *Borealis AG* (Wien) für die Vorversuche in den jeweiligen Versuchsreihen verwendet und andererseits wurden Versuche an post-consumer (pc) Verpackungsfolien (teils aus eigener Sammlung, sowie teils durch das Unternehmen *Alfred Ritter GmbH* zur Verfügung gestellt) durchgeführt. Es folgt eine kurze Beschreibung der verwendeten Materialien, sowie eine Aufschlüsselung der Versuchsreihen.

2.1 Virgin-Materialien

2.1.1 Polypropylen Copolymer BC918CF

Das heterophasische¹ Copolymer *BC918CF* zeichnet sich (lt. *Borealis AG* [36]) u.a. durch hohe Kristallinitätsgrade, hohe Steifigkeit, gute Zähigkeit und gute optische Eigenschaften aus. Es ist geeignet für die Herstellung von unorientierten Folienprodukten durch Cast-, Blas- und Roll-Stack-Prozesse. Empfohlene Anwendungen sind unter anderem: Labels, Lebensmittelverpackungen, Trays für Gemüse, ... [36]

BC918CF		
MFI (230°C; 2,16 kg)	ISO 1133-1	3 g/10min
Schmelztemperatur	ISO 11357-3	168°C

Tabelle 2.1 – BC918CF: Eigenschaften [36]

2.1.2 Polypropylen Homopolymer HD601CF (PP3)

Das Polypropylen Homopolymer *HD601CF* ist vom Hersteller (*Borealis AG* [37]) für die Erzeugung von unorientierten Folien im Chill-Roll-Prozess vorgesehen. Es wird u.a. für Lebensmittelverpackungen, Laminat-Folien, sowie als Folienverpackung für Kleidung/Textilien bzw. Blumen empfohlen. Die einfache Verarbeitbarkeit, hohe Steifigkeit, Sterilisierbarkeit durch Wärmeeinwirkung und die guten mechanischen & optischen Eigenschaften werden vom Hersteller besonders hervorgehoben. Die Molmasse wird als “medium” beschrieben. [37]

PP3		
MFI (230°C; 2,16 kg)	ISO 1133	8 g/10min
Schmelztemperatur	ISO 11357-3	162°C

Tabelle 2.2 – HD601CF (PP3): Eigenschaften [37]

¹Heterophasische Copolymere bestehen aus iPP und Ethylen-Propylen-Copolymeren [35]

In Anlehnung an vorherige Diplomarbeiten der Forschungsgruppe Strukturpolymere, insbesondere jener von *DI Christian Klösch, BSc* [38], wird im Folgenden die Bezeichnung *PP3* für dieses PP verwendet.

2.1.3 Low Denstiy Polyethylen FT5230

Das unmodifizierte LDPE *FT5230* zeichnet sich durch einfache Handhabung während der Extrusion aus und wird von der *Borealis AG* für Folienextrusionsprozesse empfohlen. Es ist für Anwendungen, wie etwa Schrumpffolien, Laminat-Folien oder Lebensmittelverpackungen vorgesehen. [39] In den Probenbezeichnungen (Versuchsreihe 1) wird es einfach mit *LDPE* abgekürzt.

LDPE		
MFI (190°C; 2,16 kg)	ISO 1133-1	0,75 g/10min
Schmelztemperatur	ISO 11357-3	112°C

Tabelle 2.3 – FT5230 (LDPE): Eigenschaften [39]

2.2 Post-consumer Verpackungsfolien

Neben den bereits vorgestellten virgin Granulaten wurden (in Eigenregie) Folien aus verschiedenen Quellen gesammelt. Den größten Teil stellten Folienverpackungen von Lebensmittelprodukten dar, es wurden jedoch auch Stretch-Folien (Paletten) und Hüllen für Sammelkartenspiele (z.B. Sleeves für “Magic: The Gathering” Karten) verwendet. Die Folien wurden in drei Gruppen sortiert: MS-COPO, pc-PP-Folien, pc-PE-Folien. Die Zuweisung zu den Fraktionen erfolgte über DSC-Messungen und/oder über die Recycling-Codes (siehe Abbildung 2.1), falls diese auf den Folien abgedruckt waren. Die DSC-Kurven und Lichtmikroskopie-Aufnahmen einiger Folienquerschnitte sind in Anhang A zu finden. Es folgt eine kurze Übersicht über die drei Fraktionen.

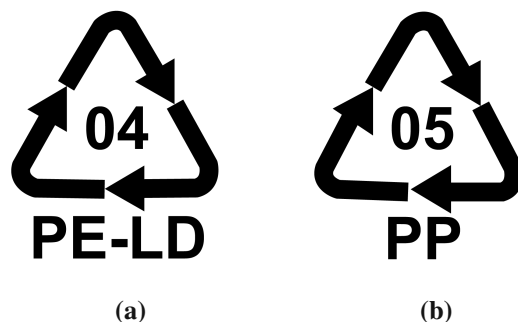


Abbildung 2.1 – Recycling-Codes: (a) LDPE [40]; (b) PP [41]

2.2.1 MS-COPO

Für diese Fraktion wurden ausschließlich Copolymer-Folien für Sammelkartenspiele des Herstellers *Dragon Shield* (Ivory Matte) [42] verwendet. Die Charakterisierung erfolgte über DSC und einer ergänzenden Lichtmikroskopie-Aufnahme des Folienquerschnitts.

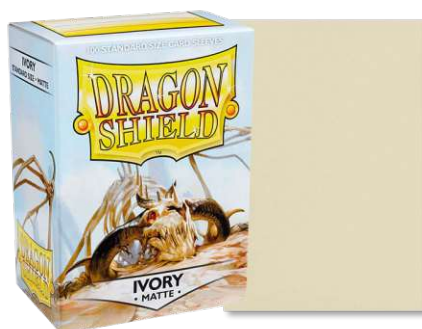


Abbildung 2.2 – MS-COPO: Dragon Shield Ivory Sleeves [42]

2.2.2 pc-PP-Folien

In dieser Fraktion sind alle gesammelten pc-Folien aus PP bzw., im Fall von Mehrschichtfolien, alle Folien, deren Hauptbestandteil PP ist. Die verschiedenen verwendeten Folien wurden mittels DSC & Lichtmikroskopie untersucht. Abbildung 2.3 zeigt exemplarisch einige der verwendeten Folien.



Abbildung 2.3 – Exemplarische Auswahl: pc-PP-Folien

2.2.3 pc-PE-Folien

Alle gesammelten pc-Folien aus LDPE sind in dieser Fraktion zusammengefasst. Die DSC einiger Folien legt nahe, dass sehr häufig LLDPE gemeinsam mit LDPE auftritt bzw. nur LDPE oder nur LLDPE verwendet wird, obwohl der Recycling-Code für LDPE auf der Folie abgedruckt ist. Die Fraktion wird daher übergreifend als “pc-PE-Folien” bezeichnet. Es wurden Verpackungen für Lebensmittel und Haushaltsprodukte (z.B. Küchenrolle, Toilettenpapier) verwendet, sowie Folien für industrielle Anwendungen, wie z.B. Folien zur Umwicklung von Paletten oder Beutel für Rohstoffe der Lebensmittelindustrie. Eine exemplarische Auswahl ist in Abbildung 2.4 zu finden.



Abbildung 2.4 – Exemplarische Auswahl: pc-PE-Folien

2.3 Versuchsreihen

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt und die Auswirkungen durch zehnmalige Mehrfachverarbeitung (MV) bei allen Materialien untersucht. Eine Beschreibung der Herstellungsverfahren und die Dokumentation der Parameter sind in Kapitel 3 zu finden.

Die Zusammensetzungen und Bezeichnungen der Versuchsreihen sind in den Tabellen 2.4 & 2.5 aufgeschlüsselt.

2.3.1 Versuchsreihe 1: Blends

In **Versuchsreihe 1** wurden zunächst Blends aus $PP3+LDPE$ in drei Mischungsverhältnissen hergestellt und untersucht. Auf Basis dieser Untersuchungen wurde der Blend mit dem vielversprechendsten Mischungsverhältnis mit den post-consumer Folienabfällen reproduziert und denselben Analysemethoden unterzogen.

Versuchsreihe 1 (V1)			
Serienname	individuelle Bezeichnung	Zusammensetzung	Anzahl der MV
PP3+LDPE_90/10	PP3+LDPE_90/10_00x	90% PP3 10% LDPE	00x MV
	PP3+LDPE_90/10_03x		03x MV
	PP3+LDPE_90/10_05x		05x MV
	PP3+LDPE_90/10_07x		07x MV
	PP3+LDPE_90/10_10x		10x MV
PP3+LDPE_80/20	PP3+LDPE_80/20_00x	80% PP3 20% LDPE	00x MV
	PP3+LDPE_80/20_03x		03x MV
	PP3+LDPE_80/20_05x		05x MV
	PP3+LDPE_80/20_07x		07x MV
	PP3+LDPE_80/20_10x		10x MV
PP3+LDPE_70/30	PP3+LDPE_70/30_00x	70% PP3 30% LDPE	00x MV
	PP3+LDPE_70/30_03x		03x MV
	PP3+LDPE_70/30_05x		05x MV
	PP3+LDPE_70/30_07x		07x MV
	PP3+LDPE_70/30_10x		10x MV
PP+PE_70/30_r	PP+PE_70/30_r_00x	70% pc-PP-Folien 30% pc-PE-Folien	00x MV
	PP+PE_70/30_r_03x		03x MV
	PP+PE_70/30_r_05x		05x MV
	PP+PE_70/30_r_07x		07x MV
	PP+PE_70/30_r_10x		10x MV

Tabelle 2.4 – Versuchsreihe 1: Blends (Zusammensetzung in Massen-%)

2.3.2 Versuchsreihe 2: Copolymere

In **Versuchsreihe 2** lag der Fokus auf den Copolymeren, wobei die gleichen Herstellungs- & Untersuchungsparameter wie in Versuchsreihe 1 verwendet wurden. Es wurde einerseits *BC918CF*, eigens gesammelte post-consumer Copolymer-Folien (*MS-COPO*) und eine Blend

namens *Misc*, verarbeitet und charakterisiert. Im Blend *Misc* wurden 25% *pc-Folien* (von Lebensmittelverpackungen ohne Kennzeichnung) aus eigener Sammlung zugegeben, um abzuschätzen, wie empfindlich die Folien hinsichtlich der Sortierung sind, da im realen Recyclingprozess nicht von einer perfekten Sortierung ausgegangen werden kann. Es wurde jedoch durch händisches Sortieren sichergestellt, dass Folien, die offensichtlich nicht aus Polyolefinen sind (weil z.B. durch einen entsprechenden Recycling-Code gekennzeichnet), in dieser Fraktion nicht enthalten sind.

Versuchsreihe 2 (V2)			
Serienname	individuelle Bezeichnung	Zusammensetzung	Anzahl der MV
BC918CF	BC918CF_00x		00x MV
	BC918CF_03x		03x MV
	BC918CF_05x	100% BC918CF	05x MV
	BC918CF_07x		07x MV
	BC918CF_10x		10x MV
MS-COPO	MS-COPO_00x		00x MV
	MS-COPO_03x		03x MV
	MS-COPO_05x	100% MS-COPO	05x MV
	MS-COPO_07x		07x MV
	MS-COPO_10x		10x MV
Misc	Misc_00x		00x MV
	Misc_03x	ca. 27% MS-COPO	03x MV
	Misc_05x	ca. 36% pc-PP-Folien	05x MV
	Misc_07x	ca. 12% pc-PE-Folien	07x MV
	Misc_10x	ca. 25% pc-Folien	10x MV

Tabelle 2.5 – Versuchsreihe 2: Copolymere (Prozentangaben in Massen-%)

KAPITEL

3

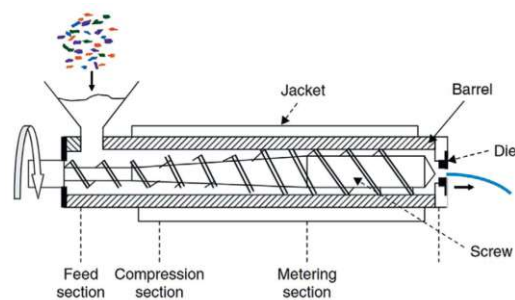
METHODEN

3.1 Herstellung der Prüfkörper

3.1.1 (Mehrfach-)Extrusion und Granulatherstellung



(a)



(b)

Abbildung 3.1 – Einschnecken Extruder: (a) Extron EX 18–26 1.5; (b) schematische Darstellung eines Einschneckenextruders [29]

Für die Herstellung der Granulate kam ein Einschnecken-Extruder vom Typ *EX 18–26 1.5* (produziert vom finnischen Extruderbauer *Extron*) zum Einsatz. Das Gerät besitzt drei individuell einstellbare Temperaturzonen. Die Zerkleinerung der gesammelten Folien und der extrudierten Stränge wurde durch eine Schneidmühle (*Fritsch Pulverisette 19*) mit 4 mm Reibeinsatz bewerkstelligt.

Für alle Serien wurde das gleiche Temperaturprogramm verwendet – es ist in Tabelle 3.1 zu finden – wobei die gewählten Parameter aus der Arbeit von *DI Christian Klösch, BSc* [38] übernommen wurden, damit die Ergebnisse 1:1 vergleichbar sind. Die extrudierten Stränge wurden bei Raumtemperatur an Luft abgekühlt und anschließend mit der Schneidmühle zerkleinert. Die Blend-Komponenten wurden vor der gemeinsamen Extrusion auf einer Laborwaage eingewogen und sorgfältig miteinander vermischt.

Bei allen hergestellten Serien (vgl. Abschnitt 2.3) wird mehrfaches mechanisches Recycling simuliert, indem die Materialien den Kreislauf “Extruder-Schneidmühle” mehrmals durchlaufen. Dabei wird die Anzahl der **Mehrfachverarbeitungen** gezählt, d.h. das **erstmalige Durchlaufen** des Kreislaufs entspricht der ersten Verarbeitung und somit der “**nullten**” **Mehrfachverarbeitung**. Insgesamt wurde jede Serie zehnmal mehrfachverarbeitet, wobei nach 0, 3, 5, 7 und 10 Mehrfachverarbeitungen Granulat zur Probenherstellung und Analyse entnommen wurde.

Feed-	Temperatur (°C)		Motordrehzahl (min^{-1})
	Compression-	Metering-Section	
165	240	200	75

Tabelle 3.1 – Extrusionsparameter für *EX 18-26 1,5* gewählt nach [38]; die Lage der Temperaturzonen ist Abbildung 3.1b zu entnehmen

Aus dem hergestellten Granulat wurden anschließend Probekörper durch Spritzguss, Heizpressen und Folienblasen erzeugt.

3.1.2 Probenherstellung durch Spritzguss

Die Prüfkörper für Zug- und Schlagzugversuch wurden mit einem Doppelschneckenextruder (*Haake Mini Lab* des Herstellers *Thermo Scientific*) in Kombination mit einer Kolbenspritzgussanlage (*Haake Mini Jet II* ebenfalls von *Thermo Scientific*) hergestellt. Für alle Versuchsreihen wurden gleiche Prozessparameter (nach *DI Christian Klösch, BSc* [38]) gewählt, diese sind in Tabelle 3.2 zu finden.

Temperatur (°C)			Motordrehzahl (min^{-1})	Einspritzphase	Nachdruckphase
Schnecken	Zylinder	Form			
240	240	40	100	350 bar für 10 s	

Tabelle 3.2 – Prozessparameter für Herstellung aller Spritzgussproben gemäß [38]



Abbildung 3.2 – *Haake Mini Lab* (links) und *Haake Mini Jet II* (rechts)

Die Abmessungen der Spritzgussproben für den Zugversuch sind in *DIN EN ISO 527-2* [43] genormt und entsprechen der Prüfkörperform 5A. Die Dimensionen der hergestellten Schlagzugproben sind in *DIN EN ISO 8256* [44] als Prüfkörperform Typ 1 festgelegt. Die 2 mm tiefen Kerben der Schlagzugproben wurden beidseitig, in der Mitte der langen Seite, mit einem Kerbmesser (Radius $R = 1 \text{ mm}$), auf einem Kerbgerät (*Ceast Notch-Vis*) hergestellt.

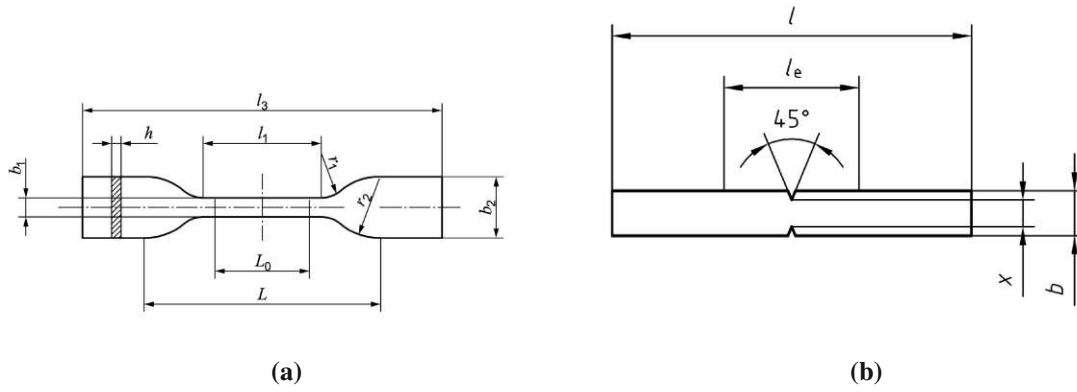


Abbildung 3.3 – Geometrie der Prüfkörper: (a) Zugprobe nach *DIN EN ISO 527-2* [43];
(b) Schlagzugprobe nach *DIN EN ISO 8256* [44]

3.1.3 Probenherstellung durch Heizpressen

Die Probenplättchen für die rheologischen Prüfverfahren wurden mit einer *Collin P 200 P* Heizpresse erzeugt. Das Gerät ermöglicht ein fünfphasiges temperatur-, druck- & zeitgesteuertes Programm – die verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.3 dokumentiert.

	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
Druck (bar)	1	5	30	5	5
Temperatur (°C)	160	210	210	210	30
Zeit (min)	5	5	5	1	12

Tabelle 3.3 – Heizpressen: Pressparameter zur Herstellung der rheologischen Probenplättchen

Die erzeugten Scherrheologie-Plättchen sind rund, haben einen Durchmesser von 25 mm und sind 1,2 mm dick. Für die Dehnrheologie-Streifen wurden quadratische Plättchen mit 60 mm Kantenlänge und einer Stärke von 0,8 mm gepresst. Anschließend wurden daraus Streifen mit den Abmessungen 8x20 mm ausgeschnitten, welche für die Versuche verwendet wurden.

3.1.4 Probenherstellung durch Folienblasen

Um zu zeigen, dass die mehrfach rezyklierten Granulate wieder für Folienprodukte verwendet werden könnten, wurden Folien geblasen. Dazu ist eine kleine Folienblasanlage vom Typ *Ultra Micro Blown-Film Line* des Laborgeräteherstellers *LabTec* zum Einsatz gekommen. Aus den geblasenen Folienschläuchen wurden die Prüfkörper für Folienzugversuch und Durchstoßversuch ausgeschnitten. Die Proben für den Folienzugversuch wurden sowohl in Schlauchrichtung (longitudinal) als auch in Umfangsrichtung (transversal), also um 90° zur longitudinalen Richtung gedreht, entnommen. Die Geometrie der Folienzugproben ist an *DIN EN ISO 527-3* [45] (Probekörper Typ 2) angelehnt, wobei deren Länge von der Vorgabe der Norm abweicht, um den Dehnungsbereich der verwendeten Prüfmaschine nicht zu überschreiten. Die Abmessungen der Folienzugproben sind 10x70 mm ($b \times l_3$ in Abbildung 3.4). Für den Durchstoßversuch nach *DIN EN 14477* [46] wurden Kreise mit Durchmesser 20 mm ausgeschnitten.

Extruder		Foliendüse	Gebläse	Rollen
Drehzahl min^{-1}	Temperatur $^{\circ}C$	Temperatur $^{\circ}C$	Drehzahl min^{-1}	Wickel-Geschwindigkeit m/min
100 – 120	190	180	1500 – 1600	1,8

Tabelle 3.4 – Folienblasen: Prozessparameter

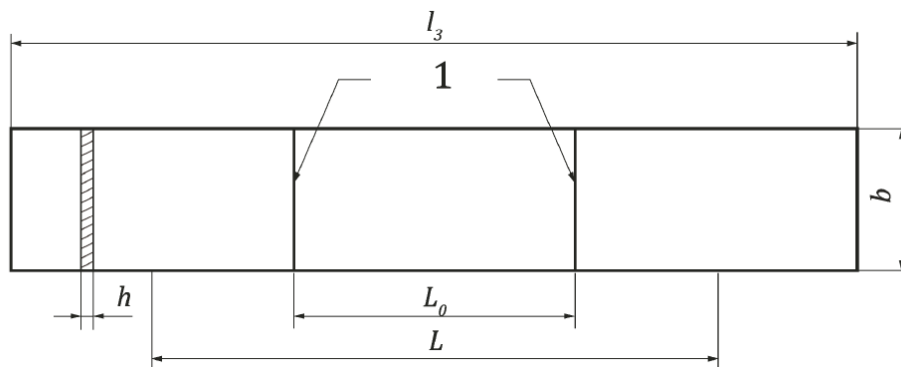


Abbildung 3.4 – Geometrie der Folienzugproben [45]

Durch den Blasvorgang kann es bei nicht mischbaren Blends zu einer Dehnung (Orientierung) der Subphasen in der Matrix kommen, wie *Barry A. Morris* [47] [48] berichtet. Die Dehnung und Orientierung der Subphasen wird laut *Morris* [48] durch vier Faktoren – ursprüngliche Phasengröße, Elastizität des jeweiligen Polymers, Blendverhältnis (Mengenanteil der Subphase) und *Draw-Ratio* – beeinflusst. Letzteres ist für den Folienblasprozess von zentraler Bedeutung. Möchte man die Streckung der Schmelze in Schlauchrichtung (longitudinal) beurteilen, dann wird dafür das *Draw-Down-Ratio* (DDR) verwendet, welches das Verhältnis von Aufwickelgeschwindigkeit v_f und der Geschwindigkeit der Schmelze am Ringdüsenaustritt v_o darstellt. In transversaler Richtung wird die Streckung durch das *Blow-Up-Ratio* (BUR) beschrieben, welches als Durchmesser Verhältnis von Blase D_f und der Ringdüse D_o angegeben wird. DDR und BUR sind zueinander invers proportional und das *Draw-Ratio* wird in der Literatur verwendet, um diesen Zusammenhang genauer zu beschreiben. [48]

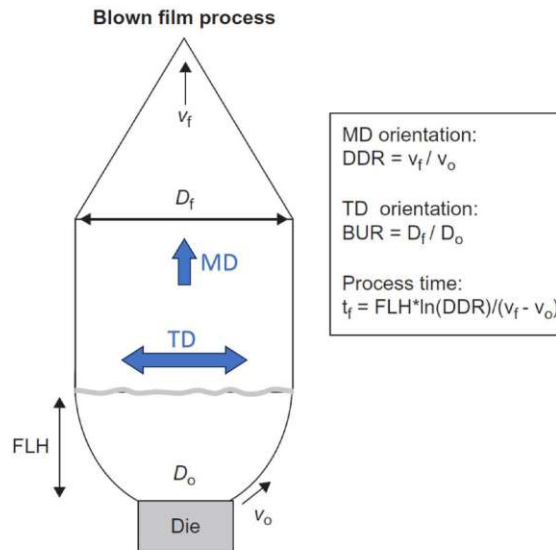


Abbildung 3.5 – Schematische Darstellung des Folienblasprozesses: Aus der Ringdüse (Die) tritt das Polymer aus und wird durch v_f in longitudinaler Richtung (= machine direction MD) gestreckt, wobei die Polymerschmelze durch die Luft in der Blase auch aufgeblasen wird und somit auch in transversale Richtung (= transverse direction TD) gestreckt wird. Rechts im Bild: Formeln für *Draw-Down-Ratio* DDR und *Blow-Up-Ratio* BUR [48] (blaue Pfeile sind eigens hinzugefügt)

Durch diesen inversen Zusammenhang, ist daher in nicht bzw. schlecht mischbaren Blends bei einem sehr kleinen BUR mit einem sehr großen DDR zu rechnen und somit auch mit einer starken longitudinalen Orientierung von Subphasen, wie Abbildung 3.6 eindrucksvoll

zeigt. [48] Halten sich BUR und DDR in etwa die Waage, ist auch die Erzeugung von biaxial orientierten Folien durch den Blasprozess möglich. [49] Ein exemplarisches Beispiel für den Folienblasprozess stellt Abbildung 3.7 dar, wobei besonderes Augenmerk auf den eher dünnen Schlauch gelegt werden sollte, da bei allen Materialien, nur kleine Blasendurchmesser herstellbar waren.



Abbildung 3.6 – Streckung der Zweitphase (Polybuten PB) durch den Folienblasprozess in einer Polyolefin-Matrix (MD: machine direction, entspricht der longitudinalen Richtung) [48]



(a)



(b)

Abbildung 3.7 – Folienblasanlage *Ultra Micro Blown-Film Line*

3.2 Mechanische Methoden

3.2.1 Zugversuch

Für alle Zugversuche, d.h. sowohl für die spritzgegossenen Prüfkörper, als auch für die geblasenen Folien-Prüflinge, wurde eine *Zwick Roell Z050* Universalprüfmaschine benutzt.

Zugversuch der Spritzguss-Prüfkörper

Der Zugversuch zählt zu den quasistatischen Prüfverfahren und ist einer der grundlegenden Versuche zur Ermittlung von Werkstoffparametern. Die Prüfkörper werden hierbei kontinuierlich, d.h. stoßfrei und mit konstanter Geschwindigkeit, in die Länge gezogen bis die Probe reißt. Prüfmaschine und Versuchsaufbau müssen einen einachsigen, zügigen Spannungszustand gewährleisten und dürfen die Versuche nicht beeinflussen. Die Prüfkörper müssen frei von etwaigen Mängeln sein und deren Abmessungen müssen dokumentiert werden. Das Ergebnis des Versuchs stellt das sogenannte Spannungs/Dehnungs-Diagramm (σ/ε -Diagramm) dar, wobei mechanische Spannung σ , sowie Dehnung ε , über Ausgangsquerschnitt A und Ausgangslänge L_0 des Zugstabes, aus den beiden Messgrößen (ertragene Kraft F und Längenerhöhung ΔL_0 des Prüflings) berechnet werden. [50, 51] In Gleichung 3.1 [50] & 3.2 [50] ist die Berechnung dieser beiden Größen zu finden.

$$\sigma[MPa] = \frac{F[N]}{A[mm^2]} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon[\%] = \frac{\Delta L_0[mm]}{L_0[mm]} * 100 \quad (3.2)$$

Je nach Werkstoffeigenschaften kann der Kurvenverlauf im σ/ε -Diagramm sehr unterschiedlich aussehen. In Abbildung 3.8 sind vier typische Kurvenverläufe dargestellt: Kurve 1 zeigt sprödes Werkstoffverhalten, Kurve 2 & 3 stellen duktile Kunststoffe, mit (Kurve 2) & ohne (Kurve 3) Steigerung der Spannung nach der Streckgrenze, dar und Kurve 4 symbolisiert

gummiähnliche Kunststoffe. [50]

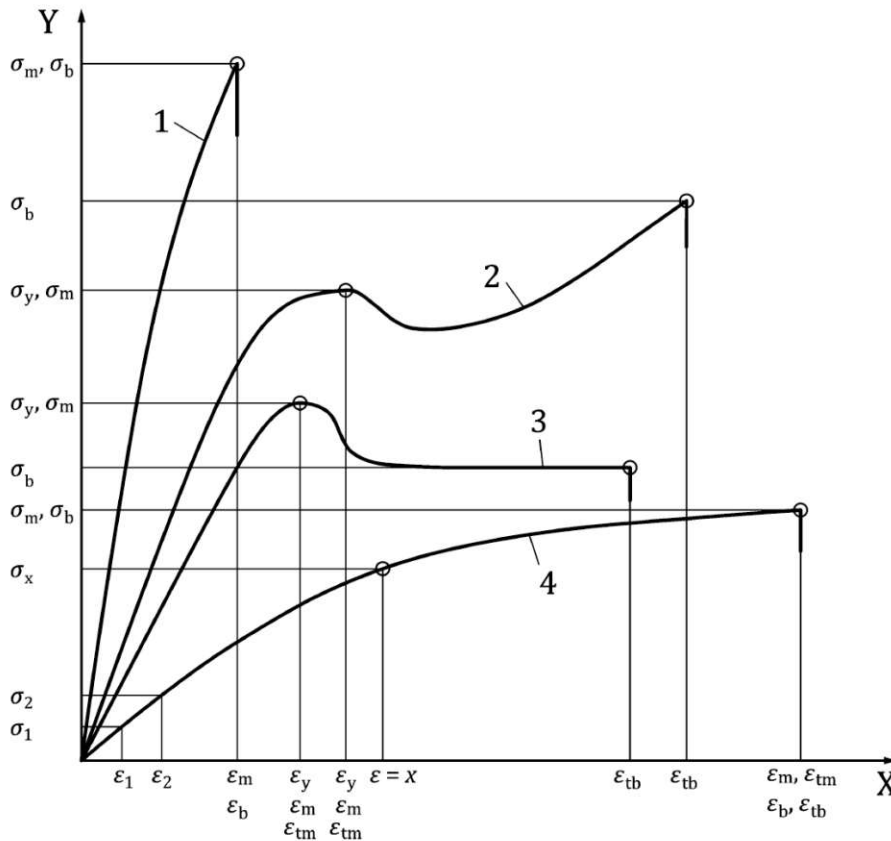


Abbildung 3.8 – Typische σ/ε -Kurven für Kunststoffe [50]

Wie bei den metallischen Werkstoffen, existiert auch bei den Kunststoffen ein Hook'scher Bereich, d.h. ein Bereich mit linearem Zusammenhang zwischen Spannung σ und Dehnung ε . Der Proportionalitätsfaktor wird Elastizitätsmodul (E-Modul) E_t genannt. [52] Somit gilt nach Gleichung 3.3 [52]:

$$\sigma[MPa] = E_t[MPa] * \varepsilon \quad (3.3)$$

Dieser Zusammenhang gilt für Polymerwerkstoffe i.A. nicht exakt. [52] Für die Bestimmung des Zugmoduls (= E-Modul) E_t unterscheidet *DIN EN ISO 527-1* [50] zwei unterschiedliche Berechnungsverfahren. In der vorliegenden Arbeit wurde der E-Modul über die Berechnung der Sekantensteigung ermittelt (Gleichung 3.4 [50, 52]).

$$E_t [MPa] = \frac{(\sigma_2 - \sigma_1) [MPa]}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) [\%]} = \frac{(\sigma_2 - \sigma_1) [MPa]}{(0,25 - 0,05) [\%]} \quad (3.4)$$

Die Steigung der Sekante wird durch zwei σ/ε -Wertepaare ermittelt, wobei $\varepsilon_1 = 0,05\%$ & $\varepsilon_2 = 0,25\%$ definiert sind und σ_1 & σ_2 die dazugehörigen Spannungswerte darstellen. [50, 52]

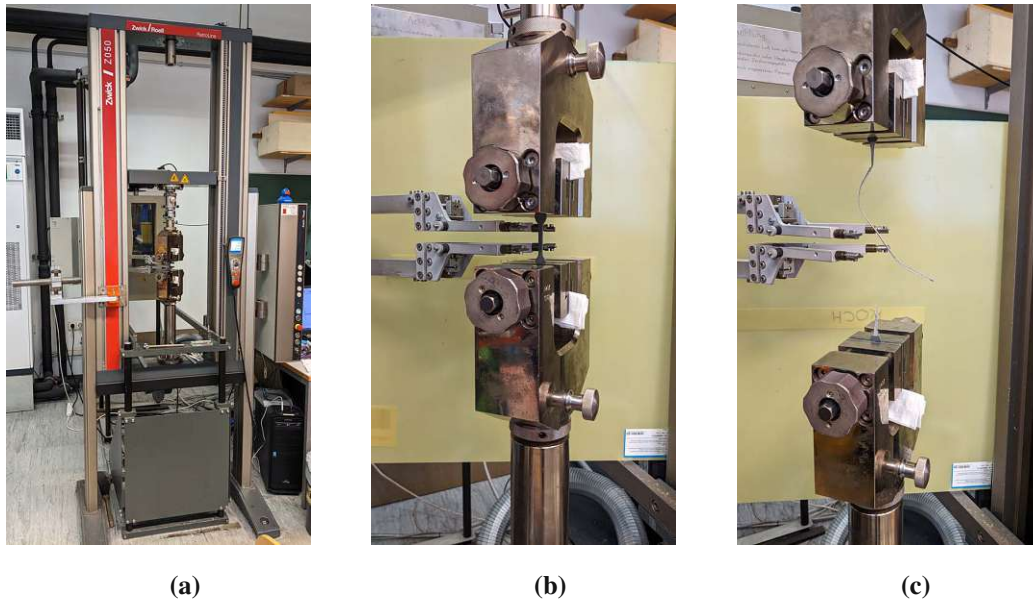


Abbildung 3.9 – (a) Zugprüfmaschine *Zwick/Roell Z050* mit eingebautem Versuchsaufbau für die Spritzgussproben; (b) eingespannte Probe vor der Prüfung; (c) gerissene Probe nach der Prüfung

Es wurden Bruchdehnung ε_B und E-Modul E_t für die Untersuchungen herangezogen. Die Versuche wurden in Anlehnung an die Vorgaben der *DIN EN ISO 527-1* [50], mit einer lagegeregelten Prüfgeschwindigkeit von 20 mm/min für ε_B und einer dehnregulierten Geschwindigkeit von 1 %/min für E_t , durchgeführt.

Zugversuch der Folien-Prüfkörper

Die hergestellten Folienproben wurden in Anlehnung an die Vorgaben der *DIN EN ISO 527-3* [45], mit einer Traversengeschwindigkeit von 50 mm/min, geprüft. Der Zugversuch erfolgte analog zu jenem der Spritzgussproben, wobei pro geblasener Folie zwei Orientierungen (longitudinal und transversal) geprüft wurden (vgl. Abschnitt 3.1.4). Für die Auswertung wurde

der Parameter “Längenänderung bei Bruch” (in mm) betrachtet.

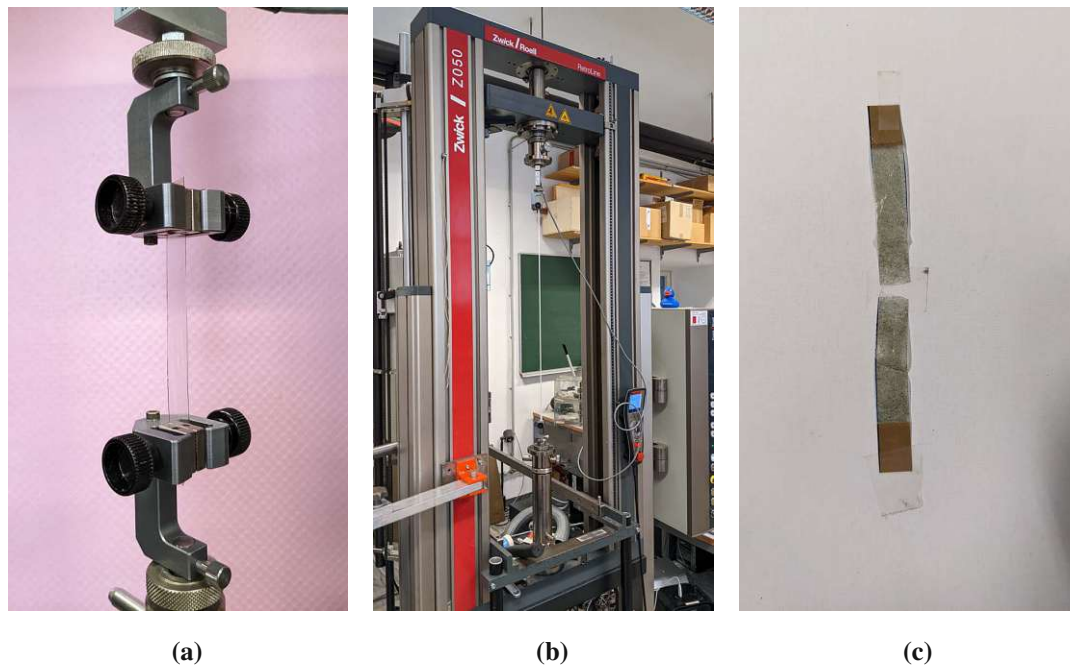


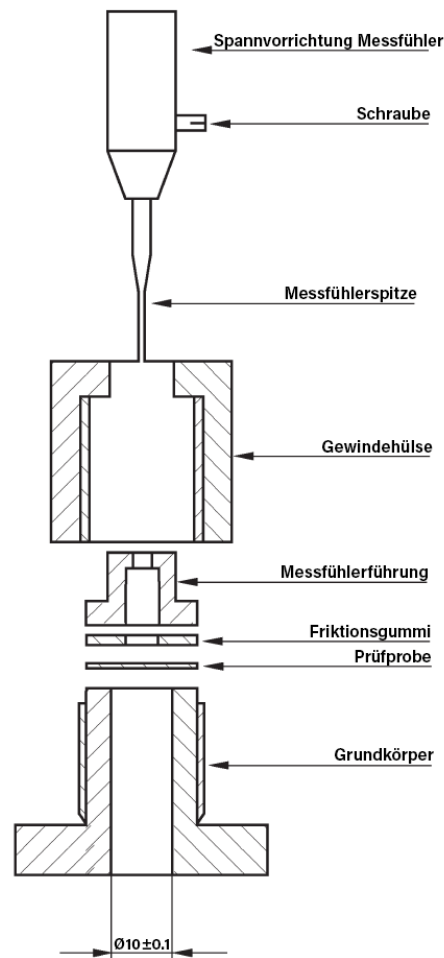
Abbildung 3.10 – Eindrücke aus dem Folienzugversuch: (a) Eingespannte Folienprobe; (b) Probe aus BC918CF, welche den Messbereich der Prüfmaschine sprengte (danach wurde die untere Einspannstelle etwas nach unten verlegt); (c) gerissene Folienprobe

3.2.2 Durchstoßversuch

Die Durchstoßversuche wurden an den geblasenen Folien in Anlehnung an die Vorgaben der *DIN EN 14477* [46] auf der Universalprüfmaschine *Zwick/Roell Z050* durchgeführt. Die ausgeschnittenen Kreise wurden, wie in *Abbildung 3.11b* beschrieben, in einem Probenhalter eingespannt und anschließend mit einem Messfühler aus gehärtetem Stahl (Durchmesser der aufgeklebten Kugel = 0,8 mm) mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10 mm/min durchstoßen.



(a)



(b)

Abbildung 3.11 – Durchstoßversuch: (a) Folienprobe, eingespannt im Probenhalter; (b) exemplarischer Aufbau des Probenhalters nach *DIN EN 14477* [46]

Gemessen werden die benötigte Kraft in Newton und die Dehnung in mm. Aus diesen beiden Datensätzen ergibt sich die sog. *Durchstoßkurve* (vgl. Abbildung 3.12). Aus dieser Kurve wird die zum Durchstoßen der Folie benötigte Energie (= Durchstoßenergie) ermittelt, indem die Fläche unter der Kurve vom Beginn bis zum globalen Maximum durch Integration entlang der horizontalen Achse berechnet wird. [46]

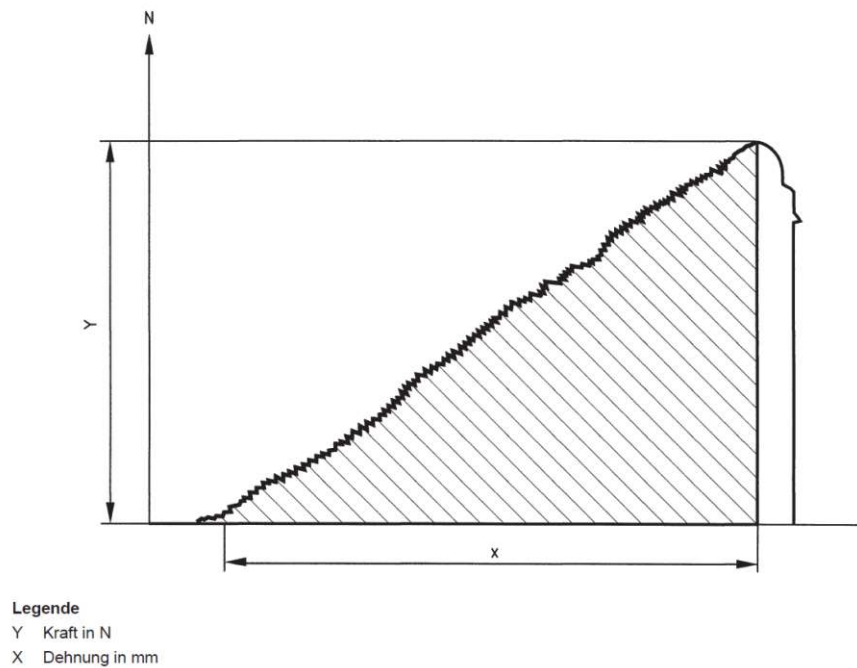


Abbildung 3.12 – Schematische Durchstoßkurve gemäß *DIN EN 14477* [46]: die schraffierte Fläche stellt die Durchstoßenergie in mJ dar

3.2.3 Schlagzugversuch

Der Schlagzugversuch stellt ein dynamisches Werkstoffprüfverfahren dar und dient zur Ermittlung der Schlagzugzähigkeit des Materials. Dafür werden üblicherweise Pendelschlagwerke verwendet, welche die Probe schlagartig, durch ein fallendes Pendel, mit hoher Geschwindigkeit zerstören. Im konkreten Fall ist ein Schlagpendel vom Typ *Instron Ceast 9050* (siehe Abbildung 3.13) zum Einsatz gekommen. Die gekerbten Probekörper (vgl. Abschnitt 3.1.2) werden einseitig, waagrecht in die Prüfmaschine eingespannt. Am freien Probenende wird ein Querjoch (Masse 15g) befestigt. Das Pendel (auch Hammer genannt) wird durch manuelle Betätigung aus der Ruhelage gebracht, wodurch dieses fällt und dabei an der tiefsten Stelle auf das Querjoch trifft und die Probe so, an der zuvor gekerbten Stelle, zerstört. Das verwendete Equipment (Hammer und Pendelschlagwerk) ist kalibriert, wodurch die Verlustarbeit im Messergebnis bereits berücksichtigt ist. Der Output des Prüfgeräts ist die von der Probe aufgenommene Arbeit E in Joule. Aus Arbeit und den Abmessungen des Restquerschnitts (Restbreite x & Resthöhe h) wird die Schlagzugzähigkeit a_{tN} (Gleichung 3.5) berechnet. [44]

$$a_{tN} \left[\frac{kJ}{m^2} \right] = \frac{E[J]}{x[mm] * h[mm]} * 10^3 \quad (3.5)$$



Abbildung 3.13 – Schlagzugversuch: Pendelschlagwerk *Instron Ceast 9050*

3.3 Rheologische Methoden

Der Begriff *Rheologie* stammt aus dem Griechischen und bedeutet wortwörtlich “Lehre des Fließens”. Rheologische Untersuchungen beschäftigen sich somit mit dem Fließverhalten und der Deformation von Stoffen. [53, 54]

3.3.1 Schmelze-Massefließrate MFR bzw. MFI

Die Schmelze-Massefließrate (kurz MFR, oder MFI für Melt-Flow-Index) ist eine industrienahe Kenngröße, mit der das Fließverhalten einer Polymerschmelze schnell und unkompliziert ermittelt werden kann. Das angewandte Verfahren ist in *DIN EN ISO 1133-1* [55] standardisiert. Dabei wird zwischen Verfahren A (Bestimmung der Masse) und Verfahren B (Bestimmung der Weglänge) unterschieden. Es wurde in dieser Arbeit ausschließlich Verfahren A angewandt. Für die Bestimmung des MFI kam ein *Karg MeltFlow Basic 3100.000* Schmelzindex-Prüfgerät zum Einsatz (vgl. Abbildung 3.14a).

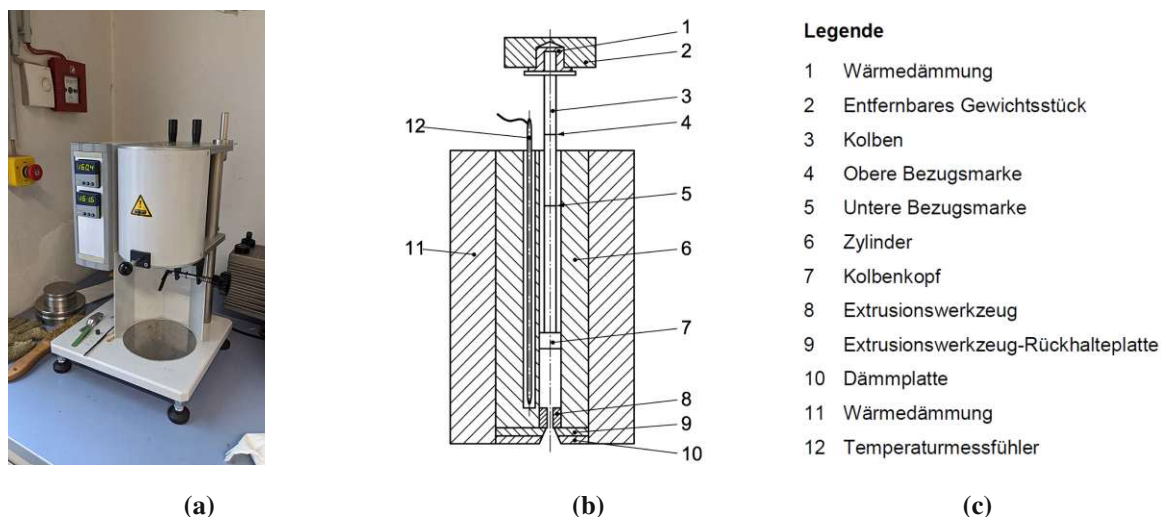


Abbildung 3.14 – (a) MFI-Prüfgerät *Karg MeltFlow Basic 3100.000*; (b) schematischer Aufbau eines MFI-Prüfgeräts *DIN EN ISO 1133-1* [55]; (c) Legende zu b [55]

Der MFI wurde für alle Materialien bei einer Temperatur von 230°C und mit einem Prüfungsgewicht von 2,16 kg bestimmt. Dafür wurde der Zylinder (6 in Abbildung 3.14b) mit den jeweiligen Flakes gefüllt, eine kurze Zeit gewartet, damit die Flakes erweichen können, und anschließend mit dem Prüfungsgewicht belastet. Durch die Belastung wird das Material durch eine Düse (mit Radius 1 mm; 8 in Abbildung 3.14b) gedrückt und es entsteht ein Strang, welcher in definierten Zeitabständen abgeschlagen wird. Es wurden pro Material 8 Stränge abgeschlagen und anschließend abgewogen. Daraus wurden Mittelwert & Standardabweichung des MFI gebildet, welche in der Einheit $g/10min$ angegeben werden.

3.3.2 Scherrheologie

Für die Verarbeitung von Kunststoffen ist die Kenntnis von Viskosität, Molmasse¹ und Molmassenverteilung² unabdingbar. Diese Größen können über scherrheologische Methoden beurteilt werden und ermöglichen dadurch die (indirekte) Beobachtung über deren Veränderung im Zuge des Recyclings. [53, 54]

¹Maß für die Länge einer Makromolekülkette [53]

²beschreibt die Variation der Kettenlängen innerhalb des Polymers [53]

Frequency Sweep

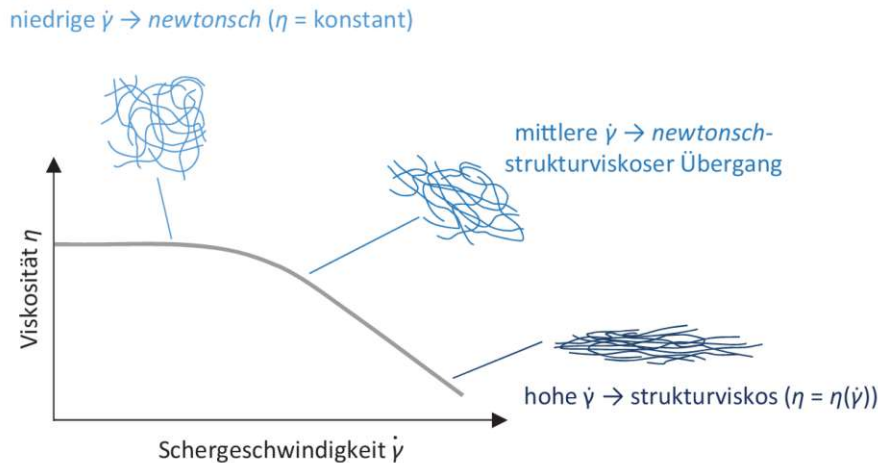


Abbildung 3.15 – Schematische Viskositätskurve einer strukturviskosen Kunststoffschmelze [53]

Während des Frequency Sweeps wird ein definierter Frequenzbereich durchlaufen. Im Ruhezustand und bei sehr niedrigen Frequenzen sind die Kunststoffketten ineinander verknäult, also im Zustand der maximalen Entropie. Bei steigender Frequenz ω bzw. Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ kommt es, durch die hervorgerufenen Schubspannungen τ zwischen den Ketten, zu deren Orientierung. Je paralleler die Ketten orientiert sind, desto weniger Energie wird benötigt, um die Ketten gegeneinander abgleiten zu lassen. In der Viskositätskurve macht sich dies in einem Abfall der Viskosität η mit steigender Frequenz bemerkbar, wie Abbildung 3.15 zeigt. Die Viskosität einer Polymerschmelze ist somit nicht nur abhängig von Temperatur und Druck, sondern auch von der auftretenden Schergeschwindigkeit – man spricht hierbei von der sog. *Strukturviskosität*. Die Viskosität einer Polymerschmelze wird durch zwei Plateauwerte begrenzt: Nullviskosität η_0 (bei $\dot{\gamma} \rightarrow 0$) und Unendlich-Viskosität η_∞ ($\dot{\gamma} \rightarrow \infty$). [53]

Sowohl im festen, als auch schmelzflüssigen Zustand zeigen Kunststoffe viskoelastisches Materialverhalten. Bei Belastung tritt somit anfangs rein elastische Verformung auf (wie bei einer Feder) und nach etwas Zeit unter konstanter Lasteinwirkung tritt weitere Verformung auf (viskoses Verhalten analog zu einem Dämpfer). Für den Frequency Sweep kann diese Eigenschaft genutzt werden, da bei oszillatorischer Scherbeanspruchung die Kunststoffschmelze durch eine Parallelschaltung von Feder und Dämpfer mit frequenzabhängigen Parametern (= *Voigt-Kelvin-Modell*) beschrieben werden kann. [53]

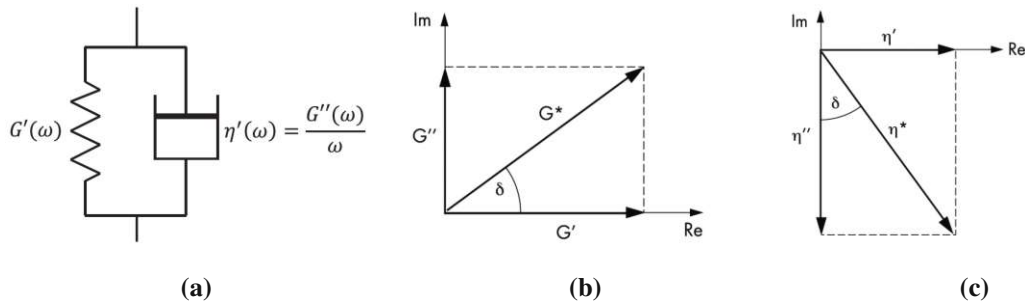


Abbildung 3.16 – Das Voigt-Kelvin-Modell: (a) Parallelschaltung von Feder und Dämpfer [53]; (b) Zeigerdiagramm von Speichermodul G' & Verlustmodul G'' [54]; (c) Zeigerdiagramm von Wirkviskosität η' & Blindviskosität η'' [54]

Daher können auch die Materialparameter in elastische und viskose Komponenten unterteilt werden. In Abbildung 3.16a stellt der Speichermodul $G'(\omega)$ den elastischen und der Verlustmodul $G''(\omega)$ (indirekt über $\eta'(\omega)$) den viskosen Anteil dar. [53, 54]

Analog zur Wechselstromtechnik kann aufgrund der Zeitabhängigkeit des viskosen Anteils eine Phasenverschiebung δ zwischen vorgegebener Scherrate $\dot{\gamma}(t)$ und der auftretenden Schubspannung $\tau(t)$ beobachtet werden. Diese Phasenverschiebung ermöglicht die Darstellung von Viskosität und Schubmodul als komplexe Zahlen in einem Zeigerdiagramm (vgl. Abbildung 3.16b & 3.16c).[54]

Der komplexe Modul G^* ist durch den Quotienten aus auftretender Schubspannung $\tau(t)$ und Scherdehnung $\dot{\gamma}(t)$ definiert und kann, wie jede komplexe Zahl, in Real- (Speicher-) & Imaginärteil (Verlustmodul) unterteilt werden (Gleichung 3.6 [54]). Gleiches gilt für die komplexe Viskosität, welche aus dem Quotienten aus auftretender Schubspannung $\tau(t)$ und Scherrate $\dot{\gamma}(t)$ gebildet wird (Gleichung 3.7 [54]). [54] Eine Tabelle aller verwendeten Formelzeichen und den dazugehörigen SI-Einheiten ist am Ende dieses Unterkapitels zu finden (Tabelle 3.6).

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = G' + i * G'' \quad (3.6)$$

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \eta' - i * \eta'' \quad (3.7)$$

Der Betrag des komplexen Moduls $|G^*|$ und jener der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ können über den Satz des Pythagoras gebildet werden und hängen über die Kreisfrequenz ω zusammen (Gleichung 3.8 [54]). [53, 54]

$$|\eta^*| = \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{|G''|}{\omega} * \sqrt{1 + \left(\frac{G'}{G''}\right)^2} \quad (3.8)$$

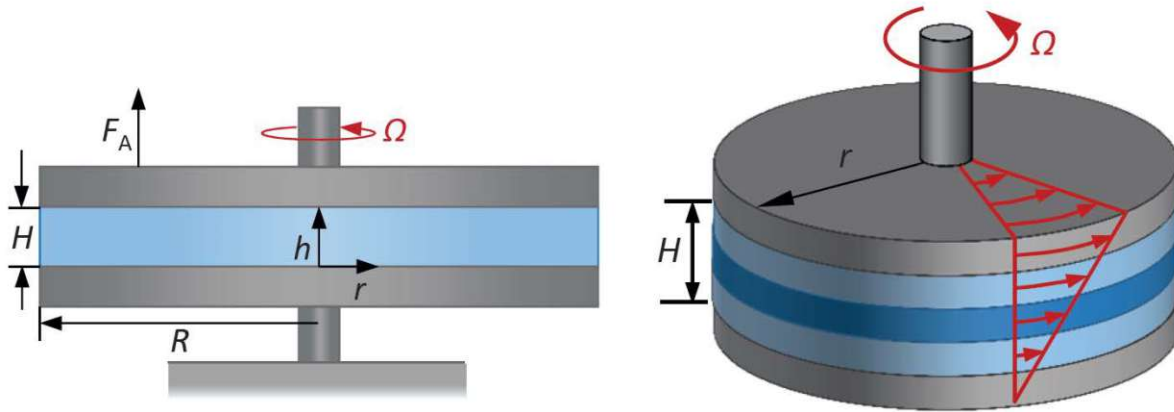


Abbildung 3.17 – Platte-Platte-Rheometer: Systematischer Aufbau [53]

Für die Frequency Sweeps wurde ein Rheometer (Typ: *Anton Paar MCR 302*) des Herstellers *Anton Paar* verwendet. Die Messungen wurden mit einem Platte-Platte-System (Bezeichnung Stempel: *PP25-SN39840*), unter Stickstoffatmosphäre, bei einer konstanten Temperatur von 230°C durchgeführt. Dabei führte nur der obere Stempel eine Drehbewegung aus. Über den durchlaufenen Frequenzbereich (von ω) von 628 bis 0,1 (in *rad/s*) wurden 25 Messpunkte aufgenommen. Die Spaltbreite wurde auf 1 mm festgelegt.

Frequency Sweep	
Temperatur (°C)	230
Kreisfrequenz ω (rad/s)	628 – 0,1
Anzahl Messpunkte	25

Tabelle 3.5 – Frequency Sweep: Parameter

Drehmoment $M(t)$ und Phasenverschiebung bzw. Verlustwinkel δ wurden gemessen, wodurch die Schubspannung τ und folglich auch die anderen Größen G^* , G' , G'' , $|G^*|$, η^* , η' , η'' & $|\eta^*|$ von der Software des Geräts berechnet wurden.

Aus diesen Daten wurden, für jede Mehrfachverarbeitungsreihe (= MV-Serie) zwei Diagramme erstellt. Einerseits $|\eta^*|$ über ω und andererseits G' & G'' über ω . In Anlehnung an das phänomenale Buch von *Thomas G. Mezger* [54] wird im Folgenden versucht, zu erklären, worauf bei diesen Diagrammen besonders zu achten ist:

 For Mr. & Mrs. Cleverly³

Durch die Änderung der Krümmung und der Höhe der Nullviskosität ermöglicht die Viskositätskurve Aussagen über die Molmassenverteilung (molecular mass distribution MMD) und die Größe der mittleren Molmasse M_W , wie Abbildung 3.18 darlegt. Je größer die mittlere Molmasse, desto größer die Nullviskosität und desto weiter wird das Nullviskositätsplateau (newtonsches Plateau) nach links verschoben. Der Kurvenverlauf im strukturviskosen Bereich bleibt durch M_W unbeeinflusst, wird jedoch durch die MMD beeinflusst (vgl. Abbildung 3.18b). [53]

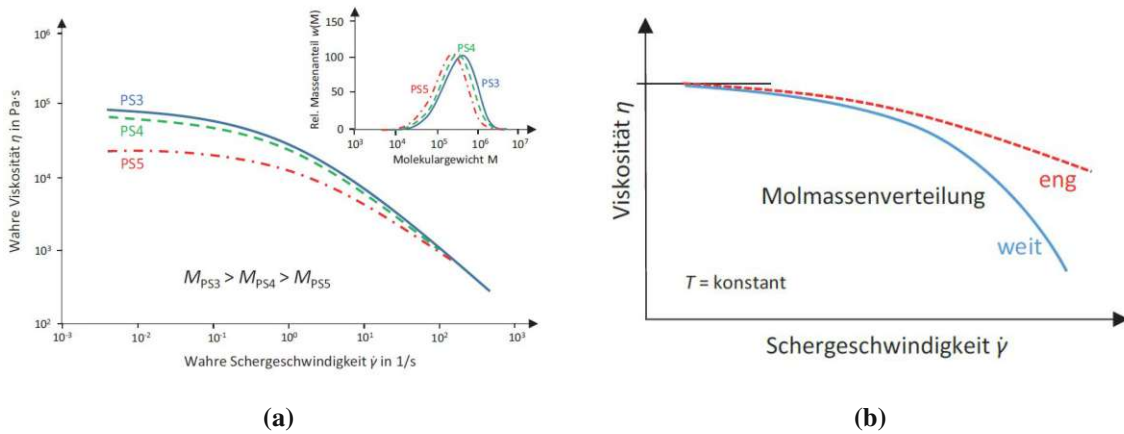


Abbildung 3.18 – Einflüsse auf die Viskositätskurve: (a) Viskositätskurven von 3 verschiedenen Polystyrol-Typen (PS): Einfluss der Höhe der mittleren Molmasse auf die Viskositätskurve [53];
(b) Einfluss der MMD auf den Verlauf der Viskositätskurve (qualitativ) [53]

³als Stilmittel von *Thomas G. Mezger* [54] übernommen

Hinsichtlich der Untersuchung des Degradationsverhaltens sind die Kurven von Speicher- & Verlustmodul von besonderem Interesse. Durch Vergleichen von Kurven nach verschiedenen Mehrfachverarbeitungen ist es möglich, anhand der Verschiebung des Schnittpunktes von G' & G'' (= Cross-Over-Point bzw. COP), Aussagen über die Veränderung von M_W und MMD zu treffen [53], wie Abbildung 3.19 zeigt.

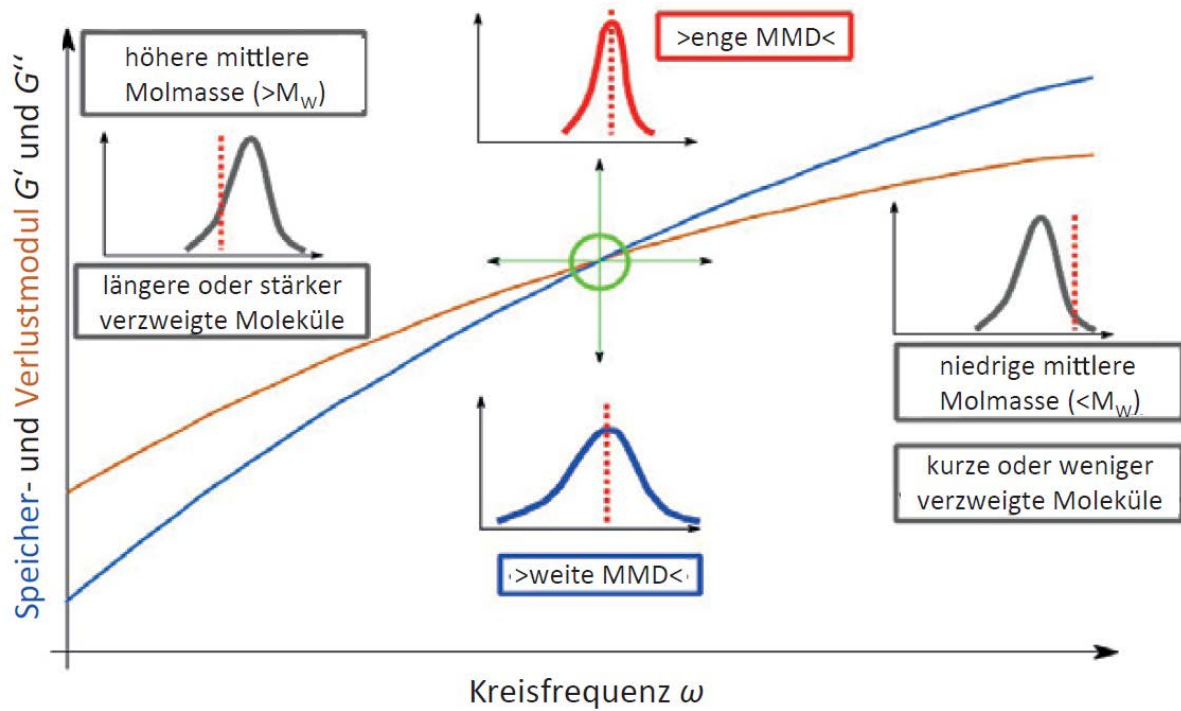


Abbildung 3.19 – COP-Verschiebung durch Änderung von M_W und MMD [53]

Neben dem COP sind auch die Verläufe der G' - & G'' -Kurven von großem Interesse, da sich deren Form (vor allem im Bereich geringer Frequenzen) für verzweigte bzw. vernetzte Polymere von der Kurvenform unverzweigter Polymere unterscheidet (vgl. Abbildung 3.20). [54]

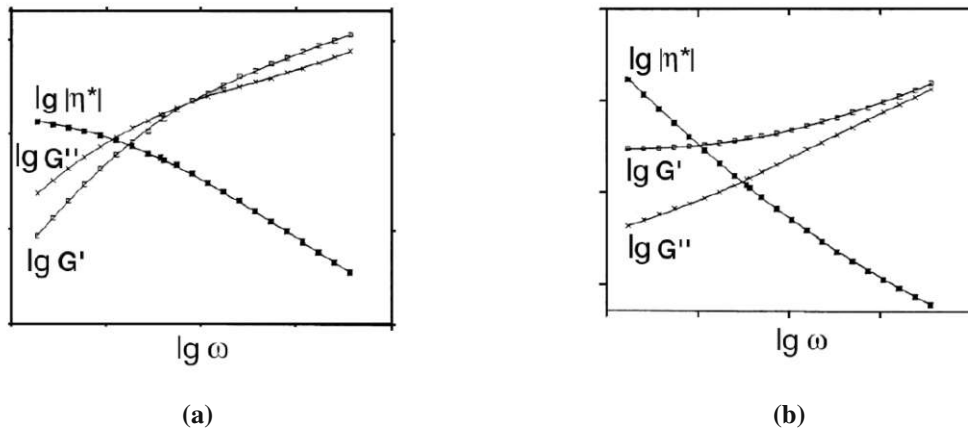


Abbildung 3.20 – Vergleich zwischen (a) unverzweigten Polymeren [54] und (b) verzweigten bzw. vernetzten Polymeren [54]

Formal beschreibt *Mezger* [54] die Kurvenverläufe durch Grenzwerte. Für unverzweigte bzw. unvernetzte Kunststoffe gilt: Mit sinkender Frequenz nähern sich die Kurven für Speicher- & Verlustmodul dem Wert von 0 Pa ohne Ausbildung eines Plateaus. Für verzweigte bzw. vernetzte Kunststoffe gilt hingegen: Die Kurven für Speicher- & Verlustmodul nähern sich mit sinkender Kreisfrequenz einem Plateauwert, ungleich 0 Pa. [54]

Die Viskositätskurve $\lg|\eta^*|$ in Abbildung 3.20a (unverzweigte Polymere) nähert sich mit sinkender Kreisfrequenz ebenfalls einem Plateauwert, der bereits beschriebenen Nullviskosität. Im Gegensatz dazu zeigt die Viskositätskurve $\lg|\eta^*|$ des verzweigten bzw. vernetzten Polymers (Abbildung 3.20b) mit sinkendem ω eine steigende Tendenz. [54]

Diese Feinheiten in den Kurvenverläufen geben, obwohl indirekt, gute Auskunft über auftretende Degradationsmechanismen sowie über andere Vorgänge an der Molekülkette.

 **End of the Cleverly section⁴**

⁴als Stilmittel von *Thomas G. Mezger* [54] übernommen

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
ω	Kreisfrequenz	rad/s
τ	Schubspannung	MPa
γ	Scherung bzw. Scherdehnung	%
$\dot{\gamma}$	Scherrate bzw. Schergeschwindigkeit	s^{-1}
η	dynamische Viskosität	$Pa * s$
η_0	Nullviskosität	$Pa * s$
η_∞	unendlich Viskosität	$Pa * s$
η^*	komplexe Viskosität	$Pa * s$
η'	Wirkviskosität	$Pa * s$
η''	Blindviskosität	$Pa * s$
G^*	komplexer Schubmodul	Pa
G'	Speichermodul	Pa
G''	Verlustmodul	Pa
δ	Verlustwinkel	rad bzw. $^\circ$

Tabelle 3.6 – Verwendete Formelzeichen im Abschnitt *Frequency Sweep*

Steady Shear

Für die in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen dehnrheologischen Messungen wurden für jedes Material die Hüllkurven durch “Steady Shear” bestimmt. Bei dieser Messung wird bei konstanter Temperatur und zwei (ebenfalls konstanten) Scherraten die zeitliche Änderung der Viskosität bestimmt. Aus den beiden Messkurven (eine pro Scherrate) wird anschließend die Hüllkurve erstellt. Für alle Materialien wurden die gleichen Parameter verwendet, welche in Tabelle 3.7 zusammengefasst sind. Die Messungen wurden wieder auf dem *Anton Paar MCR 302* durchgeführt. Probekörper, Mess-Stempel und Messspalt wurden äquivalent zu den Frequency Sweep Messungen gewählt.

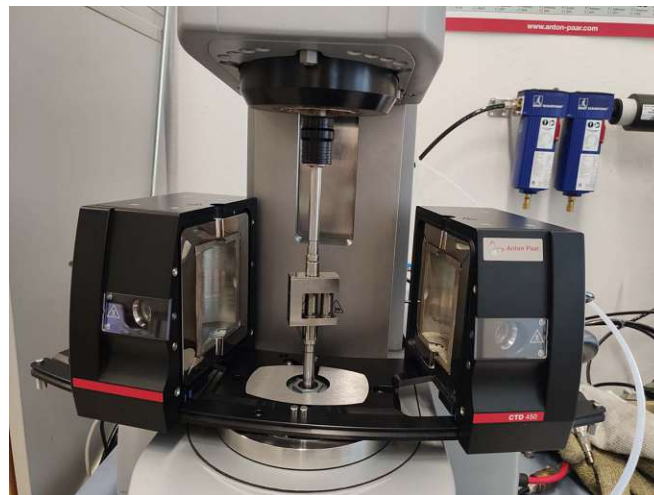
Steady Shear

Temperatur (°C)	180
Scherrate $\dot{\gamma}$ (rad/s)	0,1 bzw. 0,001
Anzahl Messpunkte	1000

Tabelle 3.7 – Steady Shear: Parameter

3.3.3 Dehnrheologie

Bei diesem Verfahren wird ein Kunststoffstreifen (im konkreten Fall mit Abmessungen in mm: $L \times B \times H = 20 \times 8 \times 0,8$) durch einachsige Zugspannung bei konstanter Temperatur und mit konstanter Dehnrade gedehnt, mit dem Ziel, die Dehnungseigenschaften der Schmelze zu ermitteln. Diese Eigenschaften sind vor allem für Prozesse wie Folienblasen oder Spinnen von großer praktischer Bedeutung. Die entsprechende Viskosität trägt den Namen *Dehnviskosität* η_D . [53] Die Versuche wurden ebenfalls auf dem *Anton Paar MCR 302* durchgeführt, allerdings mit eingebauter Messkammer (*CTD 450*) und Messsystem (*SER-HPV 1*), wie Abbildung 3.21 illustriert. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 180°C durchgeführt und für jedes Material wurden Messungen bei drei verschiedenen Dehnraten (5 rad/s; 1 rad/s; 0,1 rad/s) aufgenommen.

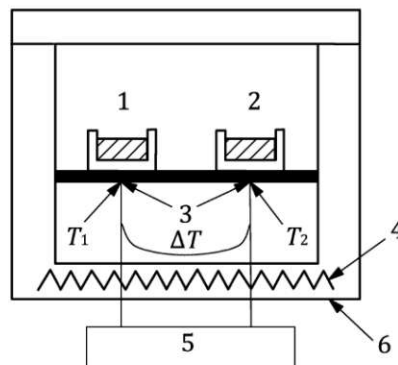

Abbildung 3.21 – Rheometer *Anton Paar MCR 302* mit Versuchsaufbau für die Dehnrheologie-Messungen

Nach *Trouton* ist die Dehnviskosität stets größer als die Scherviskosität und für den newtonschen Bereich gilt das sog. Trouton-Verhältnis zwischen Dehn- und Scherviskosität $\eta_D = 3 * \eta_0$. [53] Dadurch konnten die, in Abschnitt 3.3.2 aufgenommenen Hüllkurven umgerechnet werden und ermöglichten somit auch die Berechnung des Verfestigungsexponenten (engl. strain hardening coefficient), welcher im folgenden als SH-Koeffizient oder *SH* bezeichnet wird. Der SH-Koeffizient ist das Verhältnis zwischen dem Maximalwert der aufgenommenen Dehnrheologie Kurve $\eta_{D,MAX}(t)$, bei der jeweiligen Dehnrage, und dem entsprechenden Wert auf der Hüllkurve $\eta_0(t)$ (Gleichung 3.9 [56]). [56]

$$SH = \frac{\eta_{D,MAX}(t)}{\eta_0(t)} \quad (3.9)$$

3.4 Thermische Methoden

Zur Charakterisierung von Kunststoffen existieren eine Vielzahl thermischer Methoden. In dieser Arbeit wurde jedoch nur die dynamische Differenzkalorimetrie DSC (engl. differential scanning calorimetry) verwendet.



Legende

- | | | | |
|---|--|------------|--|
| 1 | Probekörperposition | T_1 | Temperatur bei der Probekörperposition ($T_{specimen}$) |
| 2 | Referenzposition | T_2 | Temperatur bei der Referenzposition (T_{ref}) |
| 3 | Thermoelemente | ΔT | Temperaturdifferenz zwischen Probekörper- und Referenzposition |
| 4 | Einzelheizung | | |
| 5 | Stromkreis zur Messung von $T_{specimen}$, T_{ref} und ΔT | | |
| 6 | umgebender Ofen | | |

Abbildung 3.22 – Schematische Skizze einer Wärmestrom-DSC-Messkammer [57]

3.4.1 Dynamische Differenz Kalorimetrie DSC

Die DSC dient u.a. zur Bestimmung von Kristallisationsgrad, Glasübergangs- T_g , Schmelz- T_m und Kristallisationstemperatur T_k eines Polymers. Grundsätzlich sind zwei Messprinzipien in Anwendung: das Leistungskompensationsprinzip und das Wärmestromprinzip. [51] Letzteres wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Bei der Messung nach dem Wärmestromprinzip befinden sich Probe und Referenz gemeinsam in einer beheizten Ofenkammer (vgl. Abbildung 3.22). Beide erfahren somit dasselbe Temperaturprogramm. Die Temperaturmessung erfolgt durch Thermoelemente, welche im Boden der Kammer verbaut sind. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmekapazitäten kommt es zu einer Temperaturdifferenz ΔT zwischen dem Probenziegel und dem Referenzziegel. Daraus kann die Differenz der Wärmeströme aus Probe und Referenz berechnet werden und in einem Diagramm über die Messzeit oder über die Temperatur der Referenzprobe aufgetragen werden. Im Diagramm sind endotherme und exotherme Effekte zu sehen, welche (je nach Auftragsrichtung) Stufen nach oben/unten oder Berge/Täler sein können.[57]

Für die Messungen kam ein DSC-Analysegerät der Firma *TA Instruments (Q2000)* zum Einsatz. Die Proben der jeweiligen Materialien wurden ca. auf je 5 mg eingewogen und in Aluminium-Tiegeln verpresst. Als Referenzmaterial wurde Luft gewählt. Für alle Messungen wurde das gleiche Temperaturprogramm verwendet (siehe Tabelle 3.8)

DSC-Messprogramm		
	Rate (°C/min)	Temperaturbereich (°C)
1. Heizgang	+10	20 – 220
Kühlen	-10	220 – 20
2. Heizgang	+10	20 – 220

Tabelle 3.8 – DSC: Temperaturprogramm

3.5 Optische Methoden

3.5.1 Lichtmikroskopie

Ein Teil der gesammelten Verpackungsfolien wurden im Lichtmikroskop (*Zeiss Axio Imager M2m*) untersucht. Dafür wurden aus den Folien rechteckige Proben (ca. 2 cm x 1,5 cm) ausgeschnitten. Die Proben wurden stehend, in einer zylindrischen Form, mit einem Harz umgossen und anschließend, bei normalen Raumbedingungen, über Nacht (min. 12 Stunden) ausgehärtet. Nach dem Ausformen wurde eine der Deckflächen der gegossenen Zylinder maschinell, in mehreren Stufen (bis Körnung 4000) geschliffen und poliert (Seidentuch + Polierpaste). Um die Parallelität zwischen Mikroskoptisch und der präparierten Probenfläche zu gewährleisten, wurden die Proben mit einer Nivellierpresse in Knetmasse eingedrückt. Die Betrachtung im Lichtmikroskop ermöglicht Untersuchung und Ausmessung der Schichtstruktur von Folien. Durch die Bilder ist eindeutig nachweisbar, ob es sich bei einer gegebenen Folie um eine Mehrschichtfolie handelt oder nicht.



(a)



(b)

Abbildung 3.23 – Lichtmikroskopie: (a) *Zeiss Axio Imager M2m*; (b) einige der eingebetteten Mikroskopieproben

Die aufgenommenen Bilder sind in Anhang A.2 zu finden.

3.5.2 Rasterelektronenmikroskopie

Für Untersuchungen der Mikrostruktur benötigt man hinreichende Tiefenschärfe, Auflösung und Vergrößerung. [58] Das Rasterelektronenmikroskop (REM) war daher die Methode der Wahl für die Beurteilung des Gefüges von ausgewählten Blends (Bilder: siehe Kapitel 4.1.3). Es kam ein REM vom Typ *FEI Philips XL30* zum Einsatz und die Proben wurden an einem *Agar Sputter Coater B7340* mit Gold besputtert.

REM-Messungen finden üblicherweise im Vakuum statt, damit der Elektronenstrahl nicht durch Atome/Moleküle der umgebenden Atmosphäre beeinflusst wird. In der vakuumierten Kammer des REM befindet sich eine Elektronenquelle, welche die sog. *Primärelektronen* durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung abgibt. Die Primärelektronen werden durch Elektronenlinsen zu einem Strahl mit Durchmesser kleiner $0,01 \mu\text{m}$ gebündelt und durch Ablenkspulen über einen kleinen Bereich der Probenoberfläche geführt (üblicherweise geschieht die Strahlführung zeilenweise, wodurch der namensgebende Raster entsteht). Beim Auftreffen des Strahls auf dem Probenmaterial kann es zu einer Reihe von Wechselwirkungen kommen – beispielsweise können Elektronen aus dem Probenmaterial herausgelöst werden (Sekundärelektronen), es kann jedoch auch zu Streuung der Primärelektronen kommen (Rückstreuelektronen) oder es treten andere Effekte, wie etwa ein Probenstrom (absorbierte Primärelektronen), Röntgenstrahlen, etc. auf. Das REM ist in der Lage, die verschiedenen Strahlungsarten zu unterscheiden und nutzt die Strahlungsintensität an der jeweiligen Probenstelle für die Bildgebung. [58]

KAPITEL

4

ERGEBNISSE

Es folgen die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen. Die Ergebnisse sind, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, in zwei Versuchsreihen unterteilt. In den Versuchsreihen sind die Ergebnisse, nach den ermittelten Materialeigenschaften, in *mechanisch* und *rheologisch*, gegliedert. In diesem Kapitel sind alle Ergebnisse in Form von Diagrammen dargestellt, eine tabellierte Auflistung der Messergebnisse ist im Anhang A.4 zu finden.

4.1 Versuchsreihe 1 (V1): Blends

4.1.1 V1: Mechanische Analyse

In der mechanischen Analyse wurden Bruchdehnung ε_b , E-Modul E_t und Schlagzugzähigkeit $a_{t,N}$ anhand von Spritzgussproben ermittelt. Die Längenänderung dL bei Bruch und die Durchstoßenergie wurden an geblasenen Folien gemessen.

V1: Zugversuch Spritzgussproben

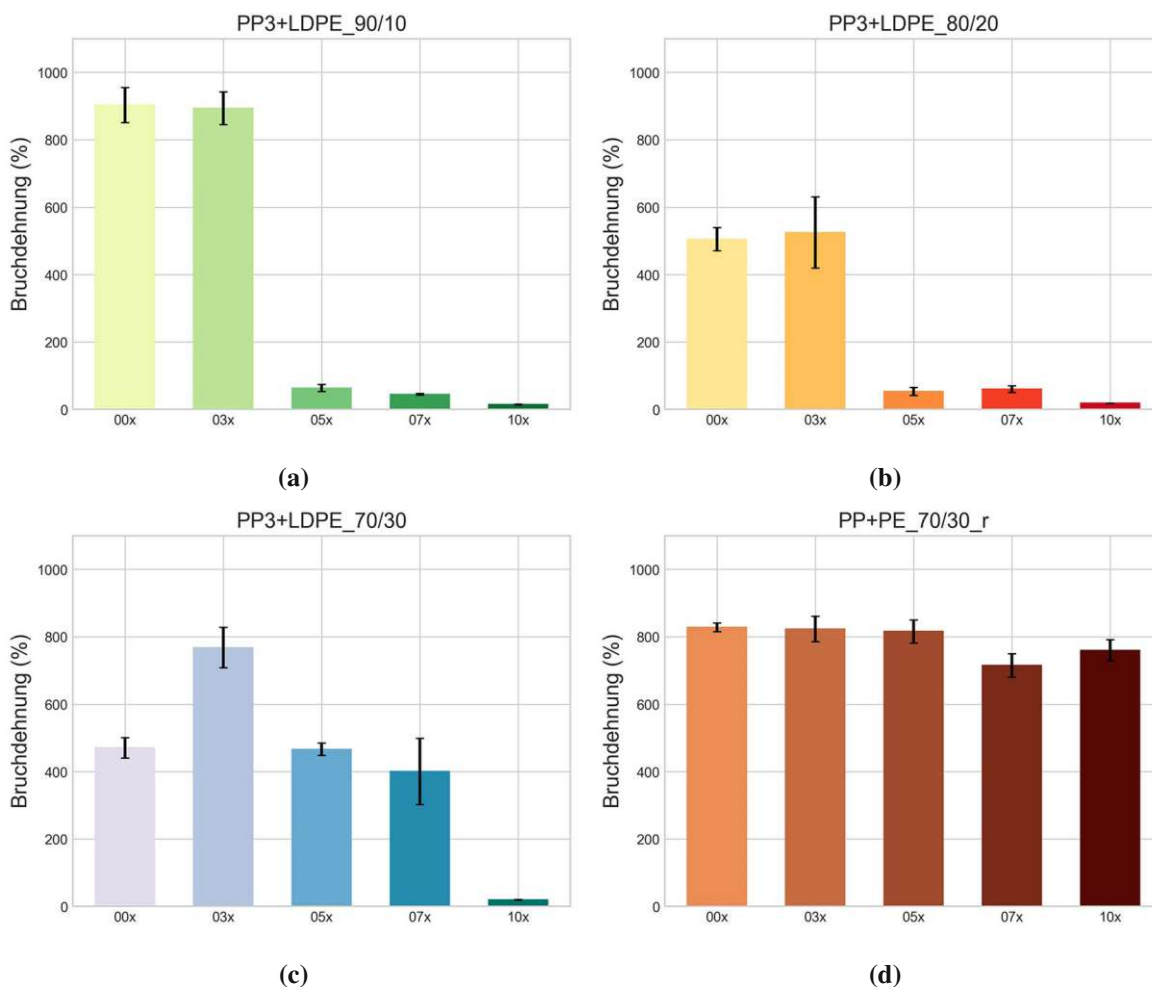


Abbildung 4.1 – V1 Bruchdehnungen: (a) PP3+LDPE_90/10; (b) PP3+LDPE_80/20; (c) PP3+LDPE_70/30; (d) PP+PE_70/30_r

In Abbildung 4.1 sind die Bruchdehnungen aller Materialien aus Versuchsreihe 1 zu sehen. Auf den ersten Blick erkennt man, dass die Bruchdehnung von *PP+PE_70/30_r* (Abbildung 4.1d) über die zehn MV deutlich konstanter ist, als jene der virgin Blends (*PP3+LDPE...*). Die Mehrschicht-pc-PE- bzw. Mehrschicht-pc-PP-Folien enthalten neben den Barriere- und haftvermittelnden Schichten oftmals auch Copolymere (z.B. LLDPE oder PP-Copolymer) als Einzelschicht (vgl. DSC-Kurven in Anhang A.1). Diese Copolymere könnten u.U. kompatibilisierend wirken. *Vervoort et. al* [59] legen beispielsweise die kompatibilisierende Wirkung von Blockcopolymeren für PP-PE-Blends nahe. Eine kompatibilisierende Wirkung bzw. ein Einfluss von anderen (ev. vorhandenen) Additiven in den Folienwerkstoffen, wie z.B.

Antioxidantien [15], könnten ebenfalls eine Rolle spielen. Die Wahl des Blendverhältnisses spielt ebenfalls eine große Rolle. Vergleicht man *PP3+LDPE_70/30* (Abbildung 4.1c) mit *PP3+LDPE_90/10* (Abbildung 4.1a), so ist eine Tendenz zur Stabilisierung der Bruchdehnung bis zur siebten MV (07xMV) zu erkennen, welche durch den höheren LDPE-Gehalt begründet wird. Die MV-Serie *PP3+LDPE_80/20* (Abbildung 4.1b) fügt sich nahtlos zwischen 90/10 und 70/30 ein. Durch den höheren LDPE-Gehalt von 80/20, im Vergleich zu 90/10, reduziert sich die Bruchdehnung (Mittelwert) der ersten beiden Säulen, um jeweils ca. die Hälfte, auf das Niveau von 70/30. Der Vergleich von 80/20 zu 70/30 legt nahe, dass der LDPE-Gehalt (in Abbildung 4.1b) noch nicht ausreicht, um eine Kettenspaltung des PP zu kompensieren (siehe Kapitel 4.1.2 für genaueres).

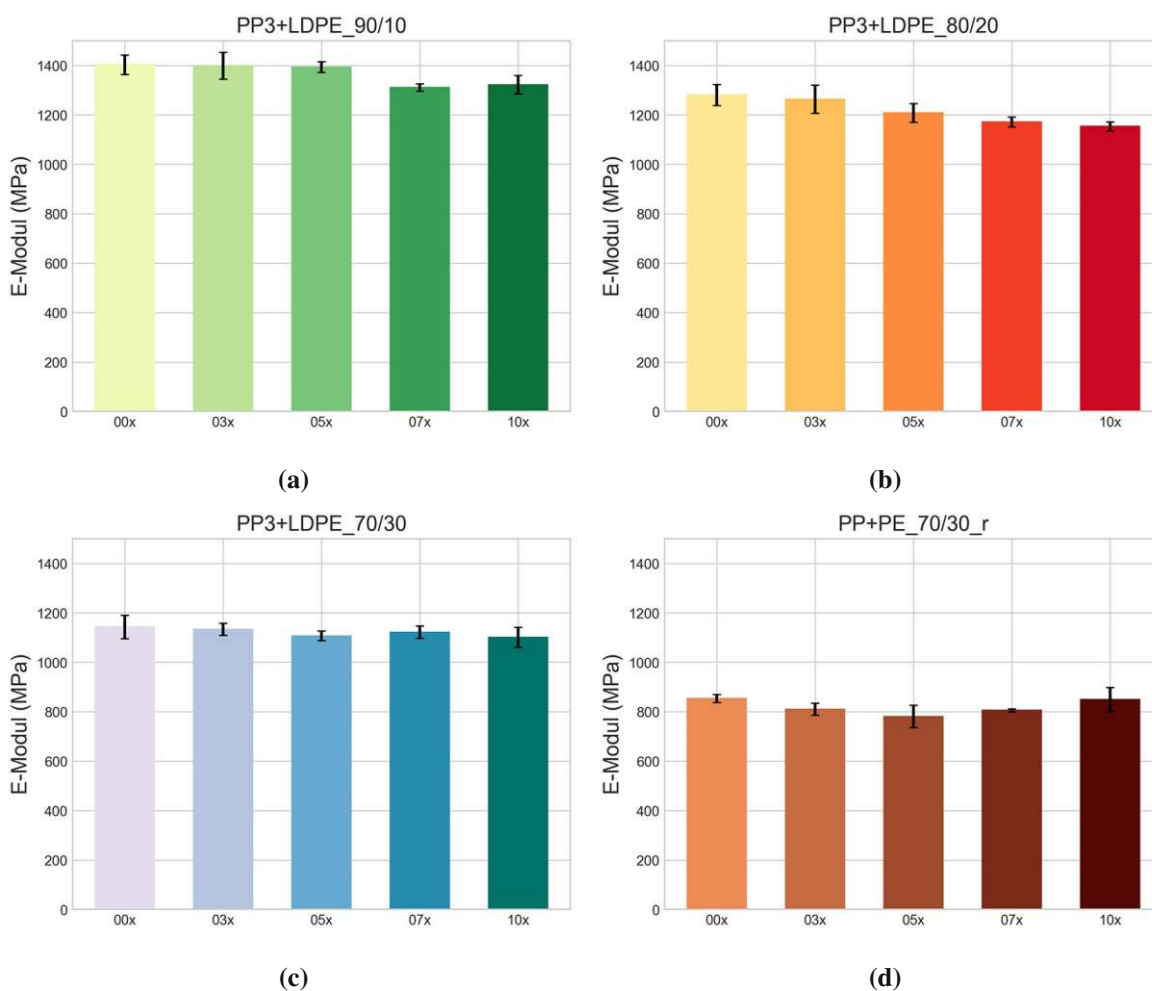


Abbildung 4.2 – V1 E-Moduln: (a) PP3+LDPE_90/10; (b) PP3+LDPE_80/20; (c) PP3+LDPE_70/30; (d) PP+PE_70/30_r

Der Vergleich der E-Moduln (Abbildung 4.2) zeigt, dass sich der E-Modul (für alle vier MV-Serien) über die zehn MV nur gering, mit leicht fallender Tendenz für 90/10 und 80/20 (Abbildung 4.2a-b), verändert. Im Fall der drei virgin Blends (4.2a-c) wird das Ausgangsniveau von E_t (Mittelwert 00x) durch zunehmenden LDPE-Gehalt reduziert. Der E-Modul (Mittelwert) des Recycling-Blends 70/30_r verweilt (über die 10xMV) im Vergleich zum virgin Blend 70/30 auf deutlich niedrigerem Niveau, was durch andere PP- bzw. (LD)PE-Typen (von unterschiedlichen Herstellern) in den pc-Folien begründet wird.

V1: Zugversuch Folienproben

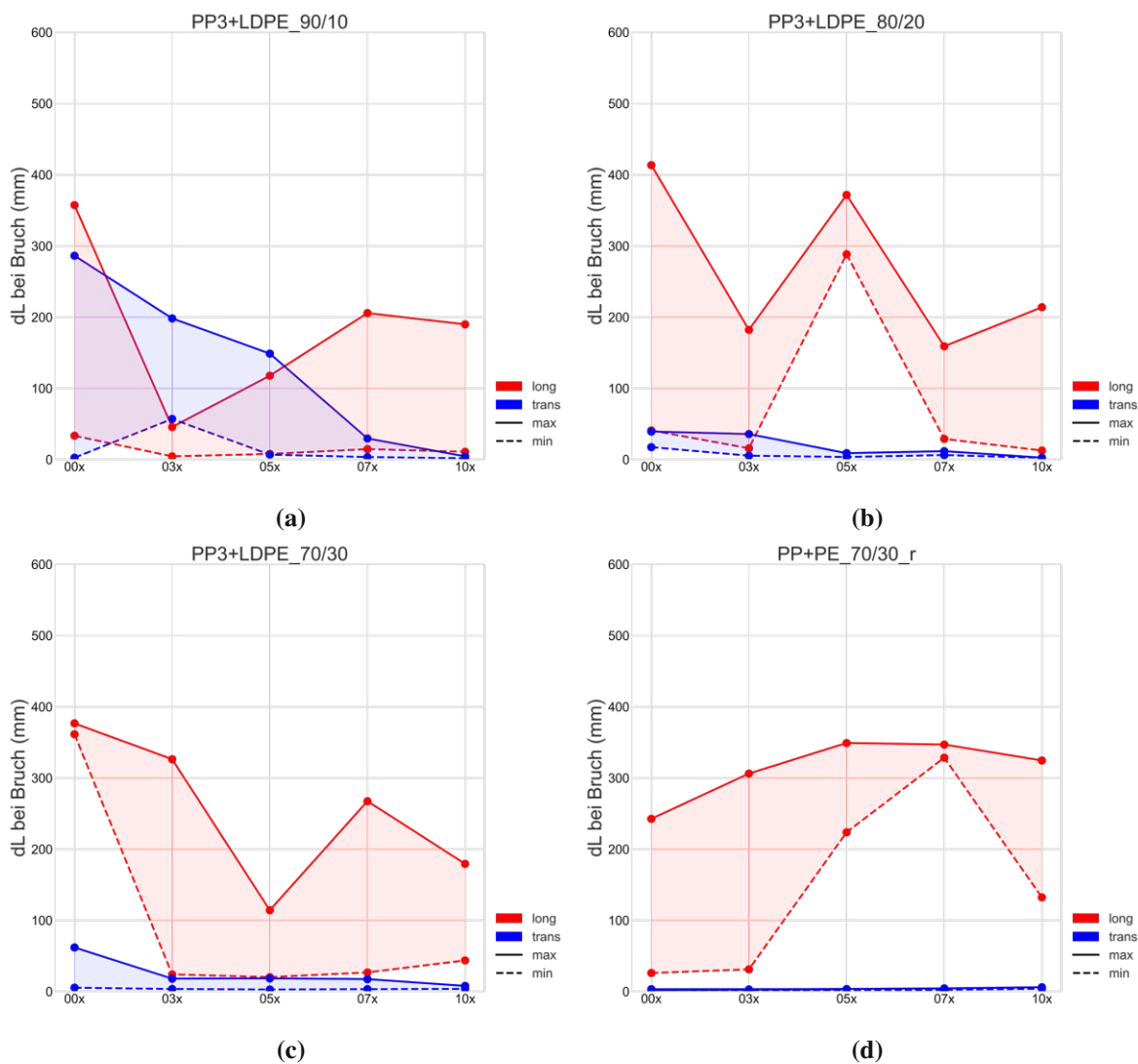


Abbildung 4.3 – V1 Folienzugversuch: (a) PP3+LDPE_90/10; (b) PP3+LDPE_80/20; (c) PP3+LDPE_70/30; (d) PP+PE_70/30_r

Die Ergebnisse des Folienzugversuchs (Abbildung 4.3) stellen die Längenänderung dL bei Bruch dar. Es wurde, aufgrund der stark streuenden Messergebnisse, auf Angabe von Mittelwert und Standardabweichung verzichtet. Stattdessen wurden Minimum und Maximum der jeweiligen Stichproben dargestellt, wodurch die oben stehenden Diagramme nur zur Abschätzung einer Tendenz herangezogen werden sollten. Für jede MV-Serie wurden Proben in longitudinaler und transversaler Richtung untersucht. Alle Blends zeigen einen eindeutigen Unterschied zwischen den beiden geprüften Richtungen, welche auf eine Orientierung der Subphasen zurückzuführen ist. Wie bereits in Kapitel 3.1.4 erwähnt, kann lt. *Morris* [48] eine Orientierung im Folienblasprozess von Blends auftreten und ist u.a. vom Blendverhältnis und dem Draw-Ratio abhängig. In Kapitel 3.1.4 wurde ebenfalls erwähnt, dass, für die hergestellten Folien, keine großen Blow-Up-Ratios möglich gewesen sind, dadurch dürfte es zu einer starken Verstreckung der Subphasen in longitudinaler Richtung gekommen sein. Abbildung 4.4 zeigt, wie die Orientierung der Subphasen in den Blends aussehen könnte. Das Modell zeigt, dass im transversalen Folienstreifen die Grenzflächen sehr ungünstig zur Zugrichtung (blaue Pfeile) liegen, da ein großer Teil der Grenzfläche normal zur Krafrichtung steht, und deswegen die transversalen Streifen früher versagen als die longitudinalen.

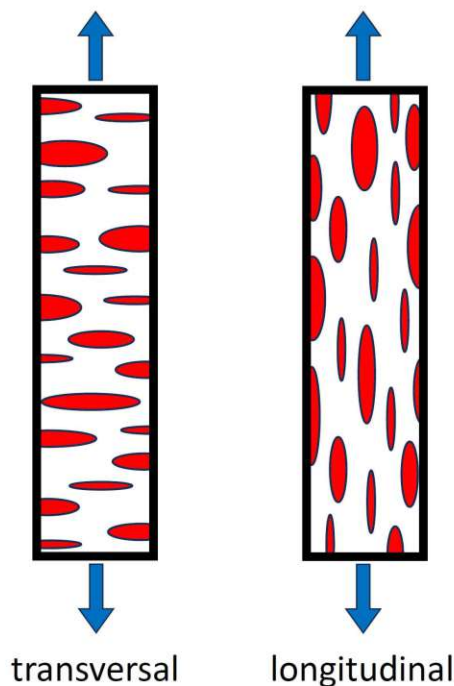


Abbildung 4.4 – Schematische Darstellung der Orientierung in den Folienprüfkörpern (links: transversal, rechts: longitudinal)

Es ist ebenfalls ein Effekt durch das gewählte Blendverhältnis beobachtbar. Den kleinsten Unterschied zwischen den Werten für *long* und *trans* weist der Blend *90/10* (Abbildung 4.3a) auf. Die Blends, mit mehr Fremdpolymer-Anteil, weisen hingegen eine stärkere Richtungsabhängigkeit auf. Für die drei virgin Blends (Abbildung 4.3a-c) kann, grob abgeschätzt, eine abnehmende Tendenz über die 10xMV beobachtet werden. *PP+PE_70/30_r* zeigt in longitudinaler Richtung, bei Betrachtung der *long-max-Kurve* (durchgezogene rote Linie, Abbildung 4.3d), ein deutlich konstanteres Verhalten, welches auf einen besseren Zusammenhalt der einzelnen Phasen hinweisen könnte und daher auch auf die Existenz einer kompatibilisierend wirkenden Komponente in den Folien.

V1: Durchstoßversuch Folienproben

Abbildung 4.5 zeigt die Ergebnisse des Durchstoßversuchs für Versuchsreihe 1. Es wurden, aufgrund der teilweise stark streuenden Messergebnisse, Minimum und Maximum der jeweiligen Stichproben ermittelt und über die MV-Anzahl aufgetragen. Die Kurven stellen daher nur eine Hilfe zur Abschätzung von Trends dar. Für die drei virgin Blends (Abbildung 4.5a-c) ist eine sinkende Durchstoßenergie mit steigender MV-Anzahl zu erkennen. Der pc-Blend (Abbildung 4.5d) zeigt erneut ein etwas konstanteres Verhalten, wobei auch hier von 07x auf 10x die Maximum-Kurve eine leicht fallende Tendenz aufweist.

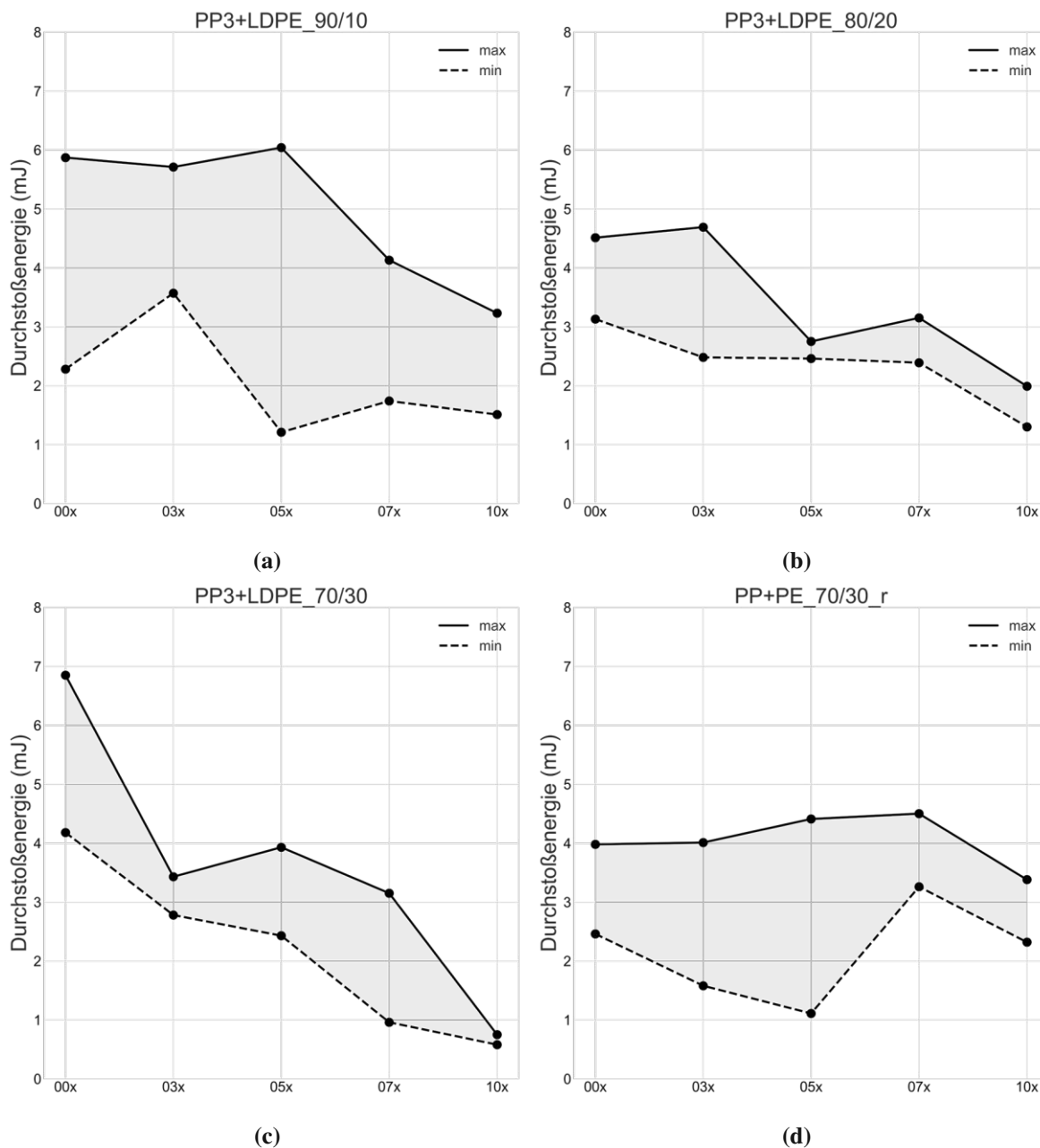


Abbildung 4.5 – V1 Durchstoßversuch: (a) PP3+LDPE_90/10; (b) PP3+LDPE_80/20; (c) PP3+LDPE_70/30; (d) PP+PE_70/30_r

V1: Schlagzugversuch

Die Ergebnisse des Schlagzugversuchs (Abbildung 4.6) zeichnen ein ähnliches Bild, wie die zuvor beschriebenen Versuchsergebnisse. Für die virgin Blends (Abbildung 4.6a-c) ist mit steigender MV-Anzahl eine kontinuierliche Abnahme der Schlagzugfähigkeit festzustellen,

was erneut auf Degradation durch überwiegende Kettenspaltung von PP schließen lässt. Der Recycling-Blend (Abbildung 4.6d) zeigt erneut ein beinahe konstantes Verhalten, was eine weitgehende Kompensation der β -Spaltung des PPs durch Verzweigung bzw. Vernetzung des PEs und eine gute Interaktion zwischen den Phasen nahelegt. In der folgenden rheologischen Analyse wird der Zusammenhang zwischen Kettenspaltung und Verzweigung bzw. Vernetzung genauer beleuchtet.

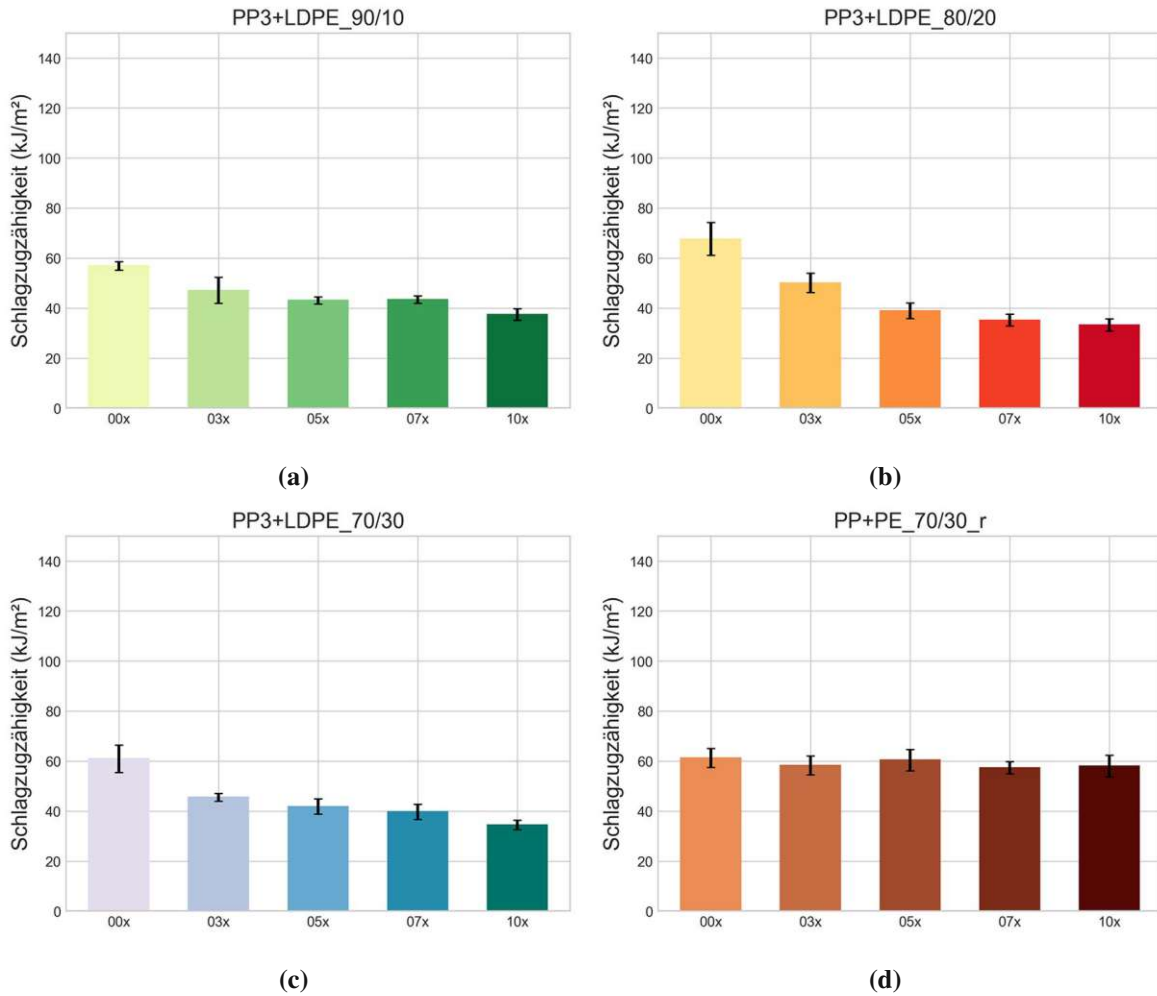


Abbildung 4.6 – V1 Schlagzugversuch: (a) PP3+LDPE_90/10; (b) PP3+LDPE_80/20;
(c) PP3+LDPE_70/30; (d) PP+PE_70/30_r

4.1.2 V1: Rheologische Analyse

Um das Fließverhalten und die Veränderung der Polymerketten über die zehn MV-Zyklen zu quantifizieren wurden MFI, Viskositätsverlauf $|\eta^*|$, Speicher- G' & Verlustmodulkurven G'' und Dehnviskosität η_D , ermittelt.

V1: MFI

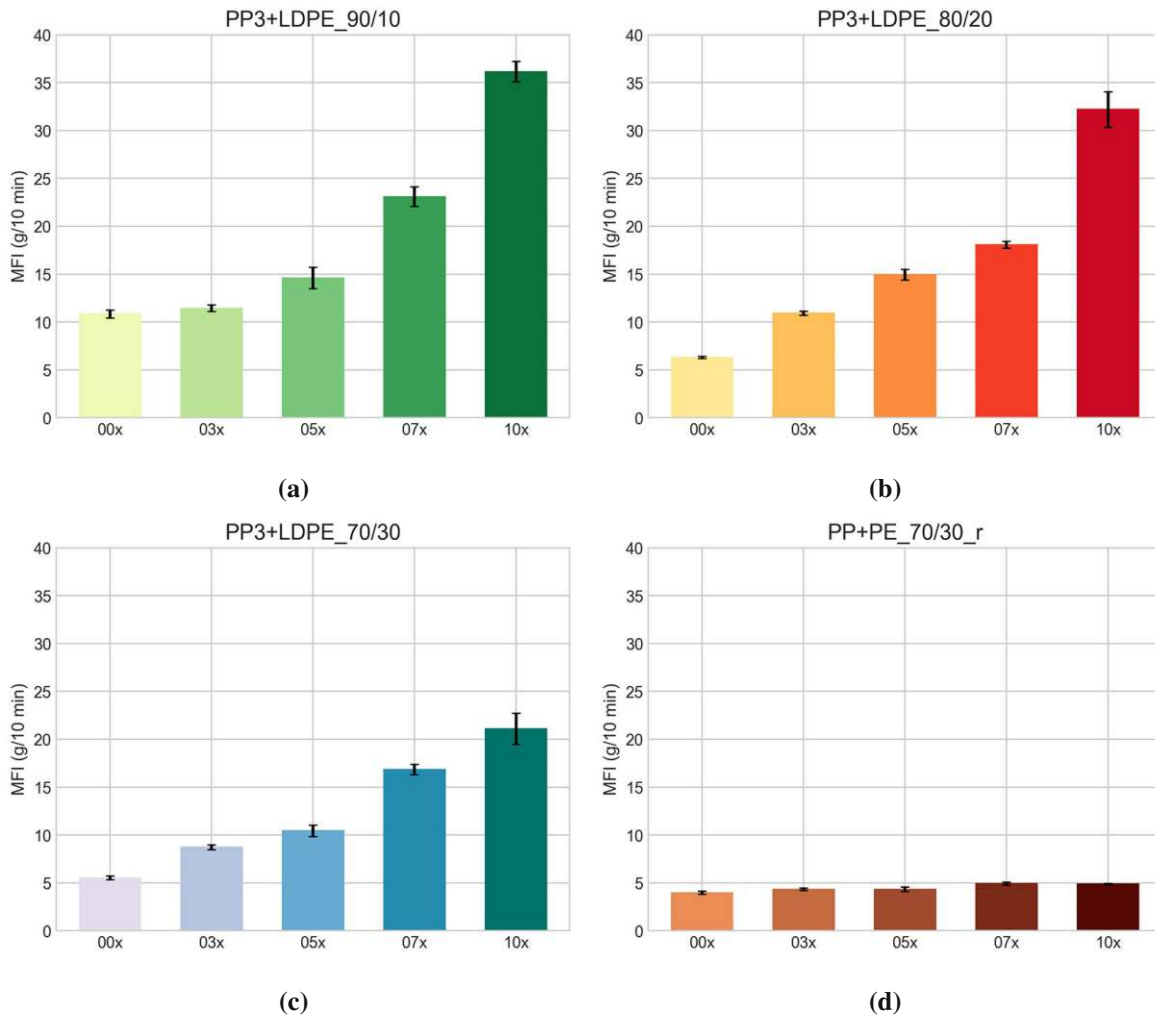


Abbildung 4.7 – V1 MFI: (a) PP3+LDPE_90/10; (b) PP3+LDPE_80/20; (c) PP3+LDPE_70/30; (d) PP+PE_70/30_r

Die ermittelten MFI sind in Abbildung 4.7 in Form von Säulendiagrammen (Mittelwert + Standardabweichung) dargestellt. Die virgin Blends (Abbildung 4.7a-c) zeigen einen steigen-

den Mittelwert mit zunehmender MV-Anzahl, was ein Indiz für kürzer werdende Molekülketten ist. Vergleicht man die Mittelwerte der virgin Blends für die jeweilige MV-Anzahl, so erkennt man, dass der MFI-Mittelwert durch zunehmenden LDPE-Gehalt zu geringeren Werten verschoben werden kann. Um diese Aussage mit Zahlen zu untermauern: Der MFI-Mittelwert für 10xMV sinkt von 36,1 $g/10min$ (*PP3+LDPE_90/10_10x*) auf 32,2 $g/10min$ (*PP3+LDPE_80/20_10x*) und durch weitere Zugabe von LDPE nochmals deutlich auf 21,1 $g/10min$ (*PP3+LDPE_70/30_10x*). Der Grund für diese Reduktion wird in den gegensätzlichen Degradationsmechanismen von PP und PE gesehen, welche in Kapitel 1.2.1 beschrieben sind. Der pc-Blend (Abbildung 4.7d) zeigt hingegen nur eine äußerste geringe Steigerung des MFI über alle 10 MV-Zyklen und hat somit alle Erwartungen übertroffen. Wie bereits in Kapitel 4.1.1 angeschnitten, wird das Einwirken von Copolymeren, welche in den pc-Folien vorhanden sind, als mögliche Ursache für das beobachtete Werkstoffverhalten gesehen, wodurch eine bessere Interaktion zwischen dem PE und dem PP möglich wird. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass sich beide Degradationsmechanismen die Waage halten und das Blendverhältnis für diesen konkreten Blend (*PP+PE_70/30_r*) zufällig genau richtig gewählt wurde.

V1: Frequency Sweep

In Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse der Frequency Sweep Messungen, für die MV-Serie *PP3+LDPE_90/10*, zu sehen. Die $|\eta^*|$ -Kurven (Abbildung 4.8a) zeigen eine Abnahme der Nullviskosität mit zunehmender MV-Anzahl, was wiederum die Ergebnisse der MFI-Messungen bekräftigt. Die abnehmende Tendenz der Nullviskosität, gekoppelt mit der COP-Verschiebung nach rechts, sind eindeutige Indizien für eine Abnahme der mittleren Molmasse M_W und somit auch für die Existenz von kürzeren/weniger verzweigten Ketten, welche mit zunehmender MV-Anzahl entstehen (vgl. Kapitel 3.3.2 für genauere Erläuterungen bzgl. der Kurvenverläufe). Die Krümmungen der $|\eta^*|$ -Kurven für *00x*, *03x*, *05x* sind in etwa gleich und deren COP (Abbildung 4.8b) bleiben ebenfalls auf gleicher Höhe, somit dürfte die MMD dieser Blends unverändert bleiben. Die $|\eta^*|$ -Kurven der *07x*- & *10x*-Blends zeigen eine etwas andere Krümmung als die drei darüberliegenden Kurven und der COP für *07x* liegt etwas tiefer als die restlichen COPs (für *10x* konnte kein COP ermittelt werden, da dieser außerhalb des Messfensters des Rheometers liegt). Für den *07x*-Blend zeigt sich somit eine sehr gerin-

ge Änderung der MMD. Alle G' - & G'' -Kurven zeigen mit sinkendem ω eine fallende Tendenz (keine Plateaubildung), somit kann eine eventuelle Verzweigung/Vernetzung des LDPE für diese Blend-Serie nicht nachgewiesen werden. Zusammengefasst kann für die MV-Serie *PP3+LDPE_90/10* gesagt werden, dass die β -Spaltung des PPs der dominante Degradationsmechanismus für diesen Blend ist und der LDPE-Anteil zu gering ist, um diesem Mechanismus etwas entgegenzusetzen.

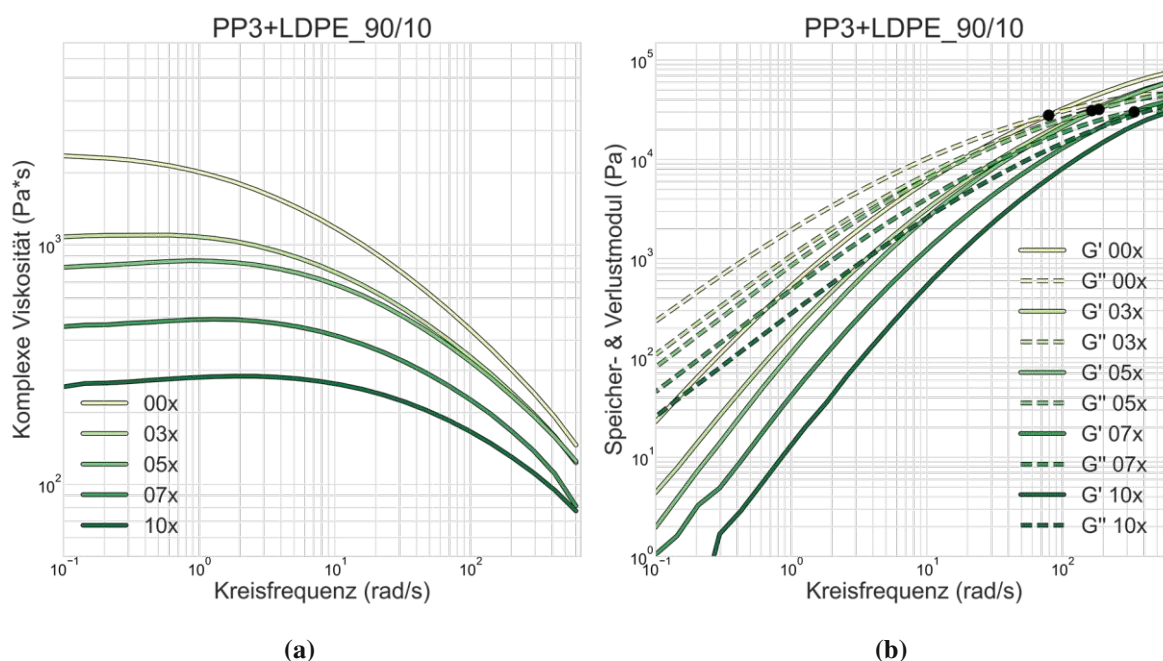


Abbildung 4.8 – V1 Frequency Sweep *PP3+LDPE_90/10*: (a) $|\eta^*|$ -Kurven; (b) G' - & G'' -Kurven

Die Frequency Sweeps der MV-Serie *PP3+LDPE_80/20* (Abbildung 4.9) zeigen ein sehr ähnliches Bild wie die Messungen der MV-Serie *PP3+LDPE_90/10*, jedoch mit ein paar feinen Unterschieden. Die $|\eta^*|$ -Kurven (Abbildung 4.9a) decken sich ebenfalls mit den dazugehörigen MFI-Messungen. Die Nullviskosität zeigt wieder eine Abnahme mit zunehmender MV-Anzahl, wobei die Abnahme weniger stark ausfällt als jene der *PP3+LDPE_90/10* MV-Serie (vgl. MFI: Abbildung 4.7). Bis zur siebten MV sind die Krümmungen der $|\eta^*|$ -Kurven nahezu unverändert, was sich auch in der nahezu gleichbleibenden Höhe der COP zeigt. Erst bei der zehnten MV ist eine marginale Verbreiterung der MMD zu erkennen, da der dazugehörige COP etwas unter dem Niveau der restlichen liegt. Achtet man genau auf die Enden der G' - & G'' -Kurven im Niederfrequenzbereich (Abbildung 4.9b, linker Rand), dann ist eine Änderung der Krümmung (Beginn einer Plateaubildung) mit zunehmender MV-Anzahl zu er-

kennen. Der Hauptdegradationsmechanismus ist für diesen Blend ebenfalls die Kettenspaltung des PPs, welche eindeutig durch die COP-Verschiebung zu höheren Frequenzen und durch die Abnahme der Nullviskosität belegt werden kann. Jedoch konnte bei diesem Blend, durch den höheren LDPE-Anteil, die Degradation von PP3 besser kompensiert werden (im Vergleich zu *PP3+LDPE_90/10*). Dies wird einerseits durch die Verschiebung des fünften COP innerhalb des Messfensters des Rheometers begründet und andererseits durch die geringere Abnahme der Nullviskosität über die zehn MV. Die beobachtete geringe Verbreiterung der MMD, gemeinsam mit den Krümmungsänderungen der G' - & G'' -Kurven im Niederfrequenzbereich könnten auf eine sehr geringe Verzweigungsaktivität des LDPE hinweisen. Es wird jedoch auch eingeräumt, dass die angesprochenen Krümmungsänderungen, vor allem jene der G' -Kurven, im unteren Wertebereich der vertikalen Achse zu finden sind und daher durch die logarithmische Skalierung "ausgeprägter" erscheinen könnten, als dies tatsächlich der Fall sein könnte.

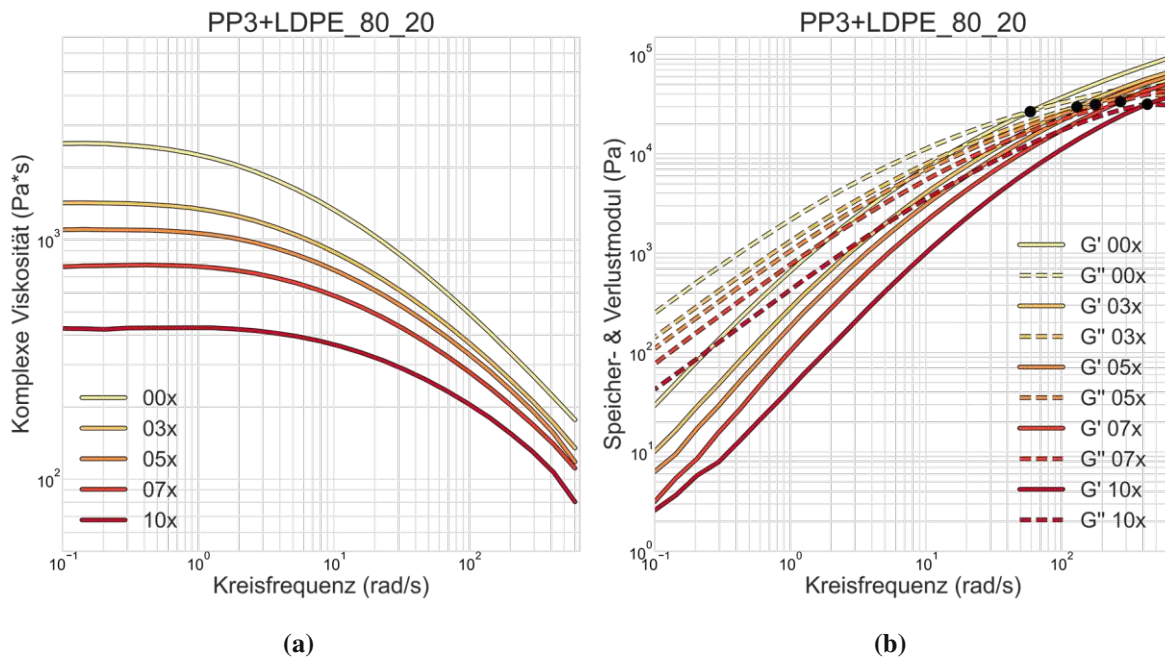


Abbildung 4.9 – V1 Frequency Sweep PP3+LDPE_80/20: (a) $|\eta^*|$ -Kurven; (b) G' - & G'' -Kurven

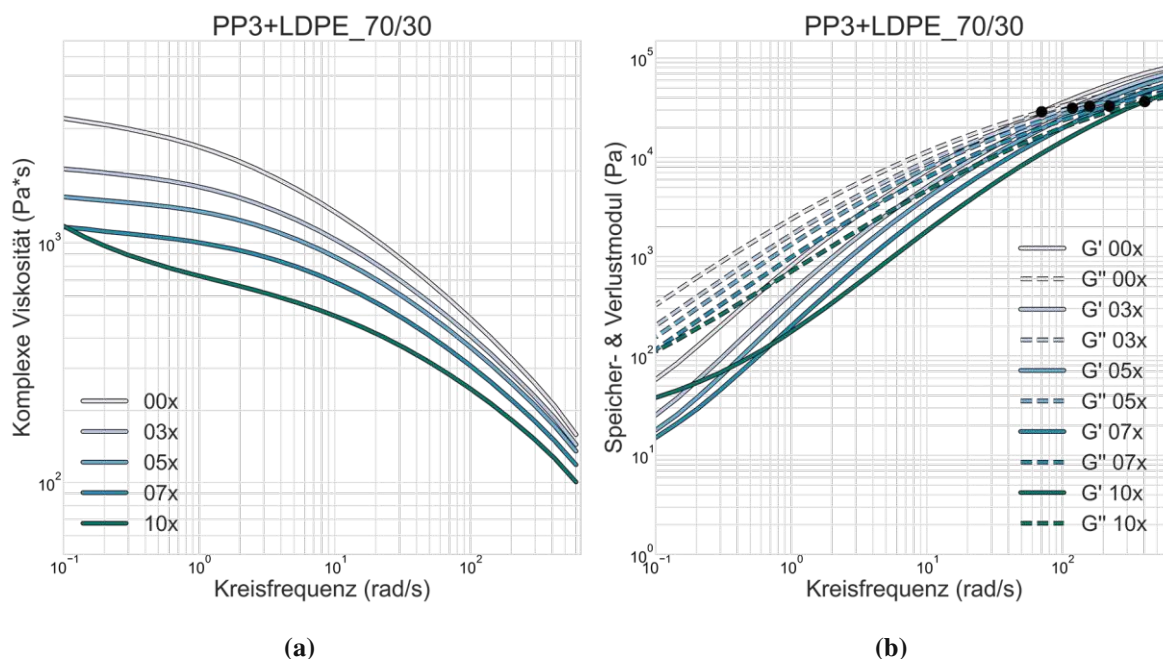


Abbildung 4.10 – V1 Frequency Sweep PP3+LDPE_70/30: (a) $|\eta^*|$ -Kurven; (b) G' - & G'' -Kurven

Die Frequency Sweep Ergebnisse der MV-Serie *PP3+LDPE_70/30* (Abbildung 4.10) zeigen ein deutlich abweichendes Verhalten im Vergleich zu den MV-Serien *PP3+LDPE_90/10* & *PP3+LDPE_80/20*. Im Bereich um 10^{-1} rad/s in Abbildung 4.10a ist zu erkennen, dass sich die Viskositätskurve, bei keiner der abgebildeten Kurven, einem Plateauwert annähert, wobei die steigende Tendenz bei der *10xMV*-Kurve besonders ausgeprägt ist. Für dieses Verhalten werden zwei verschiedene, sich überlagernde Effekte verantwortlich gemacht. Einerseits ist zu beobachten, dass das newtonsche Plateau durch höhere M_W nach links verschoben werden kann, wie Schröder in [53] feststellt, und sich die Kurven somit erst außerhalb des Messbereichs dem Plateau annähern. Dieser Effekt dürfte für die Kurven mit geringer MV-Anzahl dominant sein. Gleichzeitig zeigt sich mit zunehmender MV-Anzahl eine zunehmende Vernetzung/Verzweigung durch das LDPE, wie die *10xMV*-Kurve eindeutig zeigt. Diese Aussage kann durch einen Blick auf die G' - & G'' -Kurven in Abbildung 4.10b bestätigt werden. Im Niederfrequenzbereich zeigen die G' - & G'' -Kurven eine klare Tendenz zur Plateaubildung, welche mit steigender MV-Anzahl zunimmt. Die Plateaubildung der G' - & G'' -Kurven im angesprochenen Frequenzbereich ist ein klares Indiz für die Bildung von Verzweigungen bzw. Vernetzungen, welche dem LDPE zugeschrieben werden. Dennoch dominiert in dieser MV-Reihe ebenfalls die β -Spaltung des PP, welche durch die Staffelung der $|\eta^*|$ -Kurven

(Abbildung 4.10a) und die COP-Verschiebung nach rechts (Abbildung 4.10b) nachgewiesen ist. Die Kettenspaltung konnte jedoch im Vergleich zu den MV-Serien *PP3+LDPE_90/10* & *PP3+LDPE_80/20* deutlich besser kompensiert werden. Wie auch die zugehörigen Ergebnisse der MFI-Messungen (Abbildung 4.7c) nahelegen, bewegt sich die Viskosität in einem deutlich engeren Bereich als bei den beiden MV-Serien zuvor. Der COP wird über die zehn MV ebenfalls weniger weit nach rechts verschoben (im Vergleich zu *PP3+LDPE_90/10* & *PP3+LDPE_80/20*).

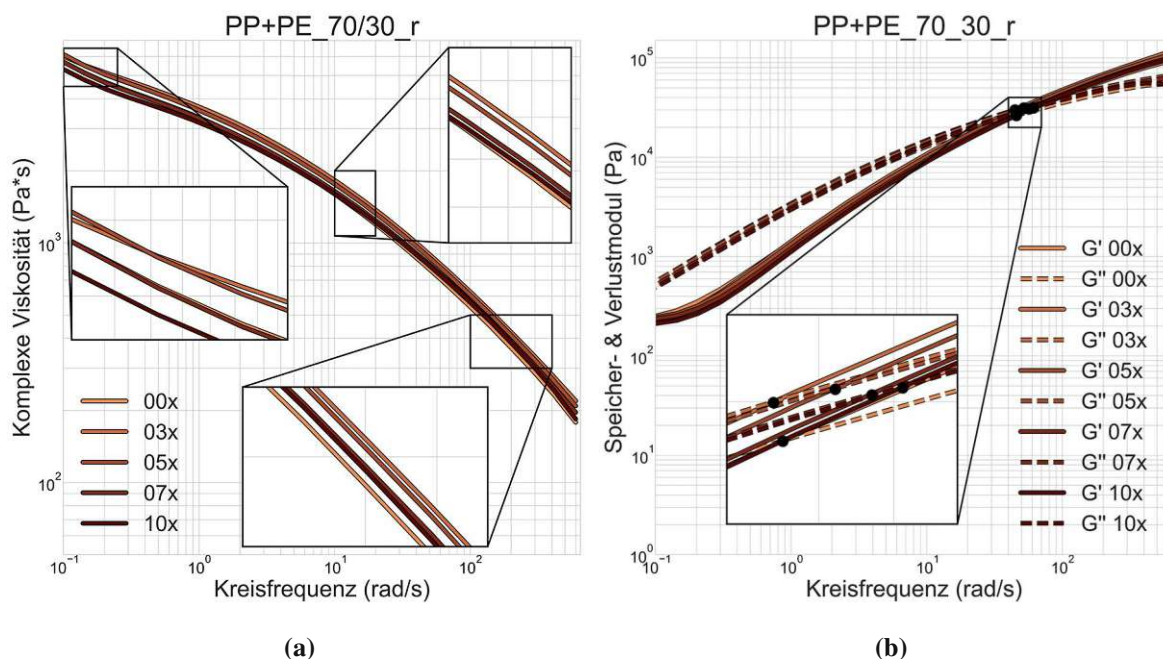


Abbildung 4.11 – V1 Frequency Sweep PP+PE_70/30_r: (a) $|\eta^*|$ -Kurven; (b) G' - & G'' -Kurven

Wie die Ergebnisse der MFI-Messungen (vgl. Abbildung 4.7c) bereits offenbart haben, zeigen auch die Viskositätskurven der MV-Serie *PP+PE_70/30_r* (Abbildung 4.11a) keine wesentliche Änderung mit zunehmender MV-Anzahl. Bemerkenswert sind bei dieser MV-Serie, abgesehen von den de facto aufeinanderliegenden Kurvenverläufen, vor allem die G' - & G'' -Kurven in Abbildung 4.11b, da der COP eine beinahe vernachlässigbar kleine Verschiebung nach rechts zeigt und die G' -Kurven eine eindeutige Plateaubildung bei kleinen ω -Werten zeigen. Die quasi nicht vorhandene COP-Verschiebung legt nahe, dass sich die mittlere Molmasse M_W über die zehnmalige MV kaum ändert. Die Plateaubildung der G' -Kurven und die Nicht-Plateaubildung der $|\eta^*|$ -Kurven (jeweils im niedrigen ω -Bereich) sind hingegen Indizien für die Bildung von Verzweigungen bzw. Vernetzungen. Die Existenz von Verzweigungen bzw.

Vernetzungen, bei quasi gleich bleibendem COP, legt den Schluss nahe, dass Kettenzuwachs durch Verzweigung/Vernetzung der PE-Typen und Kettenspaltung der PP-Typen bei diesem Blend im Gleichgewicht stehen.

V1: Dehnrheologie

Die Untersuchungen der Dehnviskosität dienten in dieser Arbeit vor allem als erster Nachweis für die Eignung zum Folienblasen. Die ermittelten SH-Koeffizienten sind im Anhang in Tabelle A.3 zu finden.

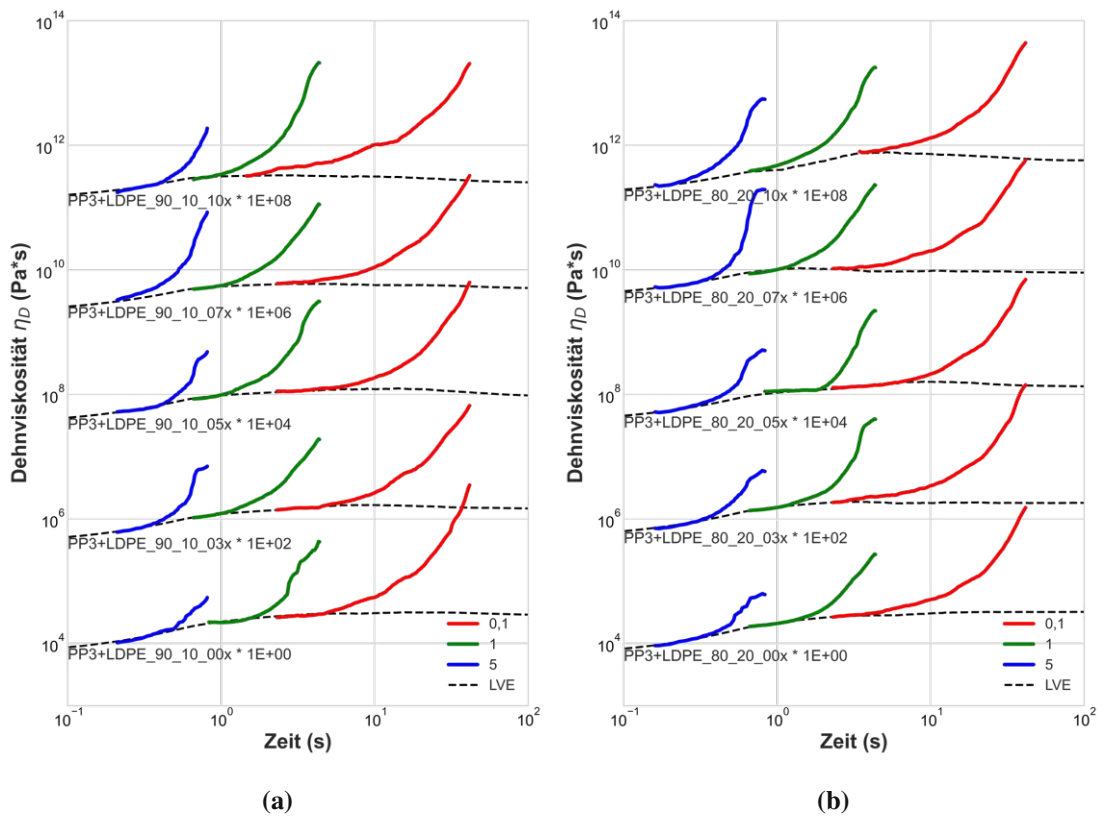


Abbildung 4.12 – V1 Dehnrheologie: (a) PP3+LDPE_90/10; (b) PP3+LDPE_80/20

Für alle Materialien konnte ein ausgeprägter Anstieg der Dehnviskosität nachgewiesen werden (Abbildung 4.12 & Abbildung 4.13), welcher auf zwei Arten begründet werden kann. Einerseits durch eine Verzweigungsaktivität der Polyethylen-Typen und hauptsächlich dadurch, dass ausschließlich Folienwerkstoffe untersucht wurden und diese eine gewisse Dehnung der Schmelze zulassen müssen, um überhaupt die Herstellung von Folien zu ermöglichen, selbst

wenn die Werkstoffe nicht direkt für den Blasprozess designt wurden.

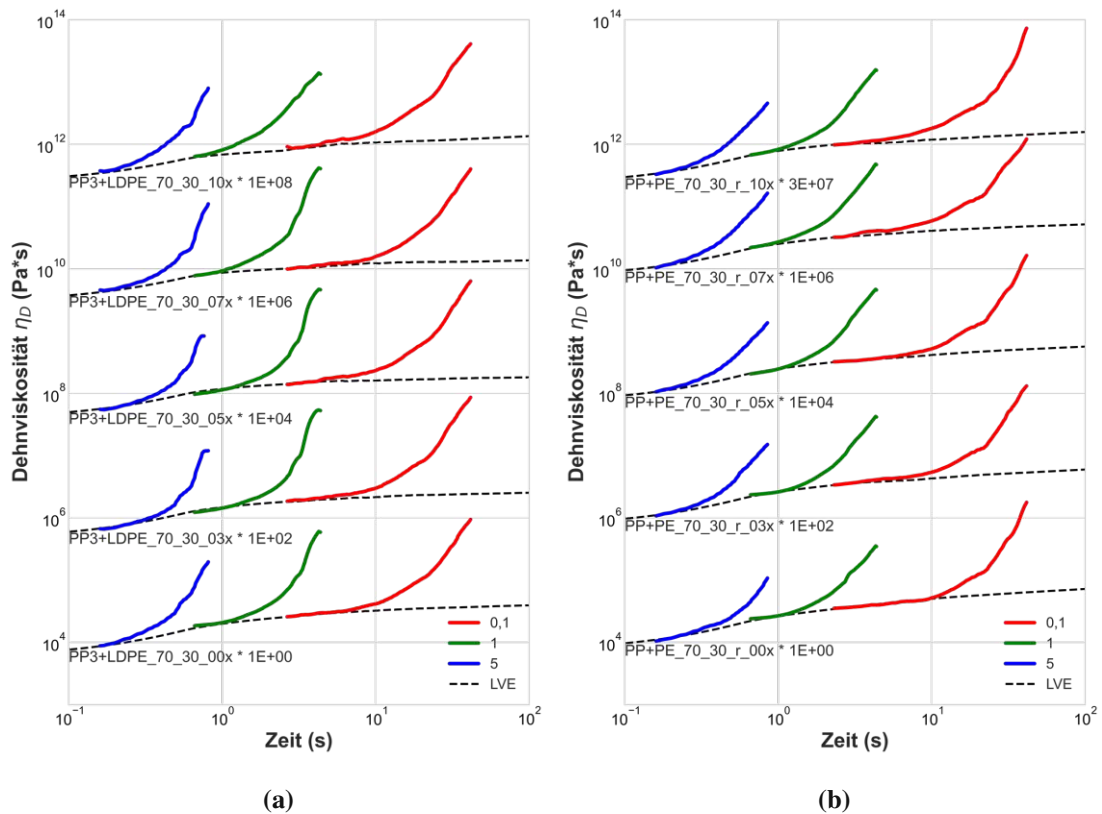


Abbildung 4.13 – V1 Dehnrheologie: (a) PP3+LDPE_70/30; (b) PP+PE_70/30_r

4.1.3 V1: REM Analyse

Es wurden REM-Aufnahmen von *PP3+LDPE_70/30* und *PP+PE_70/30_r* aufgenommen, da beide Blends sehr unterschiedliche Eigenschaften, bei gleichem Blendverhältnis, aufweisen. Es wurden jeweils Aufnahmen für 00xMV, 05xMV und 10xMV erstellt. Die Bilder wurden an den Bruchflächen der Schlagzugproben aufgenommen.

Die linke Spalte (a, c, e) in Abbildung 4.14 zeigt die Aufnahmen für *PP3+LDPE_70/30*. Die LDPE-Subphase ist hier eindeutig von der PP3-Matrix getrennt und formt relativ große Partikel, welche mit zunehmender MV-Anzahl größer werden. Dies spricht für eine Unverträglichkeit zwischen den beiden Phasen und die größer werdenden LDPE-Agglomerate liefern auch eine Erklärung für die sinkende Tendenz in den mechanischen Tests. Bei Belastung kommt es in solchen Systemen meist zu Rissen in den Grenzflächen, die sich dann entlang dieser

ausbreiten. [60] Dieses Verhalten ist hier ersichtlich.

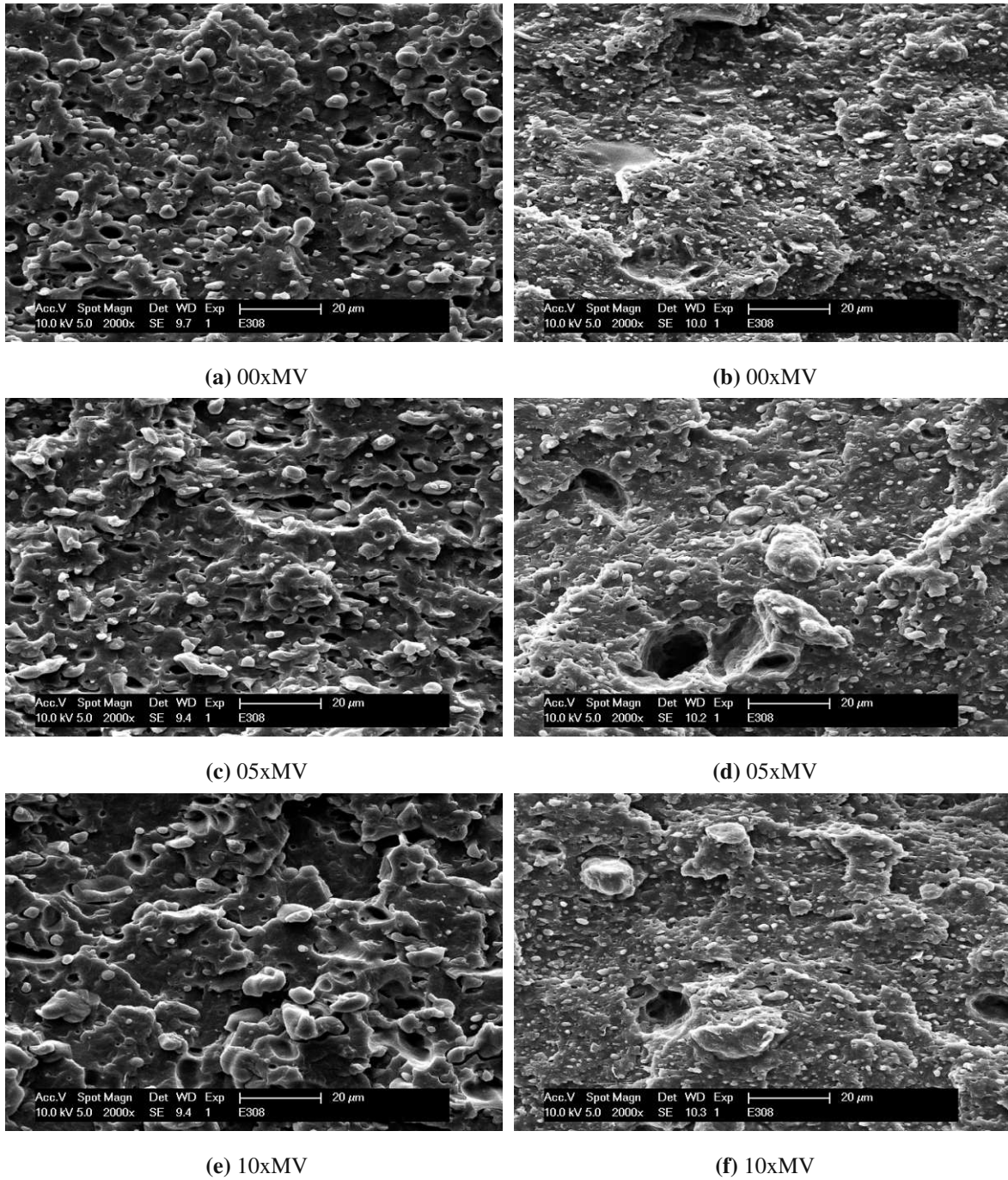


Abbildung 4.14 – V1 REM Spritzgussproben: linke Spalte (a, c, e): *PP3+LDPE_70/30*;
rechte Spalte (b, d, f): *PP+PE_70/30_r*

Die rechte Spalte (b, d, f) in Abbildung 4.14 zeigt die Aufnahmen für *PP+PE_70/30_r*. Da es sich hier um den Blend aus den gesammelten (Mehrschicht-) Folienverpackungen handelt, liegt hier kein binäres System vor, sondern ein Multiphasen-System. Die erste Auffälligkeit,

im Vergleich zur linken Spalte, ist, dass die Größe der Subphasen deutlich kleiner ist und diese feiner verteilt sind. Dies spricht dafür, dass mindestens eine Komponente in diesem Blend eine kompatibilisierende Wirkung hat. [60] Diverse Literatur [59–62] berichtet von der kompatibilisierenden Wirkung von Copolymeren im System PP/PE – so auch hier. Die Bestätigung für die Anwesenheit von Copolymeren liefern die aufgenommenen DSC-Kurven, welche in Anhang A.1 zu finden sind. Dadurch kann der gute Zusammenhalt zwischen Matrix und Subphasen erklärt werden, womit die außergewöhnlich gute Performance von $PP+PE_{-70/30_r}$ in den Versuchen ebenfalls begründet wird. Mit zunehmender MV-Anzahl ist jedoch auch die Entstehung von Agglomeraten zu beobachten, wobei es sich um Druckfarben bzw. Klebeschichten aus den Folienverpackungen handeln dürfte. Anhand der Erkenntnisse aus den durchgeführten Versuchen dürften sich diese Agglomerate, zumindest bis zu 10xMV, nicht negativ auf die mechanischen oder rheologischen Eigenschaften auswirken.

In Anhang A.3 sind weitere REM-Aufnahmen von den beiden Blends, in unterschiedlichen Vergrößerungen, zu finden.

4.2 Versuchsreihe 2 (V2): Copolymere

4.2.1 V2: Mechanische Analyse

In der mechanischen Analyse wurden Bruchdehnung ε_b , E-Modul E_t und Schlagzugzähigkeit $a_{t,N}$ anhand von Spritzgussproben ermittelt. Die Längenänderung dL bei Bruch und die Durchstoßenergie wurden an geblasenen Folien gemessen.

V2: Zugversuch Spritzgussproben

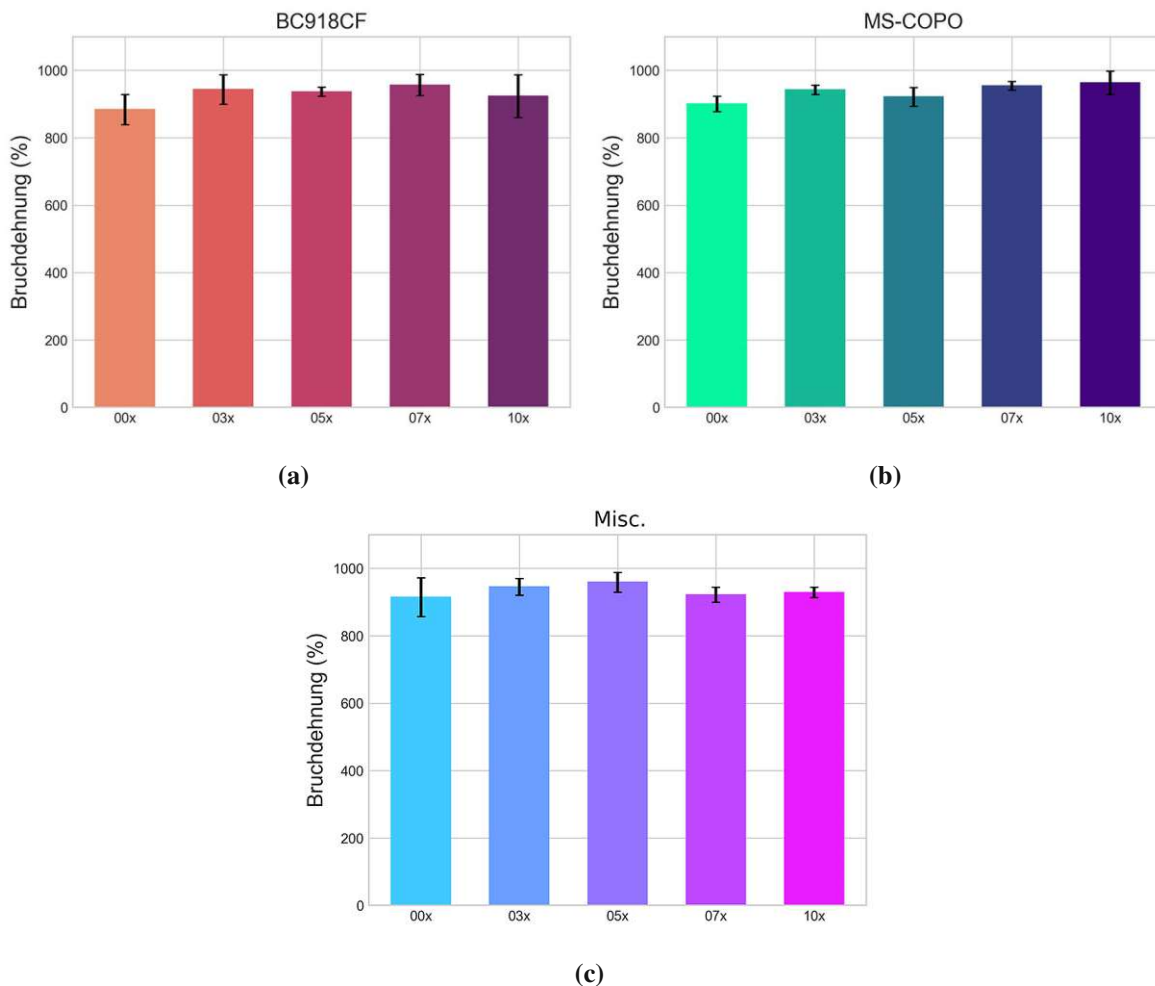


Abbildung 4.15 – V2 Bruchdehnungen: (a) BC918CF; (b) MS-COPO; (c) Misc

Die Bruchdehnungen der Materialien aus Versuchsreihe 2 (Abbildung 4.15) zeigen von der ersten bis zur zehnten MV keine großen Veränderungen. Alle drei MV-Serien bestehen aus Copolymer bzw. zu einem erheblichen Teil aus Copolymer (im Falle von *Misc*, Abbildung 4.15c). Eine Übersicht über Zusammensetzung der jeweiligen MV-Serie ist in Tabelle 2.5 zu finden. Die Ergebnisse des Zugversuchs legen nahe, dass die untersuchten Copolymere, egal ob als reines System (*BC918CF*, virgin Granulat), als sortenrein getrennte post-consumer Mehrschichtfolien (*MS-COPO*) oder als Blend mit anderen pc-Folien (*Misc*), ein hohes Potenzial für mechanisches Recycling haben.

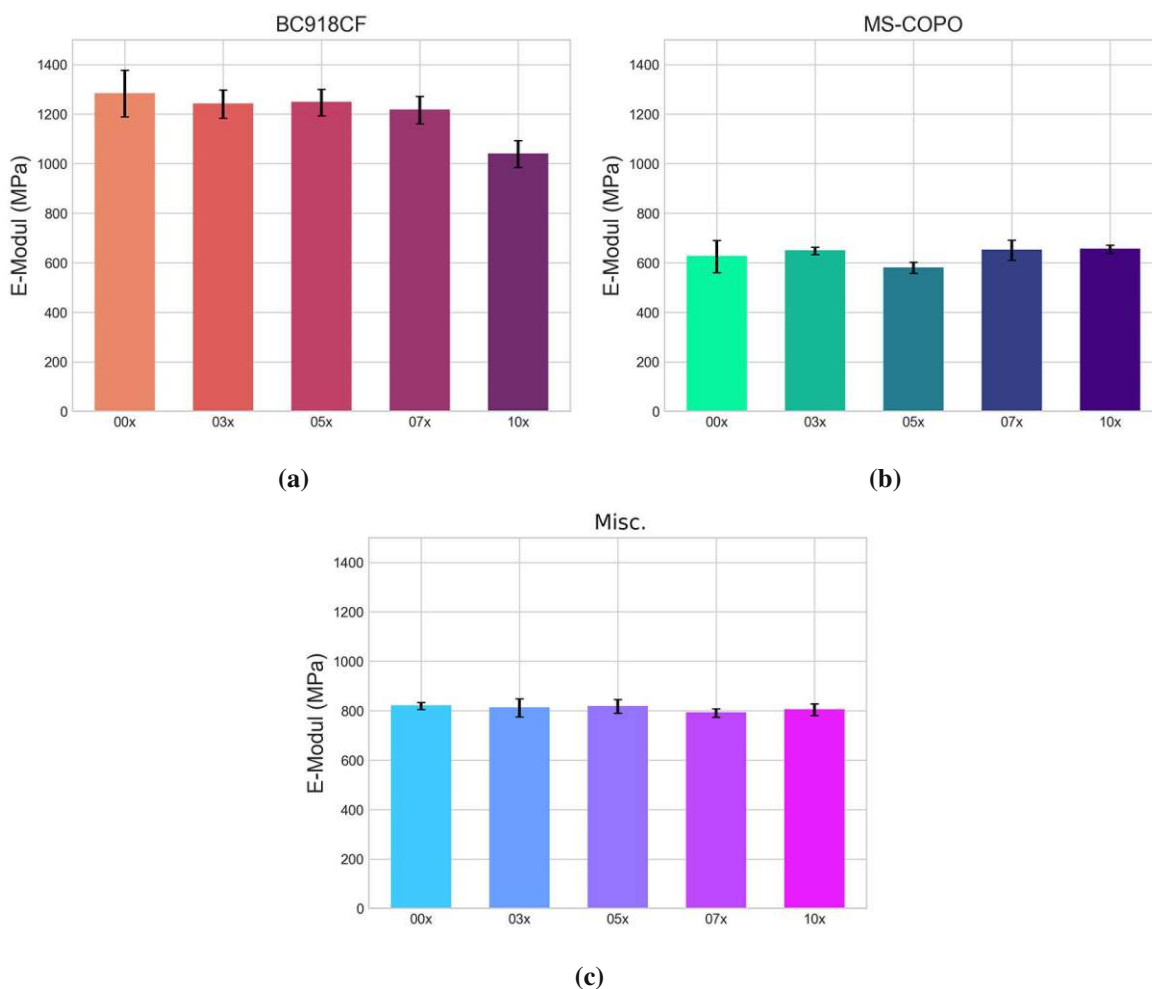


Abbildung 4.16 – V2 E-Moduln: (a) BC918CF; (b) MS-COPO; (c) Misc

Die E-Moduln (Abbildung 4.16) bestätigen im Großen und Ganzen die gemessenen Bruchdehnungen. In Abbildung 4.16a (*BC918CF*) zeigt sich eine deutliche Abnahme des E-Moduls nach 10xMV, um mehr als 150 MPa, im Vergleich zur 07xMV. Die E-Moduln von *MS-*

COPO & *Misc* (Abbildung 4.16b-c) zeigen keine wesentliche Änderung mit zunehmender MV-Anzahl.

V2: Zugversuch Folienproben

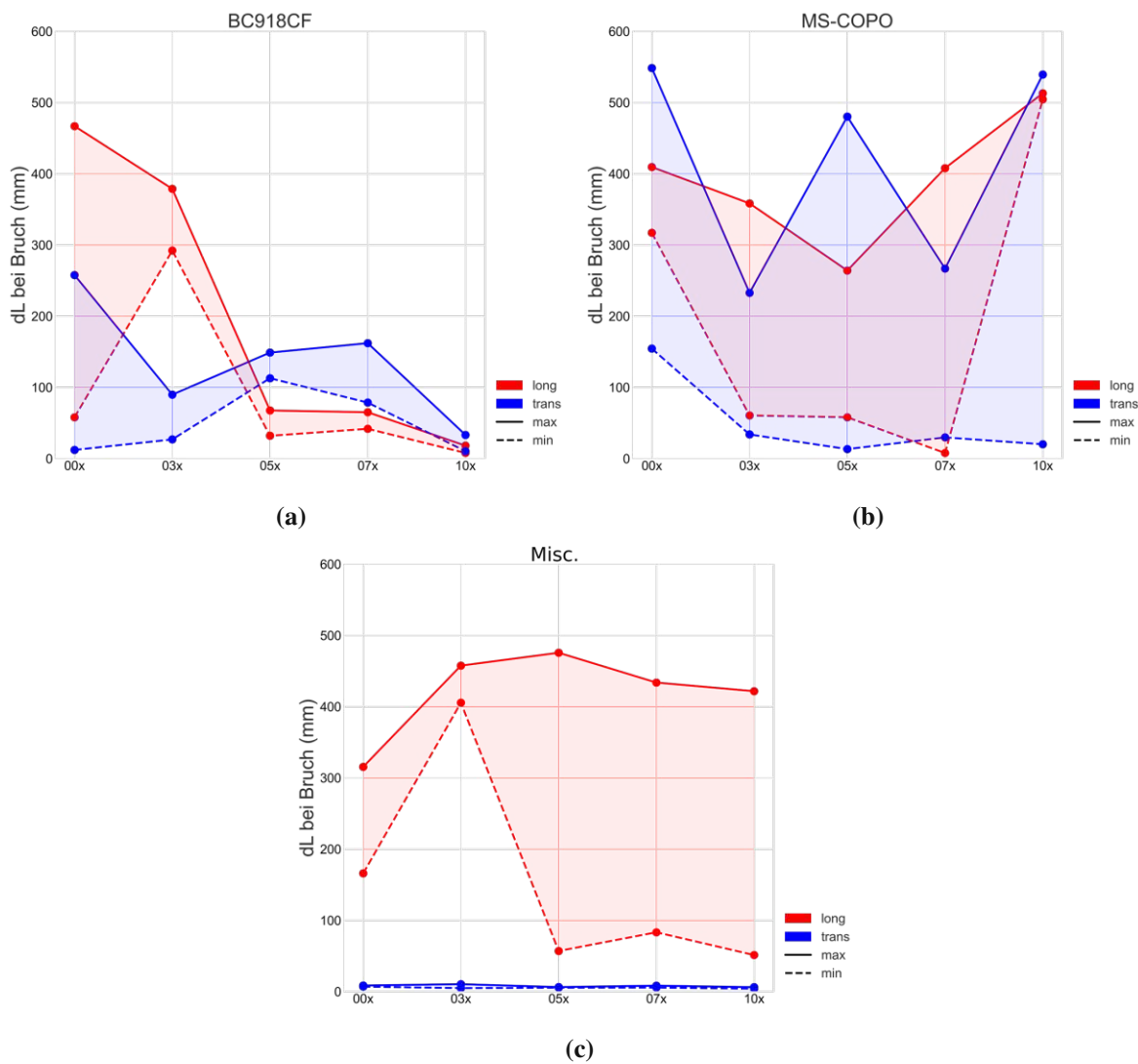


Abbildung 4.17 – V2 Folienzugversuch: (a) BC918CF; (b) MS-COPO; (c) Misc

Die Zugversuche der Folienproben (Abbildung 4.17) zeigen eine biaxiale Orientierung der beiden Copolymere *BC918CF* und *MS-COPO*. Laut dem Datenblatt für *BC918CF* [36], ist dieser Copolymer für die “Herstellung von unorientierten Folien in Cast-Anlagen oder in konventionellen, luftgekühlten Folienblasanlagen [...] geeignet”¹, wodurch das Verhalten von

¹eigene Übersetzung gemäß [36] S.1

BC918CF begründet wird. Bei *Misc* (Abbildung 4.17c) ist jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen longitudinaler und transversaler Richtung zu erkennen, welcher mit den Blends aus V1 übereinstimmt (vgl. Abbildung 4.3) und ebenfalls durch die sehr ungünstige Orientierung der Grenzflächen in transversaler Richtung begründet wird. In Abbildung 4.17a (*BC918CF*) kann eine sinkende Tendenz in longitudinaler & transversaler Richtung beobachtet werden, welche für die anderen beiden MV-Serien (Abbildung 4.17b-c) nicht zu sehen ist.

V2: Durchstoßversuch Folienproben

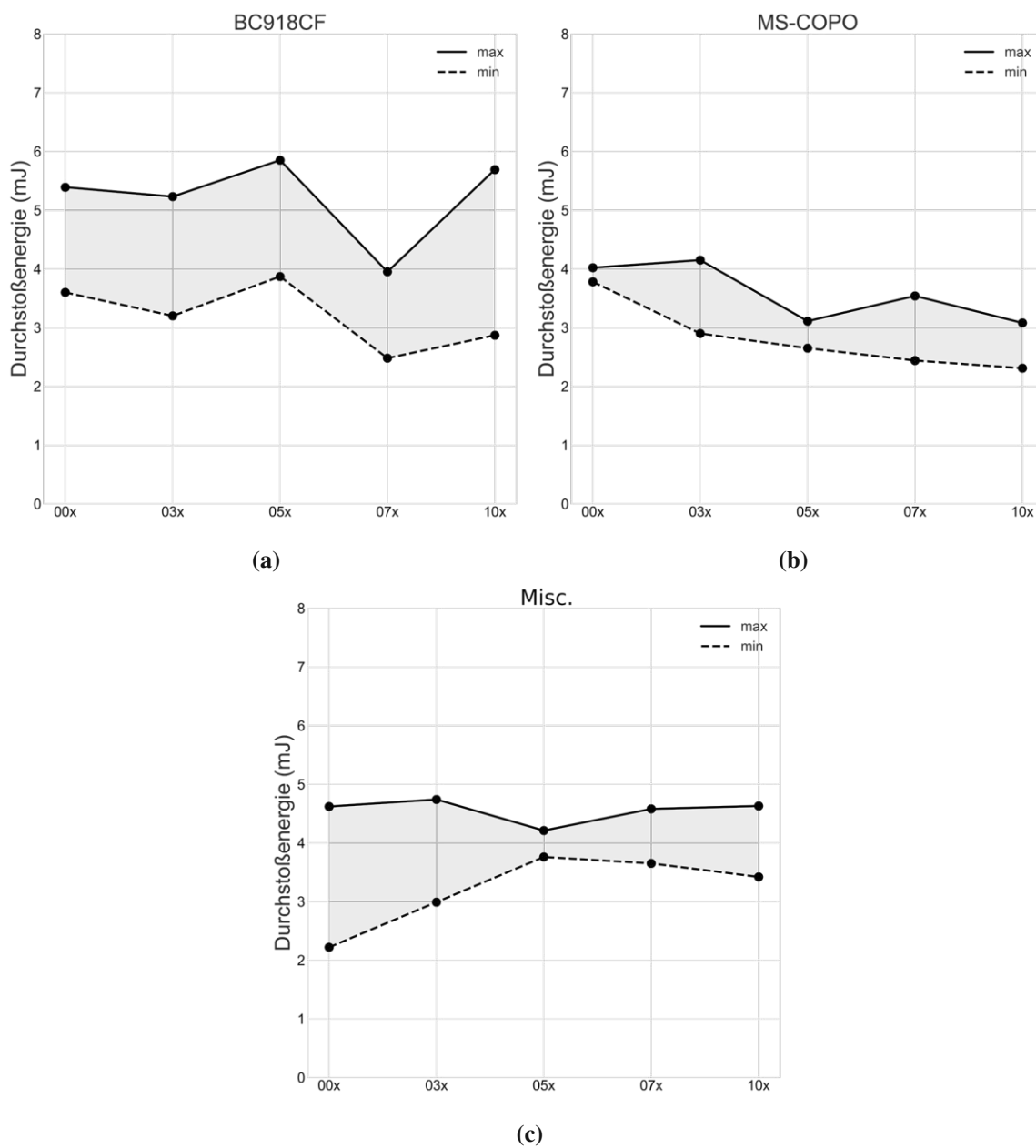


Abbildung 4.18 – V2 Durchstoßversuch: (a) BC918CF; (b) MS-COPO; (c) Misc

Die ermittelten Minimum- & Maximum-Kurven der Durchstoßenergie aus Versuchsreihe 2 sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Für *MS-COPO* (Abbildung 4.18b) kann eine leicht sinkende Tendenz mit zunehmender MV-Anzahl ausgemacht werden. Die anderen beiden MV-Serien zeigen konstanteres Verhalten, wobei *BC918CF_07x*, in Abbildung 4.18a, vermutlich einen Ausreißer nach unten darstellt.

V2: Schlagzugversuch

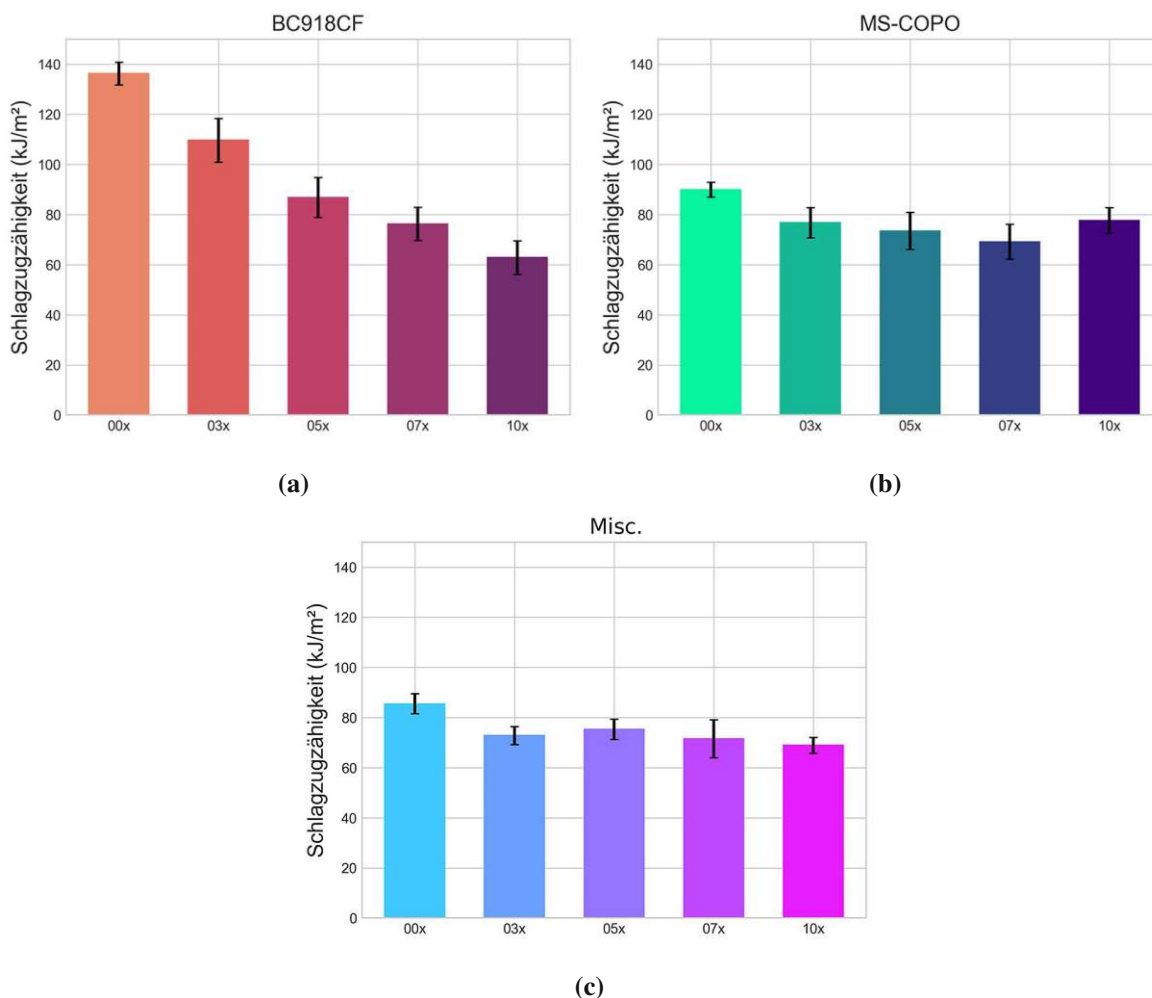


Abbildung 4.19 – V2 Schlagzugversuch: (a) BC918CF; (b) MS-COPO; (c) Misc

Die ermittelten Schlagzugzähigkeiten sind in Abbildung 4.19 zu finden. Für *BC918CF* (Abbildung 4.19a) ist eine kontinuierlich sinkende Schlagzugzähigkeit (von 00x: $136,2 \pm 4,5 \text{ kJ/m}^2$ auf 10x: $62,8 \pm 6,7 \text{ kJ/m}^2$) über die zehn MV-Zyklen auszumachen, welche auf kürzer werdende Ketten hinweist. Die restlichen zwei MV-Serien (Abbildung 4.19b-c) zeigen im Schlagzugversuch ein sehr ähnliches Verhalten, bei dem es zwischen 00xMV und 03xMV zu einem sichtbaren Rückgang der Schlagzugzähigkeit kommt und die Schlagzugzähigkeit danach, über die restlichen MV-Zyklen hinweg, auf annähernd gleichem Niveau verbleibt bzw. nur eine sehr geringe sinkende Tendenz aufweist.

4.2.2 V2: Rheologische Analyse

Um das Fließverhalten und die Veränderung der Polymerketten über die zehn MV-Zyklen zu quantifizieren wurden MFI, Viskositätsverlauf $|\eta^*|$, Speicher- G' & Verlustmodulkurven G'' und Dehnviskosität η_D , ermittelt.

V2: MFI

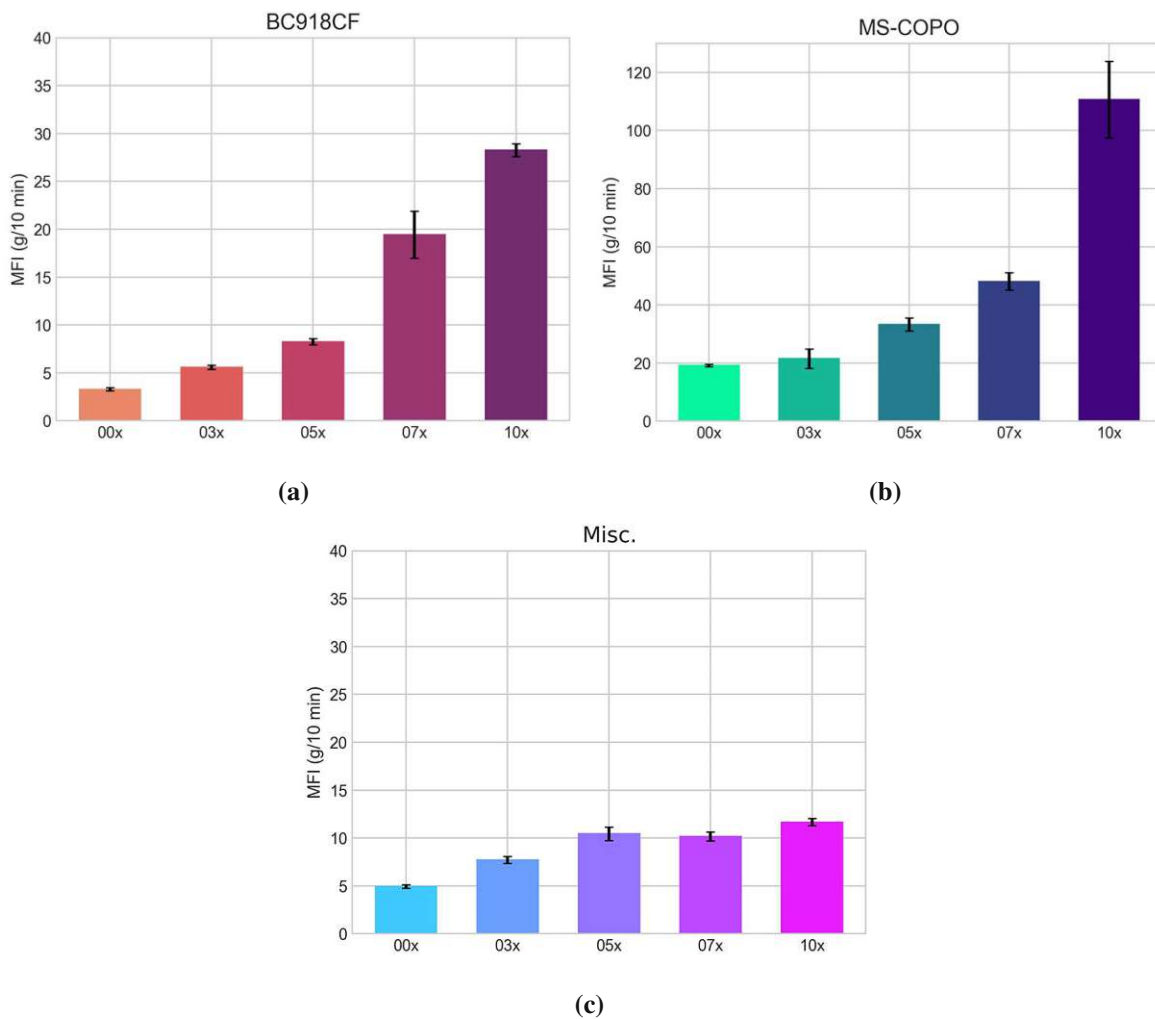


Abbildung 4.20 – V2 MFI: (a) BC918CF; (b) MS-COPO; (c) Misc

Die gemessenen MFI-Werte für Versuchsreihe 2 sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Die beiden MV-Serien, welche zur Gänze aus Copolymer bestehen (*BC918CF* & *MS-COPO*, Abbildung 4.20a-b), zeigen eine dramatische Steigerung des MFI zwischen der ersten und zehnten

MV. So legte *BC918CF* über die zehn MV von 3,3 g/10min (Mittelwert) auf 28,2 g/10min (Mittelwert) zu, was einem prozentuellen Anstieg von +763% entspricht. *MS-COPO* zeigte einen ebenso explosionsartigen Anstieg des MFI von 19,1 g/10min (Mittelwert) auf 110,6 g/10min (Mittelwert), was einem prozentuellen Anstieg um +478% gleichkommt. Im Vergleich dazu verhält sich *Misc* (Abbildung 4.20c) mit einem MFI-Zuwachs, zwischen erster und zehnter MV, von 4,9 g/10min auf 11,6 g/10min (+136%) deutlich moderater, was wiederum den vorhandenen pc-PE-Folien zugeschrieben werden kann. Zusammenfassend: Die MFI-Messungen der drei MV-Serien legen nahe, dass, begründet durch die stetig steigende Tendenz des MFI, auch bei den Copolymeren ein erheblicher Abbau der Molekülkette stattfindet, wobei der Abbau durch Kettenspaltung, innerhalb eines gewissen Rahmens, durch Mischen mit PE, kompensiert werden kann.

V2: Frequency Sweep

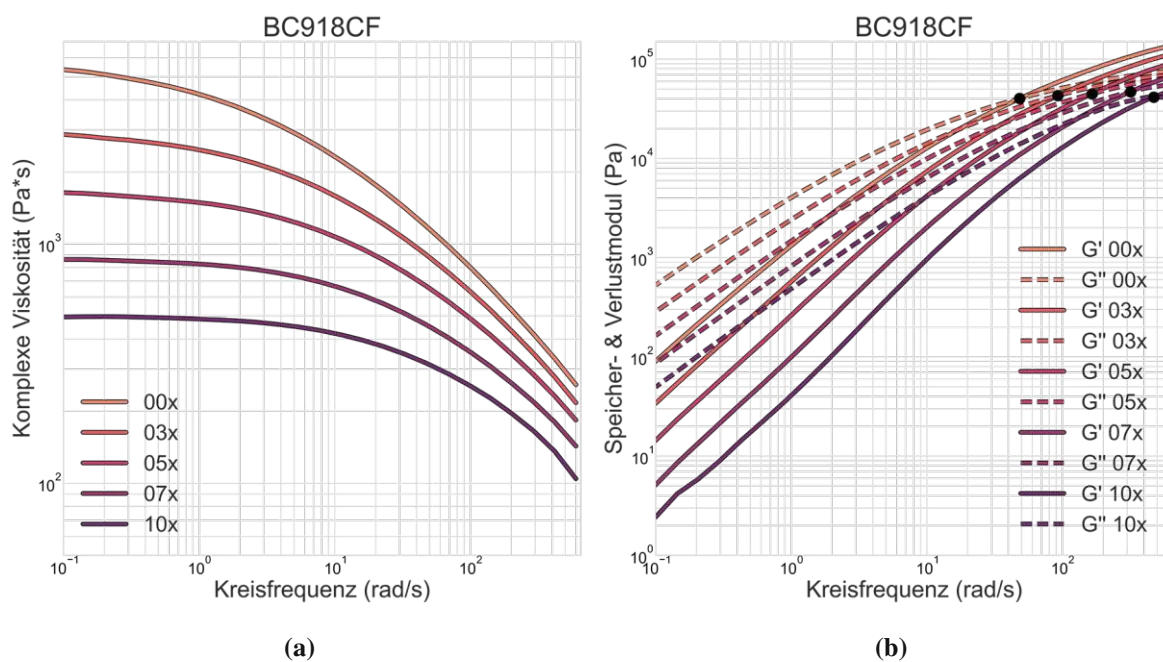


Abbildung 4.21 – V2 Frequency Sweep BC918CF: (a) $|\eta^*|$ -Kurven; (b) G' - & G'' -Kurven

Die aus dem Frequency Sweep für *BC918CF* erhaltenen Kurven (Abbildung 4.21 bestätigen im Großen und Ganzen die ermittelten MFI (vgl. Abbildung 4.20a). Es ist in Abbildung 4.21b mit zunehmender MV-Anzahl eine Verschiebung des COP nach rechts zu sehen, wobei die

Höhe des COP erst bei 10xMV leicht abnimmt. Dem Schema aus Abbildung 3.19 zufolge, ist diese COP-Verschiebung mit einem Rückgang von M_W gleichzusetzen und weist somit die Existenz von kürzer werdenden Molekülketten nach. Die Höhe des COP weist darauf hin, dass die MMD bis zur 07xMV annähernd gleich bleibt und erst bei 10xMV etwas breiter wird. In den $|\eta^*|$ -Kurven (Abbildung 4.21a) ist, neben der Staffelung von oben nach unten, eine Änderung im Übergang zwischen dem newtonschen Plateau und dem strukturviskosen Bereich zu erkennen. Laut Schröder [53] bewirkt eine höhere M_W nicht nur eine höhere Nullviskosität, sondern verschiebt das newtonsche Plateau zusätzlich nach links. Dieser Effekt ist bei den vorliegenden Kurven sehr schön zu erkennen, da mit sinkender M_W (entspricht hier einer steigenden MV-Anzahl) eine Verschiebung des newtonschen Plateaus nach rechts (von 00xMV: links außerhalb des Messbereichs bis zu 10xMV: zwischen 10^0 und 10^1 rad/s) beobachtbar ist. Dies wird deswegen explizit erwähnt, da der Kurvenverlauf im Bereich der Nullviskosität für das ungeschulte Auge eine Verwechslung mit zu verzweigen beginnenden Kurven zulassen könnte. Ein Blick auf die G' - & G'' -Kurven im Niederfrequenzbereich zeigt jedoch, dass keine Verzweigungen in diesem Material nachweisbar sind (vgl. Kapitel 3.3.2 “For Mr. & Mrs. Cleverly”).

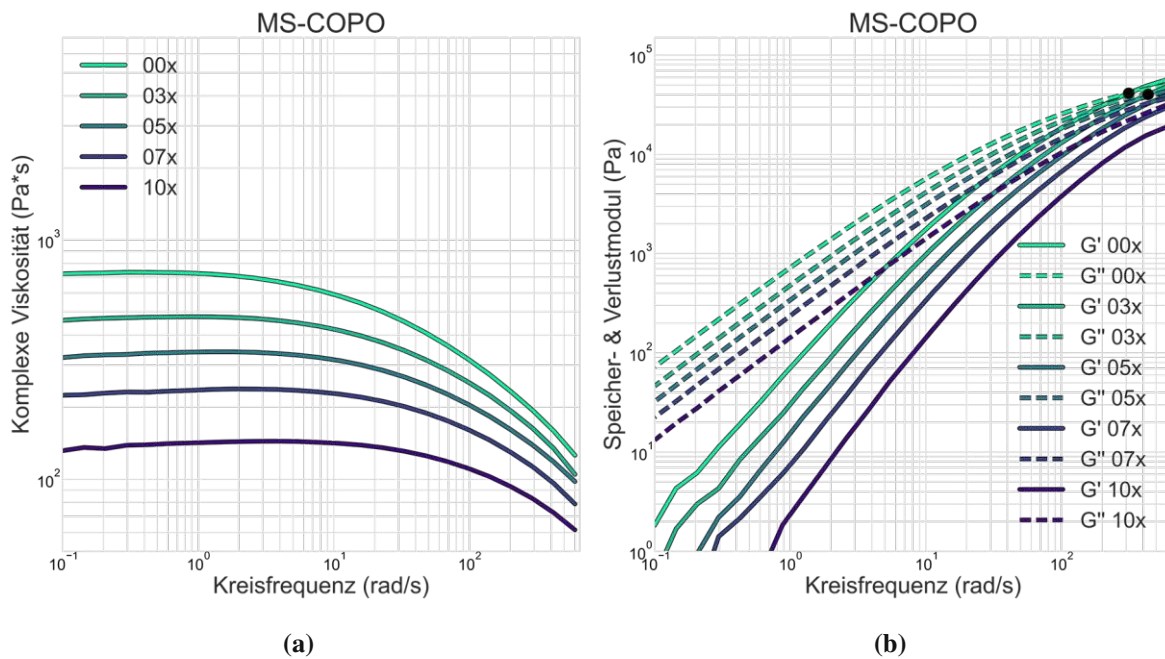


Abbildung 4.22 – V2 Frequency Sweep MS-COPO: (a) $|\eta^*|$ -Kurven; (b) G' - & G'' -Kurven

Der Frequency Sweep für *MS-COPO* (Abbildung 4.22) zeigt ein klares, die MFI-Messungen ergänzendes, Bild. Die $|\eta^*|$ -Kurven zeigen, mit zunehmender MV-Anzahl eine Staffelung nach unten, was auf Degradation durch Kettenspaltung hinweist. Die COP-Verschiebung nach rechts bestätigt ebenfalls diese Aussage. Aufgrund des hohen Ausgangs-MFI (vgl. Abbildung 4.20b) von $19,1 \pm 0,4 \text{ g}/10\text{min}$ (für 00xMV) beginnt die oberste Viskositätskurve (00x, Abbildung 4.22a) bereits bei einer deutlich niedrigeren Viskosität im Vergleich zu den anderen beiden MV-Serien in Versuchsreihe 2. Daher ist die COP-Verschiebung außerhalb des gemessenen Frequenzbereichs keine Überraschung – nur für 00xMV und 03xMV konnten Werte für den COP ermittelt werden. Anhand des Verlaufs des strukturviskosen Bereichs der $|\eta^*|$ -Kurven wird keine auffällige Änderung der MMD vermutet. Die Kurven zeigen keine Anzeichen für Verzweigungen/Vernetzungen. Die Auffälligkeiten (“Ausschläge”) der G' -Kurven im Bereich $\omega < 10^0$ sind der Kombination aus sehr geringen Messwerten ($G' < 10 \text{ Pa}$ im angesprochenen Frequenzbereich) und der logarithmischen Skalierung geschuldet.

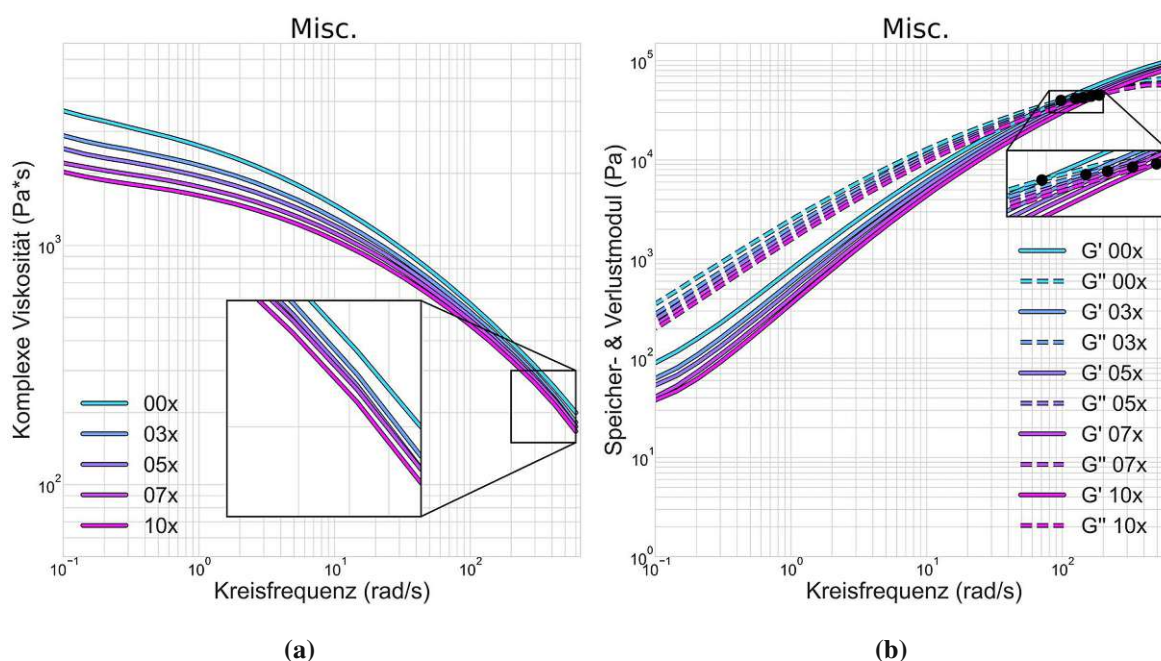


Abbildung 4.23 – V2 Frequency Sweep Misc: (a) $|\eta^*|$ -Kurven; (b) G' - & G'' -Kurven

Die Kurven aus dem Frequency Sweep für *Misc* sind in Abbildung 4.23 zu finden. Im Vergleich zu den Kurven für *MS-COPO* (vgl. Abbildung 4.22) sind bei den *Misc*-Kurven klare Hinweise für die Bildung von Verzweigungen/Vernetzungen zu sehen. So zeigen die $|\eta^*|$ -Kurven (Abbildung 4.23) im Bereich, wo das newtonsche Plateau sein sollte, einen unver-

kennbaren Anstieg, welcher für die Existenz von Verzweigungen/Vernetzungen spricht. Die G' -Kurven (Abbildung 4.23b) zeigen im Niederfrequenzbereich ebenfalls eine für Vernetzungen/Verzweigungen sprechende Plateaubildung. Weiters ist, durch die Staffelung der $|\eta^*|$ -Kurven nach unten und der COP-Verschiebung zu höheren Frequenzen, eine geringe Degradation durch Kettenspaltung nachgewiesen. Der COP zeigt während der Verschiebung nach rechts eine leicht steigende Tendenz, welche auf eine Verengung der MMD schließen lässt. Diese MMD-Verengung ist auch in der fächerförmigen Anordnung der $|\eta^*|$ -Kurven zu beobachten.

V2: Dehnrheologie

Bei den dehnrheologischen Untersuchungen aus Versuchsreihe 2 konnte ebenfalls für alle Materialien ein Anstieg in der Dehnaviskosität nachgewiesen werden (analog zu V1). Die entsprechenden Diagramme sind in Abbildung 4.24 zu finden. Da alle verwendeten Ausgangswerkstoffe aus Folienanwendungen stammen bzw. für Folienanwendungen vorgesehen sind, ist die deutlich ansteigende Dehnaviskosität nicht überraschend. Die ermittelten SH-Koeffizienten sind im Anhang in Tabelle A.3 zu finden. Die Ermittlung der Dehnaviskosität diente auch in V2 hauptsächlich als erster Nachweis, ob eine erneute Herstellung von Folien möglich ist, bevor die eigentlichen Versuchsfolien aus den jeweiligen Materialien geblasen wurden.

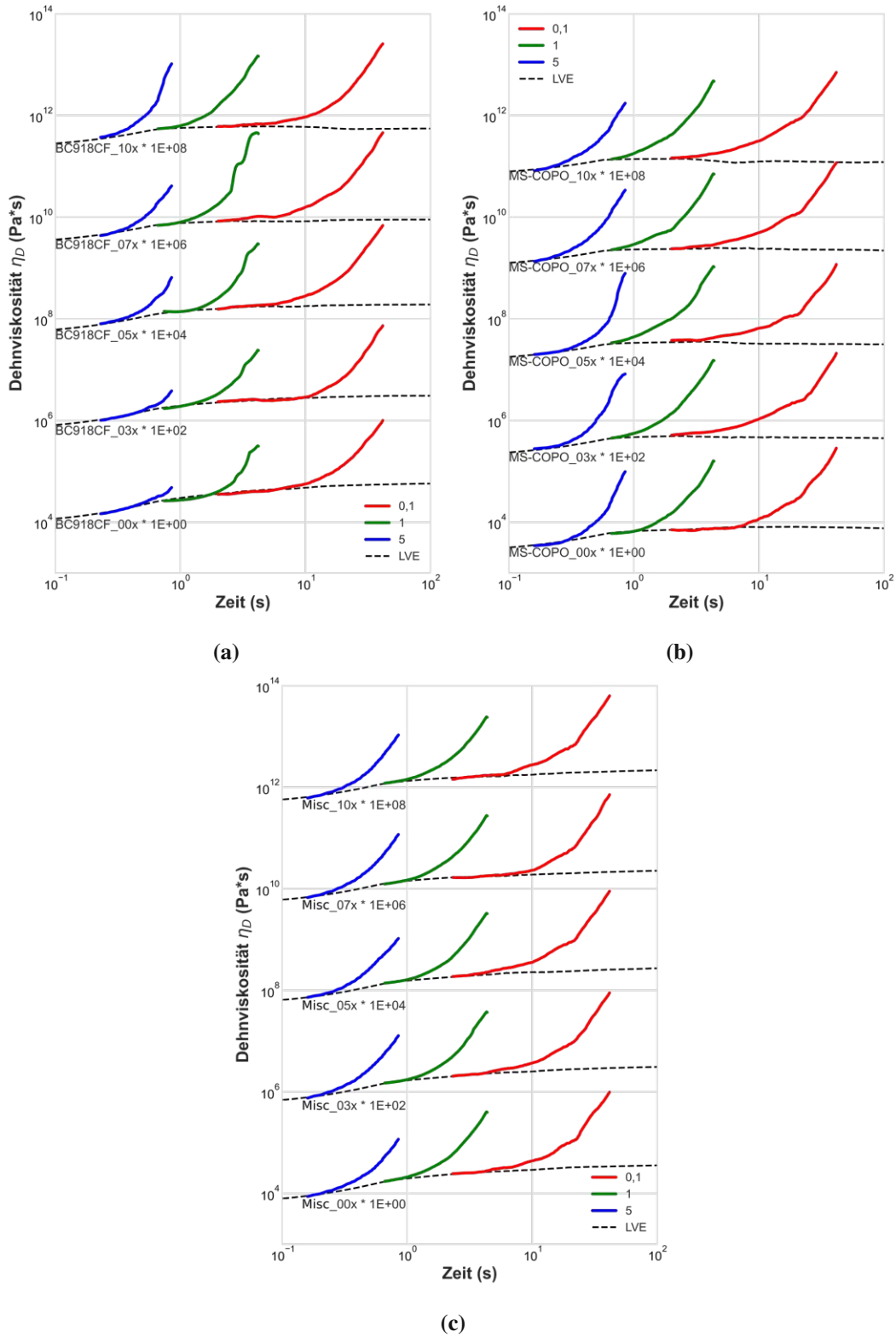


Abbildung 4.24 – V2 Dehnrheologie: (a) BC918CF; (b) MS-COPO; (c) Misc

KAPITEL

5

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, ein geeignetes Blendverhältnis für PP- und LDPE-Folienwerkstoffe zu finden, welches ein mehrfaches Durchlaufen von mechanischen Recyclingzyklen erlaubt. In weiterer Folge wurden auch Untersuchungen an Ethylen-Propylen-Copolymeren unternommen, um deren Eigenschaftsänderungen während dem mehrfachen mechanischen Recycling zu ermitteln.

Die Literaturrecherchen haben gezeigt, dass Folienabfälle in Österreich derzeit nicht für (mechanisches) Recycling herangezogen werden. Damit Österreich die durch die Europäische Union vorgegebenen Recyclingquoten erreichen kann, wird an dem Recycling von Kunststofffolienabfällen – insbesondere jenen aus PP und LDPE (aufgrund der dementsprechend großen jährlichen Produktionsmengen) – kein Weg vorbeiführen.

Die praktischen Untersuchungen wurden durch zwei Versuchsreihen ermittelt. In Versuchsreihe 1 wurden LDPE-PP-Blends aus virgin Granulaten und aus eigens gesammelten Kunststoff-Folienverpackungen hergestellt. Für die virgin Blends wurden PP/LDPE-Verhältnisse von

90/10, 80/20 und 70/30 untersucht. Zusätzlich wurde ein 70/30-Blend aus den eigens gesammelten Kunststoff-Folienverpackungen (*PP+PE_70/30_r*) erzeugt, da der 70/30-Blend aus virgin Granulat die vielversprechendsten Ergebnisse (im Vergleich zu 80/20 und 90/10) gezeigt hat. In Versuchsreihe 2 lag der Fokus auf den Copolymeren, daher wurde ein virgin Copolymer (*BC918CF*), ein Copolymer aus eigens gesammelten Kunststoff-Folien derselben Sorte (*MS-COPO*) und ein Blend (*Misc*), der aus *MS-COPO* und weiteren pc-Folien besteht, hergestellt. Da im realen Recyclingprozess eine sortenreine Trennung zwischen den Polyolefinen de facto nicht möglich ist, stellt *Misc* somit einen sehr realitätsnahen Fall dar. Genaueres zu den verwendeten Materialien und den Zusammensetzungen aller Blends ist in Kapitel 2.3 zu finden.

Die Experimente aus Versuchsreihe 1 zeigen, dass durch die Erzeugung von Blends aus PP und LDPE vor allem die, für die Verarbeitung von Kunststoffen relevanten, rheologischen Eigenschaften (MFI, dyn. Viskosität) stabilisiert werden können. Generell konnte gezeigt werden, dass die geeignete Wahl des Blendverhältnisses einen Abbau der mechanischen Eigenschaften (v.a. Bruchdehnung und Schlagzugzähigkeit) über mehrere Recyclingzyklen reduziert bzw. im Fall von *PP+PE_70/30_r* sogar negiert werden konnte.

In Versuchsreihe 1 zeigte der Blend *PP+PE_70/30_r* die mit Abstand beste Performance. Sowohl die rheologischen Eigenschaften, als auch die mechanischen Eigenschaften bleiben nahezu konstant. Neben dem geeigneten Blendverhältnis werden LLDPE, andere Ethylen-Propylen-Copolymere, sonstige ev. vorhandene Additive und ein günstiges Verhältnis der MFI der Blendpartner als Ursache für diese Eigenschaftsentwicklung gesehen.

Die Untersuchungen an den beiden Copolymeren (*BC918CF* & *MS-COPO*) aus Versuchsreihe 2 zeigen, dass deren mechanische Eigenschaften über die zehn Mehrfachverarbeitungen keinem einheitlichen Trend folgen. So bleibt die Bruchdehnung über die zehn MV nahezu konstant bzw. steigt sogar leicht. Im Gegensatz dazu nimmt die Schlagzugzähigkeit kontinuierlich ab bzw. verringert sich auf ein niedrigeres Niveau. Die rheologischen Eigenschaften der beiden Copolymere zeigen hingegen ein einheitlicheres Bild. Sowohl die Frequency Sweeps, als auch der MFI, weisen eindeutig auf Degradation durch kürzer werdende Ketten hin. Die explosionsartige Zunahme des MFI ist hier besonders auffällig.

Der Blend aus Versuchsreihe 2 (*Misc*) ist eine Polymermischung aus *MS-COPO* und diversen pc-Folien. Durch die Zugabe der pc-PP-, pc-PE-Folien und 25% weiterer pc-Folien konnte gezeigt werden, dass im Vergleich zu *MS-COPO* die rheologischen Eigenschaften positiv beeinflusst wurden (= konnten über die zehn MV deutlich konstanter gehalten werden) ohne dabei eine merkliche Veränderung von Bruchdehnung und Schlagzugzähigkeit herbeizuführen. Dies kann anhand der Frequency Sweep Kurven für *Misc* (Abbildung 4.23) ebenfalls durch Verzweigungen/Vernetzungen begründet werden, welche dem gegensätzlichen Mechanismus der Kettenspaltung kompensieren. Der niedrige E-Modul von *MS-COPO* konnte durch Herstellen von Blends ebenfalls etwas erhöht werden.

Die beste Performance innerhalb der jeweiligen Versuchsreihe zeigten die beiden Blends *PP+PE_70/30_r* und *Misc*. Für das Recycling von Folienabfällen zeigt sich somit, dass Blends aus PP-Homopolymer, Ethylen-Propylen-Copolymer und (L)LDPE eine vielversprechende Route darstellen, wobei die Ergebnisse nahelegen, dass eine Trennung zwischen Polyolefin-Multilayer-Folien und Polyolefin-Monolayer-Folien nicht notwendig ist. Eine Trennung zwischen Polyolefin- und Nicht-Polyolefin-Folien sollte jedoch erfolgen.

Eventuelle Schwierigkeiten für das Skalieren der gezeigten Methode (vom Labor zum industriellen Maßstab) können unter anderem sein:

- Das wirtschaftliche und zuverlässige Trennen der unterschiedlichen Folienfraktionen bedeutet ein erhebliches Investment in verbesserte Sortieranlagen
- Das Waschen/Reinigen von Kunststofffolien in großen Mengen
- Das Einstellen von definierten Blendverhältnissen
- Die Auswahl von Prozessparametern (Temperatur, Extruderdrehzahl & -länge, etc.)
- Kontaminationen durch hinterbliebene Verschmutzungen bzw. gesundheitsgefährdende Bestandteile von Pigmenten/Farbstoffen/Additiven, welche den Einsatz als neue Lebensmittelverpackung limitieren könnten (verringerte Kreislauffähigkeit)
- Das optische Erscheinungsbild des Recyclingproduktes (Farbe des erzeugten Recyclinggranulats), welche einen erheblichen Einfluss auf die Nachfrage nach dem Produkt haben dürfte

Im Großen und Ganzen konnte anhand der durchgeführten experimentellen Untersuchungen gezeigt werden, dass in der Folienfraktion ein bedeutendes Recyclingpotential steckt, welches derzeit noch ungenutzt ist.

ANHANG

A

MESSERGEBNISSE

Es folgen die Aufnahmen der lichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, sowie die DSC-Kurven einiger ausgewählter pc-Folien. Weiters sind alle Messergebnisse, zugehörig zu den, in Kapitel 4 und Anhang B abgebildeten Diagramme, in tabellierter Form zu finden.

A.1 DSC-Kurven einiger Folienverpackungen

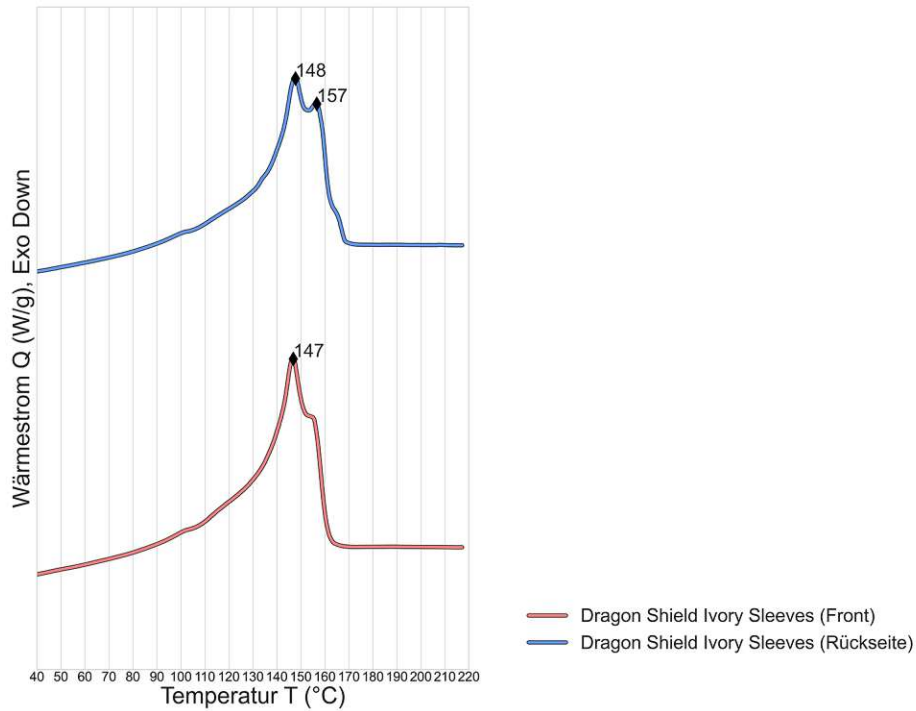


Abbildung A.1 – DSC-Kurven (zweiter Heizlauf): MS-COPO

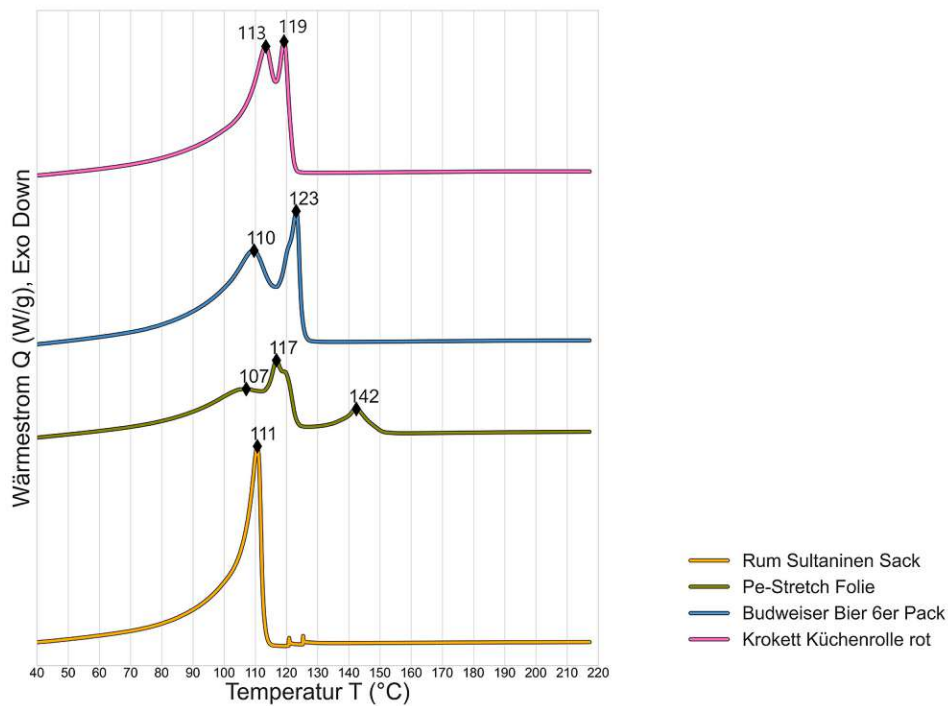


Abbildung A.2 – DSC-Kurven (zweiter Heizlauf) einiger pc-PE-Folien

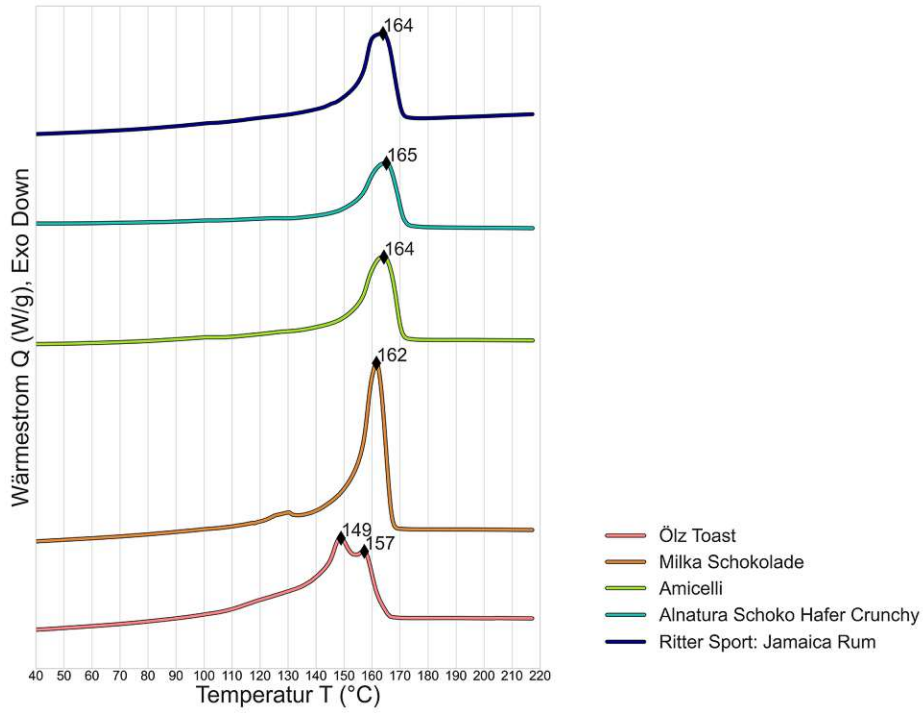


Abbildung A.3 – DSC-Kurven (zweiter Heizlauf) einiger pc-PP-Folien (Teil 1/2)

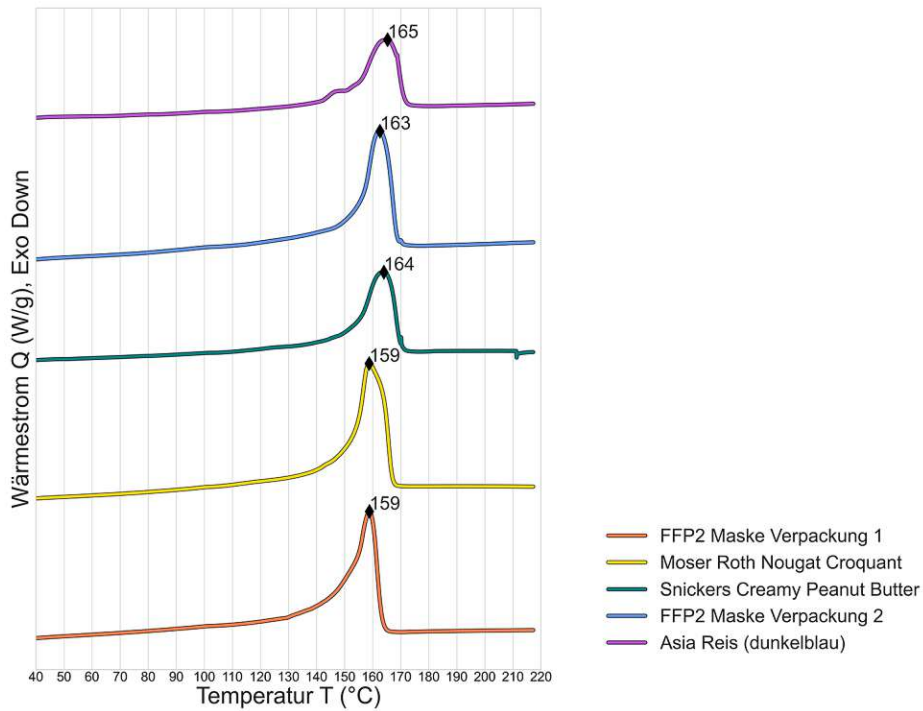
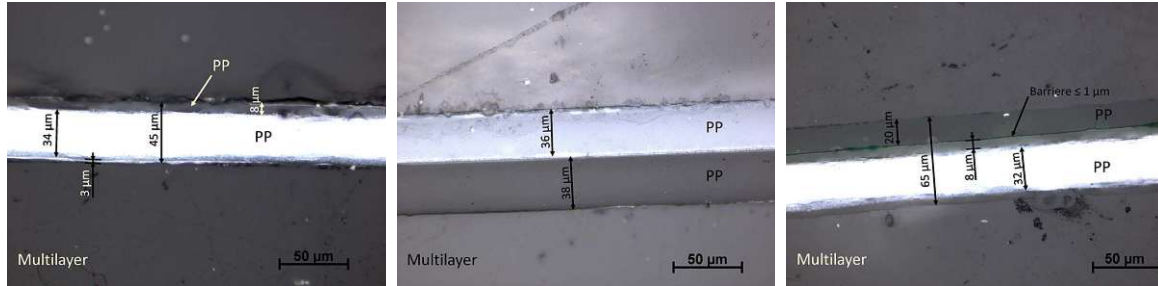


Abbildung A.4 – DSC-Kurven (zweiter Heizlauf) einiger pc-PP-Folien (Teil 2/2)

A.2 Lichtmikroskopische Aufnahmen

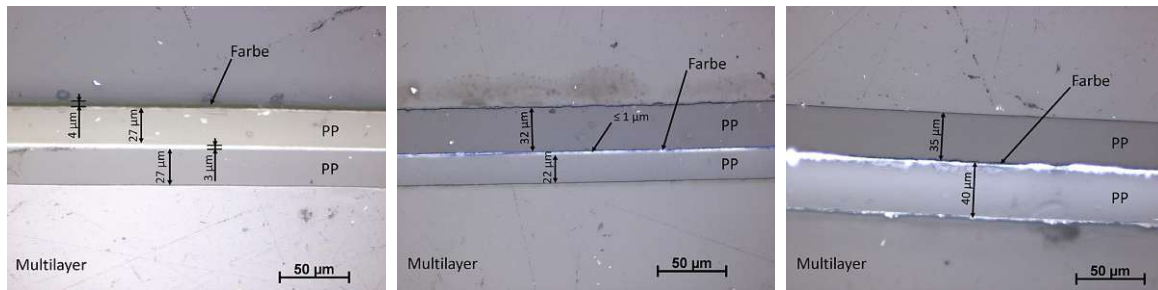
Die folgenden Aufnahmen zeigen verschiedene Querschnitte von post-consumer Folienabfällen mit eingetragenen Bemaßungen. Die Präparation der Proben ist in Kapitel 3.5.1 beschrieben.



(a) Amicelli Röllchen

(b) Cucina Nobile Spaghetti

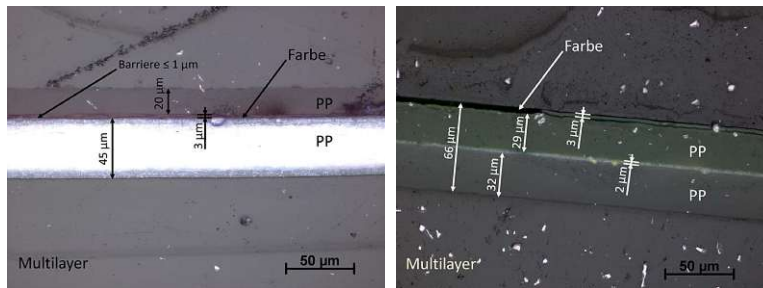
(c) Milka Schokoladentafel 150g



(d) Alnatura Schoko Hafer Crunchy

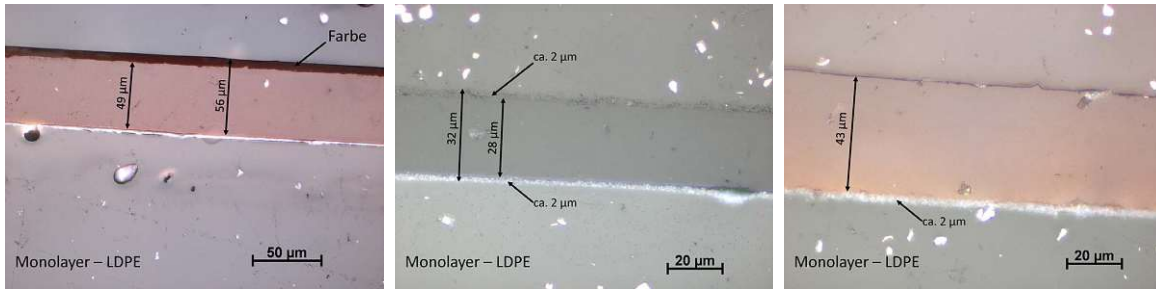
(e) Ritter Sport Jamaica Rum

(f) Moser Roth Nougat Croquant



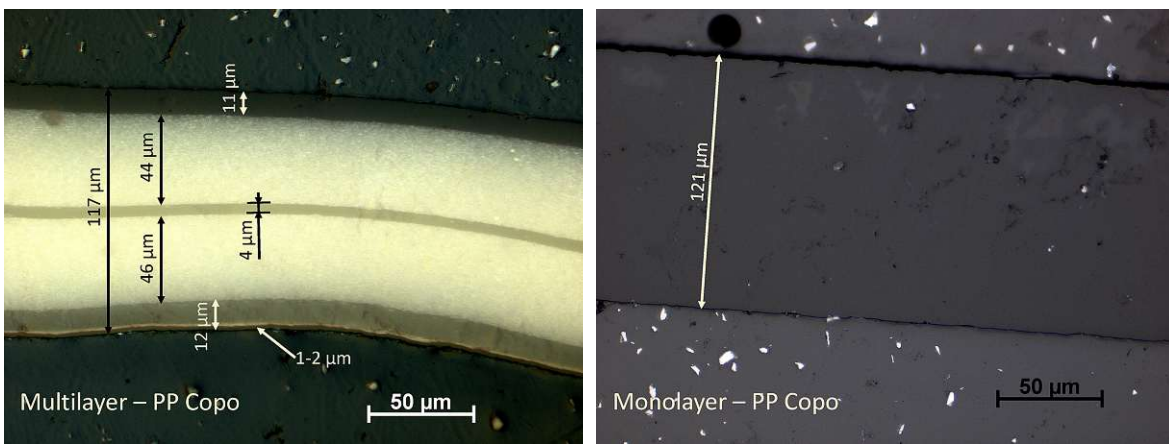
(g) Ritter Sport Voll-Nuss Amaranth (h) Happy Harvest Langkorn Reis

Abbildung A.5 – Exemplarische Auswahl an pc-PP-Folien



(a) Almdudler 6er-Pack Schrumpf- folie (b) Kokett WC-Papier Verpackung (c) Kokett Küchenrolle Verpackung

Abbildung A.6 – Exemplarische Auswahl an pc-PE-Folien



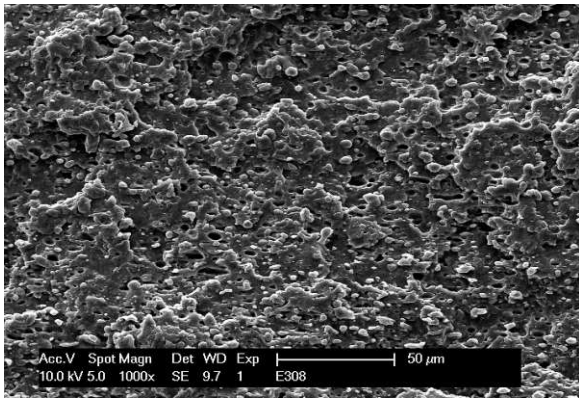
(a) Rückseite

(b) Front

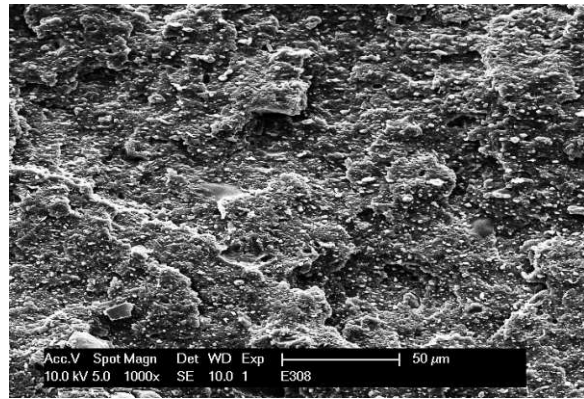
Abbildung A.7 – MS-COPO: Dragon Shield Ivory Sleeves (Front und Rückseite)

A.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

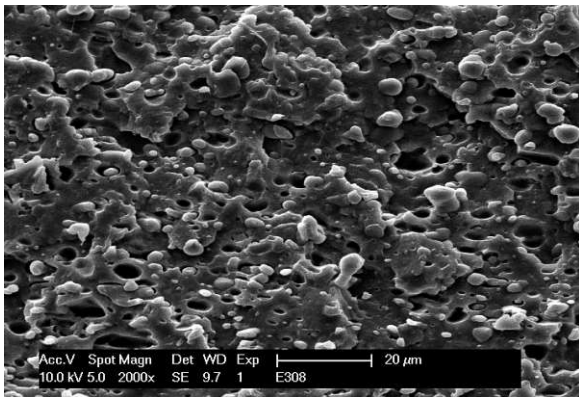
Es folgen REM-Aufnahmen der beiden 70/30-Blends aus Versuchsreihe 1 in unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Aufnahmen wurden an den Bruchflächen der, mit Gold besputterten Schlagzugprüfkörper aufgenommen und sind nach der MV-Anzahl gruppiert. Es wurden Aufnahmen für 00xMV, 05xMV und 10xMV aufgenommen. Genauere Details zu den REM-Aufnahmen (inklusive Interpretation) sind in Kapitel 4.1.3 zu finden.



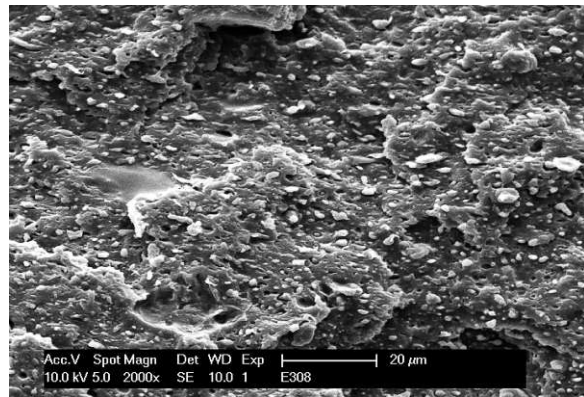
(a) PP3+LDPE_70/30_00x 50 μ m



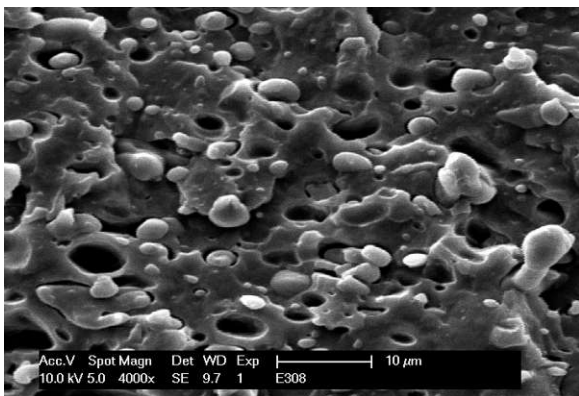
(b) PP+PE_70/30_r_00x 50 μ m



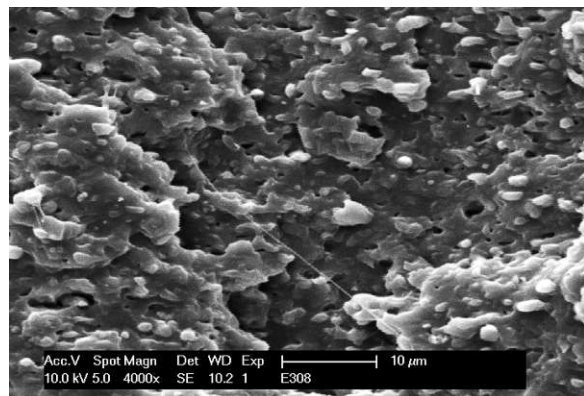
(c) PP3+LDPE_70/30_00x 20 μ m



(d) PP+PE_70/30_r_00x 20 μ m



(e) PP3+LDPE_70/30_00x 10 μ m

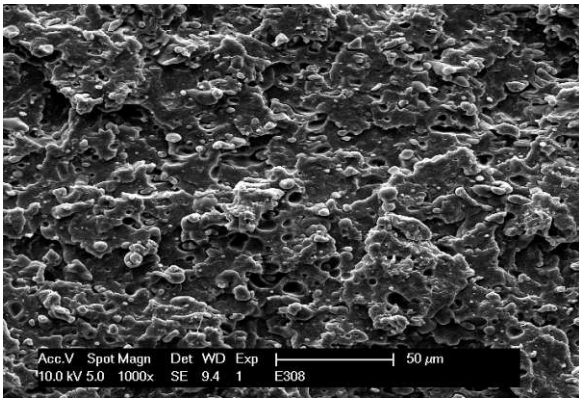


(f) PP+PE_70/30_r_00x 10 μ m

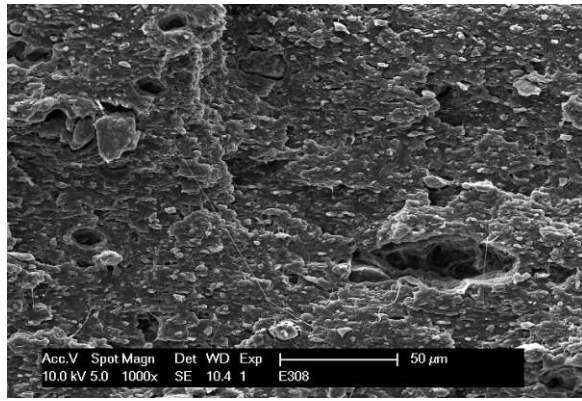
Abbildung A.8 – V1: REM Spritzgussproben 00xMV:

linke Spalte (a, c, e): PP3+LDPE_70/30_00x;

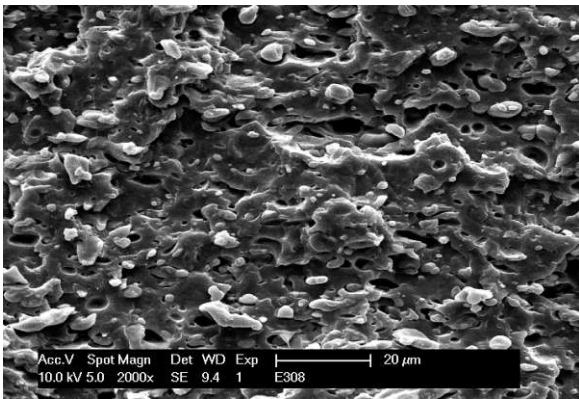
rechte Spalte (b, d, f): PP+PE_70/30_r_00x



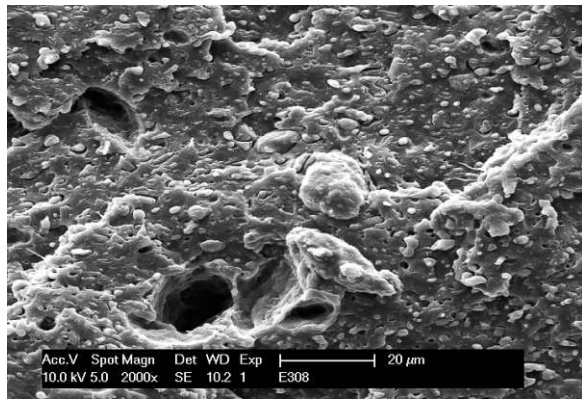
(a) PP3+LDPE_70/30_05x 50 μ m



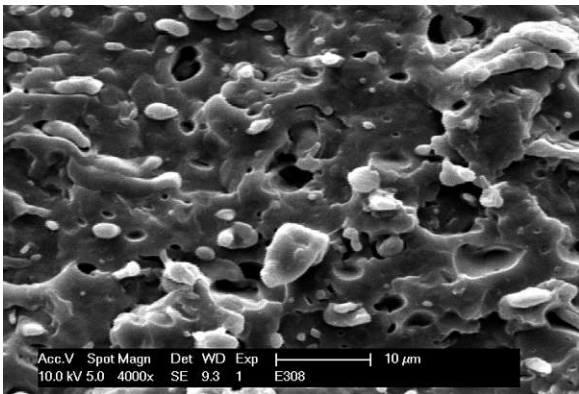
(b) PP+PE_70/30_r_05x 50 μ m



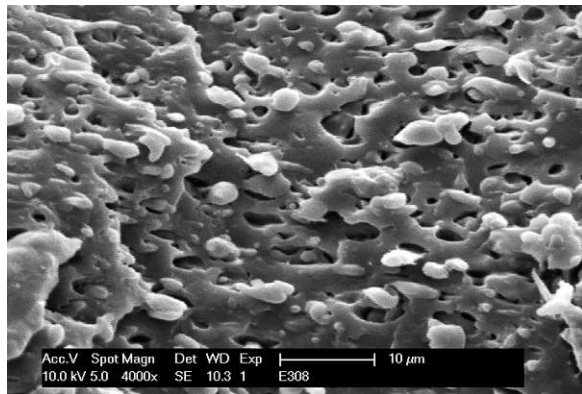
(c) PP3+LDPE_70/30_05x 20 μ m



(d) PP+PE_70/30_r_05x 20 μ m



(e) PP3+LDPE_70/30_05x 10 μ m

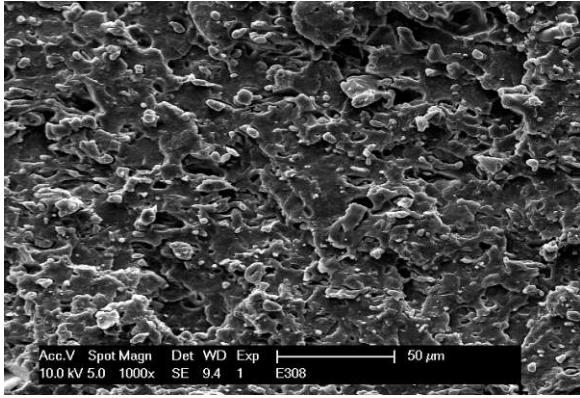


(f) PP+PE_70/30_r_05x 10 μ m

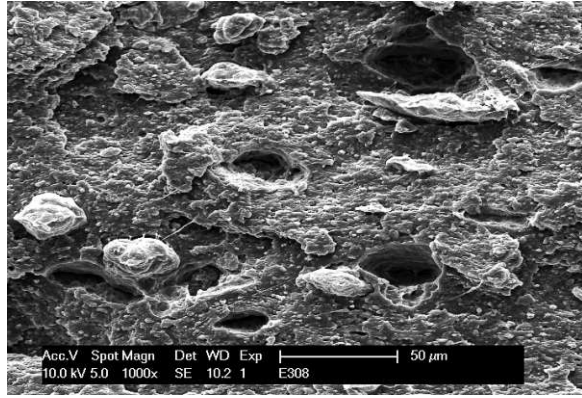
Abbildung A.9 – V1: REM Spritzgussproben 05xMV:

linke Spalte (a, c, e): PP3+LDPE_70/30_05x;

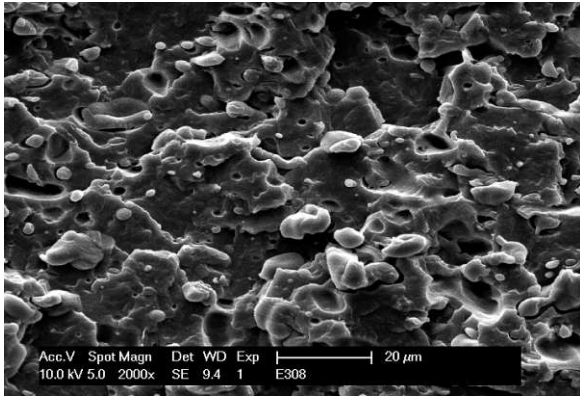
rechte Spalte (b, d, f): PP+PE_70/30_r_05x



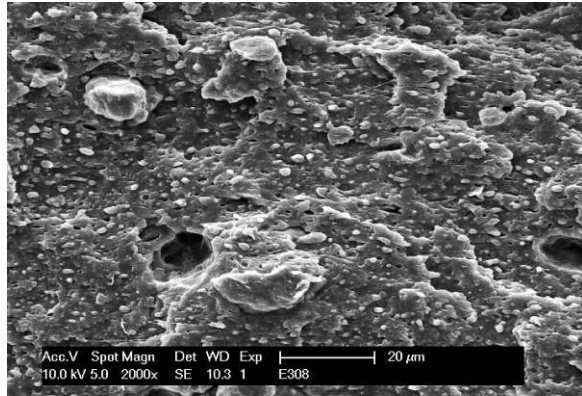
(a) PP3+LDPE_70/30_10x 50µm



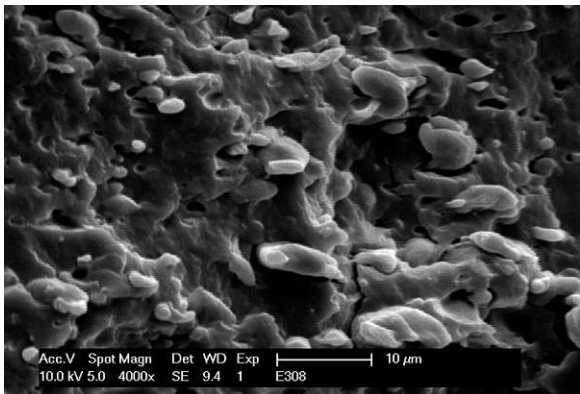
(b) PP+PE_70/30_r_10x 50µm



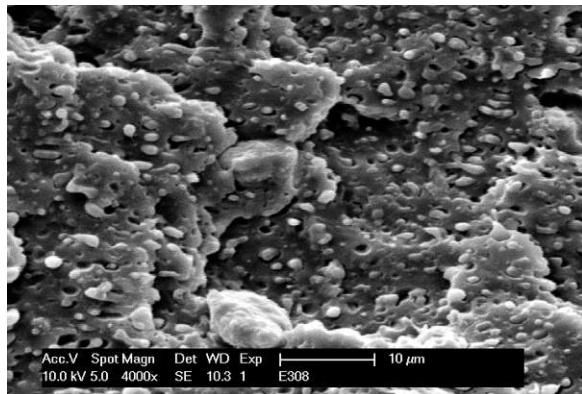
(c) PP3+LDPE_70/30_10x 20µm



(d) PP+PE_70/30_r_10x 20µm



(e) PP3+LDPE_70/30_10x 10µm



(f) PP+PE_70/30_r_10x 10µm

Abbildung A.10 – V1: REM Spritzgussproben 10xMV:

linke Spalte (a, c, e): PP3+LDPE_70/30_10x;

rechte Spalte (b, d, f): PP+PE_70/30_r_10x

A.4 Messwerte

Bezeichnung	MFI <i>g/10min</i>	Schlagzugzähigkeit a_{tN} <i>kJ/m²</i>	E-Modul E_t <i>MPa</i>	Bruchdehnung ε_b <i>%</i>	Zugfestigkeit σ_m <i>MPa</i>
Versuchsreihe 1 (V1): Blends					
PP3+LDPE_90/10_00x	10,8 ± 0,4	56,8 ± 1,7	1402 ± 39	903 ± 53	33,3 ± 0,6
PP3+LDPE_90/10_03x	11,4 ± 0,3	47,1 ± 5,2	1398 ± 55	893 ± 49	33,5 ± 0,4
PP3+LDPE_90/10_05x	14,6 ± 1,1	43,0 ± 1,4	1392 ± 21	63 ± 10	33,5 ± 0,5
PP3+LDPE_90/10_07x	23,1 ± 1,0	43,4 ± 1,4	1310 ± 14	44 ± 2	32,5 ± 0,4
PP3+LDPE_90/10_10x	36,1 ± 1,1	37,3 ± 2,3	1321 ± 38	14 ± 1	32,1 ± 0,3
PP3+LDPE_80/20_00x	6,3 ± 0,1	67,6 ± 6,6	1280 ± 43	505 ± 34	30,4 ± 0,4
PP3+LDPE_80/20_03x	10,9 ± 0,2	50,0 ± 3,9	1263 ± 57	525 ± 106	30,5 ± 0,7
PP3+LDPE_80/20_05x	14,9 ± 0,6	38,9 ± 3,1	1207 ± 38	53 ± 12	29,4 ± 0,3
PP3+LDPE_80/20_07x	18,0 ± 0,4	35,2 ± 2,4	1171 ± 20	60 ± 10	28,6 ± 0,3
PP3+LDPE_80/20_10x	32,2 ± 1,8	33,2 ± 2,4	1153 ± 19	18 ± 1	28,3 ± 0,3
PP3+LDPE_70/30_00x	5,5 ± 0,2	60,9 ± 5,5	1142 ± 47	470 ± 30	28,4 ± 0,3
PP3+LDPE_70/30_03x	8,7 ± 0,2	45,4 ± 1,6	1133 ± 24	768 ± 60	27,8 ± 0,5
PP3+LDPE_70/30_05x	10,4 ± 0,6	41,8 ± 3,0	1106 ± 20	466 ± 18	27,5 ± 0,4
PP3+LDPE_70/30_07x	16,8 ± 0,5	39,7 ± 3,0	1121 ± 25	400 ± 98	27,4 ± 0,3
PP3+LDPE_70/30_10x	21,1 ± 1,6	34,4 ± 1,9	1100 ± 40	19 ± 1	27,4 ± 0,3
PP+PE_70/30_r_00x	4,0 ± 0,2	61,2 ± 3,8	853 ± 16	828 ± 13	24,7 ± 0,4
PP+PE_70/30_r_03x	4,3 ± 0,1	58,2 ± 3,8	809 ± 24	822 ± 38	24,8 ± 0,5
PP+PE_70/30_r_05x	4,3 ± 0,2	60,3 ± 4,2	780 ± 46	816 ± 34	24,5 ± 0,3
PP+PE_70/30_r_07x	4,9 ± 0,1	57,3 ± 2,5	805 ± 6	714 ± 35	24,4 ± 0,4
PP+PE_70/30_r_10x	4,9 ± 0,1	58,0 ± 4,4	848 ± 49	760 ± 32	24,5 ± 0,2
Versuchsreihe 2 (V2): Copolymere					
BC918CF_00x	3,3 ± 0,2	136,2 ± 4,5	1282 ± 94	884 ± 44	31,9 ± 0,3
BC918CF_03x	5,6 ± 0,2	109,6 ± 8,7	1240 ± 57	943 ± 44	30,7 ± 0,3
BC918CF_05x	8,3 ± 0,3	86,8 ± 8,0	1246 ± 53	936 ± 13	31,0 ± 0,7
BC918CF_07x	19,4 ± 2,5	76,2 ± 6,6	1215 ± 55	956 ± 31	30,6 ± 0,5
BC918CF_10x	28,2 ± 0,7	62,8 ± 6,7	1038 ± 54	923 ± 63	27,8 ± 0,3
MS-COPO_00x	19,1 ± 0,4	89,9 ± 3,0	625 ± 65	900 ± 23	21,9 ± 0,8
MS-COPO_03x	21,5 ± 3,3	76,7 ± 6,0	647 ± 15	942 ± 14	21,9 ± 0,3
MS-COPO_05x	33,2 ± 2,2	73,4 ± 7,4	579 ± 22	921 ± 28	21,8 ± 0,3
MS-COPO_07x	48,0 ± 3,0	69,1 ± 7,0	650 ± 40	954 ± 13	21,6 ± 0,2
MS-COPO_10x	110,6 ± 13,2	77,6 ± 5,1	654 ± 16	963 ± 35	21,6 ± 0,1
Misc_00x	4,9 ± 0,2	85,4 ± 4,0	818 ± 14	914 ± 58	25,3 ± 0,4
Misc_03x	7,7 ± 0,4	72,8 ± 3,6	811 ± 36	945 ± 25	25,3 ± 0,3
Misc_05x	10,4 ± 0,7	75,3 ± 4,1	817 ± 28	958 ± 29	25,0 ± 0,5
Misc_07x	10,2 ± 0,5	71,5 ± 7,6	790 ± 17	922 ± 23	24,6 ± 0,5
Misc_10x	11,6 ± 0,4	68,9 ± 3,2	803 ± 24	928 ± 15	24,6 ± 0,3

Tabelle A.1 – MFI, Schlagzugzähigkeit, E-Modul, Bruchdehnung und Zugfestigkeit

ANHANG A. MESSERGEBNISSE

Bezeichnung	COP Frequenz ω_C <i>rad/s</i>	COP Modul G_C <i>Pa</i>
Versuchsreihe 1 (V1): Blends		
PP3+LDPE_90/10_00x	79	27766
PP3+LDPE_90/10_03x	164	30999
PP3+LDPE_90/10_05x	186	31982
PP3+LDPE_90/10_07x	338	30064
PP3+LDPE_90/10_10x	-	-
PP3+LDPE_80/20_00x	59	26594
PP3+LDPE_80/20_03x	130	29742
PP3+LDPE_80/20_05x	178	31432
PP3+LDPE_80/20_07x	272	33664
PP3+LDPE_80/20_10x	430	31660
PP3+LDPE_70/30_00x	70	28760
PP3+LDPE_70/30_03x	118	31332
PP3+LDPE_70/30_05x	159	32756
PP3+LDPE_70/30_07x	222	32876
PP3+LDPE_70/30_10x	404	36557
PP+PE_70/30_r_00x	46	26314
PP+PE_70/30_r_03x	45	29903
PP+PE_70/30_r_05x	52	31247
PP+PE_70/30_r_07x	57	30659
PP+PE_70/30_r_10x	61	31394
Versuchsreihe 2 (V2): Copolymere		
BC918CF_00x	48	40097
BC918CF_03x	93	42864
BC918CF_05x	166	44614
BC918CF_07x	318	46784
BC918CF_10x	472	41357
MS-COPO_00x	313	41228
MS-COPO_03x	436	40189
MS-COPO_05x	-	-
MS-COPO_07x	-	-
MS-COPO_10x	-	-
Misc_00x	98	39777
Misc_03x	125	41498
Misc_05x	142	42540
Misc_07x	163	43968
Misc_10x	187	45107

Tabelle A.2 – Frequency Sweep: Alle ermittelten Cross-Over-Punkte

ANHANG A. MESSERGEBNISSE

Bezeichnung	SH-Koeffizienten		
	0,1	1	5
Versuchsreihe 1 (V1): Blends			
PP3+LDPE_90/10_00x	113,6	14,3	2,6
PP3+LDPE_90/10_03x	43,6	12,0	6,2
PP3+LDPE_90/10_05x	58,4	26,7	5,3
PP3+LDPE_90/10_07x	59,9	18,8	16,1
PP3+LDPE_90/10_10x	75,6	65,4	6,1
PP3+LDPE_80/20_00x	47,4	9,5	3,0
PP3+LDPE_80/20_03x	78,6	21,5	3,9
PP3+LDPE_80/20_05x	50,5	15,3	5,0
PP3+LDPE_80/20_07x	63,4	24,1	19,9
PP3+LDPE_80/20_10x	72,8	23,3	14,0
PP3+LDPE_70/30_00x	25,6	20,5	10,6
PP3+LDPE_70/30_03x	35,6	26,9	8,6
PP3+LDPE_70/30_05x	36,2	29,8	7,6
PP3+LDPE_70/30_07x	30,8	38,1	13,4
PP3+LDPE_70/30_10x	33,6	14,4	12,2
PP+PE_70/30_r_00x	27,9	8,5	4,3
PP+PE_70/30_r_03x	24,6	11,0	6,1
PP+PE_70/30_r_05x	32,1	12,9	5,8
PP+PE_70/30_r_07x	25,3	13,3	6,9
PP+PE_70/30_r_10x	51,0	14,8	6,2
Versuchsreihe 2 (V2): Copolymere			
BC918CF_00x	18,2	7,4	1,7
BC918CF_03x	24,1	9,4	2,0
BC918CF_05x	36,1	16,8	4,8
BC918CF_07x	51,2	52,5	5,5
BC918CF_10x	46,9	24,0	18,6
MS-COPO_00x	36,2	20,6	15,2
MS-COPO_03x	45,7	31,7	17,7
MS-COPO_05x	36,6	29,9	23,5
MS-COPO_07x	50,9	28,2	14,8
MS-COPO_10x	58,6	36,7	12,6
Misc_00x	29,1	14,9	6,2
Misc_03x	30,3	16,0	7,9
Misc_05x	35,0	15,8	7,1
Misc_07x	33,2	15,5	8,5
Misc_10x	31,1	14,6	8,3

Tabelle A.3 – Dehnrheologie: Alle SH-Koeffizienten

ANHANG A. MESSERGEBNISSE

Bezeichnung	Folien-Zugversuch				Durchstoßversuch	
	dL bei Bruch (mm)				Durchstoßenergie (mJ)	
	longitudinal		transversal		MAX	MIN
MAX	MIN	MAX	MIN			
Versuchsreihe 1 (V1): Blends						
PP3+LDPE_90/10_00x	357,3	33,4	286,3	2,6	5,87	2,28
PP3+LDPE_90/10_03x	45,7	4,4	457,0	57,0	5,71	3,57
PP3+LDPE_90/10_05x	117,7	7,9	148,8	6,9	6,04	1,21
PP3+LDPE_90/10_07x	381,1	14,6	29,6	3,5	4,13	1,74
PP3+LDPE_90/10_10x	190,0	10,9	4,5	1,8	3,23	1,51
PP3+LDPE_80/20_00x	413,5	40,9	39,4	17,4	4,51	3,13
PP3+LDPE_80/20_03x	182,1	15,8	35,8	5,4	4,69	2,48
PP3+LDPE_80/20_05x	371,7	288,4	8,9	3,6	2,75	2,46
PP3+LDPE_80/20_07x	159,1	29,0	11,7	6,3	3,15	2,39
PP3+LDPE_80/20_10x	213,9	12,6	2,6	2,4	1,99	1,30
PP3+LDPE_70/30_00x	376,7	361,4	61,9	5,4	6,85	4,18
PP3+LDPE_70/30_03x	326,3	24,1	18,1	3,6	3,43	2,78
PP3+LDPE_70/30_05x	114,2	20,2	18,5	2,8	3,93	2,43
PP3+LDPE_70/30_07x	379,6	26,9	36,9	3,3	3,15	0,96
PP3+LDPE_70/30_10x	179,3	43,7	7,9	3,7	0,75	0,58
PP+PE_70/30_r_00x	242,6	26,1	3,2	1,9	3,98	2,46
PP+PE_70/30_r_03x	306,1	31,2	2,9	1,9	4,01	1,58
PP+PE_70/30_r_05x	349,0	223,7	3,5	2,8	4,41	1,11
PP+PE_70/30_r_07x	346,9	328,5	4,4	2,1	4,50	3,26
PP+PE_70/30_r_10x	324,5	132,2	6,1	4,0	3,38	2,32
Versuchsreihe 2 (V2): Copolymere						
BC918CF_00x	466,9	58,0	257,7	12,2	5,39	3,60
BC918CF_03x	438,8	292,2	357,0	27,0	5,23	3,20
BC918CF_05x	67,6	32,1	331,4	112,9	5,85	3,87
BC918CF_07x	232,3	41,9	270,5	78,7	3,95	2,48
BC918CF_10x	84,1	8,0	203,8	10,4	5,69	2,87
MS-COPO_00x	409,5	317,2	548,5	154,5	4,02	3,78
MS-COPO_03x	358,5	60,6	232,8	33,9	4,15	2,90
MS-COPO_05x	264,1	58,0	480,3	13,4	3,11	2,65
MS-COPO_07x	407,9	7,9	266,8	29,8	3,54	2,44
MS-COPO_10x	513,1	504,5	539,4	20,2	3,08	2,31
Misc_00x	315,5	166,0	8,6	7,0	4,62	2,22
Misc_03x	457,5	405,5	10,4	4,9	4,74	2,99
Misc_05x	475,6	57,1	6,4	5,5	4,21	3,76
Misc_07x	510,2	83,3	8,3	5,6	4,58	3,65
Misc_10x	452,6	51,4	6,2	4,1	4,63	3,42

Tabelle A.4 – Folien: Zug- & Durchstoßversuch

ANHANG

B

DASHBOARDS

Alle Diagramme aus Kapitel 4 wurden für jede MV-Serie auf je einer Seite zu einem sog. “Dashboard” zusammengefasst. Der Leserin bzw. dem Leser wird es dadurch erleichtert, sich einen Überblick über alle ermittelten Eckdaten der jeweiligen MV-Serie zu verschaffen, um so die Zusammenhänge besser verstehen zu können.

B.1 V1: PP3+LDPE_90/10

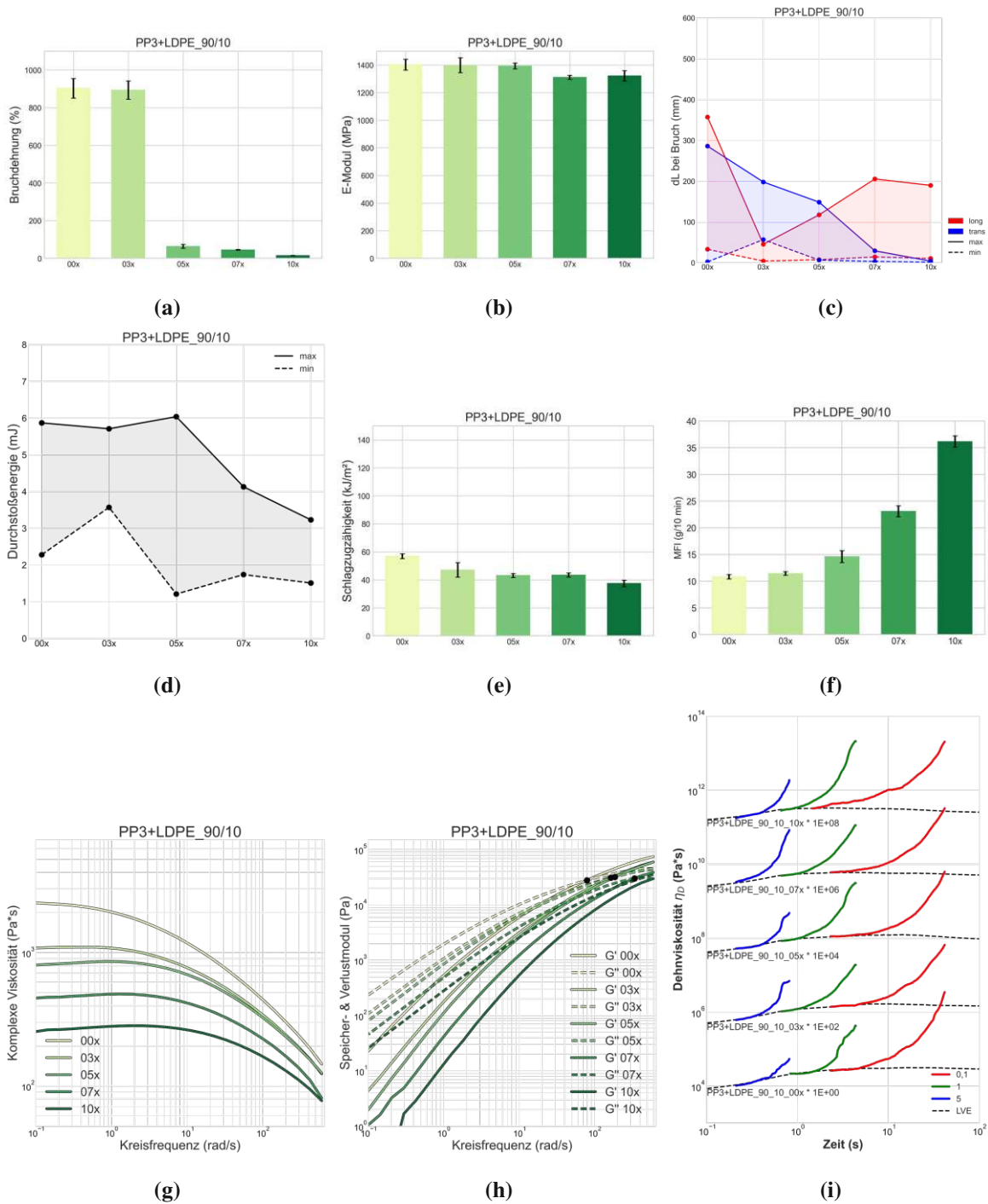


Abbildung B.1 – Dashboard PP3+LDPE_90/10: (a) Bruchdehnung ε_b , (b) E-Modul E_t , (c) Folien: dL bei Bruch, (d) Folien: Durchstoßenergie, (e) Schlagzugzähigkeit, (f) MFI, (g) $|\eta^*|$ -Kurven, (h) G' & G'' -Kurven, (i) Dehnviskosität η_D

B.2 V1: PP3+LDPE_80/20

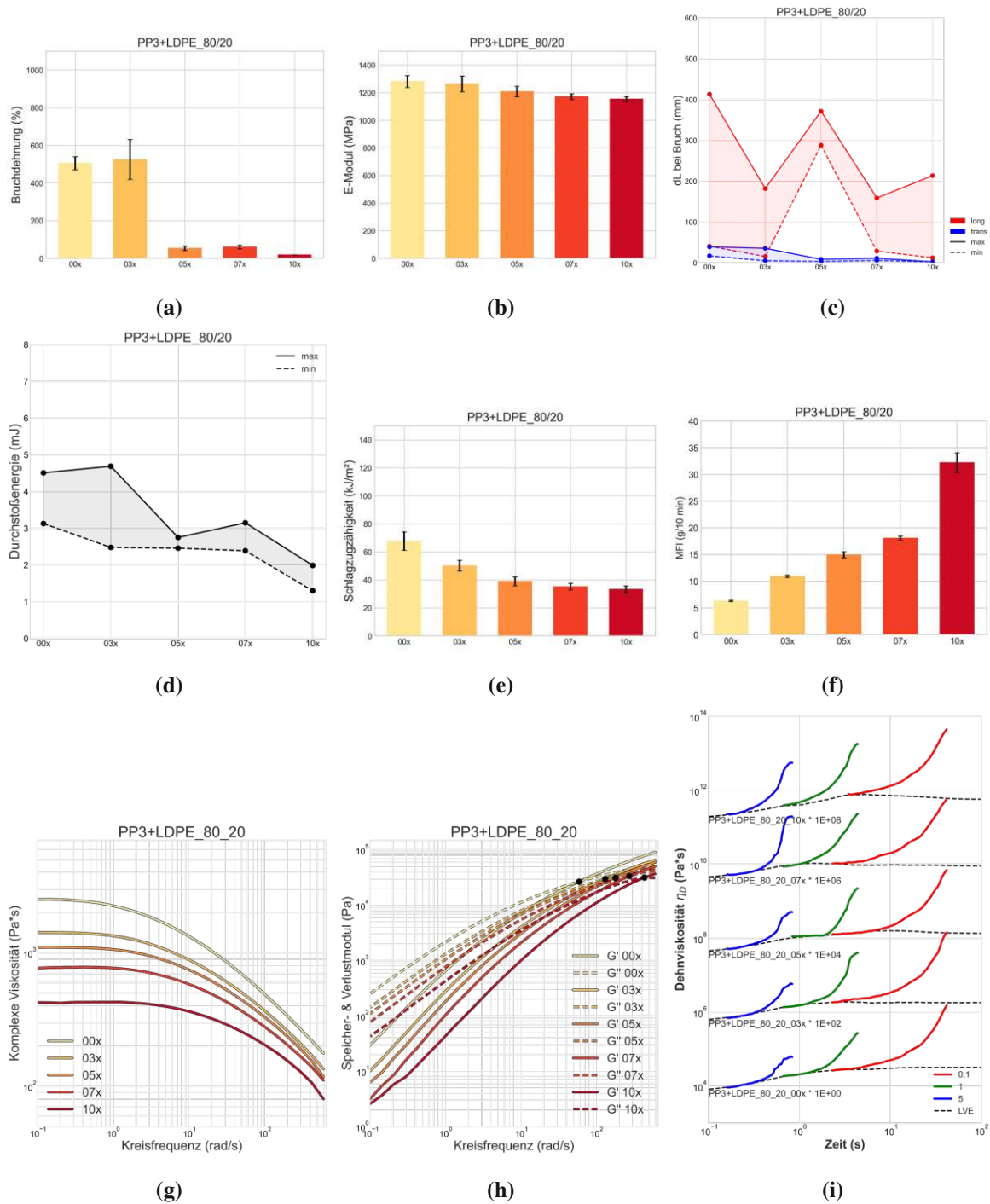


Abbildung B.2 – Dashboard PP3+LDPE_80/20: (a) Bruchdehnung ε_b , (b) E-Modul E_t , (c) Folien: dL bei Bruch, (d) Folien: Durchstoßenergie, (e) Schlagzugzähigkeit, (f) MFI, (g) $|\eta^*|$ -Kurven, (h) G' & G'' -Kurven, (i) Dehnviskosität η_D

B.3 V1: PP3+LDPE_70/30

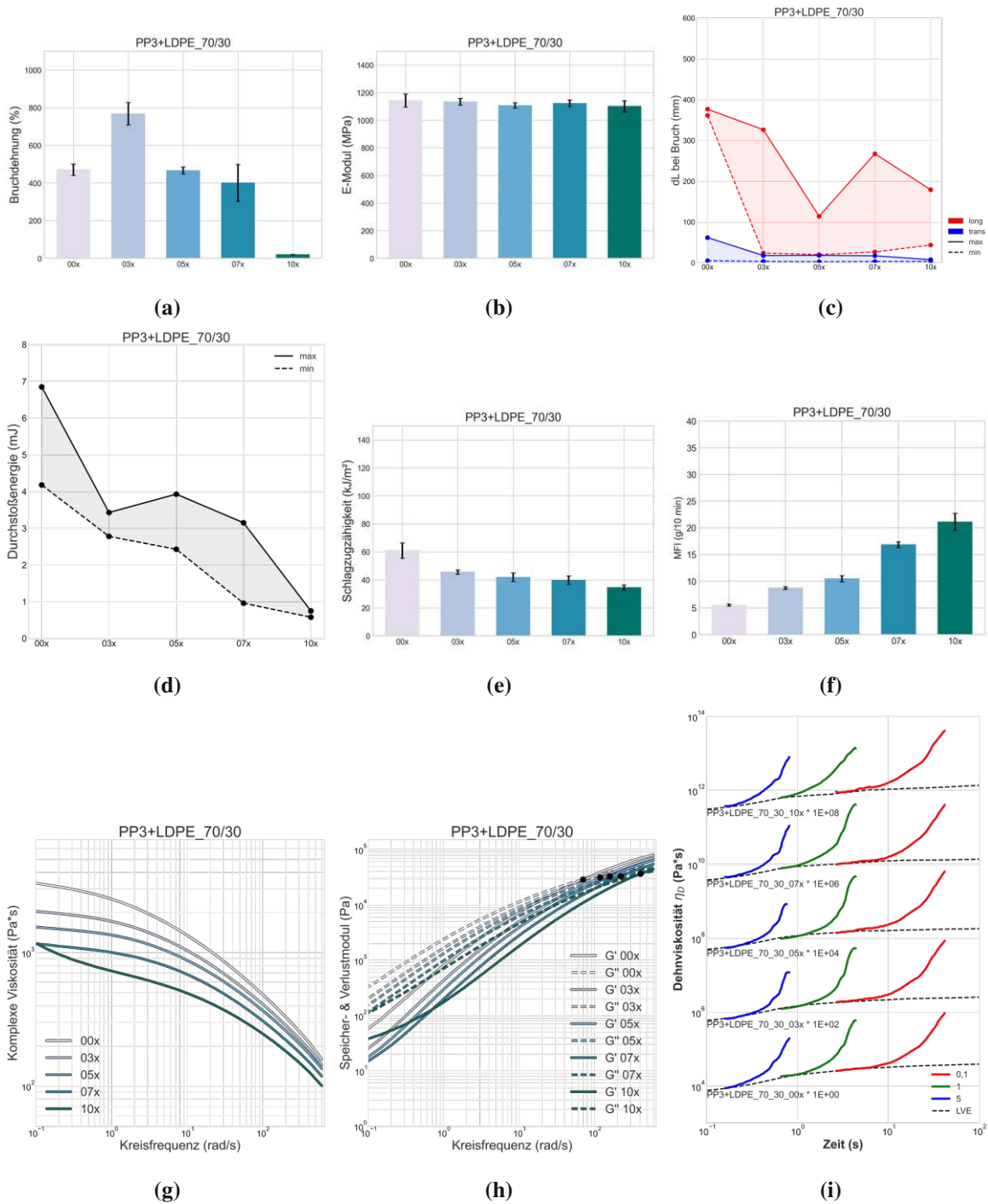


Abbildung B.3 – Dashboard PP3+LDPE_70/30: (a) Bruchdehnung ε_b , (b) E-Modul E_t , (c) Folien: dL bei Bruch, (d) Folien: Durchstoßenergie, (e) Schlagzugzähigkeit, (f) MFI, (g) $|\eta^*|$ -Kurven, (h) G' & G'' -Kurven, (i) Dehnviskosität η_D

B.4 V1: PP+PE_70/30_r

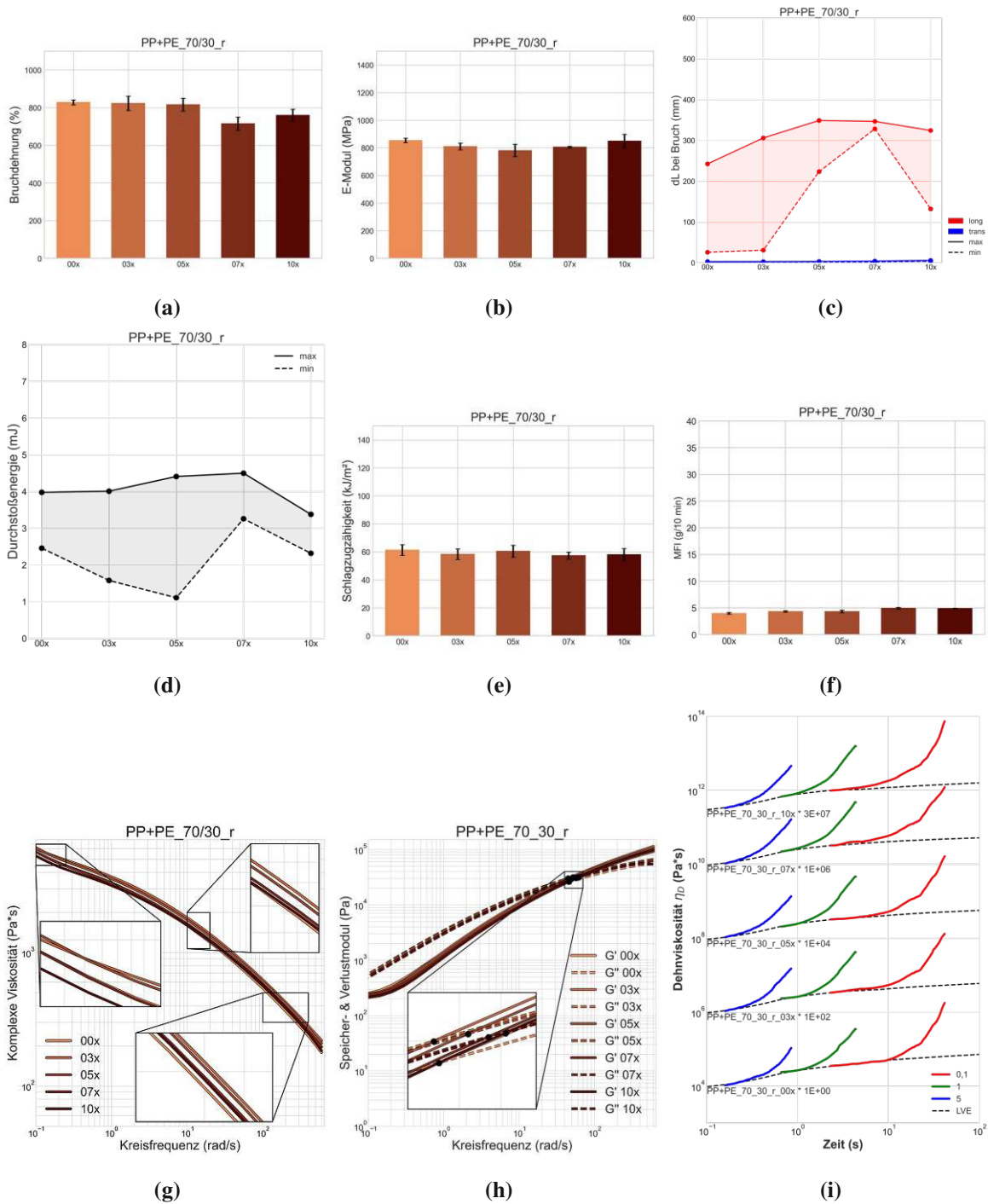


Abbildung B.4 – Dashboard PP+PE_70/30_r: (a) Bruchdehnung ε_b , (b) E-Modul E_t , (c) Folien: dL bei Bruch, (d) Folien: Durchstoßenergie, (e) Schlagzugzähigkeit, (f) MFI, (g) $|\eta^*|$ -Kurven, (h) G' & G'' -Kurven, (i) Dehnviskosität η_D

B.5 V2: BC918CF

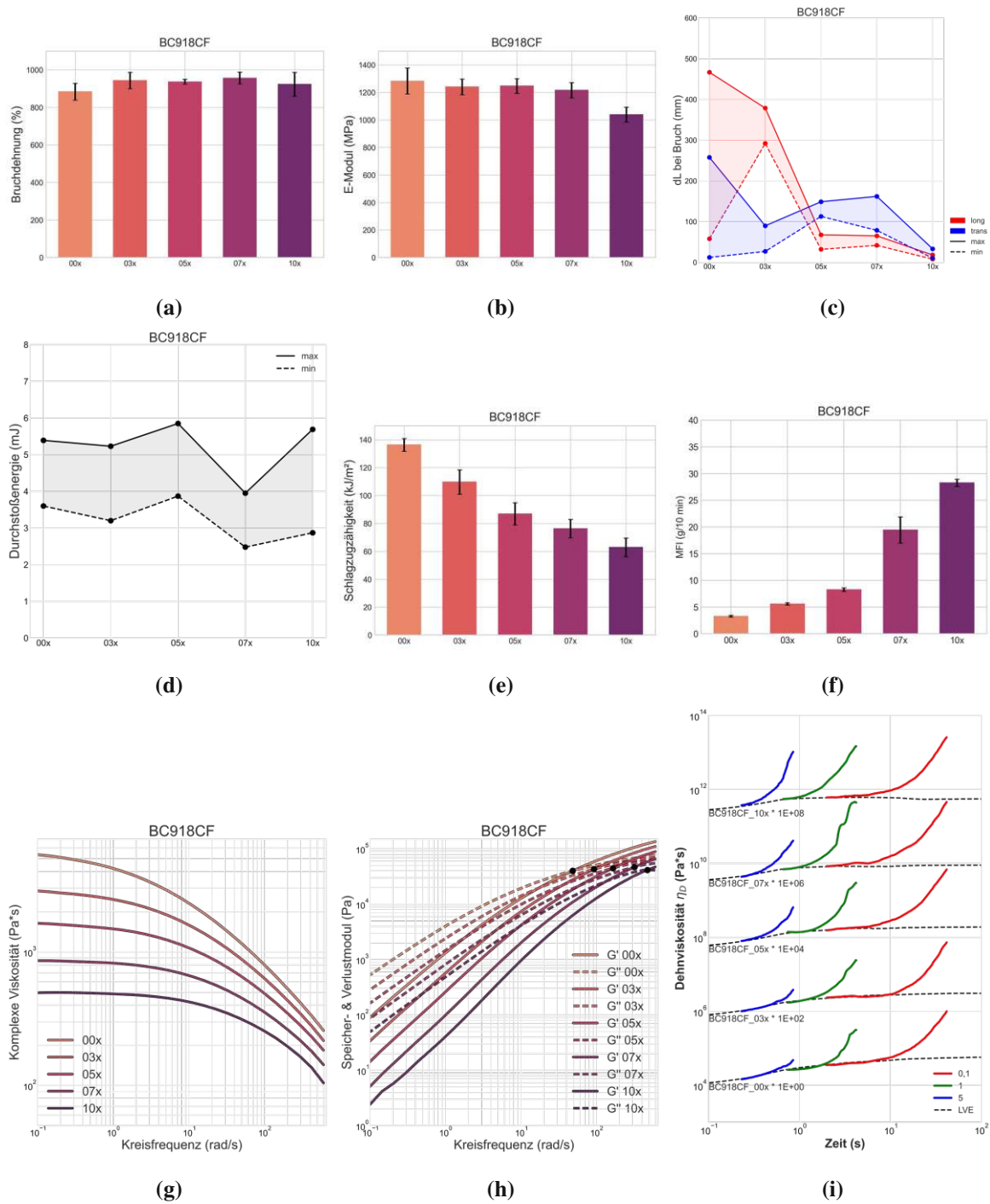


Abbildung B.5 – Dashboard BC918CF: (a) Bruchdehnung ε_b , (b) E-Modul E_t , (c) Folien: dL bei Bruch, (d) Folien: Durchstoßenergie, (e) Schlagzugzähigkeit, (f) MFI, (g) $|\eta^*|$ -Kurven, (h) G' & G'' -Kurven, (i) Dehnviskosität η_D

B.6 V2: MS-COPO

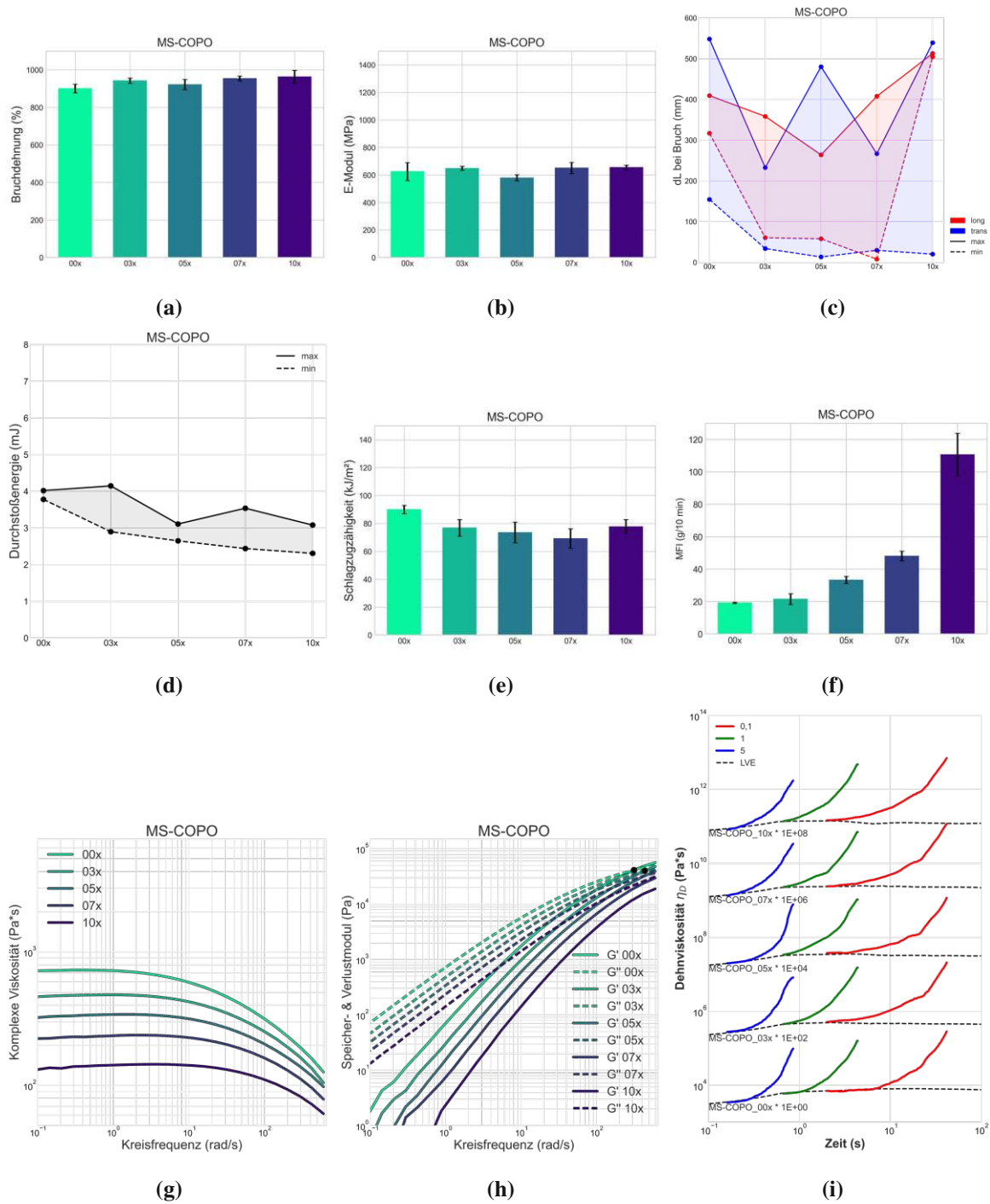


Abbildung B.6 – Dashboard MS-COPO: (a) Bruchdehnung ε_b , (b) E-Modul E_t , (c) Folien: dL bei Bruch, (d) Folien: Durchstoßenergie, (e) Schlagzugzähigkeit, (f) MFI, (g) $|\eta^*|$ -Kurven, (h) G' & G'' -Kurven, (i) Dehnviskosität η_D

B.7 V2: Misc

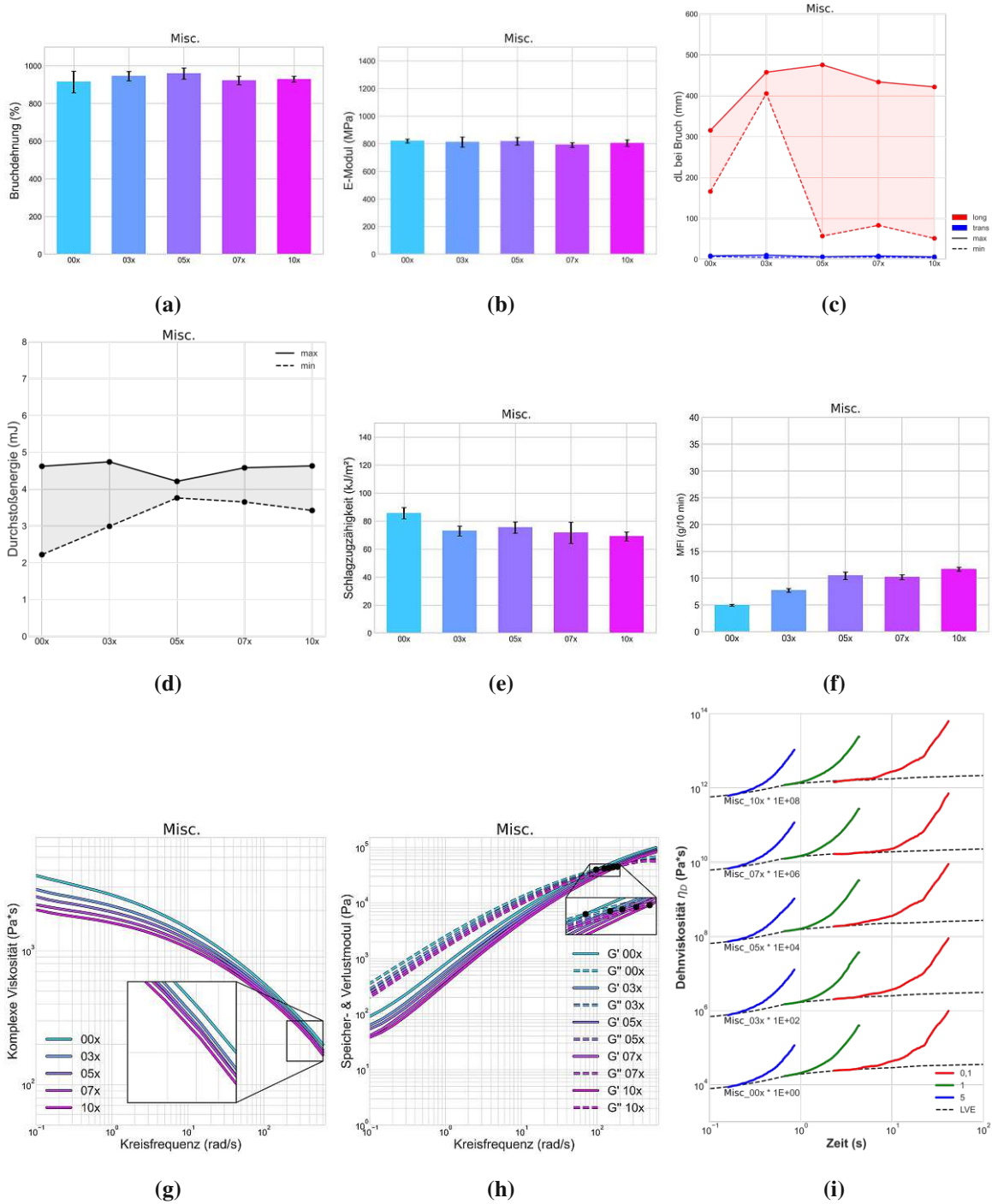


Abbildung B.7 – Dashboard Misc: (a) Bruchdehnung ε_b , (b) E-Modul E_t , (c) Folien: dL bei Bruch, (d) Folien: Durchstoßenergie, (e) Schlagzugzähigkeit, (f) MFI, (g) $|\eta^*|$ -Kurven, (h) G' & G'' -Kurven, (i) Dehnviskosität η_D

ANHANG

C

ABKÜRZUNGEN

EU	Europäische Union
PE	Polyethylen
LDPE	Low Density Polyethylen
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
HDPE	High Density Polyethylen
MDPE	Medium Density Polyethylen
UHMWPE	Ultra High Molecular Weight Polyethylen
PP	Polypropylen
iPP	isotaktisches PP
sPP	syndiotaktisches PP
aPP	ataktisches PP
PET	Polyethylenterephthalat
PS	Polystyrol
pc	post-consumer

MFI bzw. MFR	Melt-Flow-Index (Schmelze-Massefließrate)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
LiMi	Lichtmikroskop
REM bzw. SEM	Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
EP	Epoxidharz
PUR	Polyurethan
PF	Phenol-Formaldehyd
D	Deutschland
Ö	Österreich
NIR	Near Infrared (Nahinfrarot)
PA	Polyamid
PVC	Polyvinylchlorid
E-Modul	Elastizitätsmodul
V1	Versuchsreihe 1
V2	Versuchsreihe 2
MV	Mehrfachverarbeitung
MV-Serie	Mehrfachverarbeitungsserie
MV-Zyklus	Mehrfachverarbeitungszyklus
00xMV	nullte Mehrfachverarbeitung; nullmal mehrfachverarbeitet
03xMV	dritte Mehrfachverarbeitung; dreimal mehrfachverarbeitet
05xMV	fünfte Mehrfachverarbeitung; fünfmal mehrfachverarbeitet
07xMV	siebte Mehrfachverarbeitung; siebenmal mehrfachverarbeitet
10xMV	zehnte Mehrfachverarbeitung; zehnmal mehrfachverarbeitet
DDR	Draw-Down-Ratio
BUR	Blow-Up-Ratio
MMD	Molmassenverteilung (Molecular Mass Distribution)
M_W	mittlere Molmasse (Average Molecular Weight)
COP	Cross-Over-Point
SH-Koeffizient	Strain Hardening Coefficient (Verfestigungsexponent)

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1	Historische weltweite Produktionsdaten im Vergleich	2
1.2	Darstellung der drei Kunststoffgruppen	4
1.3	Schematische Darstellung der Kreislaufwirtschaft für Kunststoffe	5
1.4	Übersicht Kunststoffabfälle in den EU27+3	6
1.5	Kunststoffnachfrage in den EU27+3 (Stand: 2020)	7
1.6	Kunststoffe und deren Monomere	8
1.7	Die unterschiedlichen Konfigurationen von PP	9
1.8	Schematische Darstellung verschiedener Polyethylen-Typen	10
1.9	Einteilung der Copolymere nach Monomeranordnung	13
1.10	Sortiertechnik in ausgewählten österreichischen Anlagen	15
1.11	Siebbandscheider & Ballistikseparator	16
1.12	Input/Output in ausgewählten Sortierbetrieben (Stand: 2018)	17
1.13	Wertschöpfungskette Kunststoffe	19
1.14	Degradationsmechanismen für LDPE, HDPE und PP	21
1.15	Degradation von PE & PP: typisch auftretende Radikale	22

2.1	Recycling-Codes	26
2.2	MS-COPO: Dragon Shield Ivory Sleeves (Produktfoto)	26
2.3	Exemplarische Auswahl: pc-PP-Folien	27
2.4	Exemplarische Auswahl: pc-PE-Folien	28
3.1	Einschnecken Extruder	31
3.2	Spritzgussanlage	33
3.3	Geometrie der spritzgegossenen Prüfkörper	34
3.4	Geometrie der Folienzugproben	35
3.5	Schematische Darstellung des Folienblasprozesses	36
3.6	Streckung einer Zweitphase durch den Folienblasprozess	37
3.7	Folienblasanlage	37
3.8	Typische σ/ε -Kurven für Kunststoffe	39
3.9	Zugversuch: Spritzgussproben	40
3.10	Zugversuch: Folienproben	41
3.11	Durchstoßversuch	42
3.12	Schematische Durchstoßkurve	43
3.13	Schlagzugversuch: Pendelschlagwerk	44
3.14	MFI: Prüfgerät	45
3.15	Viskositätskurve einer strukturviskosen Kunststoffschmelze	46
3.16	Voigt-Kelvin-Modell und dazugehörige Zeigerdiagramme	47
3.17	Platte-Platte-Rheometer: Systematischer Aufbau	48
3.18	Einfluss von M_W und MMD auf die Viskositätskurve	49
3.19	COP-Verschiebung durch Änderung von M_W und MMD	50
3.20	Vergleich: unverzweigte vs. verzweigte/vernetzte Polymere	51
3.21	Rheometer mit Aufbau für Dehnrheologie-Messungen	53
3.22	Schematische Skizze einer Wärmestrom-DSC-Messkammer	54

3.23	Lichtmikroskopie	56
4.1	V1: Bruchdehnungen	59
4.2	V1: E-Moduln	60
4.3	V1: Folienzugversuch	61
4.4	Schematische Darstellung der Orientierung in den Folienprüfkörpern . .	62
4.5	V1: Durchstoßversuch	64
4.6	V1: Schlagzugversuch	65
4.7	V1: MFI	66
4.8	V1: Frequency Sweep PP3+LDPE_90/10	68
4.9	V1: Frequency Sweep PP3+LDPE_80/20	69
4.10	V1: Frequency Sweep PP3+LDPE_70/30	70
4.11	V1: Frequency Sweep PP+PE_70/30_r	71
4.12	V1: Dehnrheologie (Teil 1/2)	72
4.13	V1: Dehnrheologie (Teil 2/2)	73
4.14	V1: REM Spritzgussproben 70/30-Blends	74
4.15	V2: Bruchdehnungen	76
4.16	V2: E-Moduln	77
4.17	V2: Folienzugversuch	78
4.18	V2: Durchstoßversuch	80
4.19	V2: Schlagzugversuch	81
4.20	V2: MFI	82
4.21	V2: Frequency Sweep BC918CF	83
4.22	V2: Frequency Sweep MS-COPO	84
4.23	V2: Frequency Sweep Misc	85
4.24	V2: Dehnrheologie	87

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

A.1	DSC-Kurven (zweiter Heizlauf): MS-COPO	II
A.2	DSC-Kurven (zweiter Heizlauf) einiger pc-PE-Folien	II
A.3	DSC-Kurven (zweiter Heizlauf) einiger pc-PP-Folien (Teil 1/2)	III
A.4	DSC-Kurven (zweiter Heizlauf) einiger pc-PP-Folien (Teil 2/2)	III
A.5	Exemplarische Auswahl an pc-PP-Folien	IV
A.6	Exemplarische Auswahl an pc-PE-Folien	V
A.7	MS-COPO: Dragon Shield Ivory Sleeves (Front und Rückseite)	V
A.8	V1: REM Spritzgussproben 00xMV	VI
A.9	V1: REM Spritzgussproben 05xMV	VII
A.10	V1: REM Spritzgussproben 10xMV	VIII
B.1	V1: Dashboard PP3+LDPE_90/10	XIV
B.2	V1: Dashboard PP3+LDPE_80/20	XV
B.3	V1: Dashboard PP3+LDPE_70/30	XVI
B.4	V1: Dashboard PP+PE_70/30_r	XVII
B.5	V2: Dashboard BC918CF	XVIII
B.6	V2: Dashboard MS-COPO	XIX
B.7	V2: Dashboard Misc	XX

TABELLENVERZEICHNIS

1.1	Eigenschaftsrichtwerte für PP-Homopolymer	10
1.2	Eigenschaftsrichtwerte für LD-, LLD- und HDPE	12
2.1	BC918CF: Eigenschaften	24
2.2	HD601CF (PP3): Eigenschaften	24
2.3	FT5230 (LDPE): Eigenschaften	25
2.4	Versuchsreihe 1: Blends	29
2.5	Versuchsreihe 2: Copolymere	30
3.1	Extrusionsparameter für <i>EX 18-26 1,5</i>	32
3.2	Spritzguss: Prozessparameter	33
3.3	Heizpressen: Pressparameter	34
3.4	Folienblasen: Prozessparameter	35
3.5	Frequency Sweep: Parameter	48
3.6	Verwendete Formelzeichen im Abschnitt <i>Frequency Sweep</i>	52
3.7	Steady Shear: Parameter	53

TABELLENVERZEICHNIS

3.8	DSC: Temperaturprogramm	55
A.1	MFI, Schlagzugzähigkeit, E-Modul, Bruchdehnung und Zugfestigkeit .	IX
A.2	Frequency Sweep: Alle ermittelten Cross-Over-Punkte	X
A.3	Dehnrheologie: Alle SH-Koeffizienten	XI
A.4	Folien: Zug- & Durchstoßversuch	XII

LITERATUR

- [1] G. Abts, *Kunststoff-Wissen für Einsteiger: Grundlagen, Eigenschaften und Recycling polymerer Werkstoffe*, 4. Auflage. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2020. DOI: 10.3139/9783446465251.
- [2] S. Koltzenburg, M. Maskos und O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [3] P. Orth, J. Bruder und M. Rink, *Kunststoffe im Kreislauf: Vom Recycling zur Rohstoffwende*, 1. Auflage. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden Imprint: Springer Vieweg, 2022. DOI: 10.1007/978-3-658-37814-1.
- [4] N. Rudolph, R. Kiesel und C. Aumnate, *Einführung Kunststoffrecycling*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2019. DOI: 10.3139/9783446461284.
- [5] Plastics Europe, *Plastics – the Facts 2021*, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/> (besucht am 14.01.2023), 2022.
- [6] C. Neubauer, B. Stoifl, M. Tesar und P. Thaler, *Sortierung und Recycling von Kunststoffabfällen in Österreich*, https://www.umweltbundesamt.at/studien-reports/publikationsdetail?pub_id=2358&cHash=86dcb957f159b23c312bb3b607d0f8e3 (besucht am 15.01.2023), 2020.
- [7] O. Horodytska, F. Valdés und A. Fullana, „Plastic flexible films waste management – A state of art review,“ *Waste Management*, Vol. 77, S. 413–425, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.023>.
- [8] J. N. Hahladakis und E. Iacovidou, „Closing the loop on plastic packaging materials: What is quality and how does it affect their circularity?“ *Science of The Total Environment*, Vol. 630, S. 1394–1400, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.330>.

- [9] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen* (VDI-Buch), 7. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-72401-8.
- [10] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure*, 5. Auflage. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2021. DOI: 10.3139/9783446466029.
- [11] H. Martens und D. Goldmann, *Recyclingtechnik: Fachbuch für Lehre und Praxis*, 2. Auflage. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden Imprint: Springer Vieweg, 2016. DOI: 10.1007/978-3-658-02786-5.
- [12] Plastics Europe, *The Circular Economy for Plastics – A European Overview*, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/the-circular-economy-for-plastics-a-european-overview-2/> (besucht am 15.01.2023), 2022.
- [13] W. Keim, *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [14] D. Jubinville, E. Esmizadeh, S. Saikrishnan, C. Tzoganakis und T. Mekonnen, „A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications,“ *Sustainable Materials and Technologies*, Vol. 25, e00188, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00188>.
- [15] M. Bonnet, *Kunststofftechnik: Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele*, 3. Auflage. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden Imprint: Springer Vieweg, 2016. DOI: 10.1007/978-3-658-13828-8.
- [16] Y. V. Kissin, *Polyethylene*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2020. DOI: 10.3139/9781569908327.
- [17] S. Sánchez-Valdes, L. F. Ramos-De Valle und O. Manero, „Polymer Blends,“ in *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization and Processing*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013, Kap. 27, S. 505–517. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch27>.
- [18] K. Kohlgrüber, M. Bierdel und H. Rust, *Polymer-Aufbereitung und Kunststoff-Compoundierung: Grundlagen, Apparate, Maschinen, Anwendungstechnik*. München: Hanser, 2019. DOI: 10.3139/9783446460799.
- [19] C. Aumnate, C. Spicker, R. Kiesel, M. Samadi und N. Rudolph, *Recycling of PP/LDPE Blend: Miscibility, Thermal Properties, Rheological Behavior and Crystal Structure*, https://www.researchgate.net/publication/327142208_Recycling_of_PPLDPE_Blend_Miscibility_Thermal_Properties_Rheological_Behavior_and_Crystal_Structure (besucht am 30.01.2023), 2016.
- [20] E. E. Mastalygina, A. A. Popov, N. N. Kolesnikova und S. G. Karpova, „Morphology, thermal behaviour and dynamic properties of the blends based on isotactic polypropylene and low-density polyethylene,“ *International Journal of Plastics Technology*, Vol. 19, Nr. 1, S. 68–83, Juni 2015. DOI: 10.1007/s12588-015-9112-5.
- [21] C. Aumnate, N. Rudolph und M. Sarmadi, „Recycling of Polypropylene/Polyethylene Blends: Effect of Chain Structure on the Crystallization Behaviors,“ *Polymers*, Vol. 11, Nr. 9, 2019. DOI: 10.3390/polym11091456.

- [22] C. Bonten, *Kunststofftechnik*, 3. Auflage. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2020. DOI: [10.3139/9783446465381](https://doi.org/10.3139/9783446465381).
- [23] K. Hamad, M. Kaseem und F. Deri, „Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works,“ *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, Nr. 12, S. 2801–2812, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2013.09.025>.
- [24] K. Kaiser, M. Schmid und M. Schlummer, „Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review,“ *Recycling*, Vol. 3, Nr. 1, 2018. DOI: [10.3390/recycling3010001](https://doi.org/10.3390/recycling3010001).
- [25] Stadt Wien, *Plastik-Verpackungen in die Gelbe Tonne*, <https://www.wien.gv.at/umwelt/ma48/beratung/muelltrennung/plastikflaschen/sammlung-plastik-verpackungen.html> (besucht am 04.02.2023), 2023.
- [26] Bezirksabfallverband Gmunden, *Österreich Sammelt: Ab 2023 österreichweit einheitliche Sammlung von Kunststoff-Verpackungen*, https://www.umweltprofis.at/gmunden/aktuelles/nachrichten_detail/n/detail/News/oesterreich_sammelt-5.html (besucht am 04.02.2023), 2023.
- [27] B. A. Morris, „1 – Introduction,“ in *The Science and Technology of Flexible Packaging*, Ser. Plastics Design Library, B. A. Morris, Hrsg., Oxford: William Andrew Publishing, 2017, S. 3–21. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-24273-8.00001-0>.
- [28] C. T. de Mello Soares, M. Ek, E. Östmark, M. Gällstedt und S. Karlsson, „Recycling of multi-material multilayer plastic packaging: Current trends and future scenarios,“ *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 176, S. 105905, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105905>.
- [29] Z. O. G. Schyns und M. P. Shaver, „Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review,“ *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 42, Nr. 3, S. 2000415, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>.
- [30] S. Saikrishnan, D. Jubinville, C. Tzoganakis und T. H. Mekonnen, „Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling,“ *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 182, S. 109390, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109390>.
- [31] W. Waldman und M. A. De Paoli, „Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend,“ *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 60, Nr. 2, S. 301–308, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00083-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00083-9).
- [32] H. Jin, J. Gonzalez-Gutierrez, P. Oblak, B. Zupančič und I. Emri, „The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene,“ *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 97, Nr. 11, S. 2262–2272, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2012.07.039>.
- [33] C. Spicker, N. Rudolph, I. Kühnert und C. Aumnate, „The use of rheological behavior to monitor the processing and service life properties of recycled polypropylene,“ *Food Packaging and Shelf Life*, Vol. 19, S. 174–183, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.01.002>.

- [34] F. Berzin, B. Vergnes und L. Delamare, „Rheological behavior of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion: Comparison between homopolymer and copolymer,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, Nr. 8, S. 1243–1252, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1210>.
- [35] S. I. Magagula, A. Ndiripo und A. Johannes van Reenen, „Heterophasic ethylene-propylene copolymers: New insights on complex microstructure by combined molar mass fractionation and high temperature liquid chromatography,“ *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 171, S. 109 022, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2019.109022>.
- [36] Borealis AG, *BC918CF – Product Data Sheet – English*, <https://www.borealisgroup.com/search/results?q=BC918CF> (zuletzt besucht am 11.02.2023), 2022.
- [37] Borealis AG, *HD601CF – Product Data Sheet – English (Europe)*, <https://www.borealisgroup.com/search/results?q=HD601CF> (zuletzt besucht am 11.02.2023), 2010.
- [38] C. Klösch, *Degradationsverhalten von Polypropylen unter Berücksichtigung von verschiedenen Alterungsaspekten*, Diplomarbeit an der Technischen Universität Wien, 2022. DOI: <https://doi.org/10.34726/hss.2022.91885>.
- [39] Borealis AG, *FT5230 – Product Data Sheet – English*, <https://www.borealisgroup.com/search/results?q=FT5230> (zuletzt besucht am 11.02.2023), 2022.
- [40] User: Tomia, *Plastic recycle logo PE-LD, Polyethylene*, Licenced GFDL and CC-BY-2.5; <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=591690> (zuletzt besucht am 12.02.2023), 2006.
- [41] User: Tomia, *Plastic recycle logo PP, Polypropylene*, Licenced GFDL and CC-BY-2.5; <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plastic-recyc-04.svg> (zuletzt besucht am 12.02.2023), 2006.
- [42] Dragon Shield, *Ivory – Matte Sleeves – Standard Size*, <https://www.dragonshield.com/webshop/solid-color-sleeves/81-dragon-shield-matte-ivory.html> (zuletzt besucht am 12.02.2023).
- [43] DIN EN ISO 527-2:2012, „Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen,“ Deutsches Institut für Normung e.V., Norm, Juni 2012.
- [44] DIN EN ISO 8256:2004, „Kunststoffe – Bestimmung der Schlagzugzähigkeit,“ Deutsches Institut für Normung e.V., Norm, Mai 2005.
- [45] DIN EN ISO 527-3:2018, „Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 3: Prüfbedingungen für Folien und Tafeln,“ Deutsches Institut für Normung e.V., Norm, Feb. 2019.
- [46] DIN EN 14477:2004, „Verpackung, Flexible Packstoffe – Bestimmung der Durchstoßfestigkeit – Prüfverfahren,“ Deutsches Institut für Normung e.V., Norm, Juni 2004.

- [47] B. A. Morris, „6 – Polymer Blending for Packaging Applications,“ in *The Science and Technology of Flexible Packaging*, Ser. Plastics Design Library, B. A. Morris, Hrsg., Oxford: William Andrew Publishing, 2017, S. 149–177. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-24273-8.00006-X>.
- [48] B. A. Morris, „15 – Polymer Blending for Packaging Applications,“ in *Plastic Films in Food Packaging*, Ser. Plastics Design Library, S. Ebnesajjad, Hrsg., Oxford: William Andrew Publishing, 2013, S. 311–343. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3112-1.00016-8>.
- [49] S. E. Selke, J. D. Culter, R. A. Auras und M. Rabnawaz, „7 – Extrusion, Film and Sheet,“ in *Plastics Packaging (Fourth Edition)*, S. E. Selke, J. D. Culter, R. A. Auras und M. Rabnawaz, Hrsg., 4. Auflage, Oxford: Hanser, 2021, S. 219–251. DOI: <https://doi.org/10.3139/9781569908235.007>.
- [50] DIN EN ISO 527-1:2019, „Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundsätze,“ Deutsches Institut für Normung e.V., Norm, Dez. 2019.
- [51] W. Grellmann und S. Seidler, *Kunststoffprüfung*, 2. Auflage. München: Hanser, 2011.
- [52] H. Dubbel und K.-H. Grote, *Taschenbuch für den Maschinenbau: mit Tabellen*, 22. Auflage. Berlin [u.a.]: Springer, 2007.
- [53] T. Schröder, *Rheologie der Kunststoffe: Theorie und Praxis*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2018. DOI: [10.3139/9783446457225](https://doi.org/10.3139/9783446457225).
- [54] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook*, 4. Auflage. Hannover: Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2014.
- [55] DIN EN ISO 1133-1:2012, „Kunststoffe – Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten – Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren,“ Deutsches Institut für Normung e.V., Norm, März 2012.
- [56] A. D. Gotsis, B. L. F. Zeevenhoven und A. H. Hogt, „The effect of long chain branching on the processability of polypropylene in thermoforming,“ *Polymer Engineering & Science*, Vol. 44, Nr. 5, S. 973–982, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.20089>.
- [57] DIN EN ISO 11357-1:2017, „Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen,“ Deutsches Institut für Normung e.V., Norm, Feb. 2017.
- [58] E. Macherauch und H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde: 100 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*, 13. Auflage. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden Imprint: Springer Vieweg, 2019. DOI: [10.1007/978-3-658-25374-5](https://doi.org/10.1007/978-3-658-25374-5).
- [59] S. Vervoort u. a., „Compatibilization of polypropylene–polyethylene blends,“ *Polymer Engineering & Science*, Vol. 58, Nr. 4, S. 460–465, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.24661>.
- [60] Michler, Goerg H., *Atlas of polymer structures: morphology, deformation and fracture structures*, eng. Munich: Hanser, 2016.

- [61] Radonjič, Gregor and Gubeljak, Nenad, „The Use of Ethylene/Propylene Copolymers as Compatibilizers for Recycled Polyolefin Blends,“ *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 287, Nr. 2, S. 122–132, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20020201\)287:2<122::AID-MAME122>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20020201)287:2<122::AID-MAME122>3.0.CO;2-A).
- [62] Mehrabi-Mazidi, Majid and Sharifi, Hossein, „Post-consumer recycled high density polyethylene/polypropylene blend with improved overall performance through modification by impact polypropylene copolymer: morphology, properties and fracture resistance,“ *Polymer International*, Vol. 70, Nr. 12, S. 1701–1716, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.6268>.