



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Einfluss verschiedener Blends auf die Langkettenverzweigungen von Polypropylen

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

unter der Leitung von

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

und mitbetreut von

Proj.-Ass. Dipl.-Ing. Sascha Stanic

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, E308

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Martina Seier, BSc

01126230

Eidesstattliche Erklärung

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

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin. Ich erkläre weiters an Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Arbeiten selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland einem_einer Beurteiler_in zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der von den Begutachter_innen beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Datum, Ort

Unterschrift

Danksagung

Zu allererst gilt mein Dank natürlich Frau Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki, die mir das Verfassen dieser Arbeit in ihrer Forschungsgruppe überhaupt erst ermöglicht hat. Die kritische Auseinandersetzung mit der Thematik war nicht immer einfach, hat mir aber letztlich sehr viel Freude bereitet und auch einen enormen Wissenszuwachs mit sich gebracht.

An zweiter Stelle auch ein ganz großes Dankeschön an Herrn Dipl.-Ing. Sascha Stanic für die großartige Betreuung und Zusammenarbeit. Ich möchte Dir vor allem dafür danken, dass Du mir immer Raum für die Einbringung eigener Ideen gelassen hast, ich weiß das sehr zu schätzen!

Weiters gilt mein Dank auch den Labor Mitarbeiter_innen des Instituts E-308, insbesondere den Herren Dipl.-Ing. Dr. techn. Thomas Koch, Stefan Zellhofer und Gerhard Kern, für die Unterstützung im Zuge der Versuchsdurchführungen.

Der nächste Dank geht an alle meine lieben Studienkolleg_innen für die vielen schönen Jahre und auch zahlreichen Feierabende während des Studiums an der TU Wien. Aus flüchtigen Bekanntschaften haben sich oft großartige Freundschaften entwickelt und ich möchte euch alle in meinem Leben nicht mehr missen.

Und nicht zuletzt gilt mein größter Dank meiner Familie für die immerwährende Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit!

Kurzfassung

Polypropylene treten im Alltag in den verschiedensten Erscheinungsformen auf (Verpackungen, Rohrsysteme, Textilfasern, Automobilteile etc.) und sind auf Grund ihrer vielen Vorzüge aus diesem kaum mehr wegzudenken. Durch die Zugabe entsprechender Additive wie Füllstoffe, Stabilisatoren oder Farbstoffe können maßgeschneiderte Eigenschaften für mannigfaltige Anwendungen erzielt werden. Und hier beginnt bereits die Recycling Problematik! Denn so vielfältig die Anwendungsmöglichkeiten und Materialien auch sind, landen am Ende doch sehr viele Produkte gemeinsam im Kunststoffabfall. Die Mischung verschiedener beziehungsweise sogar vermeintlich gleicher Polymere ist allerdings bedingt durch ungünstige molekulare Wechselwirkungen oft nicht möglich. Dementsprechend groß sind auch die Herausforderungen im Bereich des Recyclings von Polymerwerkstoffen.

In vorhergehenden Arbeiten konnten durch Peroxid induzierte Langkettenverzweigung, bei bis zu 180 °C, bereits vielversprechende Verbesserungen verschiedener reiner Polypropylene sowie Blends erreicht werden. Ziel dieser Arbeit war es nun festzustellen, ob die Langkettenverzweigung auch bei einer industrietauglichen Verarbeitungstemperatur von 240 °C funktionieren kann und weiters aufzeigen, welche Polypropylen Typen überhaupt für ein derartiges Upcycling geeignet sein könnten beziehungsweise wie sich mögliche Verunreinigungen auf den Prozess auswirken.

Für die Materialcharakterisierung wurden verschiedene Methoden der mechanischen, optischen, rheologischen und thermischen Analyse herangezogen und es wurden verschiedene Homo- und Copolymere, sowie verstärkte und mehrfach verarbeitete Materialien untersucht.

Die Messergebnisse der verschiedenen Blends haben gezeigt, dass in allen Materialkategorien ein gewisses Upcycling Potential unter den gewählten Prozessbedingungen vorhanden ist. Vor allem die Ergebnisse einiger Copolymer Blends waren in diesem Kontext sehr vielversprechend. Auftretende Nebenreaktionen in Verbindung mit der Kettenbeweglichkeit in der Schmelze haben allerdings einige unerwartete Unregelmäßigkeiten im Zuge der Auswertungen hervorgerufen. Die zu Grunde liegenden Vorgänge und Zusammenhänge konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden.

Abstract

Polypropylene occurs in various forms in everyday life (packaging, pipe systems, textile fibers, automotive parts, etc.) and a life without it is, due to its many advantages, hardly to imagine. By adding additives such as fillers, stabilizers or pigments tailor-made properties for a wide variety of applications can be achieved. This is where the recycling problem begins! As diverse as the possibilities of application and materials are many products end up in plastic waste together at the end of their product life. However, the mixture of different or even supposedly identical polymers is often not possible due to unfavorable molecular interactions. According to this major challenges in the field of polymer recycling must be faced.

In previous works promising improvement of virgin polypropylenes and blends could be achieved by peroxide-induced long-chain branching performed at up to 180 °C. The aim of this work was to determine if the long-chain branching could also be performed at industrial-suited temperatures of 240 °C and furthermore which polypropylene types are suitable for that kind of upcycling and how the process is influenced by potential impurities.

For material characterization different methods of mechanical, optical, rheological and thermal analysis were used and various types of different homo- and copolymers as well as filled and multiple processed materials were investigated.

The measurement results of the different blends have shown that there definitely is a certain upcycling potential in all material categories under the selected process conditions. Especially the results of some copolymer blends were very promising in this context. Occuring side reactions due to a change in the chain mobility in the melt have caused some unexpected irregularities which could not be fully clarified within the limits of the presented work.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zielsetzung	1
1.2	Polypropylen in der Industrie	2
1.2.1	Herstellung von Polypropylen	3
1.2.2	Einfluss der Polymerisation auf das Endprodukt	4
1.2.3	Modifikatoren	5
1.2.4	Verarbeitung von Polypropylen	6
1.3	Kunststoffrecycling	11
1.3.1	Sammlung	12
1.3.2	Sortierung	13
1.3.3	Bearbeitung und Wiederverwertung	15
1.3.4	Gelebte Praxis, Probleme und Ausblick	18
1.4	Innovative und kreative Ansätze	20
1.4.1	Biologisch abbaubare Kunststoffe	20
1.4.2	Kunststoff in der Modebranche	20
1.4.3	Müll Fischen in Amsterdam	21
1.4.4	Straßen aus Kunststoff	21
2	Werkstoffe und Methoden	22
2.1	Werkstoffe	22
2.1.1	Homopolymere	23
2.1.2	Copolymere	25
2.1.3	Verstärkte Polypropylene	27
2.1.4	Teil- und Vollrezyklate	28
2.1.5	Additive	30
2.2	Herstellung Blends	33
2.2.1	(Reaktiv-)Extrusion	34
2.3	Herstellung Prüfkörper	35
2.3.1	Probekörper für mechanische Prüfungen	35
2.3.2	Probekörper für rheologische Untersuchungen	36
2.4	Prüfmethoden	37
2.4.1	Mechanische Prüfungen	37

2.4.2	Optische Untersuchungen	39
2.4.3	Rheologische Prüfungen	40
2.4.4	Thermische Eigenschaften	42
3	Ergebnisse	45
3.1	PP-PS Blends	46
3.1.1	Rheologische Analyse	46
3.1.2	Mechanische Analyse	48
3.1.3	REM	50
3.2	PP Homopolymer Blends	51
3.2.1	Rheologische Analyse	51
3.2.2	Mechanische Analyse	54
3.3	Mehrfach verarbeitetes PP	56
3.3.1	Rheologische Analyse	57
3.3.2	Mechanische Analyse	60
3.4	Niedrig MFI Copolymere	63
3.4.1	Rheologische Analyse	63
3.4.2	Mechanische Analyse	64
3.5	Verstärkte Polypropylene	66
3.5.1	Rheologische Analyse	66
3.5.2	Mechanische Analyse	67
3.6	(Teil-)Rezyklate	68
3.6.1	DSC und TGA	68
3.6.2	Rheologische Analyse	71
3.6.3	Mechanische Analyse	72
4	Zusammenfassung	74
5	Ausblick	76
A	Anhang	78
A.1	Abkürzungen	78
A.2	Messergebnisse	79

1.1 Zielsetzung

Die Möglichkeit der Weiterverwertung von Produkten nach Ablauf ihrer Lebenszeit, meist als Recycling bezeichnet, nimmt einen immer wichtigeren Stellenwert in Industrie und Gesellschaft ein. Nicht zuletzt auch durch strenger werdende gesetzliche Vorgaben und den Abschluss von globalen Klimavereinbarungen. Um die gesetzten Ziele auch zu erreichen, ist die Entwicklung und Implementierung neuer Methoden in diesem Bereich zwingend notwendig, da dem Wunsch nach effizienterem Recycling die, nach wie vor steigenden, Zahlen bei Produktion und Verbrauch von Kunststoffen gegenüber stehen. Damit ein neuartiges Verfahren im bestehenden System Fuß fassen kann, muss es allerdings wirtschaftlich gesehen attraktiv sein. Aus diesem Grund gewinnt die Entwicklung innovativer Upcycling Konzepte immer mehr an Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in diesem Kontext mit einem der meist verwendeten Kunststoffe, dem Polypropylen (kurz PP). Polypropylen tritt in vielfältigen Erscheinungsformen auf, als Homo- oder Copolymer, teilkristallin oder amorph, verstärkt mit Fasern oder Füllstoffen etc.. Diese Aufzählung lässt vielleicht schon erahnen, dass sehr viele Faktoren für die Entwicklung einer möglichst pauschalen Lösung für die wirtschaftliche Wiederverwertung von PP hinderlich sein können. Eine vielversprechende Möglichkeit dafür könnte die Peroxid induzierte Erzeugung von Langketten im Material durch Reaktivextrusion sein.

Eben diese Methodik wurde im Zuge dieser Forschungsarbeit unter Industrie tauglichen Bedingungen angewendet, um die physikalischen Eigenschaften verschiedener PP Blends nach Möglichkeit zu verbessern. Um dies zu beurteilen und in Folge dessen Potentiale für eine gemeinsame Wiederverarbeitbarkeit abzuleiten, wurden die entstandenen Materialien mittels mechanischer, optischer, rheologischer und thermischer Methoden analysiert.

1.2 Polypropylen in der Industrie

Polypropylen kann auf vielfältige Art und Weise verarbeitet und eingesetzt werden. Ein fertiges Produkt kann letztlich aber trotzdem nur so gut wie das zu Grunde liegende Ausgangsmaterial sein. Das Herzstück im Herstellungsprozess von Rohgranulaten sind Katalysatoren, die bei der Polymerisation zur Anwendung kommen. Sie sind Stoffe, welche die chemische Reaktion hinsichtlich ihrer Ablaufgeschwindigkeit beeinflussen und bestehen meist aus einem eigentlichen Katalysator und einem zusätzlichen Co-Katalysator. Die heutigen Standards bei der Produktion von Kunststoffgranulaten unterliegen einem langjährigen Entwicklungsprozess und haben ihren Ursprung, im Fall von Polypropylen, in den 1950er Jahren. Abbildung 1.1 gibt diesbezüglich einen kurzen Überblick wichtiger Meilensteine des 20. Jahrhunderts. [1]

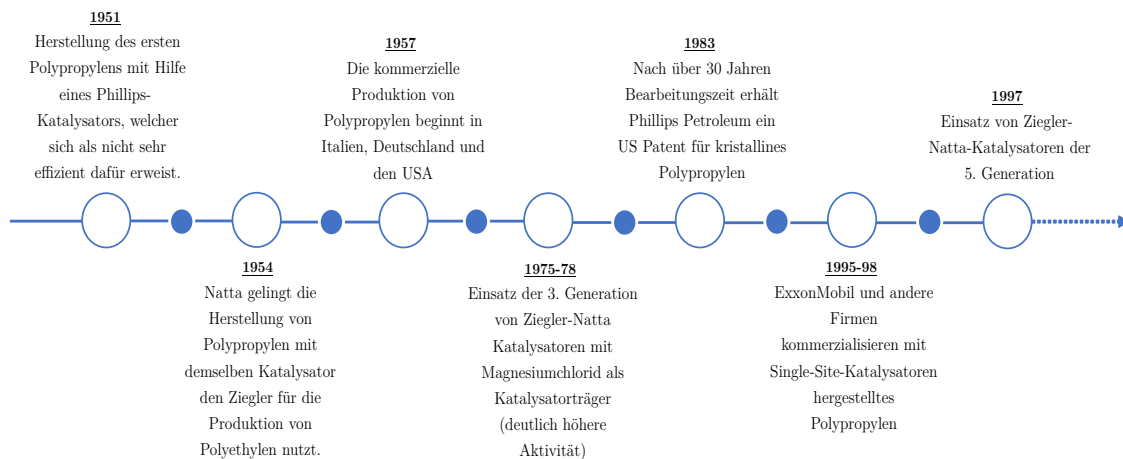


Abb. 1.1: Meilensteine der Polypropylen Herstellung im 20. Jahrhundert [1]

Auch wenn es Mitarbeitern der Phillips Petroleum Company (USA) bereits Anfang der 1950er Jahre gelang kristallines Polypropylen herzustellen, gilt doch der italienische Chemiker Giulio Natta weitläufig als Pionier in diesem Gebiet, da das von ihm benutzte Verfahren erheblich effizienter war. Nach über 30 Jahren Rechtsstreit erhält Phillips Petroleum zwar 1983 tatsächlich ein US Patent für kristallines Polypropylen, doch zu diesem Zeitpunkt wird bereits die 3. Generation Ziegler-Natta Katalysatoren flächendeckend für die Produktion eingesetzt. Für ihre Forschungsleistungen im Bereich der Polymerchemie erhielten die beiden Wissenschaftler 1963 außerdem den Nobelpreis. Ziegler-Natta Katalysatoren finden auch heute noch den prozentual höchsten Einsatz bei der Herstellung von Polypropylen. Als große Konkurrenz gelten vor allem Metallocen-Katalysatoren, da sie auf Grund ihrer hohen Aktivität wirtschaftlich besonders attraktiv sind und sich viele Materialeigenschaften sehr präzise einstellen lassen. [1] [2]

1.2.1 Herstellung von Polypropylen

Da das Eigenschafts- respektive Anwendungsspektrum von Polypropylen so umfangreich ist müssen auch sehr vielfältige Herstellungsverfahren zur Verfügung stehen, um diese breite Palette abdecken zu können. Der wesentliche Schritt in jedem Verfahren ist jedoch immer die Polymerisation, wobei aus einzelnen Monomeren zusammengesetzte Polymere entstehen. Grundsätzlich gilt hierbei die Unterscheidung zwischen:

- **Stufenwachstumsreaktionen:** Können dann stattfinden, wenn Monomere mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen miteinander reagieren. Es wird weiterführend zwischen Additionspolymerisation und Kondensationspolymerisation (zusätzliche Abspaltung von niedermolekularen Reaktionsprodukten wie Wasser) unterschieden. Bei dieser Art von Reaktion entstehen beispielsweise Polyester, Polyamide oder Polyurethane.
- **Kettenwachstumsreaktionen:** Hierbei initiiert ein Reaktionsschritt den nachfolgenden, es kommt also zu einer Kettenreaktion. Diese findet zwischen gleichen oder zumindest gleichartigen Reaktionspartnern mit reaktionsfähigen Doppelbindungen oder Ringen statt und läuft so lange bis die Monomere aufgebraucht sind oder es zu Nebenreaktionen kommt.

Im Fall der Polypropylenherstellung ist mit Polymerisation eine Kettenwachstumsreaktion, bezeichnet als Kettenpolymerisation, gemeint. Diese können wiederum auch in verschiedene Unterkategorien eingeteilt werden, wobei hier nur die, für die industrielle Fertigung von PP relevante, katalytische Polymerisation behandelt wird. [3] [4]

Katalytische Polymerisation im Herstellungsprozess

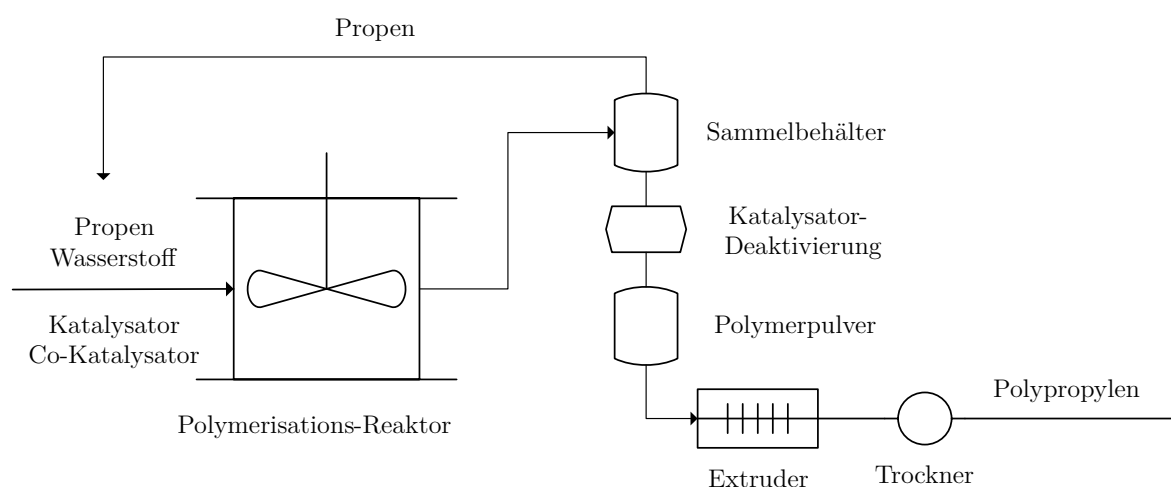


Abb. 1.2: Herstellung von Polypropylen [5]

Abbildung 1.2 zeigt einen möglichen, vereinfachten Herstellungsprozess. Propylen Mono-

mer (Propen), Wasserstoff und Katalysator sowie Co-Katalysator werden einem Polymerisations-Reaktor zugeführt. In diesem findet dann die Kettenpolymerisation statt. Es bildet sich ein Komplex aus Katalysator und Co-Katalysator aus, an den sich die Monomere anlagern können. Das Kettenwachstum wird initiiert und es entsteht Polymerpulver. Aus dem Reaktor kommt also ein Gemisch aus Polymer und nicht reagierten Monomeren, welche wieder rückgeführt werden können. In der Praxis folgen diesem ersten weitere Polymerisations-Reaktoren mit verschiedenen Temperatur- und Druckeinstellungen nach, um eine möglichst große Produktpalette abdecken zu können. Nach dem letzten Polymerisationsschritt werden, noch übrige, Monomerreste abgeführt und die Katalysatorreste deaktiviert. Das Polymerpulver wird schließlich noch mit Additiven versetzt, extrudiert und in die Form von verkaufsfähigen Granulaten gebracht. [5]

Die Aktivität von Ziegler-Natta Katalysatoren liegt heute in etwa bei 40-70 kg PP pro g Katalysator. Das stellt eine deutliche Steigerung im Vergleich zu den Anfängen der Polypropylen Produktion dar, als mit der gleichen Menge Katalysator nur rund 1-2 kg PP hergestellt werden konnten. Was die Gesamtwirtschaftlichkeit der Prozesse betrifft, so können gut 98 % der Monomere in Polymere überführt werden. Große Industrieanlagen sind für die Produktion von mehreren 100 000 t/Jahr ausgelegt. Eine Aussage über die finanzielle Rentabilität zu treffen gestaltet sich allerdings als deutlich schwieriger, da die tatsächlichen Produktionskosten einerseits ein gut gehütetes Geheimnis der Großkonzerne sind und andererseits abhängig von vielen schwankenden ökonomischen Faktoren wie Produktnachfrage oder Energie- und Rohstoffpreisen. [1] [3]

1.2.2 Einfluss der Polymerisation auf das Endprodukt

Bei der Polymerisation können Polymere, je nach Prozessparametern, auf makromolekularer Ebene modifiziert werden. Im Wesentlichen geht es hierbei um den Polymerisationsgrad, gemessen als Molmasse und Molmassenverteilung. Der Polymerisationsgrad hat entscheidende Auswirkungen auf die möglichen Verarbeitungsprozesse und das Verhalten des Granulats während diesen. Das rührt daher, dass er das Schmelzverhalten der Kunststoffe direkt beeinflusst. Ein wichtiger, messbarer Parameter für die Charakterisierung dieses Verhaltens ist der sogenannte Schmelzflussindex (vgl. 2.4.3). Als Richtwert für die Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften gilt, je höher die Molmasse desto höher auch die Zähigkeit des Polymers. Weiters lässt sich während des Polymerisationsprozesses auch die Taktizität (Anordnung der Seitengruppen an der Hauptkette) beeinflussen. Sie spielt bei Polypropylen eine wichtige Rolle und wird in Abschnitt 2.1.1 näher erläutert. [1] [6]

1.2.3 Modifikatoren

Mit einer umfassenden Palette an möglichen Zusatzstoffen, kann das Eigenschaftsprofil des Rohgranulats schließlich noch weiter beeinflusst und in Anlehnung an mögliche Endprodukte perfektioniert werden. Diese Zusatzstoffe lassen das Polymer eigentlich erst zum tatsächlich brauchbaren Werkstoff werden. Die Hauptziele sind die Stabilisierung des Polymers, die Verarbeitbarkeit zu erleichtern, sowie eine Verbesserung der Gebrauchseigenschaften. [1]

Stabilisatoren

Stabilisierende Zusätze werden vor allem dafür gebraucht unkontrollierten Oxidationsreaktionen vorzubeugen, die zu einem nicht gewollten Materialabbau führen. Polypropylen ist besonders empfindlich gegenüber derartiger Reaktionen, was dem atomaren Aufbau geschuldet ist. Zusätze die dem entgegenwirken werden allgemein Antioxidantien genannt. Da der Effekt durch UV Licht und hohe Temperaturen zusätzlich verstärkt wird, kommen meist noch entsprechende, zusätzliche Stabilisatoren hinzu. Für die weitere Verarbeitung ist außerdem noch zu beachten, dass es bei manchen Antioxidantien zu ungewollten Verfärbungen des Materials kommen kann. [1] [7]

Flammschutzmittel

Flammschutzmittel sind vorwiegend für Produkte im Bauwesen aber auch für die, ständig wachsende, Elektronikindustrie von Bedeutung. Generell werden sie überall dort eingesetzt, wo sich potentielle Zündquellen in der Nähe befinden oder es aus sicherheitstechnischen Gründen gesetzlich vorgeschrieben ist. Sie sollen die Ausbreitung von Bränden möglichst einschränken beziehungsweise sogar gänzlich verhindern. Ein großes Problem dabei ist, dass viele Flammschutzmittel ökologisch oder auch gesundheitlich bedenklich sind. Am europäischen Markt gibt es diesbezüglich vor allem Einschränkungen durch umweltbezogene Vorschriften. [7]

Antistatika

Die meisten Kunststoffe neigen wegen ihres relativ hohen Oberflächenwiderstands zu elektrostatischer Aufladung. Als Folge dessen kann es leicht zu unerwünschter Funkenbildung oder Anziehung von Staub kommen. Antistatika sind in der Regel nicht mit der Polymermatrix kompatibel, weshalb sie an die Produktoberfläche wandern, wo sie sich als dünne Schicht ablagern und so den Oberflächenwiderstand verringern sowie elektrostatischer Aufladung vorbeugen. [7]

Farbpigmente

Um auch das Konsumentenbedürfnis nach einer gewissen Produktästhetik nicht außer Acht zu lassen, gibt es ebenfalls die Möglichkeit Polymere nahezu beliebig einzufärben. Sogar metallische oder perlmuttartige Spezialeffekte sind möglich. Grundsätzlich werden die Pigmente, je nach chemischer Zusammensetzung, als organisch oder anorganisch klassifiziert. [7]

Füllstoffe

Füllstoffe werden gerne genutzt, um den prozentualen Anteil an Polymer im Produkt zu reduzieren und dadurch Kosten einzusparen. Sie können aber auch eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit oder mechanischer Eigenschaften wie Schlagzähigkeit oder Steifigkeit mit sich bringen. Mineralische Füllstoffe wie Kaolinit oder Talkum aber auch Fasern (z.B. Glas- oder Aramidfasern) finden häufig Anwendung. Durch das Einbringen von Fasern in die Polymermatrix soll vor allem ein Verstärkungseffekt des Materials erzielt werden. [4] [7]

Bei der Auswahl von Modifikatoren müssen auf jeden Fall mögliche Wechselwirkungen zwischen einzelnen Zusatzstoffen aber auch mit dem Polymer selbst berücksichtigt werden. Außerdem dürfen auch Sicherheits-, Hygiene - und toxikologische Aspekte nicht außer Acht gelassen werden. [7]

1.2.4 Verarbeitung von Polypropylen

Nicht mehr ganz so zahlreich wie die Möglichkeiten bei der Granulat Herstellung sind jene bei der Auswahl von weiterführenden Prozessen zur Fertigung von Polypropylen Erzeugnissen. Nichts desto trotz gibt es auch hier wieder einige wichtige Verfahren, wobei die nachfolgenden rund 90 % der für PP gebräuchlichen abdecken. [1]

Extrusion

Mit Hilfe von Extrusionsanlagen lassen sich verschiedene Profile (z.B. Rohre), Folien, Platten und auch Polymer-Fasern für die Textilindustrie herstellen. Das Kernstück einer solchen Anlage bildet der Extruder. Er dient der Förderung, Plastifizierung und Homogenisierung des Kunststoffgranulats inklusive etwaiger Zusatzstoffe. Je nach Verarbeitungsprozess kommen verschiedene Bauformen zum Einsatz. Es wird grob zwischen Ein- und Zweischnellenextrudern unterschieden, wobei jene mit zwei Schnellen entweder gleich- oder gegenlaufend sind. Das Grundprinzip der Arbeitsweise bleibt aber in jedem Fall dasselbe. [8]

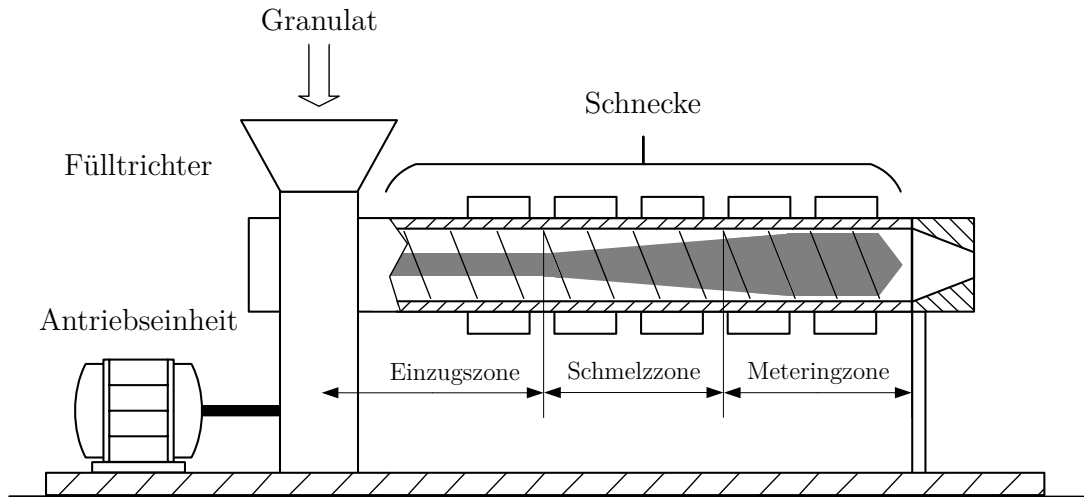


Abb. 1.3: Schematische Darstellung eines Extruders [8]

Abbildung 1.3 stellt schematisch den Aufbau eines konventionellen 3-Zonen Extruders dar. Dieser wird so genannt, weil sich die verwendete Förderschnecke aus eben drei Zonen zusammensetzt. Mit diesem Schneckentyp lassen sich die meisten Thermoplaste technisch und wirtschaftlich zufriedenstellend verarbeiten. Nichts desto trotz gibt es aber noch einige weitere Bauformen wie zum Beispiel Lang- oder Kurzkompressionschnecken. Das Kunststoffgranulat wird über den Fülltrichter zugeführt, kommt dann direkt in die Einzugszone und wird weiter zur Schmelzzone befördert. In dieser wird es komplett aufgeschmolzen, konkret formuliert in den fließfähigen Zustand überführt, verdichtet und entlüftet. Zuletzt durchläuft die Polymerschmelze noch die Meteringzone, in der sie auf die gewünschte Verarbeitungstemperatur gebracht und homogenisiert wird. Außerdem muss ausreichend Druck für die Überwindung des nachfolgenden Formwerkzeuges aufgebaut werden. [4] [8]

Die nun folgenden Extrusionswerkzeuge sind direkt an den Düsenaustritt angeflanscht und werden von der homogenisierten Schmelze durchlaufen, sodass die gewünschte Querschnittsform entsteht. Im Anschluss erfolgen meist noch weitere Arbeitsschritte wie:

- **Kalibrieren:** Die Abmessungen des Werkstücks werden nochmals geprüft und gegebenenfalls mit Druckluft oder Vakuum korrigiert. Anschließend wird das Werkstück mit Wasser oder Kaltluft soweit gekühlt, dass es nicht mehr verformbar ist.
- **Abziehen:** Abziehvorrichtungen haben die Aufgabe die extrudierten Komponenten mit annähernd konstanter Geschwindigkeit vom Werkzeug durch Kalibriereinheit und Kühlung abzuziehen.
- **Konfektionieren:** Am Ende des Verarbeitungsprozesses werden die Werkstücke noch abgeschnitten beziehungsweise im Fall von Endlosformen (Folien oder Fäden) aufgewickelt.

Industrielle Extruder können bei der Verarbeitung einen Materialdurchsatz von mehreren Tonnen pro Stunde erreichen. [4]

Spritzguss

Die Verarbeitung durch Spritzguss ist der Extrusion prinzipiell sehr ähnlich. Das Herstellen der Werkstücke erfolgt hierbei allerdings diskontinuierlich. Eine vorgegebene Form (Werkzeug) wird unter Zuhilfenahme eines Extruders mit der, zum Ausfüllen der Form, benötigten Menge an Polymerschmelze unter Druck befüllt. Das Werkzeug ist dem Werkstoff entsprechend temperiert und sobald die Polymerschmelze ausreichend abgekühlt ist, wird das fertige Bauteil ausgeworfen (vgl. Abb. 1.4). Komplexe Formteile können dadurch in sehr hoher Qualität mit Massen im Milligramm Bereich bis hin zu mehreren Kilogramm erzeugt werden. Weitere Vorteile sind, dass der Weg vom Rohstoff zum Endprodukt sehr kurz ist und keine oder nur geringe Nacharbeiten der Oberfläche notwendig sind. [3]

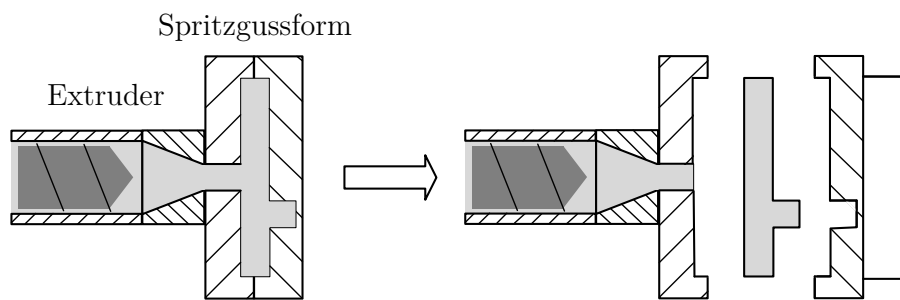


Abb. 1.4: Formteilherstellung durch Spritzguss¹ [4]

Um ein qualitativ hochwertiges Produkt zu erhalten bedarf es allerdings einer Menge Know-how, da es sehr viele verschiedene Einflussparameter auf den Spritzgussprozess gibt. Typische Wertebereiche für Verfahrensparameter sind

- **Werkzeugtemperatur:** 10-200 °C (meist 50-80 °C)
- **Temperatur der Polymerschmelze:** 200-400 °C
- **Einspritzdruck:** 200-2000 bar
- **Nachdruck:** 50-70 % vom Einspritzdruck

Die tatsächlich verwendeten Prozessparameter sind stark davon abhängig welcher Kunststoff verwendet wird und auch davon, welche mechanischen Eigenschaften erzielt werden sollen, da bei teilkristallinen Werkstoffen vor allem die Sphärolithgröße beeinflusst werden kann, die wiederum Einfluss auf die Duktilität hat. [3] [8]

¹Eigene Darstellung in Anlehnung an genannte Quelle

Thermoformen

Auch das sogenannte Thermoformen ist ein weiteres, mögliches Verfahren zur Verarbeitung von Polypropylen. Es handelt sich dabei um ein Umformverfahren, bei dem Halbzeuge zunächst erwärmt und anschließend in eine vordefinierte Forme gebracht werden. Im Fall von Polypropylen liegt die Umformtemperatur in etwa bei 150 - 165 °C, knapp unterhalb der Schmelztemperatur. Der Prozess wird häufig für die Herstellung von Verpackungsbehältern genutzt. Durch den Einsatz entsprechender Additive wird auch die Aufbewahrung von Lebensmitteln möglich. Ein Anwendungsbeispiel ist die Herstellung von Bechern. Im direkten Vergleich zum Spritzguss ist das Verfahren, vor allem in Bezug auf geringe Stückzahlen, kostengünstig und es lassen sich ebenfalls sehr große Formteile (bis 4 m²) sowie Produkte mit hohen Massen (bis 125 kg) realisieren. [3]

Folienblasen

Im Gegensatz zur Folienextrusion durch dünne Schlitzdüsen können bei der Blasextrusion Schlauchfolien mit deutlich geringeren Schichtdicken (< 1 mm) hergestellt werden. Die Folien werden bei diesem Verfahren nicht direkt extrudiert, da die auftretenden Drücke bei entsprechender Verengung des Werkzeuges zu hoch werden würden. Eine Regulierung der Wandstärke erfolgt durch Aufblasen des extrudierten Schlauches, ähnlich wie bei einem Luftballon. Im Anschluss erfolgt die Abkühlung, Flachlegung und Aufwicklung des fertigen Produkts. Abbildung 1.5 zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Anlage. Diese können Höhen von über 15 m erreichen. [4]

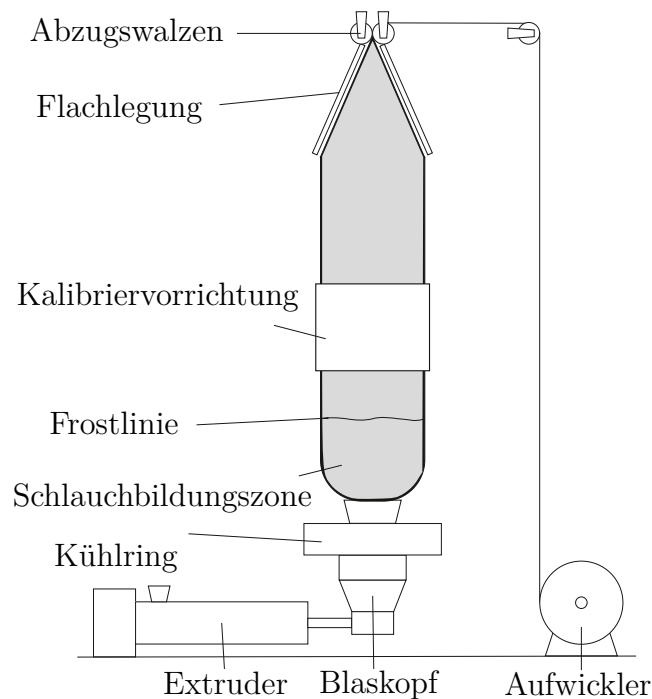


Abb. 1.5: Schematische Darstellung Blasfolienanlage [4]

Schäumen

Polypropylen ist auch für die Herstellung von Polymerschäumen geeignet. Bei diesem Prozess muss das Material zunächst ebenfalls in den plastischen Zustand übergeführt werden. Dies geschieht in der Regel wiederum durch Extrusion. Im Anschluss erfolgt die Erzeugung von Gasblasen in der Polymerschmelze. Dieser Vorgang kann chemisch, mechanisch oder physikalisch ablaufen. Bei Schaumstoffen wird grundsätzlich zwischen *offenzelligen* (die einzelnen Zellen sind miteinander verbunden und gasförmige oder flüssige Medien können daher aufgenommen werden) und *geschlossenzelligen* (die Poren liegen isoliert vor, die Materialien sind daher nicht luft oder fluiddurchlässig) Strukturen unterschieden. Es können tatsächlich aber auch Mischformen auftreten. Die Größe der einzelnen Zellen ist ebenfalls sehr variabel und kann je nach Anwendung im Mikro- oder Millimeter Bereich liegen. Eingesetzt werden Schaumstoffe vor allem dort, wo eine isolierende oder dämpfende Wirkung gefordert wird, also zum Beispiel Wärmeisolation bei Gebäuden oder auch bei Stoßfängern im Automobilbereich. Schwierigkeiten beim Schäumen ergeben sich häufig dadurch, dass es je nach Schmelzverhalten des Werkstoffs oft nur enge Verarbeitungsfenster gibt, in denen der Vorgang ein zufriedenstellendes Endprodukt und eine stabile Struktur liefert. [4]

Fügen und Veredeln

Das Fügen mehrerer Bauteile kann beispielsweise durch Kleben oder Schweißen erfolgen. Letzteres ist bei der Zusammenstellung von Rohrsystemen ein beliebtes Verfahren, da es die nötige Stabilität der Fugestelle im Betrieb gut gewährleisten kann. Eine nachträgliche Oberflächenveredelung (z.B. Metallisieren, Bedrucken, Lackieren) zielt hingegen meistens auf eine optische Aufwertung des Produkts ab, damit es attraktiver für Verbraucher_innen wirkt. Die Bearbeitung kann aber auch eine funktionale Anforderung erfüllen indem sie beispielsweise die Kratz- oder Abriebfestigkeit erhöht. [9]

Diese nachträglich auf dem Produkt aufgetragenen Stoffe (Klebstoff, Schweißzusatz, Beschichtungen, Druckerfarben) können in Bezug auf das Recycling ein großes Problem darstellen, da es sich in gewisser Weise um eine Verunreinigung des Polymers handelt, die erst wieder gelöst werden muss. Insofern das überhaupt technisch möglich und wirtschaftlich sinnvoll ist. [10]

1.3 Kunststoffrecycling

Das vorherige Unterkapitel hat aufgezeigt, wie unterschiedlich die Wege zum verkaufsfertigen Produkt aus Polypropylen sein können und wie viele Verfahrensschritte und Zusatzstoffe, die mit dem Polymer in Berührung kommen, dafür notwendig sind. Dieser Umstand stellt die Recyclingindustrie vor große Herausforderungen, da gemeinsam im Abfall landende Produkte, selbst wenn es sich grundsätzlich um dieselbe Kunststoffart handelt, sehr verschieden sein können. Dadurch sind aufwendige Sortierungs- und Reinigungsverfahren notwendig, um ein gemeinsames Recycling überhaupt potentiell möglich zu machen. Faktoren wie die thermische Vorgeschichte, der Einsatz verschiedener Modifikatoren, das Vorhandensein von Drucken und Beschichtungen aber auch, ob die grundsätzliche Kompatibilität auf makromolekularer Ebene überhaupt gegeben ist spielen dabei eine Rolle. Hilfreich ist hierbei das Wissen darüber in welchen Bereichen welche Kunststoffe überhaupt eingesetzt werden (lässt Schluss auf Branchen übliche Zusatzstoffe zu) und was für potentiellen Verunreinigungen durch andere Kunststoffe aus demselben Anwendungssektor möglich sind. [10]

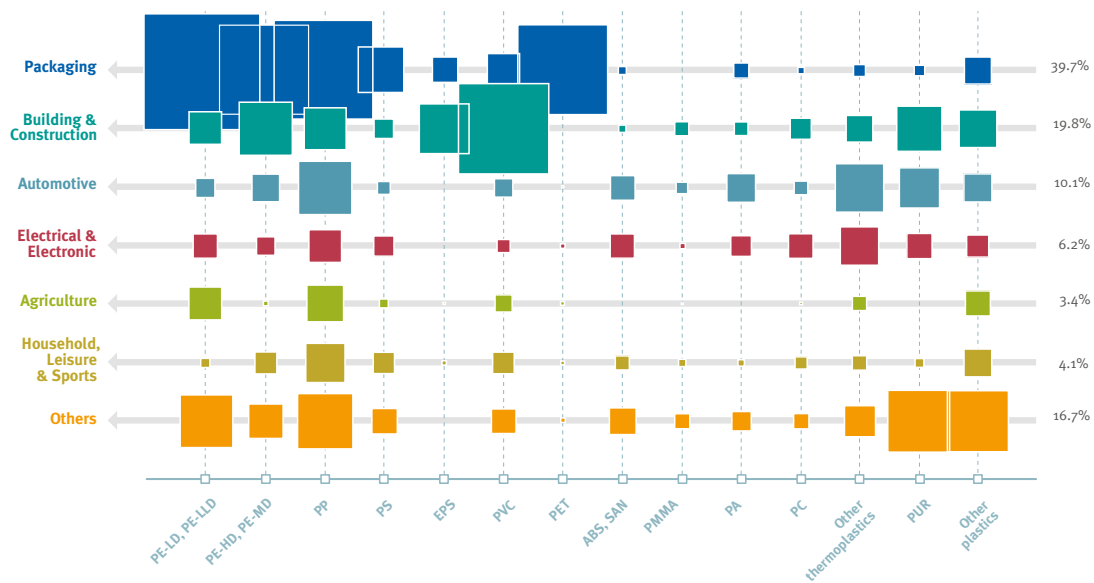


Abb. 1.6: Kunststoffbedarf nach Segmenten in der EU plus CH/NO (2017) [11]

Abbildung 1.6 gibt eine prozentuale Übersicht hinsichtlich des jährlichen Bedarfs an Polymermaterialien für verschiedene Marktsegmente innerhalb der EU (plus Schweiz und Norwegen) an. Betrachtet man nun Polypropylen im Einzelnen fällt auf, dass der Bedarf in nahezu jedem Sektor höher als für die anderen, hier angeführten, Materialien ist. Am präsentesten ist der Werkstoff im Bereich der Verpackungen, welcher mit rund 40 % Anteil auch insgesamt den Größten Bedarf an Kunststoffen aufweist. In den übrigen Segmenten ist die PP Nachfrage jeweils annähernd gleich groß, fällt aber im Vergleich

zu den Verpackungen deutlich geringer aus. In Produktionszahlen ausgedrückt, liegt der Polypropylen Bedarf bei fast 10 Mio. Tonnen jährlich (2017 in der EU plus CH/NO). Vice versa kann aus dem enormen Verbrauch an Polypropylen geschlossen werden, dass davon jedes Jahr auch beachtliche Mengen im Abfall landen. Das ist dann der Punkt an dem der Recyclingzyklus beginnt. [11]

Recycling beschreibt den Prozess Produkte, nach der Überschreitung ihrer Gebrauchszeit, vollständig oder zumindest teilweise wiederverwertbar zu machen. Der Gebrauchszeitraum kann bei Kunststoffen, je nach Anwendungsgebiet, weniger als ein Jahr (Verpackungen) bis hin zu mehreren Jahrzehnten (Karosserieteile) umfassen. Dem Recycling gegenüber steht die Abfallablagerung, bei der Produkte nach und nach durch Reaktionen mit der Umgebung zersetzt werden (im Fall von Kunststoffen kann dies mehrere Jahrzehnte bis Jahrhunderte dauern). Ein derartiges Verfahren ist natürlich nicht sehr aufwendig andererseits kann aber auch kein Gewinn, egal welcher Art, daraus gezogen werden und es wird über einen langen Zeitraum sehr viel Lagervolumen benötigt. Der Knackpunkt beim Recycling besteht also darin, aus dem Prozess zumindest einen Nutzen in irgendeiner Form zu ziehen. Dabei kann es sich beispielsweise um Rohstoffe, Monomere oder auch Energie handeln. Die grundlegenden Phasen eines Recyclingprozesses umfassen:

- **Sammlung**
- **Sortierung**
- **Bearbeitung und Wiederverwendung**

Die nachfolgenden Abschnitte sollen einen kurzen Überblick über mögliche Prozesse und Abläufe während dieser Phasen geben. [10] [11]

1.3.1 Sammlung

Sammeln klingt prinzipiell nach einem relativ simplen Schritt aber auch hier gilt es bereits einige Faktoren, im Vorfeld, zu beachten. Mit den richtigen Werkzeugen kann nämlich wichtige Vorarbeit für die nächste Phase geleistet werden. Zunächst einmal ist es sinnvoll zwischen Industrie- und Haushaltsabfällen zu differenzieren und diese auch getrennt einzusammeln. Kunststoffabfälle aus Haushalten sind tendenziell verschiedenartiger und weisen auch einen höheren Grad an Verunreinigung durch Essensreste, Papier, Metallpartikel etc. auf, insofern sie überhaupt getrennt von anderen Materialien gesammelt werden (üblich ist meist zumindest eine Unterscheidung von Glas, Aluminium, Papier, Kunststoff und Restmüll). Zusätzlich kann es natürlich auch vorkommen, dass Produkte aus mehr als einem Material (z.B. Mehrschicht-Verpackungen) bestehen, was eine sortenreine Trennung für Verbraucher_innen sogar unmöglich macht. [12]

Dafür wie gesammelt werden kann und soll, gibt es keine pauschalen Richtlinien. Manche Länder haben sehr strenge Gesetze, was die Trennung von Abfall betrifft, andere wiederum sind sehr liberal. Letztlich können die Unterschiede sogar bis hin zu lokal implementierten Sammelsystemen gehen (dazu können auch Pfandsysteme von Mehrweg Produkten gezählt werden). Hier spielt also die Eigenverantwortung von Firmen und Privathaushalten eine große Rolle, Abfälle möglichst sortenrein, sauber und trocken zu entsorgen. Hilfestellung bis zu einem gewissen Grad dafür gibt das Recycling Code System (Abb. 1.7), das zumindest die Differenzierung häufig verwendeter Kunststoffe ermöglicht. [10] [12]



Abb. 1.7: Recycling Codes [10]

1.3.2 Sortierung

Sind Kunststoffprodukte nicht durch vorherige Trennung bereits separat gesammelt worden oder bestehen eben aus verschiedenen Materialien, gestaltet sich das Sortieren von großen Volumenströmen für die Weiterverarbeitung schon als deutlich komplexer. Abbildung 1.8 gibt einen groben Überblick möglicher Sortierungsverfahren.

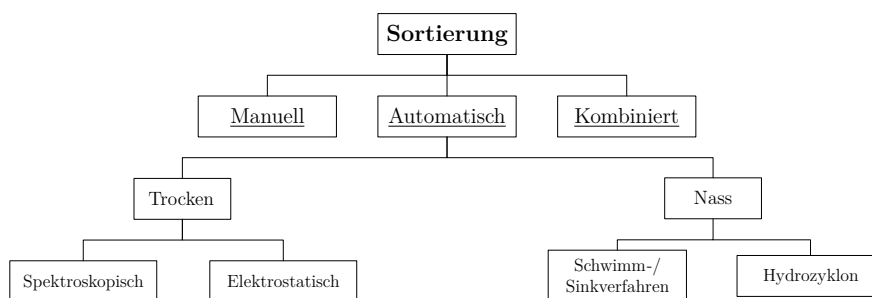


Abb. 1.8: Methoden der Sortierung für Kunststoffe [13]

Zunächst kann unterschieden werden, ob der Prozess von Menschen (manuell) oder Maschinen (automatisch) durchgeführt wird. Auch halbautomatische Kombinationen sind möglich. Bei der manuellen Sortierung kann eine Identifizierung verschiedener Formen, Farben oder Materialgruppen (Recycling Codes) erfolgen. Der Einsatz dieser Technik ist dann sinnvoll, wenn die Komponenten groß genug sind, um Arbeitszeit und Aufwand zu rechtfertigen. In automatisierten Anlagen kann eine Trennung, nach verschiedenen Gesichtspunkten, wesentlich rascher erfolgen. [13]

Spektroskopische Verfahren

Durch spektroskopische Verfahren ist eine sehr rasche und exakte Identifizierung vieler Stoffe möglich, da sie bei Bestrahlung ein charakteristisches Identifikationsspektrum wiedergeben. Hierfür ist allerdings eine umfangreiche Datenbank verschiedener Spektren nötig, um die gemessenen Werte abgleichen und mit ausreichender Präzision auswerten zu können. [13]

Elektrostatische Verfahren

Die Identifikation kann auch durch die Bestimmung von elektrostatischer Aufladung im Material erfolgen, da verschiedene Kunststoffe verschiedene Aufladungen aufweisen. Materialteilchen werden durch zwei parallele, entgegengesetzt geladenen Elektroden geschickt, die ein elektrisches Feld erzeugen. Dadurch werden die Partikel geladen. Die Aufladung kann wiederum gemessen werden und eine Trennung erfolgen. Den Materialien zugesetzte Modifikatoren können die Messwerte allerdings verfälschen. [13]

Schwimm-/Sinkverfahren

Das Schwimm-/Sinkverfahren erlaubt eine Trennung des Materials nach der Dichte und basiert darauf, dass Kunststoffe mit weniger Massendichte ($< 1 \text{ g/cm}^3$) in Wasser oben auf schwimmen und jene mit höherer ($> 1 \text{ g/cm}^3$) absinken. Da das Verfahren rein physikalisch gesehen nur auf der Gravitationskraft beruht, ist es ohne hohen technischen Aufwand und hohe Kosten anwendbar. Luftbläschen, die sich an der Materialoberfläche anheften oder auch die Größe und Form der Kunststoffpartikel können das Ergebnis durchaus verfälschen. An dieser Stelle sei außerdem angemerkt, dass Materialmodifikationen, zum Beispiel durch Füllstoffe oder andere Polymere (Blends), ebenfalls Auswirkungen auf die Dichte des Materials haben können. Dieser Umstand sollte bei jedem Verfahren, das auf einer Trennung nach der Dichte basiert, beachtet werden. [13]

Hydrozyklon

Diese Technik nutzt das physikalische Prinzip der Zentrifugalbeschleunigung für die Trennung von Partikeln. Auch hier befinden sich das Material in einem Fluid, das tangential in einen Zylinder eingebracht wird. Durch das Vorschalten einer Pumpe entsteht dabei ein Wirbelstrom im Zylinder. Die Drehbewegung bewirkt eine Relativbewegung der Partikel im Fluid, wodurch eine Trennung von eben diesen aufgrund von Dichteunterschieden möglich wird. Dementsprechend werden die Materialteilchen durch die Oberbeziehungsweise Unterlauföffnung hinausgedrückt. Das Verfahren weist im Allgemeinen eine sehr hohe Präzision auf, ist aber technisch und finanziell gesehen aufwändiger als das Schwimm-/Sinkverfahren. [13]

1.3.3 Bearbeitung und Wiederverwertung

Diese beiden Schritte gehen idealerweise oft Hand in Hand, da es im besten Fall ausreicht, Produkte durch Reinigung oder ähnliche Kurzbehandlungen aufzubereiten und dann erneut zu verwenden (z.B. Mehrwegflaschen). Grundsätzlich kann die Phase in vier verschiedene Kreisläufe aufgesplittet werden (Primär-, Sekundär-, Tertiär-, Quartär-Recycling). Diese unterscheiden sich in der Art der Ressourcen, die aus den jeweiligen Verfahren gewonnen werden können. [10]

Primär

Primär-Recycling beschreibt die Wiederverwendung desselben Produktes, ohne essentielle Änderungen daran vorzunehmen. Ein Beispiel dafür sind wieder befüllbare Verpackungen, die zwischen den Gebrauchszyklen in Form von Reinigung aufbereitet werden. Um das wirtschaftlich gewährleisten zu können, werden derartige Produkte in der Regel separat eingesammelt. Pfandsysteme sollen hierbei einen finanziellen Anreiz für Endverbraucher_innen zur korrekten Trennung darstellen. Auch überschüssige Monomer- und Polymerreste, die während des Herstellungsprozesses entstehen und wiederum in diesen rückgeführt werden, können zum Primärkreislauf gezählt werden. [10]

Sekundär (mechanisch)

Ziel des mechanischen Recyclings ist es, relativ hochwertiges Rohgranulat für die Herstellung neuer Produkte zu erhalten. Hierbei werden möglichst sortenrein getrennte Kunststoffe mechanisch zerkleinert (z.B. durch Schreddern). Da viele Polymere, wie bereits in Abschnitt 1.2.3 kurz beschrieben, sehr rasch eine Degradation durch oxidative, thermische oder mechanische Einflüsse erfahren, ist die Wiederholhäufigkeit dieses Verfahrens ohne entsprechende Stabilisationszusätze sehr limitiert. Auch unerwünschte Verfärbungen des Materials können problematisch sein [10]

Tertiär (chemisch)

Durch chemisches Recycling wird ein Kunststoff in der Regel wieder depolymerisiert respektive vollständig oder teilweise in seine Monomere beziehungsweise Oligomere zerlegt. Dadurch können Rohstoffe für die Produktion neuer Polymere gewonnen werden. Um dies zu erreichen gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Verfahren. Diese beinhalten unter anderem die folgenden Mechanismen: [10]

- **Hydrierung:** Beschreibt die Zerlegung von Polymeren durch das Hinzufügen von Wasserstoff unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen. Bei diesem Prozess können feste, gasförmige und flüssige Produkte entstehen. [10]

- **Vergasung:** Ist eine der gebräuchlichsten Techniken zur Umwandlung von festen Ausgangsmaterialien in gasförmige Stoffe. Der Prozess erfordert ein Oxidationsmittel, meist eine Mischung aus Dampf und reinem Sauerstoff oder Luft. Aus der Vergasung resultiert primär Synthesegas, das für die Methanol Synthese eingesetzt werden kann. [12]
- **Cracken:** Bezeichnet das Aufspalten von Verbindungen unter Anwendung verschiedener Methoden. Beim thermischen Cracken wird eine Mischung aus Kohlenwasserstoffen abgespalten und es wird eine kleine Konzentration des ursprünglichen Monomers gebildet. Das Cracken kann auch in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden, wodurch sich der Prozess besser steuern lässt. Problematisch können sich hierbei potentielle Verunreinigungen in den Abfallprodukten auswirken, die zu einer Deaktivierung des Katalysators führen können. [10]
- **Degradation:** Bei der Zerlegung von Polymeren ist die Degradation des Materials, im Gegensatz zum Alltagsgebrauch, erwünscht und kann durch den Einsatz von UV Licht oder Ultraschall gezielt gesteuert werden. [10]

Quartär (energetisch)

Ist eine anderweitige Aufbereitung nicht möglich beziehungsweise wirtschaftlich sinnvoll, besteht noch die Möglichkeit, Abfälle zu verbrennen und daraus Energie in Form von Strom oder Wärme zu generieren. Zu diesem Zweck gibt es eigene Müllverbrennungsanlagen, die in verschiedenen Bauarten und Größen ausgeführt werden. Da viele Kunststoffe in Reinform gute Heizwerte aufweisen (vgl. Tabelle 1.1) handelt es sich hierbei sogar um eine relativ effiziente Form der Energiegewinnung. [10]

Tab. 1.1: Typische Heizwerte verschiedener Materialien [3]

Material	Heizwert [MJ/kg]
unverstärktes PP	44
unverstärktes PE	43
PS	40
PVC	18-26
Erd-/Heizöl	42
Steinkohle	29-30
Holz	15-17
Papier	13-15
gemischter Haushaltsmüll	8

EINLEITUNG

Abbildung 1.9 zeigt nach den erläuterten Gesichtspunkten ein Beispiel für einen hypothetischen, geschlossenen Recyclingkreislauf. In der Praxis ist dieser aber leider nicht zu 100 % umsetzbar, da fast in jedem Prozessschritt auch unbrauchbare Nebenprodukte entstehen und selbst das Energetische Recycling aufgrund toxischer Stoffe, die bei der Verbrennung frei werden, nicht immer eine Option ist. [10]

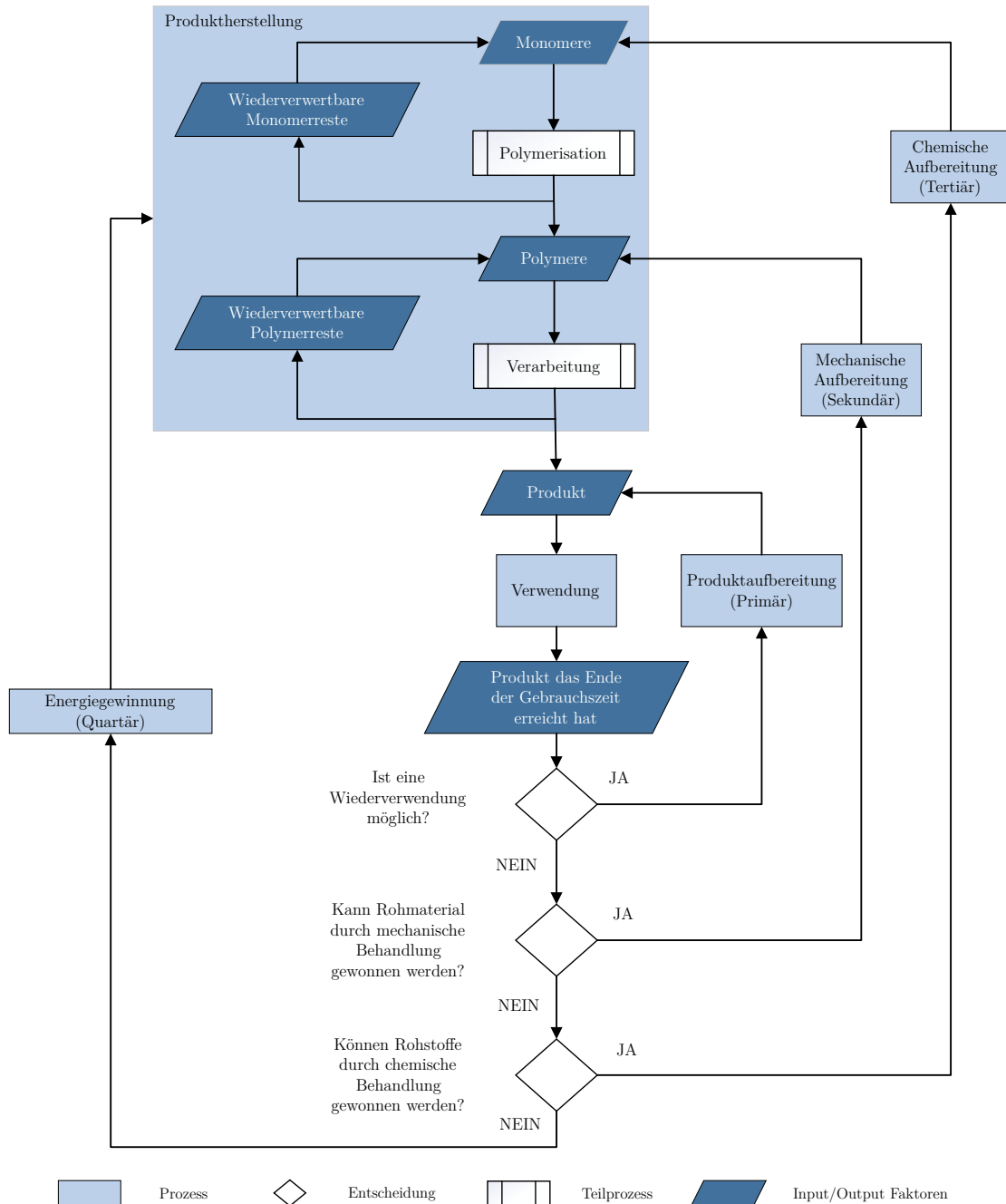


Abb. 1.9: Geschlossener Recyclingkreislauf

1.3.4 Gelebte Praxis, Probleme und Ausblick

Die meisten der beschriebenen Recyclingverfahren lassen sich in der Regel nur unter bestimmten Bedingungen oder für bestimmte Materialgruppen wirtschaftlich anwenden. Daher bedarf es auf jeden Fall auch in den nächsten Jahren und Jahrzehnten einer kontinuierlichen Weiterentwicklung der bestehenden Prozesse und Erforschung neuer Konzepte. Einen kleinen Einblick in den gegenwärtigen Stand der Technik soll der nachfolgende Abschnitt bieten. [10]

Die Fortschritte bei der Neu- und Weiterentwicklung von Recyclingmethoden während der letzten Jahre lassen sich auch quantitativ beziffern. Im Zeitraum von 2006-2016 ist das Volumen des gesammelten Recycling-Kunststoffmülls innerhalb der EU Länder (plus Schweiz und Norwegen) um rund 80 % gestiegen. Auch die Gewinnung von Energie aus Abfällen konnte um circa 60 % gesteigert und das Ablagern von Abfall ohne Ressourcengewinn um gut 43 % reduziert werden. Das gesammelte Gesamtvolumen kann prozentual wie folgt aufgeteilt werden:

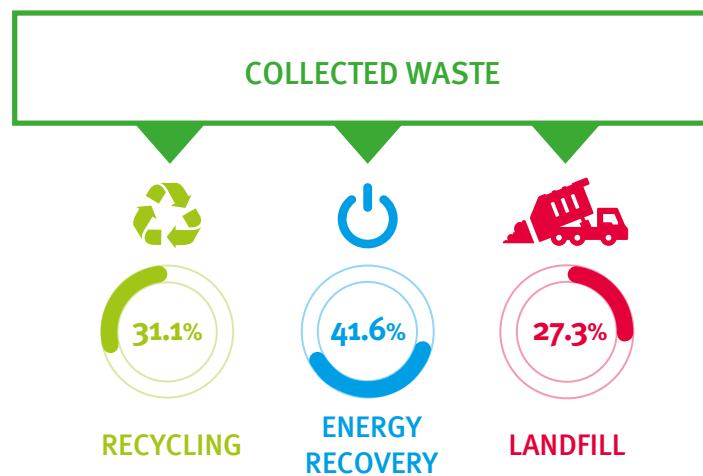


Abb. 1.10: Prozentuale Aufteilung des gesammelten Abfallvolumens [11]

Hierbei fällt auf, dass ein sehr großer Prozentsatz nun auf Quartäres Recycling entfällt. Das ist zunächst schon ein guter Fortschritt aber natürlich sollte das Ziel für die Zukunft sein, den Anteil in den Primär-, Sekundär- und Tertiär-Kreisläufen zu erhöhen, um hochwertigere Ressourcen aus dem Prozess generieren zu können. [11]

Zu diesem Zweck hat die EU-Kommission Ende 2018 eine freiwillige Verpflichtung für die Förderung des Marktes für recycelte Kunststoffe ins Leben gerufen. Diese beinhaltet unter anderem die folgenden Zielsetzungen:

- **Wiederverwertung und Recycling von 60 % aller Kunststoffverpackungen bis 2030**
- **Wiederverwertung, Recycling oder energetische Verwertung von 100 % aller Kunststoffverpackungen bis 2040**
- **Erhebung von mehr recycling bezogenen Daten**
- **Unbeabsichtigtes Austreten von Kunststoffen in die Natur verhindern**
- **Erstellung von Ökodesign-Richtlinien für Verpackungen bis 2020**
- **Unterstützung der Einführung von Qualitätsstandards bei der Trennung von Kunststoffen**

Zu diesen ambitionierten Vorhaben wird es außerdem eine unabhängige jährliche Evaluierung und Berichterstattung geben, um den Fortschritt des Projekts gewährleisten zu können. [11]

Polypropylen ist, um noch konkret auf das in dieser Arbeit verwendet Material einzugehen, in der Regel gut wiederverwertbar. Die Beimischung von PP Granulat aus recycelten Produkten zu reinem PP Granulat ist ohne große Einbußen in der Qualität bereits eine gängige Praktik. Recyceltes PP wird gegenwärtig beispielsweise für die Produktion von Batteriekabeln und -gehäusen, Rasenkanten, Radständern oder Rechen genutzt. Sehr problematisch bei gemischten Polymerabfällen ist, dass Polypropylen mit den meisten anderen Kunststoffen nicht kompatibel ist und selbst geringe Verunreinigungen bereits starke Auswirkungen auf die Performance des Endprodukts haben können. [10]

Um hierbei neue Möglichkeiten zu erschließen und die physikalischen Eigenschaften von recycelten Materialien zu verbessern, gewinnt auch die Entwicklung innovativer Upcycling-Konzepte immer mehr an Bedeutung. Im Gegensatz zum Recycling besteht hier das Ziel darin, höherwertige Produkte aus dem Verwertungsprozess zu erhalten und somit die Wirtschaftlichkeit des Prozesses zu verbessern. In einigen Forschungsarbeiten konnten durch verschiedene chemische Modifikationen des Materials bereits vielversprechende Ergebnisse diesbezüglich erzielt werden. [10]

1.4 Innovative und kreative Ansätze

Zum Abschluss der einleitenden Ausführungen für den Praxisteil der Arbeit werden in diesem Unterkapitel noch ein paar innovative und teilweise sogar eher unkonventionelle Ansätze im Bereich der Verwertung von Kunststoffabfällen vorgestellt.

1.4.1 Biologisch abbaubare Kunststoffe

Müllsäcke, Verpackungen und Besteck aus biologisch abbaubaren Materialien zu nutzen, hat sich mittlerweile schon in den Alltag integriert und kann deshalb schon fast nicht mehr als innovativ bezeichnet werden. Auf der einen Seite gibt es aber auch in diesem Bereich ständig Weiterentwicklungen und außerdem lässt sich auf Grund des langjährige Einsatzes schon eine Aussage darüber treffen, ob die Materialien tatsächlich halten, was von den Produzenten versprochen wird. Im Gegensatz zu Kunststoffen im klassischen Sinne, sollen biologisch abbaubare Materialien in der Umwelt abgelagert und durch diese auch abgebaut werden. Bei diesem Abbauprozess wird das Material vollständig zu einfachen Molekülen wie Wasser, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid oder Methan zersetzt. Durch Kompostieren (relativ hohe Temperaturen in einem feuchten Umfeld) kann das relativ rasch, innerhalb weniger Wochen oder Monate, erreicht werden. In einem durchschnittlichen Erdboden, bei circa 27 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 80 %, dauert der Abbau schon deutlich länger. Als besonders problematisch stellt sich der Abbau in Meerwasser dar. Hierzu wurden bereits mehrere Studien mit unterschiedlichen biologisch abbaubaren Materialien durchgeführt. Nach einer Verweildauer von circa einem Jahr zeigten sehr viele Materialien keine oder nur minimale Zersetzungerscheinungen. Kompostieren wäre also die optimale Recycling Lösung. Um die Materialien in großem Volumen kompostieren zu können, müssten sie allerdings wieder getrennt eingesammelt werden, wobei es aber Limitierungen in Bezug auf die Verfahren selbst aber auch deren Wirtschaftlichkeit gibt. Am Ende werden im Moment also auch viele der biologisch abbaubaren Kunststoffe gemeinsam mit herkömmlichen verbrannt.

Das Konzept hat mit einem Wort ausgedrückt, sehr viel Potential aber es bedarf noch etlicher Forschungsarbeit um eine Perfektionierung zu erreichen. [14]

1.4.2 Kunststoff in der Modebranche

Mit Leitsprüchen wie "Plastics are Chic" sollen recycelte Kunststoffe auch in der Modebranche neue Verwendung finden. Das Unternehmen Batoko aus Großbritannien beispielsweise wirbt damit, dass ihre Bademoden Müll im wahrsten Sinne des Wortes sind. Die Produkte werden zu 100 % aus Müll, der aus dem Meer gefischt wurde, hergestellt. Angaben zu Kunststoffsorten oder Verarbeitungsmethoden werden allerdings nicht ge-

macht. Preislich liegen Badeanzüge für Erwachsene bei rund 55 Euro und sind damit vergleichsweise im mittleren bis teuren Segment angesiedelt. In der Pflegeanleitung wird außerdem dazu ermutigt die Kleidungsstücke nur händisch zu waschen und es wird auch darauf hingewiesen, dass sehr häufiges Schwimmen in chloriertem Wasser vermieden werden sollte, da es sonst relativ schnell zu einem Materialverschleiß kommen kann. [15]

1.4.3 Müll Fischen in Amsterdam

Die 2011 in Amsterdam gegründete Organisation "Plastic Whale" bietet gegen eine Gebühr von rund 40 Euro pro Person ein Angelerlebnis der besonderen Art. In Booten, die auch aus recycelten Materialien gefertigt sind wird circa 2 Stunden lang mit Fischernetzen diverser Kunststoff Abfall aus den Kanälen der Stadt gefischt. Gesammelt werden alle Arten von Materialien. Die Organisation selbst recycelt im Moment aber nur PET Abfälle. Aus diesen entstehen dann neue Fischerbote oder auch einzigartige Möbelstücke. Die restlichen, gesammelten Abfälle werden von der Gemeinde verwertet. [16]

1.4.4 Straßen aus Kunststoff

Die Idee Altkunststoffe für Straßenbeläge zu verwenden tritt in den letzten Jahren immer häufiger auf. Auch das 2016 gegründete Startup "Mac Rebur" aus Großbritannien hat sich das als Ziel gesetzt. Das Unternehmen verwendet Abfälle aus Industrie und Privathaushalten. Die prozentuale Aufteilung ist dabei laut eigenen Angaben in etwa 60/40. Die gesammelten Materialien werden gereinigt, zerkleinert und mit speziellen Zusatzstoffen versehen, die ein optimales Einfügen in den klassischen Asphalt, der weitgehend aus Bitumen und Stein besteht, erlauben. Das Kunststoff Gemisch ersetzt einen Teil des verwendeten Bitumen. Beim Aufbringen von Asphalt werden meist Temperaturen von circa 180 °C erreicht. Um ein homogenes Einfügen der Partikel in den Belag zu gewährleisten, müssen diese vollständig aufschmelzen. Geeignet sind daher nur Materialien, die einen geringeren Schmelzpunkt aufweisen. Ein wesentlicher Vorteil besteht darin, dass auch die Verwertung dunkel eingefärbter Produkte möglich ist. Ein optischer Unterschied zu herkömmlichen Straßen ist nicht erkennbar aber durch den Kunststoffanteil kann die Flexibilität erhöht werden was sich wiederum positiv gegen die Entstehung von Rissen auswirkt. Auch sollen die Straßenbeläge selbst letztlich wieder recyclebar sein. Wie sich das System im Langzeitverhalten bewährt, wird sich allerdings erst in einigen Jahren beziehungsweise Jahrzehnten zeigen. [17]

2

Werkstoffe und Methoden

2.1 Werkstoffe

Für den praktischen Teil der Arbeit wurden insgesamt zehn unterschiedliche Polypropylen Reingranulate verschiedener Hersteller verwendet, die einen guten Querschnitt an industriell gebräuchlichen Werkstoffen abbilden. Es handelt sich dabei um Homo- und Co-polymere sowie um mineralisch und mit Glasfasern verstärkte Materialien. Mit Schmelzflussraten von 0,3-21 g/10 min wird von den Werkstoffen außerdem ein relativ breiter Viskositätsbereich abgedeckt. Und in Folge dessen auch ein vielfältiges Spektrum an möglichen Verarbeitungsprozessen für die sie eingesetzt werden können.

Weiters wurden auch zwei Circular Compounds mit mindestens 50 % Anteil an Granulat aus recycelten Haushaltsabfällen verarbeitet, sowie zerkleinerte Altrohre (verstärkt und unverstärkt) als Beispiele für (Teil-)Rezyklate. Um wiederholte Recyclingzyklen simulieren zu können, wurden auch mehrfach extrudierte Granulate von je einem der Homo- und Copolymere miteinbezogen.

Durch das Hinzufügen von verschiedenen Additiven zu den Blends wurde in erster Linie versucht Langkettenverzweigungen zu erzeugen und die physikalischen Materialeigenschaften zu verbessern. Aber auch mögliche Verunreinigungen (Polystyrol) des Materials wurden simuliert.

Im nachfolgenden Abschnitt sind Eigenschaften und Anwendungen aller verwendeten Werkstoffe dargestellt sowie die Besonderheiten der jeweiligen Materialgruppen kurz erläutert.

2.1.1 Homopolymere

Homopolymere entstehen, wenn bei der Polymerisation nur eine Art von Monomeren reagiert. Durch den Katalysator lässt sich beeinflussen, wie die Methylgruppen (CH₃) an der Hauptkette angeordnet werden. Diese räumliche Anordnung wird Taktizität genannt und beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften des resultierenden Polymers. Abbildung 2.1 zeigt die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten. [3]

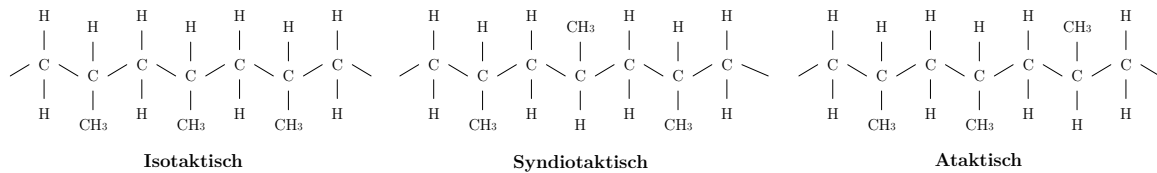


Abb. 2.1: Taktizität von Polypropylen [3]

Bei isotaktischem Polypropylen sind alle Methylgruppen identisch respektive auf derselben Seite angeordnet. Beim syndiotaktischen Polypropylen ist die Sequenz alternierend wohingegen die Anordnung beim ataktischen PP willkürlich erfolgt. Isotaktische und syndiotaktische Polypropylene sind aufgrund ihres regelmäßigen Aufbaus dazu in der Lage Kristallstrukturen auszubilden. Wobei die syndiotaktischen eine geringere Kristallinität und in Folge dessen auch einen niedrigeren Schmelzpunkt (128 °C) aufweisen als die isotaktischen Polymere (165 °C). Ataktisches PP hingegen ist amorph und bei Raumtemperatur klebrig. Der Markt für syndiotaktisches Polypropylen ist noch relativ jung, somit tritt es auch eher selten in Erscheinung. Bei industriell gebräuchlichen Homopolymeren handelt es sich im Normalfall, wie auch bei den nachfolgenden Werkstoffen (Tab. 2.1-2.4), um isotaktisches PP. [3]

PP HA104E (PP1)

Tab. 2.1: Eigenschaften und Anwendungen von PP HA104E [18]

PP HA104E	
Hersteller	Borealis
Dichte (ISO 1183)	0,905 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	0,75 g/10 min
Eigenschaften	ausgewogenes Verhältnis zwischen Steifigkeit und Schlagzähigkeit sowie verbesserte Verarbeitungseigenschaften
Anwendungen	drucklose Rohre und Formstücke, Profile und Folien



PP HC600TF (PP2)

Tab. 2.2: Eigenschaften und Anwendungen von PP HC600TF [19]

PP HC600TF	
Hersteller	Borealis
Dichte (ISO 1183)	0,905 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	2,8 g/10 min
Eigenschaften	sehr gute Verarbeitbarkeit, gute Schmelzstabilität und hohe Steifigkeit
Anwendungen	tiefgezogene Verpackungen, Monofilamente sowie Kleb- bänder



PP HD601CF (PP3)

Tab. 2.3: Eigenschaften und Anwendungen von PP HD601CF [20]

PP HD601CF	
Hersteller	Borealis
Dichte (ISO 1183)	0,905 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	8 g/10 min
Eigenschaften	gute Verarbeitbarkeit, hohe Steifigkeit, wärmesterilisierbar und gute optische Eigenschaften
Anwendungen	Herstellung verschiedener Verpackungsfolien zum Beispiel für Lebensmittel oder im Textilbereich



PP HF700SA (PP4)

Tab. 2.4: Eigenschaften und Anwendungen von PP HF700SA [21]

PP HF700SA	
Hersteller	Borealis
Dichte (ISO 1183)	0,905 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	21 g/10 min
Eigenschaften	einfache Verarbeitbarkeit, hohe Schmelzstabilität, exzellen- te Fließfähigkeit und antistatisch
Anwendungen	geeignet für verschiedene Spritzgussanwendungen zu denen vor allem Haushaltsprodukte zählen



2.1.2 Copolymere

Im Gegensatz zu den Homopolymeren sind bei Copolymeren zwei oder mehr verschiedene Monomere an der Polymerisationsreaktion beteiligt. In diesem Fall spricht man daher auch von Copolymerisation. Diese wird meist dann angewandt, wenn es darum geht die molekularen Eigenschaften der Polymere direkt zu verändern. Ansonsten könnten auch Methoden wie Mischen oder Verstrecken eingesetzt werden, die sich vorwiegend auf die physikalischen Eigenschaften auswirken. Im Fall von Polypropylen ist die Copolymerisation mit Ethen am gebräuchlichsten. Das Material wird dadurch flexibler und auch schlagzäher, jedoch sinkt die Kristallinität. Je nach Aufbau wird zwischen Random- und Block-Copolymeren unterschieden (Abb. 2.2). [2]

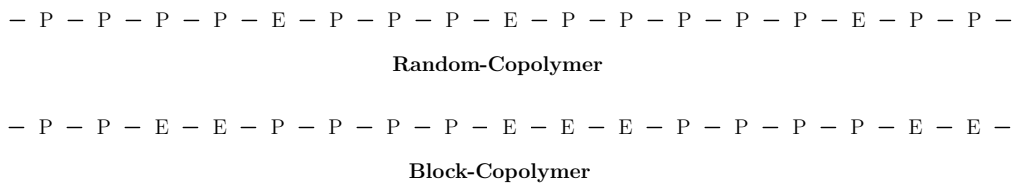


Abb. 2.2: Aufbau PP Copolymere [2]

Das Random-Copolymer enthält einen relativ geringen Massenanteil an Ethylen (bis 6 %) Die Monomere ordnen sich willkürlich zwischen den Propylen Einheiten an. Eine Eigenschaft, die das Material besonders attraktiv für Verpackungen macht ist die hohe Transparenz. In Block-Copolymeren hingegen ist der Ethylen Anteil um einiges höher und es werden, sich abwechselnde, Block Einheiten geformt. Dadurch wird das Material deutlich zäher. Die folgenden Materialien (Tab. 2.5-2.8) sind allesamt Block-Copolymere. [2]

PPC 1640 (CoPo 1)

Tab. 2.5: Eigenschaften und Anwendungen von PPC 1640 [22]

PPC 1640	
Hersteller	Total
Dichte (ISO 1183)	0,905 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	0,3 g/10 min
Eigenschaften	hohe Steifigkeit in Kombination mit hervorragender Schlagzähigkeit und sehr hoher Schmelzstabilität
Anwendungen	speziell für die Extrusion von drucklosen Rohren entwickelt aber auch zum Blasformen verwendbar



PPC 1645 (CoPo 2)

Tab. 2.6: Eigenschaften und Anwendungen von PPC 1645 [23]

PPC 1645	
Hersteller	Total
Dichte (ISO 1183)	0,905 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	0,3 g/10 min
Eigenschaften	hohe Steifigkeit in Kombination mit guter Schlagzähigkeit und sehr guter Verarbeitbarkeit
Anwendungen	speziell für eine Reduktion der nötigen Wandstärke bei Rohren entwickelt, kann aber auch zum Blasformen und für andere Extrusionsanwendungen verwendet werden



Eltex TUB 433NA00 (CoPo 3)

Tab. 2.7: Eigenschaften und Anwendungen von Eltex Tub 433NA00 [24]

Eltex Tub 433NA00	
Hersteller	Ineos
Dichte (ISO 1183)	0,905 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	0,3 g/10 min
Eigenschaften	gute Steifigkeit und Zähigkeit sowie sehr hohe Schmelzstabilität
Anwendungen	drucklose Rohre und Profile sowie Herstellung von Folien



PP BA110CF (CoPo 4)

Tab. 2.8: Eigenschaften und Anwendungen von PP BA110CF [25]

PP BA110CF	
Hersteller	Borealis
Dichte (ISO 1183)	0,905 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	0,85 g/10 min
Eigenschaften	hohe Zähigkeit (auch bei niedrigen Temperaturen) und gute Abdichtungseigenschaften
Anwendungen	Kaschierfolien, Folien für diverse Verpackungen



2.1.3 Verstärkte Polypropylene

Wie unter 1.2.3 bereits kurz erwähnt, soll mit dem Einsatz von Füllstoffen meist ein Verstärkungseffekt erzielt werden. Durch den Einsatz günstiger, mineralischer Füllstoffe (z.B. Talkum) können außerdem Kosten eingespart werden. Da auch Additive die Materialeigenschaften beeinflussen, ist die Abgrenzung zu diesen oft nicht ganz einfach. In der Regel spricht man ab einer vorhandenen Konzentration von über 5 % von Füllstoffen. Erwähnenswert ist auch noch, dass verstärkte Polypropylene im Gegensatz zu Homo- und Copolymeren oftmals eine Dichte $> 1 \text{ g/cm}^3$ aufweisen. Dieser Faktor ist vor allem beim Produktdesign (höhere Masse bei gleichem Bauteilvolumen) und Recyclingverfahren, die auf einer Trennung nach der Dichte basieren, zu berücksichtigen. [7]

PP GB311U (VPP 1)

Tab. 2.9: Eigenschaften und Anwendungen von PP GB311U [26]

PP GB311U	
Hersteller	Borealis
Dichte (ISO 1183)	1,12 g/cm^3
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	2,0 g/10 min
Eigenschaften	Glasfaser verstärkt (30 %), exzellente mechanische Eigenschaften (auch bei hohen Temperaturen) und Resistenz gegenüber Detergenzien
Anwendungen	entwickelt für Spritzgussanwendungen in der Automobilindustrie



PP MD441U (VPP 2)

Tab. 2.10: Eigenschaften und Anwendungen von PP MD441U [27]

PP MD441U	
Hersteller	Borealis
Dichte (ISO 1183)	1,22 g/cm^3
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	6,0 g/10 min
Eigenschaften	mineralisch gefüllt (40 %), sehr gute Formstabilität, gute Langzeit-Wärmebeständigkeit
Anwendungen	Spritzguss von Heizlüftergehäusen, Klimagerät-Teilen und Motorraum Komponenten



2.1.4 Teil- und Vollrezyklate

Eine Übersicht darüber, welche Anforderungen an kommerziell vertriebene Polypropylen Rezyklate gestellt werden, geben die Normen:

- **DIN EN 15343** - Rückverfolgbarkeit bei der Kunststoffverwertung und Bewertung der Konformität und des Rezyklatgehalts
- **DIN EN 15345** - Charakterisierung von Polypropylen (PP)-Rezyklaten
- **DIN EN 15347** - Charakterisierung von Kunststoffabfällen

Zunächst müssen bereits vom Abfalllieferanten mindestens Angaben zu Chargenumfang (Masse oder Volumen), Farbe, Form (Fasern, Chips, Flaschen etc.), Vorgeschichte (ursprüngliche Anwendung, Art der Sammlung und nachfolgende Behandlung) sowie vorhandenen Haupt- und Nebenkomponten (idealerweise inklusive Anteil in Massenprozent) gemacht werden. Optional sind weitere Angaben zu Aschegehalt, Schmelzflussindex oder mechanischen Eigenschaften. Die Sammel- und Sortiersysteme müssen weiters so aufgebaut sein, dass sie recycelbare Materialien liefern, die zu den vorhandenen technischen Möglichkeiten passen und auch den Anforderungen potentieller Absatzmärkte genügen. Für die Bezeichnung „Rezykliertes Propylen“ ist es notwendig, dass Polypropylen, egal in welcher Form, die polymere Hauptkomponente des Rezyklats darstellt. Das kann in Form von Homo- oder Copolymeren, ataktischem, syndiotaktischem oder isotaktischem Material, mit oder ohne Füllstoffen usw. der Fall sein. Für die Charakterisierung von PP Rezyklaten müssen zumindest Angaben zu Farbe, Dichte, Schlagfestigkeit, Schmelzflussindex und Form gemacht werden. [28] [29] [30]

RPPC 01GR (TRPP 1)

Tab. 2.11: Eigenschaften und Anwendungen von RPPCP 01GR [31]

RPPC 01GR	
Hersteller	Total
Dichte (ISO 1183)	< 0,95 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	1,3 g/10 min
Eigenschaften (EN 15343)	Circular Compound mit einem Massenanteil von mindestens 50 % an recycelten Haushaltsabfällen aus Westeuropa
Anwendungen	geeignet für verschiedene Extrusionsanwendungen, ungeeignet für Anwendungen mit Lebensmittelkontakt oder im Medizinbereich



Tab. 2.12: Eigenschaften und Anwendungen von RPPCP 03GR [32]

RPPC 03GR	
Hersteller	Total
Dichte (ISO 1183)	< 0,92 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 230 °C/2,16 kg)	3 g/10 min
Eigenschaften (EN 15343)	Circular Compound mit einem Massenanteil von mindestens 50 % an recycelten Haushaltsabfällen aus Westeuropa
Anwendungen	geeignet für verschiedene Extrusions- und Spritzgussanwendungen, ungeeignet für Anwendungen mit Lebensmittelkontakt oder im Medizinbereich



RPPC 03GR (TRPP 2)

Rohrrezyklate

Im Gegensatz zu den aufbereiteten Circular Compounds handelt es sich bei den verwendeten Rohrrezyklaten tatsächlich lediglich um zerkleinerte Altrohre (Abb. 2.3) ohne jeglicher Nachbearbeitung. Vor allem im unverstärkten Material waren deutliche Verunreinigungen (vermutlich vorwiegend Erde) sichtbar. Auf eine Reinigung vor der Weiterverarbeitung wurde aber bewusst verzichtet, um zu sehen, ob sich die Verunreinigung offensichtlich auf die Messergebnisse auswirkt. Die Materialien wurden von der Firma Pipelife zur Verfügung gestellt und zunächst war nur bekannt, dass es sich dabei um ein unverstärktes (RPP 1) und ein mit Talkum verstärktes (RPP 2) Polypropylen handelt.



unverstärkt



mit Talkum

Abb. 2.3: Rohrrezyklate

2.1.5 Additive

PS GP 152 (PS)

Wie in der Einleitung unter 1.3.4 bereits kurz erwähnt, ist Polypropylen in der Regel nicht mit anderen Kunststoffen kompatibel. Kommt es dennoch zu einer Vermischung (z.B. unbeabsichtigt durch Verunreinigungen), kann eine starke Phasentrennung mit der Bildung großer Partikel beobachtet werden. Diese Inhomogenitäten in der Polymermatrix wirken sich negativ auf die Materialeigenschaften aus. Eine derartige Verunreinigung wurde durch die Zugabe von Polystyrol (Tab. 2.13) simuliert. [33]

Tab. 2.13: Eigenschaften und Anwendungen von PS GP 152 [34]

PS GP 152	
Hersteller	Synthos
Dichte	1,04-1,06 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 200 °C/5,0 kg)	2,5-3,5 g/10 min
Eigenschaften	exzellente Optik und hohe Wärmebeständigkeit
Anwendungen	Lebensmittelverpackungen und Folien, auch für Spritzguss- und Extrusionsanwendungen geeignet



Polystyrol-block-Polyisopren-block-Polystyrol (SIS)

Eine gängige Praxis, der Phasentrennung bei Durchmischung fremdartiger Polymere entgegen zu wirken, ist der Einsatz von Compatibilizern. Dieser umhüllt die Fremdpartikel und verbessert so den Kontakt zur Matrix. In diesem Fall wurde SIS (Tab. 2.14) zur Kompatibilisierung herangezogen, um die Performance direkt mit jener der, mit Peroxid versetzten, Blends vergleichen zu können. [33]

Tab. 2.14: Eigenschaften und Anwendungen von SIS [35]

SIS	
Hersteller	Sigma-Aldrich
Dichte	0,93 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 200 °C/5,0 kg)	3 g/10 min
Eigenschaften	22 % Styrol-Gehalt, hohe Festigkeit, flexibel bis -65 °C, sehr hohe Bruchdehnung
Anwendungen	Bestandteil von Dichtungen und Schmelzklebstoffen, Modifikator für Polymere



Lucofin 1492M HG (LUC)

Lucofin 1492M HG (Tab. 2.15) dient, ähnlich wie SIS, dem Zweck inkompatible Polymere mischbar zu machen. Vom Hersteller wird es unter anderem als Verträglichkeitsvermittler bezeichnet. Bei diesem Material handelt es sich um ein, mit Maleinsäureanhydrid gepropftes, Ethylen-Butylacrylat-Copolymerisat. [36]

Tab. 2.15: Eigenschaften und Anwendungen von Lucofin 1492M HG [36]

Lucofin 1492M HG	
Hersteller	Lucobit
Dichte	0,90-0,97 g/cm ³
Schmelzflussindex (ISO 1133; 190 °C/2,16 kg)	2,0-5,0 g/10 min
Eigenschaften	einfach zu verarbeiten, erhöhte Polarität und verbesserte Haftungseigenschaften sowie gute Additivkompatibilität und Füllstoffaufnahme
Anwendungen	Flexibilisierung und Schlagzähigkeitsverbesserung (auch von Rezyklaten), Verträglichkeitsvermittler für inkompatible Polymermischungen



Peroxan C126 (Podic)

Neben der räumlichen Anordnung der Nebengruppen an der Hauptkette (Taktizität), stellen Verzweigungen entlang dieser noch eine andere Form des möglichen Aufbaus von Polymeren dar. Die Verzweigungen können kurz oder lang und an verschiedenen Stellen der Kette angeknüpft sein. Makromoleküle können außerdem durch Seitenketten miteinander vernetzten und dreidimensionale Netzwerke ausbilden. Sind keine Verzweigungen vorhanden, spricht man von linearen Polymeren. Abbildung 2.4 gibt eine Übersicht darüber. [33]

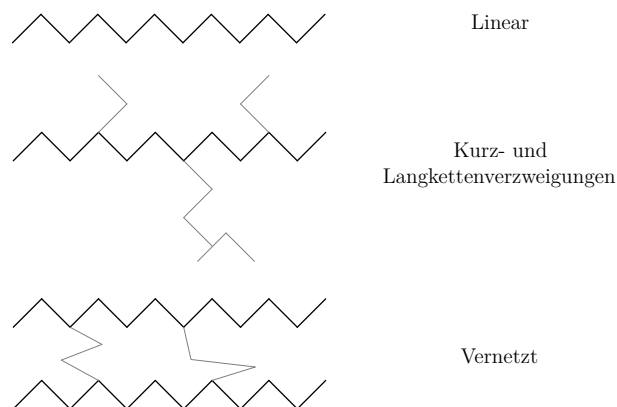


Abb. 2.4: Kettenstrukturen [33]

Für die Erzeugung von Langkettenverzweigungen gibt es die folgenden Möglichkeiten:

- **Polymerisation:** Unter Verwendung spezieller Katalysatoren kann eine Verzweigung direkt bei der Polymerisation stattfinden.
- **Elektronenbestrahlung:** Durch eine nachträgliche Behandlung des Polymers mit Elektronenstrahlen kommt es zu einer Kettenaufspaltung und in Folge dessen können Langkettenverzweigungen gebildet werden.
- **Chemische Modifizierung:** Auch durch die Erzeugung freier Radikale mittels Modifikatoren und dem Einsatz von Coagenzien können nachträglich Verzweigungen erzeugt werden.

Kommerzielles, isotaktisches Polypropylen hat meist eine relativ schmale Molekulargewichtsverteilung. Dieser Umstand schränkt die Verwendung in Verarbeitungsprozessen ein, bei denen exzellente Schmelzstabilität gefordert ist. Dazu zählen beispielsweise Schäumen und Blasformen. Langkettenverzweigungen wirken sich vor allem auf die rheologischen Materialeigenschaften positiv aus. Die Dehnviskosität der Polymerschmelze kann gesteigert werden und in Folge dessen tritt eine Dehnverfestigung auf, was die Anwendbarkeit für oben genannte Verarbeitungsprozesse möglich macht. [37]

Trotz aller Fortschritte in der Polymerchemie ist es immer noch eine schwierige Aufgabe verzweigte Polypropylene mit gut definierten Strukturen zu erzeugen. Aufgrund seiner chemischen Natur neigt Polypropylen unter Einwirkung verschiedener Umwelteinflüsse zu Degradation und wird deshalb in der Regel stabilisiert (vgl. 1.2.3). Initiiert wird dieser Abbau des Material durch Kettenspaltungen. Eine Aufspaltung der Ketten ist aber wiederum notwendig, um die Polymerstruktur zu verändern und Langkettenverzweigungen einbringen zu können. Da erhöhte Wärmeeinwirkung die Degradation begünstigt, bietet sich die Durchführung in einem Extruder (=Reaktivextrusion) an. Dieser fungiert als kontinuierlicher chemischer Reaktor. Die große Herausforderung bei der chemischen Modifizierung der Polymerschmelze besteht also darin die ablaufenden Reaktionen so gut wie möglich zu kontrollieren, um einem drastischen Materialabbau vorzubeugen. [37] [38]

Die Reaktivextrusion unter Anwesenheit von Peroxiden hat sich bereits als praktikable Methode für die Erzeugung von Langkettenverzweigungen bewährt. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Dimyristyl Peroxydicarbonat der Firma Pergan (Peroxan C126, kurz Podic) in Form von weißem Pulver verwendet. Von Vorteil ist hierbei, dass Peroxydicarbonat die Kette während der Initiierung der chemischen Reaktion partiell stabilisiert und den Einsatz zusätzlicher Stabilisatoren überflüssig macht. Somit kann das Verfahren wirtschaftlich effizient direkt in den Verarbeitungsprozess eingebunden werden. [39] [40]

2.2 Herstellung Blends

Die meisten Materialien liegen in Form von Granulaten mit mittleren Durchmessern von 2-4 mm vor. Diese Granulate konnten direkt für die Extrusion verwendet werden. Die Altrohre waren allerdings zu grob zerkleinert und wurden daher vor Verwendung noch in einer Schneidemühle (Fritsch Pulverisette 19) mit einem 4 mm Reibeinsatz zu Flocken gemahlen. Auch das SIS-Granulat musste vor der Verarbeitung noch zerkleinert werden. Da das Material sehr zäh ist und den Einsatz der Schneidemühle verklebt hätte, wurde hierfür eine Kryomühle (Retsch CryoMill) herangezogen. Mit folgendem Programm, bestehend aus 3 Schüttelzyklen, war es möglich durch Versprödung des Materials bei -196 °C Korngrößen von rund 2 mm zu erhalten:

- **2 Min.** Vorkühlung
- **1 Min.** Schütteln bei 25 Hz
- **30 Sek.** Pausieren bei 5 Hz

Die beiden verwendeten Mühlen sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Links die Schneidemühle, inklusive Absaugvorrichtung und rechts die Kryomühle im Einsatz.



Abb. 2.5: Mühlen

Vor der Extrusion wurden die einzelnen Komponenten der Blends eingewogen und durch händisches Schütteln vermischt. Tabellarische Auflistungen aller untersuchten Formulierungen (Tab. 3.1-3.6) können den jeweiligen Abschnitten des nächsten Kapitels entnommen werden.

2.2.1 (Reaktiv-)Extrusion

Die Compoundierung (LUC, PS, SIS) beziehungsweise Reaktivextrusion (Podic) fand anschließend in einem 3-Zonen Einschneckenextruder (Extron EX 18-25-1.5) bei 70 Umdrehungen pro Minute ($\pm 10\%$) statt.

Da die Kettenspaltung bei erhöhter Wärmeeinwirkung zusätzlich begünstigt wird, hat es sich bislang als praktikabel erwiesen, die Reaktivextrusion knapp oberhalb der Schmelztemperatur von PP, bei circa $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchzuführen. So soll eine bessere Kontrolle über den Vorgang gewährleistet sein und ausgeschlossen werden, dass Degradationsmechanismen den Prozess dominieren. Dem gegenüber steht allerdings, dass bei der industriellen Verarbeitung von PP meist Temperaturen von $200\text{-}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹ vorherrschen. Um die Reaktivextrusion also tatsächlich wirtschaftlich attraktiv in bestehende Prozesse einbinden zu können, muss gewährleistet sein, dass diese auch bei höheren Temperaturen ohne eine drastische Verschlechterung der rheologischen und mechanischen Eigenschaften durchgeführt werden kann. [43] [44] [45]

In zwei Vorversuchen wurde die Temperatur in der 2. Zone (Reaktivextrusion) mit $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt und anschließend, nachdem die dehnreologischen Messergebnisse (Nachweis von Langkettenverzweigungen) vielversprechend erschienen, in Anlehnung an industrielle Bedingungen auf $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht.

Folgendes Temperaturprofil wurde für den Einschneckenextruder festgelegt:

- **Zone 1 (Granulatzufuhr):** $165\text{ }^{\circ}\text{C}$
- **Zone 2 (Schnecke)** $180\text{ }^{\circ}\text{C}/240\text{ }^{\circ}\text{C}$
- **Zone 3 (Austrittsdüse)** $200\text{ }^{\circ}\text{C}/220\text{ }^{\circ}\text{C}$

Nach der (Reaktiv-)Extrusion wurden die entstandenen circa 5 cm langen Stränge in derselben Schneidemühle zerkleinert, die auch schon zur Vermahlung der Rohrrezyklate eingesetzt wurde. Die einzige Ausnahme davon ist das mehrfach extrudierte PP Homopolymer. Bei diesem wurden die Stränge mit einer Kombischere händisch granuliert. Nähere Ausführungen dazu erfolgen im nächsten Kapitel unter 3.3).

¹Der Wert ist den Datenblättern beziehungsweise Leitfäden zur Verarbeitung von PP verschiedener Hersteller entnommen [21] [26] [27] [41] [42]

2.3 Herstellung Prüfkörper

2.3.1 Probekörper für mechanische Prüfungen

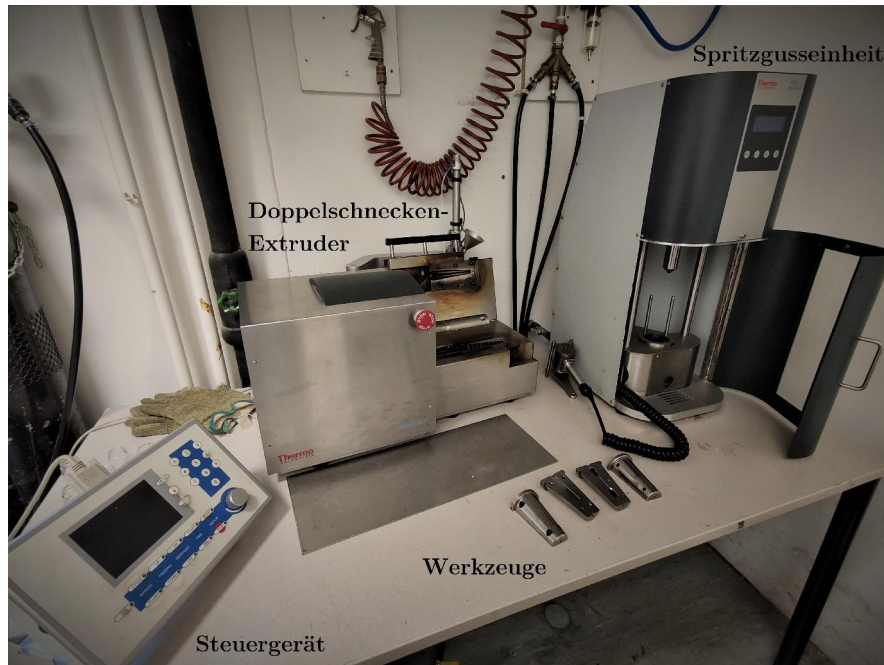


Abb. 2.6: Doppelschneckenextruder und Spritzgusseinheit

Die Prüfkörper für Zugversuch und Schlagzugversuch wurden durch Spritzguss mit einem Haake Mini Jet II nach vormaliger Extrusion in einem Haake Mini Lab Doppelschneckenextruder (180/240 °C bei 100 Umdrehungen pro Minute) hergestellt (vgl. Abb. 2.6). Für den Spritzguss wurden die folgenden zwei Parametersets verwendet:

Tab. 2.16: Spritzguss Parameter

	PP:PS Blends	übrige Blends
Zylindertemperatur	180/240 °C	240 °C
Werkzeugtemperatur	55 °C	90 °C
Einspritzphase	500 bar für 10 s	350 bar für 10 s
Nachdruckphase	350 bar für 10 s	350 bar für 10 s

Ursprünglich sollten alle Blends unter denselben Bedingungen verarbeitet werden (Werkzeug: 90 °C, Druck: 350 bar). Bei der mechanischen Prüfung der ersten, mit Polystyrol verunreinigten, Prüfkörper fiel allerdings auf, dass vor allem die Werte der Bruchdehnung extrem gering und nicht in guter Übereinstimmung mit der Literatur ausfielen. Das hätte in weiterer Folge auch einen realistischen Vergleich mit der mechanischen Performance des reinen PP nicht möglich gemacht. Aus diesem Grund wurden einige Parametervariationen in Bezug auf Einspritzdruck und Werkzeugtemperatur während des

Spritzgussvorgangs durchgeführt und die in Tabelle 2.16 angeführten Werte ausgewählt. Für die übrigen Blends wurden die ursprünglich angedachten Parameter beibehalten, um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander gewährleisten zu können. Außerdem stellten sich die Schwankungen der Messergebnisse beim Einsatz unterschiedlicher Parameter bei nicht verunreinigten Blends auch als nicht so drastisch heraus (zumindest bis zu einer Werkzeugtemperatur von circa 100 °C).

Die Prüfkörper für den Zugversuch entsprechen den Vorgaben der ISO 527-2-5A [46]. Für den Schlagzugversuch wurden Proben mit den Abmaßen 60 mm x 10 mm x 1 mm angefertigt (ISO 8256/1A [47]) und mit einem Kerbgerät (Ceast Notch-Vis) mittig, beidseitig gekerbt, sodass noch 6 mm Reststegbreite blieben.

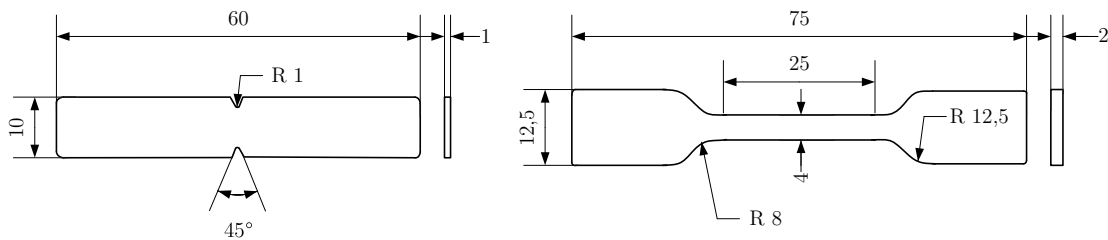


Abb. 2.7: Probekörper für Schlagzug- und Zugversuche [46] [47]

2.3.2 Probekörper für rheologische Untersuchungen

Für die rheologischen Untersuchungen wurden runde Plättchen (Durchmesser 25 mm, Dicke 1,2 mm) sowie quadratische Platten (60 mm x 60 mm) mit einer Stärke von 0,8 mm durch Heizpressen (Collin P 200 P) bei dem, in Tabelle 2.17 ersichtlichen, Programm erstellt. Für die, bei 180 °C extrudierten Blends wurde dementsprechend beim Pressen auch eine maximale Temperatur von 180 °C verwendet. Für alle anderen Materialien lag diese bei 240 °C.

Tab. 2.17: Programm Heizpressen

	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
Temperatur [°C]	120	180	180/240	180/240	30
Zeit [min]	5	10	10	10	15
Druck [bar]	10	20	30	50	70

2.4 Prüfmethoden

2.4.1 Mechanische Prüfungen

Schlagzugversuch

Die Belastung erfolgt beim Schlagzugversuch in axial-Richtung des Prüfkörpers. Laut DIN EN ISO 8256 können die Prüfungen als Zugversuche mit verhältnismäßig hoher Verformungsgeschwindigkeit bezeichnet werden. Die ermittelten Messergebnisse stellen Richtwerte für Zähigkeit beziehungsweise Sprödigkeit der Materialien im Rahmen der festgelegten Prüfbedingungen dar. Bei gekerbten Proben, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, wird die resultierende Schlagzugzähigkeit mit a_{tN} bezeichnet. Sie gibt jene Arbeit an, die beim Bruch eines Probenkörpers verbraucht wird, bezogen auf die Anfangs-Querschnittsfläche des Probekörpers an der Kerbe und hat die Einheit kJ/m^2 . Der Prüfablauf ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt. [46]

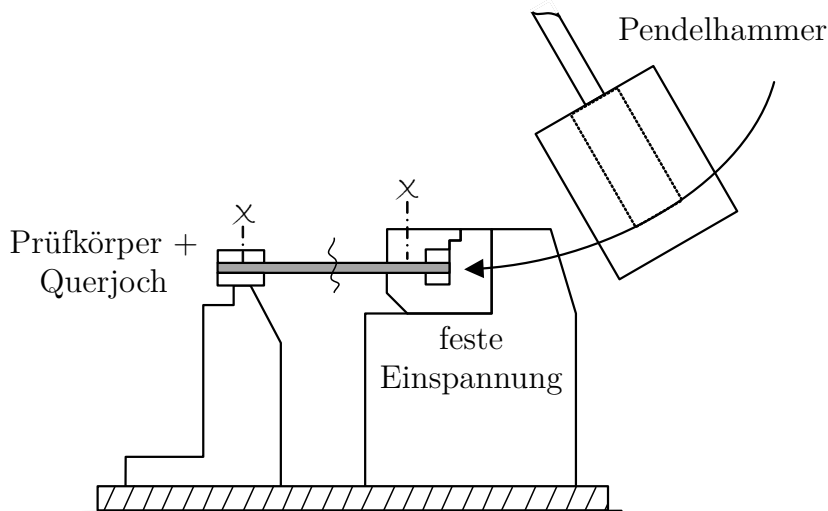


Abb. 2.8: Schlagzugversuch

Vor der Prüfung müssen Reststegbreite (x) und Dicke (h) der einzelnen Proben dokumentiert werden, um später den Querschnitt berechnen zu können. Das Pendelschlagwerk gibt nach der Prüfung direkt die vom Probenkörper aufgenommene Schlagarbeit (E) in Joule an. In weiterer Folge kann die Schlagzugzähigkeit nach Formel 2.1 berechnet werden. [46]

$$a_{tN} [kJ/m^2] = \frac{E [J]}{x [mm] \cdot h [mm]} \cdot 10^3 \quad (2.1)$$

Durchgeführt wurden die Messungen mit einem Instron Ceast 9050 Pendelschlagwerk (maximale Schlagarbeit des Pendels: 2 J, Masse Querjoch: 15 g).

Zugversuch

Beim konventionellen Zugversuch erfolgt die Belastung der Prüfkörper mit konstanter Traversengeschwindigkeit in axiale Richtung. Die Zugprüfung ist beendet, sobald es zum Bruch der Probe kommt oder Spannung σ beziehungsweise Dehnung ε einen vorgegebenen Wert erreicht haben. Während des Versuchs entsteht aufgrund der äußeren Beanspruchung eine entsprechende, zeitabhängige Reaktionskraft F im Prüfling. Über den Ausgangsquerschnitt A_0 (Breite des schmalen Mittelteils multipliziert mit der Probendicke) und die Kraft F kann die Bauteilspannung nach Gleichung 2.2 berechnet werden.

$$\sigma [MPa] = \frac{F [N]}{A_0 [mm^2]} \quad (2.2)$$

Das Material erfährt durch die Zugbelastung außerdem eine zeitabhängige Längenänderung ΔL . Bezieht man diese auf die Ausgangsmesslänge L , so ergibt sich wie folgt die Dehnung der Probe:

$$\varepsilon [\%] = \frac{\Delta L [mm]}{L [mm]} \cdot 100 \% \quad (2.3)$$

Mit Hilfe dieser beiden Werte kann das, für den Zugversuch charakteristische Spannungs-Dehnungs-Diagramm aufgezeichnet werden. [47] [48]

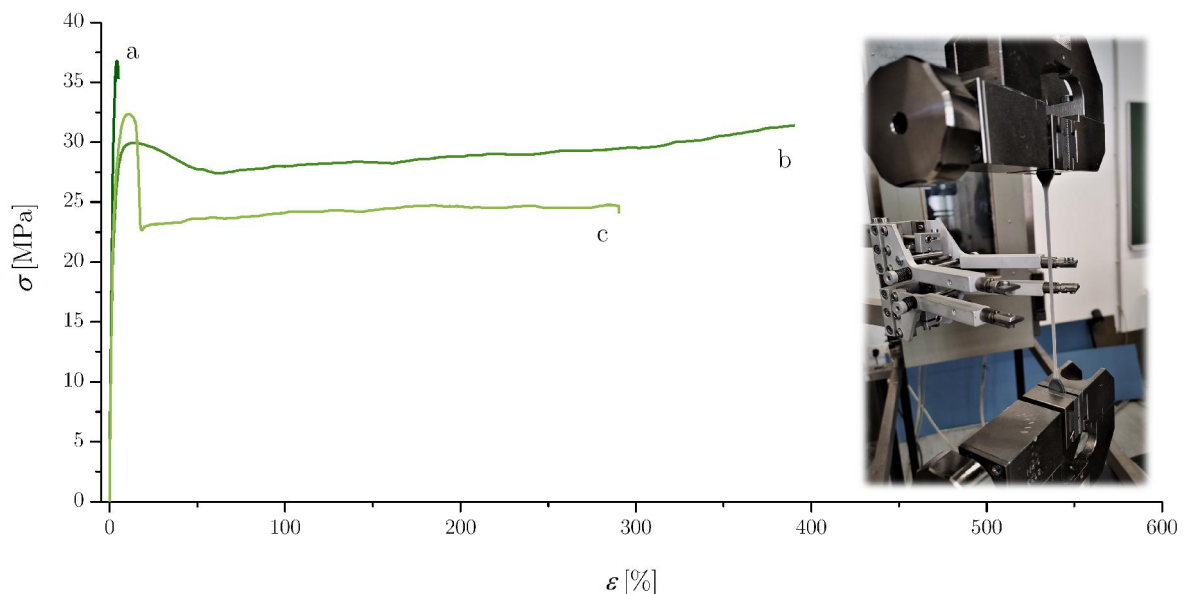


Abb. 2.9: Zugversuch

Abbildung 2.9 zeigt den Prüfvorgang und typische resultierende Messkurven für spröde (a) und zähe (b, c) Materialien. Aus der Änderung von Spannung und Dehnung in einem festgelegten Abschnitt zwischen $\varepsilon = 0,05 \%$ und $\varepsilon = 0,25 \%$ kann entsprechend

des Hook'schen Gesetztes der E-Modul berechnet werden.

$$E \text{ [MPa]} = \frac{\Delta\sigma \text{ [MPa]}}{\Delta\varepsilon} \quad (2.4)$$

Er ist Maß für die Steifigkeit eines Werkstoffs und kann für verschiedene Polypropylene durchaus im Bereich von 600 MPa (Random Copolymer) bis 6000 MPa (Glasfaser verstärktes PP) schwanken. [7] [48]

Der Zugversuch wurde auf einer Zwick Roell Z050 mit einer Traversengeschwindigkeit von 10 mm/min bei einer maximalen Prüfkraft von 1 kN durchgeführt. Für die Materialcharakterisierung wurden E-Modul sowie Bruchdehnung ausgewertet.

2.4.2 Optische Untersuchungen

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie beruht auf dem Prinzip, dass ein fein fokussierter Elektronenstrahl ($\varnothing < 1 \text{ nm}$) über die Oberfläche des abzubildenden Objekts geführt wird. An dieser werden Sekundär- und Rückstreuielektronen erzeugt. Durch die Wechselwirkung von Elektronen und Materialoberfläche wird ein Signal generiert. Dieses Signal entspricht der Anzahl der emittierten Sekundär- beziehungsweise Rückstreuielektronen. Anschließend erfolgt die Bildgebung mit Hilfe einer Braun'schen Röhre, in der die gebündelten Strahlen entsprechend abgelenkt beziehungsweise moduliert werden. Um Wechselwirkungen mit der Umgebung auszuschließen, müssen sich Elektronenstrahl und Probe im Vakuum befinden. Es können Probenabbildungen vom Millimeter- bis in den Nanometerbereich realisiert werden, wobei die erzeugten Abbildungen eine sehr hohe Tiefenschärfe aufweisen. [49]

Bei isolierenden Proben, worum es sich bei Kunststoffen in der Regel handelt, ist es notwendig eine leitfähige Schicht aus Edelmetallen oder Kohlenstoff aufzubringen. Dies kann durch Bedampfen oder Besputtern erfolgen. [49]

Untersucht wurden die Bruchflächen der Prüfkörper aus dem Schlagzugversuch mit einem FEI Philips XL30 Rasterelektronenmikroskop. Die Probenpräparation erfolgte in Form einer Goldbeschichtung der Oberfläche in einer Sputteranlage (Agar Sputter Coater B7340). Außerdem wurden die Normalverteilungen der mittleren Partikeldurchmesser bestimmt (Stichprobenumfang $N=200$, berechnet aus der Partikelfläche).

2.4.3 Rheologische Prüfungen

Im Allgemeinen dienen rheologische Untersuchungen dazu Deformation und Fließverhalten von Stoffen zu beschreiben. Hervorgerufen werden die Deformationen durch Spannungen in Folge von Krafteinwirkung. Eine grobe Einteilung der Messverfahren kann nach der Art der Beanspruchung (Scherung, Dehnung, Biegung) oder auch nach verwendetem Rheometer (z.B. Fall-, Kapillar- oder Rotationsviskosimeter) erfolgen. Die rheologischen Analysen wurden allesamt auf einem Anton Paar MCR 301 Rheometer durchgeführt, wobei die Messzelle mit Stickstoff gespült wurde. [50]

Scherrheologie

Bei scherrheologischen Untersuchungen werden die Probenkörper einer Scherbeanspruchung ausgesetzt. Hierfür bieten sich beispielsweise Rotationsviskosimeter, ausgestattet mit einem Platte-Platte System, an. Die Materialprobe wird dabei zwischen zwei parallelen Platten, von denen eine rotiert und die andere stationär fix verankert ist, geschert.

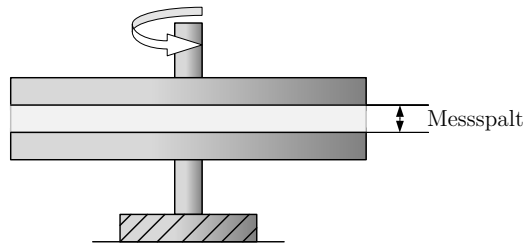


Abb. 2.10: Platte-Platte-Rheometer

Durch die Variation von Parametern wie Spalthöhe, Belastungsintensität, Schergeschwindigkeit, Temperatur etc. ergibt sich eine Vielzahl an möglichen Messprogrammen. Im Zuge dieser Arbeit wurden die folgenden, in einem PP25-SN39840 Messsystem bei einem Spaltmaß von 1 mm, verwendet : [50]

Frequency Sweep:

Bestimmung von Speicher- (G' [Pa]) und Verlustmodul (G'' [Pa]) in Abhängigkeit einer veränderlichen Kreisfrequenz ω [rad/s], wobei die Temperatur konstant bleibt. Mit G' und G'' kann in weiterer Folge die komplexe Viskosität η^* [Pa · s] über die Cox-Merz-Relation bestimmt werden:

$$|\eta^*| \equiv \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{|G''|}{\omega} \left[1 + \left(\frac{G'}{G''} \right)^2 \right]^{0,5} \quad (2.5)$$

Über das Verhältnis von Verlust- zu Speichermodul können in weiterer Folge außerdem Verlustwinkel δ beziehungsweise Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit von ω berechnet werden. Verläufe und Schnittpunkte der verschiedenen Kurven lassen es in Anlehnung

an geeignete Referenzmessungen zu, vielfältige Aussagen über Molmasse, Molmassenverteilung sowie das Vorhandensein verzweigter Moleküle zu treffen. [50]

Steady Shear:

Wurde für die Bestimmung der Hüllkurven für die Dehnrheologie herangezogen. Hierbei wird die zeitliche Änderung der Viskosität unter Einwirkung konstanter Temperatur und bei vordefinierten Scherraten gemessen.

Time Sweep:

Aufzeichnung der Viskosität über einen bestimmten Zeitraum hinweg unter Einwirkung einer konstanten Temperatur und unter konstanter Belastung. Das erlaubt eine Einschätzung darüber, ob ein System unter gewählten Bedingungen stabil ist.

Tab. 2.18: Scherrheologie Parameter

	Frequency Sweep	Steady Shear	Time Test
Anzahl der Messpunkte	25	1000	180
Temperatur [°C]	180/230 °C	180 °C	230 °C
Kreisfrequenz [rad/s]	628-0,01	-	1,58
Scherraten [1/s]	-	0,1 und 0,001	-

Dehnrheologie

Im Gegensatz zur Scherrheologie wird der eingespannte Prüfkörper bei diesem Messverfahren mit einer Zugkraft belastet, was in weiterer Folge zu einer Dehnung des Materials führt (Abb. 2.11). Dehnbeanspruchungen treten häufig während Verarbeitungsprozessen auf, zum Beispiel beim Spinnen, Schäumen oder Folienblasen. Wie unter 2.1.5 bereits erwähnt wirkt sich das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen in Form von Dehnverfestigung direkt auf die rheologischen Eigenschaften aus. Die Dehnrheologie ist somit ein praktikables Verfahren für den Nachweis von Verzweigungen im Material. [50]

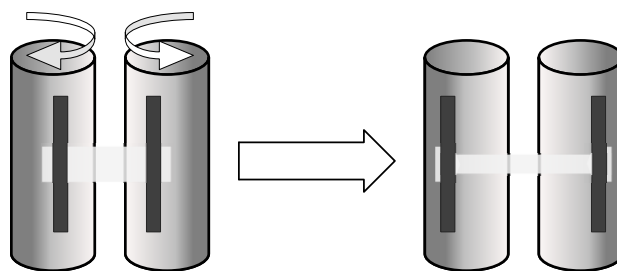


Abb. 2.11: Messprinzip Dehnrheologie

Da die Proben bei diesem Prüfverfahren einer andersartigen Belastung ausgesetzt sind, ist auch die resultierende Viskosität eine andere. Man spricht hierbei von der Dehnviskosität des Materials. Es ist zu beachten, dass diese stets größer als die Scherviskosität ist. Für die Umrechnung ist nach Trouton ein Faktor von 3 anzuwenden. [50]

Für die praktische Durchführung wurden, aus den zuvor gepressten Platten, Streifen mit den Maßen 8 mm x 20 mm abgeschnitten und zwecks Reproduzierbarkeit der Ergebnisse jeweils drei Messungen bei einer Temperatur von 180 °C sowie Dehnraten von 5, 1 und 0,1 1/s durchgeführt (Messsystem SER-HV-P01).

Schmelzflussindex (MFI)

Der Schmelzflussindex oder auch Schmelzflussrate genannt (engl. melt flow index (MFI)) ist ebenfalls ein Maß zur Charakterisierung des Fließverhaltens von Polymerschmelzen und indirekt proportional zur Viskosität. Der MFI wird mittels Extrusion von Polymerschmelze durch ein Werkzeug mit festgelegter Geometrie bestimmt. Das Herauspressen des Materials erfolgt durch Aufbringung einer konstanten Last unter der Einwirkung einer konstanten Temperatur. Angegeben wird der Schmelzflussindex in g/10 min. Demgemäß wird zur Bestimmung des Wertes, in zeitlich festgelegten Intervallen, das austretende Extrudat abgeschlagen. Die Abschnitte werden anschließend eingewogen und entsprechend umgerechnet. [51]

Für den praktischen Versuch, durchgeführt mit einem MeltFlow Basic 3100.000 MFI-Messgerät (Karg), wurde, in Anlehnung an DIN EN ISO 1133 [51], eine Temperatur von 230 °C und eine Belastung von 2,16 kg gewählt. Es wurden jeweils 10 Extrudat Abschnitte eingewogen und daraus Mittelwert und Standardabweichung der Schmelzflussrate bestimmt.

2.4.4 Thermische Eigenschaften

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry (DSC)) werden die Wärmeströme einer Werkstoffprobe und einer Referenz (Luft) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die hierbei entstehende Differenz zwischen Probe und Referenz kann herangezogen werden, um Parameter wie Glasübergangstemperatur (T_g), Kristallisationstemperatur (T_k), Schmelztemperatur (T_m) und auch den Kristallisationsgrad zu bestimmen. Beim sogenannten Wärmestromprinzip befinden sich Proben- und Referenztiegel im selben Ofen und unterliegen dem gleichen Temperaturprogramm (Abb. 2.12). [3]

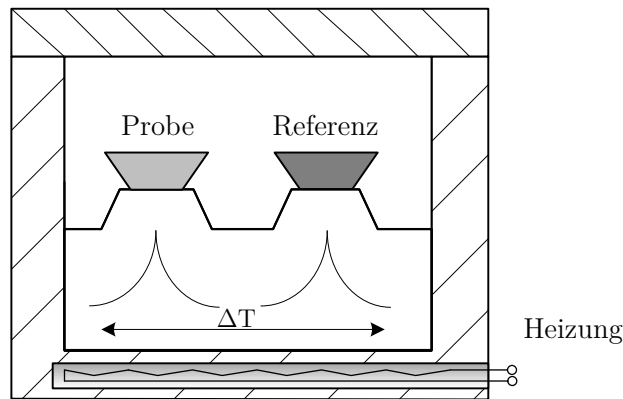


Abb. 2.12: Messprinzip DSC [3]

Es wird nun fortlaufend die Temperatur von Probe und Referenz gemessen. Aufgrund von Temperaturreaktionen des Materials wie Kristallisation bzw. Rekristallisation, Glasübergang oder Schmelzen entsteht eine Temperaturdifferenz ΔT . Aus dieser Differenz resultiert in weiterer Folge ein nicht konstanter Wärmestrom. Wärmestrom \dot{Q} und Enthalpieänderung ΔH ergeben sich unter Miteinbeziehung einer konstanten Heiz- bzw. Kühlrate ν , der Probenmasse m und der Spezifischen Wärmekapazität c_p nach folgenden Formeln:

$$\dot{Q} = m \cdot \nu \cdot c_p \quad (2.6)$$

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (2.7)$$

Nachdem die Probe mit einer Einwaage von 2-40 mg (DIN EN ISO 11357 [52]) und Referenz im Ofen positioniert sind, werden sie üblicherweise einem Temperaturprogramm, bestehend aus Aufheizung, Abkühlung und erneuter Aufheizung, unterzogen. Zweimaliges Aufheizen ist notwendig, da etwaige Verunreinigungen oder Verarbeitungseinflüsse im ersten Heizgang sichtbar sein können, die erst nach vollständiger Aufschmelzung und Rekristallisation verschwinden. Anfangs- und Endtemperatur sollten dementsprechend gewählt werden, dass alle thermischen Effekte bestimmt werden können und auch gut sichtbar sind (ca. 50 °C über bzw. unter dem erwarteten Effekt). Je nachdem ob es sich bei der Probe um einen amorphen oder teilkristallinen Kunststoff handelt, wird eine Heizrate von 20 K/min bzw. 10 K/min verwendet. [3] [53]

Die Messungen wurden mit einer Q2000 (TA Instruments) durchgeführt. Für die Probenpräparation wurden Standard Aluminiumtiegel benutzt. Von den gemessenen Materialien wurden jeweils zwischen 5 und 6 mg eingewogen.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Durch den Massenabbau bei steigenden Temperaturen kann auf einzelne Komponenten des Werkstoffes geschlossen werden. Die Massenänderung wird wiederum durch chemische oder physikalische Reaktionen hervorgerufen.

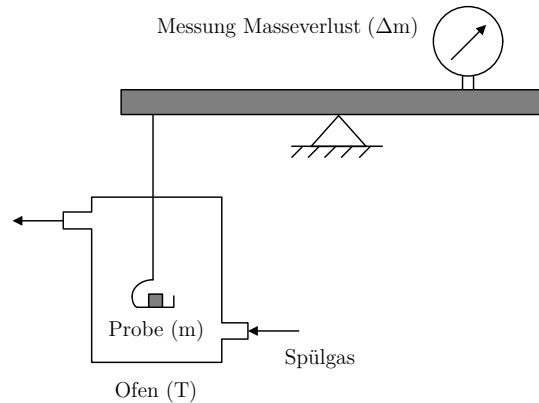


Abb. 2.13: Messprinzip TGA [3]

Die Messung bei der Thermogravimetrischen Analyse funktioniert nach dem, in Abbildung 2.13, dargestellten Prinzip. Eine Materialprobe von 10-100 mg (DIN EN ISO 11358 [54]) wird im Ofen kontinuierlich erhitzt, bis das Material vollständig abgebaut ist. Die Probenhalterung ist mit einer Waage zur Massendifferenzmessung und mit einem Datenerfassungselement verbunden. Als Messresultat wird die Masse der Probe in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur aufgezeichnet. Um eine gewünschte Atmosphäre (z.B. Stickstoff) erzeugen zu können, ist eine Spülgasvorrichtung vorhanden. [3]

Vor jeder neuen Messung sollte das Gerät tariert werden, um ein möglichst genaues Messergebnis gewährleisten zu können. Für eine exakte Prüfung ist es außerdem wichtig, den Probenzettel (üblicherweise aus Keramik) vor jeder Messung stark zu erhitzen, um etwaige Rückstände der vorherigen Probe zu entfernen. Das Temperaturprogramm wird so gewählt, dass die Aufheizung bei einer Rate von 10 K/min so lange erfolgt, bis die Probe vollständig zersetzt ist. [3]

Die resultierende Messkurve zeigt die vorhandene Masse in mg bzw. die Massenänderung in % in Abhängigkeit von Temperatur oder Zeit. Der Kurvenverlauf kann ein- oder mehrstufig sein. Durch Bildung der 1. Ableitung des Signals nach der Zeit werden die Wendepunkte der einzelnen Stufen und somit die Temperaturen der maximalen Massenänderungen sichtbar. [3]

Beim verwendeten Gerät handelt es sich um eine TGA 2050 (TA Instruments). Die Probeneinwaage betrug in etwa 20 mg und es wurde unter Luft Atmosphäre gemessen.

Für den praktischen Teil der Arbeit wurde zunächst die Auswirkung von Verunreinigungen in Form von Fremdpolymeren untersucht, da eine wirtschaftlich sortenreine Trennung, wie unter 1.3.2 beschrieben, oftmals problematisch ist. Im Zuge dessen wurde außerdem analysiert, wie sich eine Erhöhung der Konzentration von Verunreinigungen auswirkt sowie ob beziehungsweise wie weit negative Auswirkungen durch den Einsatz von Compatibilizern und das Erzeugen von Langkettenverzweigungen kompensiert werden können. In weiterer Folge wurde konkret der Einfluss verschiedener Polypropylen Blends, die so auch im Zuge des Recyclingprozesses auftauchen können, auf die Ausbildung von Langkettenverzweigungen untersucht. Folgende Faktoren wurden hierbei berücksichtigt:

- Vermischung von Polypropylenen mit unterschiedlichen Schmelzflussraten
- Einfluss der Ethylen-Phase und der Schmelzflussrate bei Copolymeren
- Stabilität von mehrfach extrudierten Materialien
- Einfluss von Füllstoffen

Zuletzt wurde anhand der (Teil-)Rezyklate untersucht, ob der Prozess im Rahmen möglichst realer Recycling Bedingungen funktionieren kann (nicht vorhersagbare Wechselwirkungen durch mechanische und thermische Vorbelastung sowie gegebenenfalls Verunreinigungen unbekannter Art).

Alle untersuchten Blends sind in den Tabellen 3.1-3.6 aufgelistet. Dargestellt werden die festgelegten Bezeichnungen (im Fall der PP-PS Blends einfachheitshalber bezogen auf den Massenanteil in g), die Massenanteile w_i der verwendeten Komponenten (Komp.) in % (gerundet) sowie die Extruder Temperatur (Temp.) in Zone zwei des Einschneckenextruders (Reaktivextrusion), die auch jener des Doppelschneckenextruders sowie der maximalen Temperatur beim Heizpressen entspricht.

3.1 PP-PS Blends

In Tabelle 3.1 sind jene Blends aufgelistet, die im Zuge der Analyse einer Verunreinigung durch Polystyrol erstellt wurden. Die Konzentrationen von SIS wurden in Anlehnung an die Versuche von Raghu et al. mit Massenanteilen von 1, 3 und 5 % festgelegt. Für die Zugabe von Lucofin wurden 3 % gewählt. Bei den SIS Blends liegt der Fokus der Auswertung allerdings auch bei jenen mit 3 % Zugabe, um ein ausbalanciertes Kosten/Nutzen Verhältnis gewährleisten zu können. [55]

Tab. 3.1: Übersicht der PP2-PS Blends

Bezeichnung	Komp. 1	Komp. 2	Komp. 3	Temp.
PP90:PS10	90 % PP2	10 % PS	/	180/240 °C
PP90:PS10 mP	89 % PP2	10 % PS	1 % Podic	180/240 °C
PP90:PS10 SIS1	89 % PP2	10 % PS	1 % SIS	240 °C
PP90:PS10 SIS3	87 % PP2	10 % PS	3 % SIS	240 °C
PP90:PS10 SIS5	85,5 % PP2	9,5 % PS	5 % SIS	240 °C
PP90:PS10 LUC3	87 % PP2	10 % PS	3 % LUC	240 °C
PP75:PS25	74 % PP2	25 % PS	/	240 °C
PP75:PS25 mP	74 % PP2	25 % PS	1 % Podic	240 °C
PP75:PS25 SIS1	74 % PP2	25 % PS	1 % SIS	240 °C
PP75:PS25 SIS3	73 % PP2	24 % PS	3 % SIS	240 °C
PP75:PS25 SIS5	71 % PP2	24 % PS	5 % SIS	240 °C
PP75:PS25 LUC3	73 % PP2	24 % PS	3 % LUC	240 °C
PP2	100 % PP2	/	/	240 °C

3.1.1 Rheologische Analyse

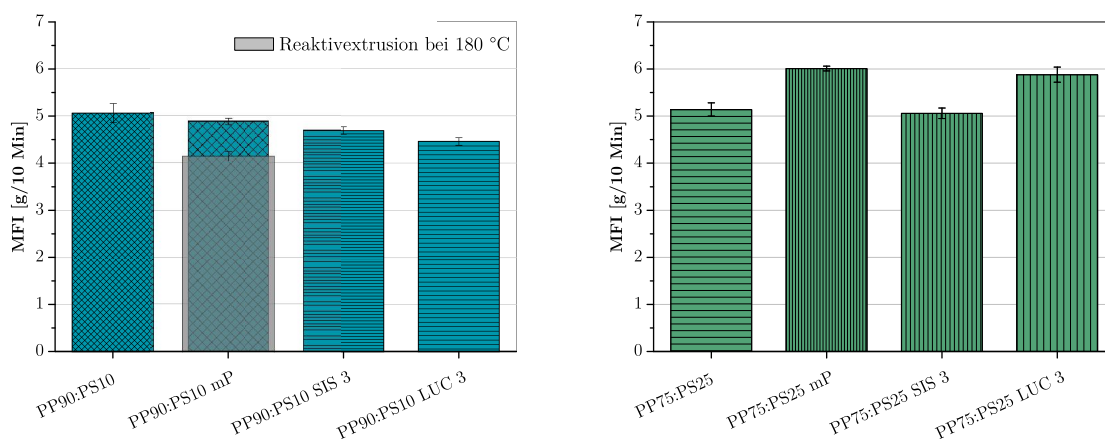


Abb. 3.1: MFI PP2-PS Blends

Die Schmelzflussraten bewegen sich bei den Blends beider Konzentrationen jeweils alle in etwa im selben Bereich (Abb. 3.1). Auch die Abweichung der Messwerte bei Durchführung der Reaktivextrusion mit 180 °C (Vorversuche) und 240 °C ist mit einem Unterschied von 0,7 g/10 min nicht signifikant. Dieser Umstand lässt darauf schließen,

dass keine unkontrollierte Degradation aufgrund der erhöhten Temperatur während des Extrusionsvorgangs stattgefunden hat. Die Schmelzflussraten der Blends mit rund 25 % Polystyrol Anteil fallen mit Messwerten zwischen 5-6 $g/10\ min$ etwas höher aus, was dem höheren MFI von PS geschuldet sein dürfte.

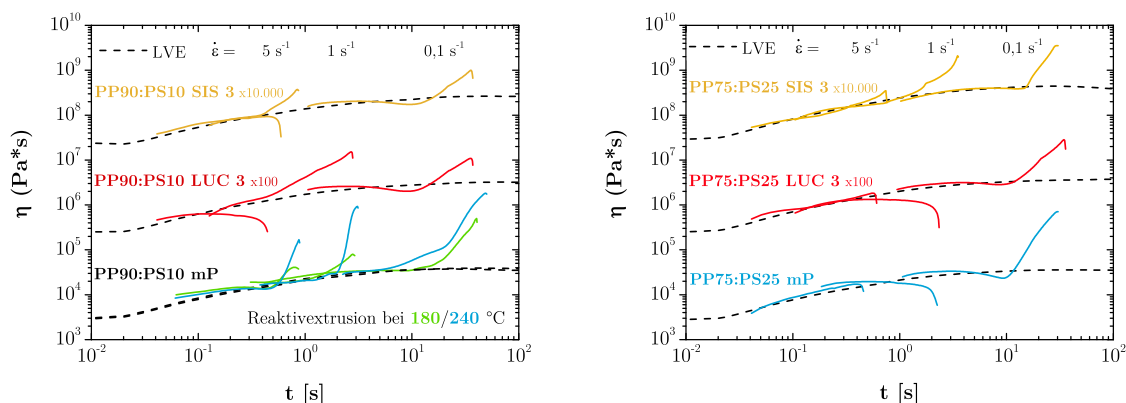


Abb. 3.2: Dehnrheologie PP2-PS Blends

In Abbildung 3.2 sind die dehnrheologischen Messergebnisse der PP:PS Blends dargestellt. Im direkten Overlay ist erkennbar, dass die maximalen Dehnaviskositäten bei den einzelnen Dehnraten der PP90:PS10 Blends mit Podic bei 240 °C Extrusionstemperatur höher als jene bei 180 °C ausfallen. Das lässt darauf schließen, dass die Reaktivextrusion mit der gewählten Konzentration Podic auf jeden Fall auch bei höheren Temperaturen zu einer Erzeugung von Langkettenverzweigungen führt, die bei der Dehnrheologie in Form von höheren maximalen Dehnaviskositäten in Folge einer Dehnverfestigung sichtbar werden. Da die MFI Messung gezeigt hat, dass kein unkontrollierter Materialabbau erfolgt ist (Kettenkürzung), ist das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen auch in guter Übereinstimmung mit dieser.

Außerdem ist ersichtlich, dass bei geringerer Polystyrol Konzentration signifikante Dehnverfestigungen des Blends mit Podic bei allen geprüften Dehnraten auftreten. Bei einer Erhöhung des PS Anteils kommt es nur noch bei einer geringen Dehnrates von $0,1\ s^{-1}$ zu einer Verfestigung.

Weiters sind auch bei den Blends mit Compatibilizern Dehnverfestigungen bei niedrigen Dehnraten nachweisbar. Yamaguchi et al. berichten im Rahmen ihrer Arbeit vom Auftreten von Dehnverfestigungen bei der Mischung von linearem isotaktischen PP mit einer geringen Menge (3 %) eines zuvor vernetzten Polymers (EHDM - ethylene-1-hexene-ethylidene norbornene). Die höchste, in ihrer Arbeit verwendete Dehnrates, liegt bei $0,34\ s^{-1}$. Da die Zersetzung von SIS bei hohen Temperaturen laut Herstellerangaben zu Vernetzung führt, wäre in diesem Fall ein ähnlicher Zusammenhang denkbar. [35] [56]

Die Kompatibilisierungswirkung von Lucofin basiert darauf, dass bei der Pfropfung mit Maleinsäureanhydrid Carboxylgruppen in die Polymerstruktur eingebracht werden, die sich wiederum mit den Endgruppen von Fremdpolymeren verbinden können und so als Brückenglieder zwischen inkompatiblen Phasen fungieren. Maleinsäureanhydrid ist außerdem sehr reaktiv. Diese Tatsache macht Lucofin, im Gegensatz zu SIS, zu einem reaktiven Compatibilizer. Das Verbinden der Fremdphasen basiert somit, ähnlich wie die Peroxid induzierte Langkettenverzweigung, auf dem Prinzip einer Reaktivextrusion, bei der es zu Kettenspaltungen und Rekombination kommt. Dabei geht es im Fall eines Compatibilizers primär darum, die Ketten der Fremdpolymere zu verbinden. Im Zuge günstiger Wechselwirkungen und ausreichender Stabilisierung der Struktur, können auch Langkettenverzweigungen generiert werden. Zu bedenken ist in diesem Fall allerdings, dass es sich bei Lucofin um ein kommerziell vertriebenes Produkt handelt, das dahingehend entwickelt wurde stabile und optimierte Compound Materialien zu liefern. [57] [58]

3.1.2 Mechanische Analyse

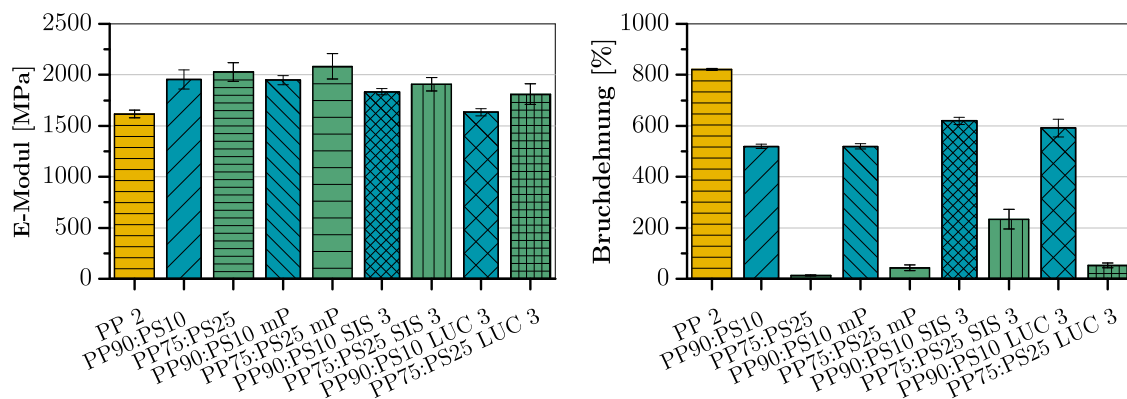


Abb. 3.3: Zugversuch PP2-PS Blends

Die Ergebnisse der Zugversuche (Abb. 3.3) zeigen, dass der E-Modul im direkten Vergleich zum reinen Polypropylen in jedem Fall erhöht wird. Daraus kann geschlossen werden, dass selbst eine geringe Konzentration an Polystyrol einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Polystyrol weist als amorpher Thermoplast eine hohe Steifigkeit auf, weshalb der E-Modul bei circa 3300 MPa liegt und ist außerdem sehr spröde (die Bruchdehnung liegt bei wenigen %). Das spiegelt sich auch in den Bruchdehnungen der angefertigten Blends wieder. Bei einer Zugabe von circa 10 % Polystyrol wird sie bereits um gut ein Drittel verringert und bei der höheren PS Konzentration liegt sie für den Blend ohne Additive nur mehr bei 13,5 %. Dieses Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit den Arbeiten von Brostow et al. und Gao et al., die jeweils das Verhalten von PP:PS Blends mit steigenden Konzentrationen an Polystyrol untersucht haben. In beiden Arbeiten wurden die Zugversuche mit höheren Traversen-

geschwindigkeiten von 50 mm/min (Probekörpergeometrie sowie Herstellverfahren nicht angegeben) durchgeführt, was einen direkten quantitativen Vergleich der Ergebnisse vermutlich nicht möglich macht. Die Verhältnisse der einzelnen Messergebnisse zueinander sind aber trotzdem vergleichbar. Die Bruchdehnung wird bei Zugabe von circa 10 % PS in etwa um ein Viertel reduziert, bei einer Konzentration von 20 % ist sie schon mehr als halbiert und zwischen PS Konzentrationen von 20-50 % fällt sie auf ein Minimum von wenigen % ab. Der E-Modul hingegen steigt bis zu einer PS Konzentration von 25 % um circa 300 MPa an (zu Beginn ist der Anstieg steiler), bleibt dann bis zu einem PS Anteil von rund 50 % relativ konstant und steigt erst dann weiter an. [7] [59] [60]

In Bezug auf die Blends mit Podic und Compatibilizern ist erkennbar, dass die Modifizierung mit Podic bei einem Anteil von rund 10 % PS kaum Auswirkungen hervorruft, bei der höheren Polystyrol Konzentration jedoch E-Modul und Bruchdehnung leicht gesteigert werden. Bei den mit SIS und Lucofin versetzten Blends sinkt der E-Modul im Vergleich zum reinen Blend für beide PS Konzentrationen und die Bruchdehnungen werden gesteigert. Bei den, in Abbildung 3.3 nicht dargestellten Blends, mit einer Zugabe von 5 % SIS, fallen die Bruchdehnungen in beiden Fällen im Vergleich zu 3 % SIS nochmals um rund 100 % höher aus, wohingegen die E-Moduln um circa 100 MPa fallen. Die starke Erhöhung der Bruchdehnung ist vermutlich einerseits dem Umstand geschuldet, dass SIS selbst eine sehr hohe Bruchdehnung von 1200%¹ [35] aufweist und andererseits ein Anzeichen für eine gute Kompatibilisierungswirkung des Haftvermittlers. Bei einem Anteil von 1 % SIS konnten keine nennenswerten Veränderungen im Vergleich zu den reinen PP:PS Blends festgestellt werden.

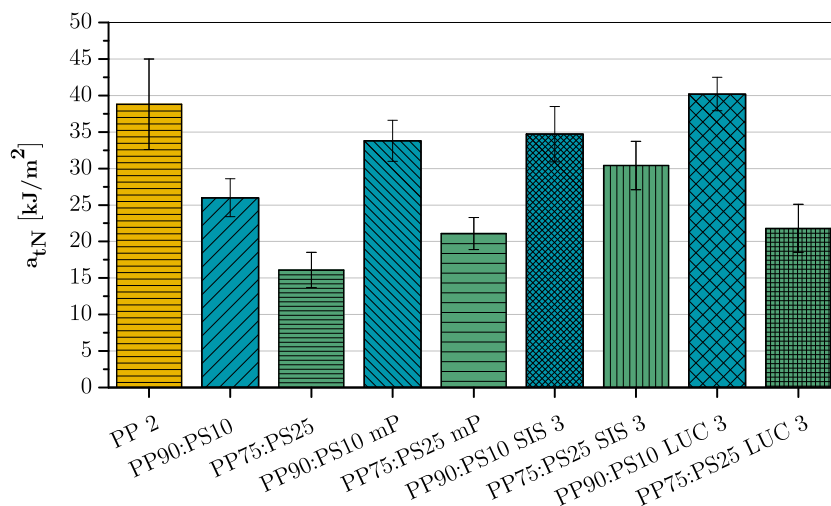


Abb. 3.4: Schlagzugversuch PP2-PS Blends

In Abbildung 3.4 sind die Auswertungen des Schlagzugversuches dargestellt. Diese spie-

¹ASTM D412

geln weitgehend die Ergebnisse des Zugversuchs wieder. Mit steigendem Polystyrolgehalt sinkt auch die Schlagzugzähigkeit. Mit der Zugabe von Lucofin kann für den PP90:PS10 Blend die Schlagzugzähigkeit des reinen Polypropylens erreicht und bei Zugabe von 5 % SIS sogar um rund 15 kJ/m^2 übertroffen werden.

3.1.3 REM

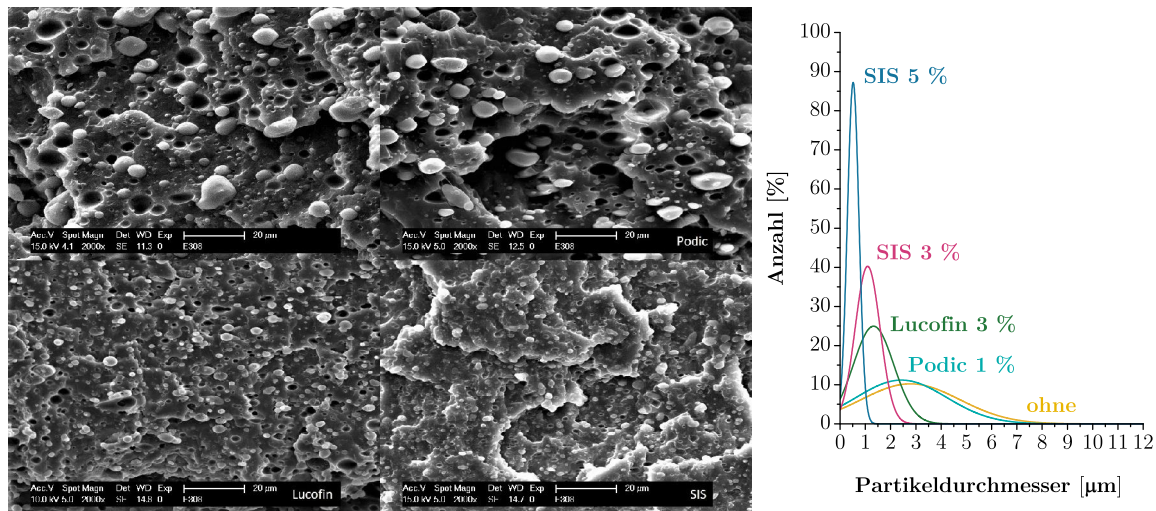


Abb. 3.5: Partikelgröße PP75:PS25 Blends

Durch die mikroskopische Untersuchung der Bruchflächen der geprüften Schlagzug Prüfkörper konnte eine sichtbare Reduktion der PS-Partikelgrößen in der PP Matrix bei Zugabe von Compatibilizern festgestellt werden. In Abbildung 3.5 sind die Gefüge der PP75:PS25 Blends ohne Additive (links oben), mit Podic (rechts oben), mit 3 % Lucofin (links unten) und 3 % SIS (rechts unten) dargestellt. Quantitativ wird die Verfeinerung des Gefüges im Overlay der Normalverteilungskurven der mittleren Partikelgrößen sichtbar. Ohne Additive treten maximale Durchmesser von rund $12 \mu\text{m}$ auf, die Zugabe von Podic bewirkt eine geringfügige Reduktion und durch die Kompatibilisierung der Blends mit Lucofin und SIS kann die Kurve immer weiter nach links bis hin zu maximalen Durchmessern von $1,2 \mu\text{m}$ verschoben werden. Bei den PP90:PS10 Blends sieht das Overlay der Normalverteilungskurven sehr ähnlich aus, die maximalen Partikeldurchmesser der reinen Blends betragen aber nur rund $7 \mu\text{m}$ und können bei Zugabe von 5 % SIS auf maximal $0,9 \mu\text{m}$ reduziert werden (vgl. Anhang Tab. A.2 und Abb. A.1) Durch die Zugabe von Podic kann allerdings eine etwas signifikantere Verfeinerung des Gefüges beobachtet werden. Das könnte daran liegen, dass bei niedrigerem Polystyrol Gehalt mehr Langkettenverzweigungen vorhanden sind und so die Fremdphasen auch besser miteinander verbunden werden.

3.2 PP Homopolymer Blends

Das Verhalten der, für diesen Abschnitt herangezogenen, Homopolymere wurde bereits ausführlich von Kamleitner et al. in Bezug auf die Erzeugung von Langkettenverzweigungen mit Podic untersucht. Die Reaktivextrusion wurde bei eben genannter Arbeit bei einer Temperatur von 180 °C durchgeführt, aber nachdem die Ergebnisse mit erhöhter Temperatur im Zuge der Untersuchungen der PP:PS Blends bereits sehr vielversprechend schienen, wurde davon abgesehen, die einzelnen Homopolymere nochmals detailliert zu charakterisieren. Und in weiterer Folge der Fokus darauf gelegt zu untersuchen, ob die Generierung von Langkettenverzweigungen auch bei der Mischung von Polymeren mit unterschiedlichen Schmelzflussraten möglich ist. [40]

Tab. 3.2: Übersicht der PP 1-4 Blends

Bezeichnung	Komp. 1	Komp. 2	Komp. 3	Komp. 4	Komp. 5	Temp.
PP1:2 mP	49,5 % PP1	49,5 % PP2	1 % Podic	/	/	240 °C
PP1:3 mP	49,5 % PP1	49,5 % PP3	1 % Podic	/	/	240 °C
PP1:4 mP	49,5 % PP1	49,5 % PP4	1 % Podic	/	/	240 °C
PP2:3 mP	49,5 % PP2	49,5 % PP3	1 % Podic	/	/	240 °C
PP2:4 mP	49,5 % PP2	49,5 % PP4	1 % Podic	/	/	240 °C
PP3:4 mP	49,5 % PP3	49,5 % PP4	1 % Podic	/	/	240 °C
PP1:2:3:4 mP	24,75 % PP1	24,75 % PP2	24,75 % PP3	24,75 % PP4	1 % Podic	240 °C

3.2.1 Rheologische Analyse

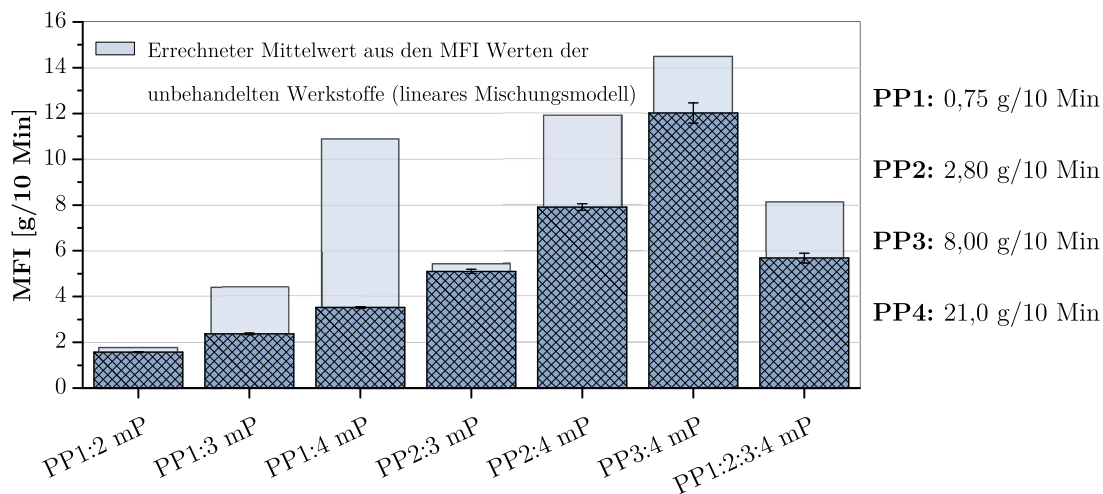


Abb. 3.6: MFI PP1-4 Blends

In Abbildung 3.6 sind sowohl die gemessenen Schmelzflussraten der mit Podic versetzten Blends dargestellt, als auch die, nach einem linearen Mischungsmodell, errechneten. Um die resultierende Viskosität (indirekt proportional zur Schmelzflussrate) von Polymerblends vorherzusagen gibt es mehrere mathematische Modellansätze. Den simpelsten

ERGEBNISSE

stellt die lineare Mischungsregel (Formel 3.1) dar, bei der davon ausgegangen wird, dass jede Komponente die Viskosität des resultierenden Blends in Abhängigkeit vom Massenanteil in gleichen Maßen beeinflusst.

$$\eta = \sum_i x_i \cdot \eta_i \quad x_i \dots \text{Massenanteil}, \eta_i \dots \text{Viskosität} \quad (3.1)$$

Weiters gibt es beispielsweise auch noch logarithmische Modelle. Bislang ist jedoch nicht vollständig geklärt, welcher Ansatz am besten unter welchen Umständen verwendet werden sollte. [61]

Es ist ersichtlich, dass die gemessenen Werte in diesem Fall immer unter den errechneten Mittelwerten liegen. Grund dafür könnte sein, dass Werkstoffe mit geringeren Schmelzflussraten bei einer Compoundingierung die Eigenschaften des neu entstandenen Materials dominieren. Oder auch, dass in diesen Fällen eher die Stabilisierungsreaktionen bei der Reaktivextrusion begünstigt werden und es daher nicht zu einem Materialabbau durch Kettenspaltungen kommt, was sich wiederum auch in einem niedrigen MFI widerspiegeln kann.

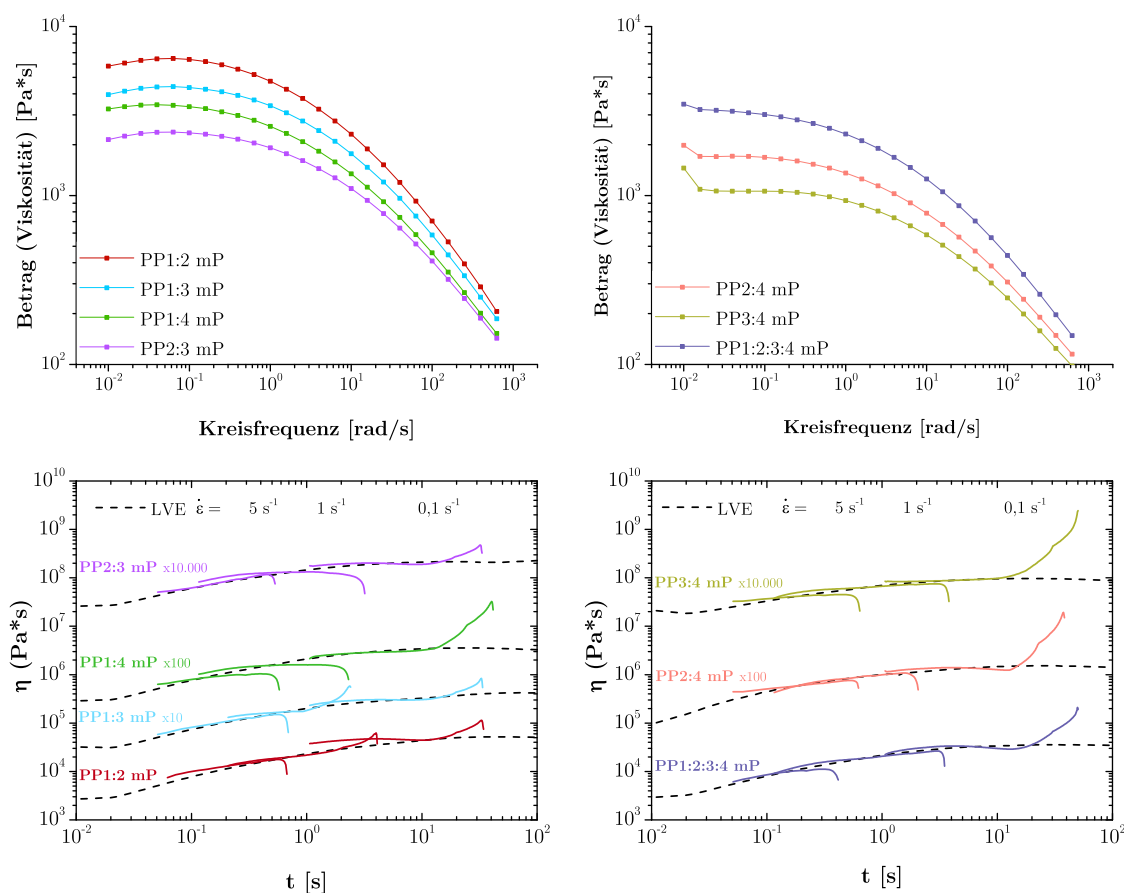


Abb. 3.7: Frequency Sweep und Dehnrheologie PP1-4 Blends

Abbildung 3.7 zeigt sowohl die Beträge der komplexen Viskositäten, aufgetragen über der Kreisfrequenz, aus den Frequency Sweeps als auch die Ergebnisse der dehnrheologischen Untersuchung. Zunächst kann anhand der Frequency Sweeps darauf geschlossen werden, dass die Viskositäten der einzelnen Blends in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der MFI Messungen sind. Von PP1:2 bis PP3:4 nehmen die Schmelzflussraten kontinuierlich zu (Abb. 3.6) und die Viskositäten indirekt proportional ab (Verschiebung der einzelnen Kurven nach unten). Die vier links oben abgebildeten Kurven weisen ein klassisches Verhalten von Polypropylen unter veränderlicher Scherbelastung auf. Im Ruhezustand liegen die Makromoleküle zunächst ungeordnet vor und es wird relativ viel Energie benötigt, um sie auszurichten und in Belastungsrichtung zu bewegen. Je stärker die Molekülketten ausgerichtet sind, desto einfacher können sie aneinander vorbeigleiten und der Energieaufwand für die entsprechende Bewegung wird geringer. Aus diesem Grund sinkt die Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten und es ergeben sich in der Regel Kurvenverläufe, wie sie hier dargestellt sind. [50]

Die Kurven der Blends PP2:4, PP3:4 sowie PP1:2:3:4 mit Podic (rechts oben) weisen nun allerdings bei niedrigen Kreisfrequenzen einen unstetigen Kurvenverlauf in Form eines sprunghaften Anstiegs der komplexen Viskosität auf. In der Literatur wird ein derartiges rheologisches Verhalten häufig mit Vernetzungsreaktionen innerhalb der Polymermatrix in Verbindung gebracht. So auch in der Arbeit von Jingjing et al. die das Verhalten von, durch Vulkanisation gebildeten, PP-Lignin/Tannin Blends beschreibt. Die Autoren suggerieren in weiterer Folge, dass der Viskositätsanstieg bei geringen Kreisfrequenzen konkret von einer eingeschränkten Beweglichkeit der Polymerketten, hervorgerufen durch die Vernetzung, verursacht wird. [62]

Da bei der Reaktivextrusion mit Podic auf die Erzeugung von Langkettenverzweigungen abgezielt wird, ist die Möglichkeit der Entstehung von Vernetzungen im Material bei entsprechenden Nebenreaktionen nicht außer Acht zu lassen. Möglich wäre außerdem auch, dass der Effekt erst im Nachhinein durch die langanhaltende (ca. 100 Min.) mechanische und/oder thermische Belastung im Rheometer hervorgerufen wird.

Bei direkter Gegenüberstellung der komplexen Viskositäten mit den Ergebnissen der dehnrheologischen Untersuchung der Homopolymer Blends (Abb. 3.7 unten) ist auffällig, dass bei den PP2:4, PP3:4 sowie PP1:2:3:4 Blends im Gegensatz zu den übrigen Blends sehr signifikante Ausschläge, allerdings nur bei geringen Dehnraten von $0,1 \text{ s}^{-1}$ auftreten. Die Intensität des Ausschlags nimmt dabei in gleicher Weise wie in den Kurven der komplexen Viskosität zu und ist beim PP3:4 Blend am stärksten ausgeprägt. Dieser Blend weist gleichzeitig auch die höchste Schmelzflussrate respektive niedrigste Viskosität auf. Tendenziell scheint das Phänomen jedenfalls bei jenen Blends mit

höheren Schmelzflussraten beziehungsweise bei Blends bei denen die Schmelzflussraten der einzelnen Komponenten zusätzlich sehr weit auseinander liegen aufzutreten. Somit könnte auch eine gewisse Wechselwirkung der einzelnen Polymerphasen Grund für eine limitierte Kettenbeweglichkeit sein, die in weiterer Folge die beobachteten Verfestigungsreaktionen hervorruft.

Denkbar wäre also, dass hier einerseits Blends vorliegen, die geringe Dehnverfestigungen auf Grund der Peroxid induzierten Langkettenverzweigung aufweisen und andererseits Blends die nur bei niedrigen Dehnraten eine sehr ausgeprägte Dehnverfestigung aufweisen, hervorgerufen durch die eingeschränkte Beweglichkeit der Ketten in Zusammenhang mit hohen/unterschiedlichen Schmelzflussraten. An dieser Stelle sei außerdem auch noch erwähnt, dass das Viskositätsverhältnis neben der Zusammensetzung und der mechanischen Belastung während der Verarbeitung generell eine Schlüsselrolle bei der Herstellung von Blends einnimmt. Unabhängig davon, ob die Komponenten des Blends grundsätzlich mischbar oder nicht beziehungsweise kompatibel sind, sind die eben genannten Faktoren maßgeblich für die Entstehung eines stabilen Gefüges mit guten Materialeigenschaften. [63]

3.2.2 Mechanische Analyse

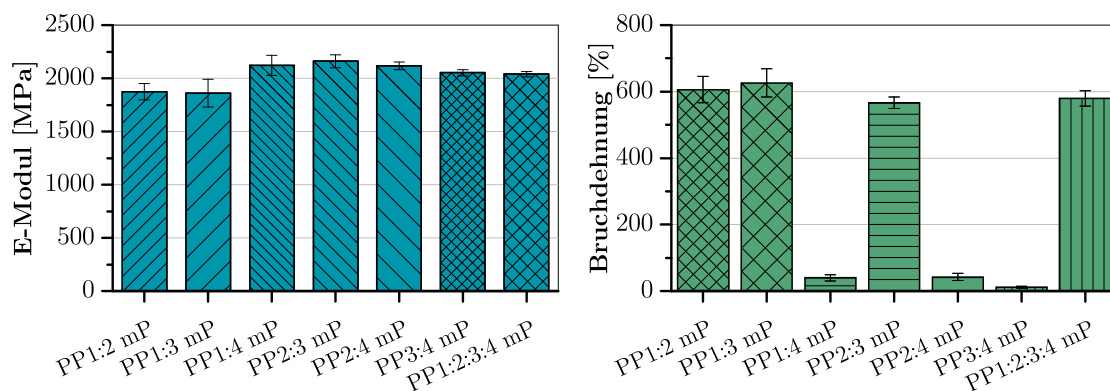


Abb. 3.8: Zugversuch PP1-4 Blends

In Abbildung 3.8 sind die Ergebnisse der Zugversuche ersichtlich. Auffallend ist hierbei, dass die Blends PP1:4, PP2:4 sowie PP3:4 ein sprödes Bruchverhalten in Form von sehr geringe Bruchdehnungen, zeigen. Dieses Verhalten könnte in Zusammenhang mit einer möglichen Wechselwirkung der einzelnen Phasen stehen, die auch in den rheologischen Untersuchungen sichtbar ist, andererseits aber auch den Spritzgussbedingungen geschuldet sein.

PP 4 ist nicht nur das Homopolymer mit der höchsten Schmelzflussrate, sondern gleichzeitig auch jenes mit der geringsten Molmasse. Für teilkristalline Thermoplasten gilt, dass eine höhere molare Masse gleichbedeutend mit einer höheren Anzahl an Verschlaufungen auf molekularer Ebene ist. Bei geringeren Molmassen nimmt die Verschlaufungsdichte dementsprechend ab. Durch wiederholte thermisch-mechanische Belastung (z.B. während dem Spritzgießen) von Materialien, mit ohnehin bereits geringen Molmassen, kann es sehr plötzlich dazu kommen, dass durch weitere Kettenspaltungen eine kritische Anzahl an Verschlaufungen unterschritten wird und ein spontaner Übergang von duktilem zu sprödem Verhalten auftreten kann. Dies geschieht vor allem im Zuge der Charakterisierung mechanischer Eigenschaften, insbesondere jener die durch einen Zugversuch bestimmt werden. [40] [64]

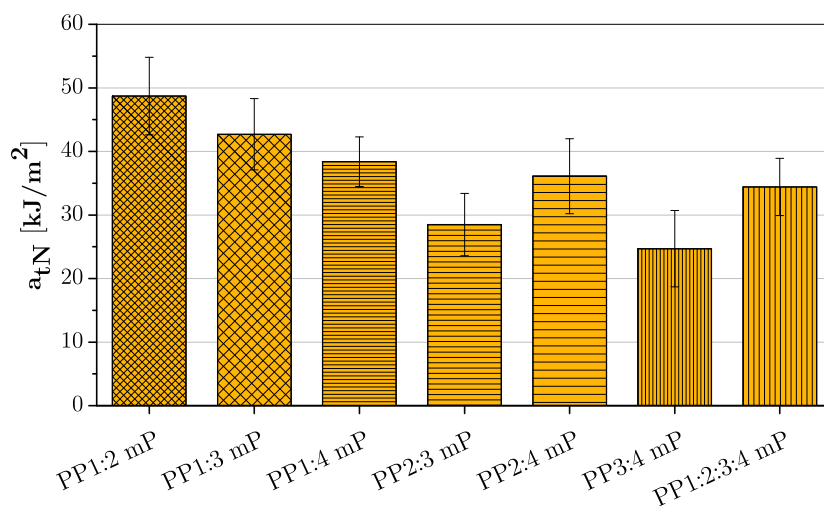


Abb. 3.9: Schlagzugversuch PP1-4 Blends

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Schlagzugversuche (Abb. 3.9) kann keine so drastische Verschlechterung der, mit einem hohen Anteil an PP 4 versetzten, Blends wie bei den Bruchdehnungen beobachtet werden. PP2:4 weist beispielsweise sogar eine höhere Schlagzugzähigkeit als PP2:3 auf. Die Messwerte aus Zug- und Schlagzugversuch können nicht direkt quantitativ miteinander verglichen werden aber die mechanischen Tests der PP:PS Blends aus dem vorherigen Abschnitt haben gezeigt, dass eine gewisse Korrelation vorhanden ist und sehr sprödes Bruchverhalten auch zu einer vergleichsweise geringeren Schlagzugzähigkeit führt.

In Verbindung mit den Anmerkungen zu den Ergebnissen des Zugversuchs ist in Betracht zu ziehen, dass die Spritzgussbedingungen tatsächlich nicht optimal für Blends mit einem hohen Anteil an PP 4 sind und die geringen Bruchdehnungen durch die Verarbeitung hervorgerufen werden.

3.3 Mehrfach verarbeitetes PP

Das Block-Copolymer PP BA110CF (CoPo 4) wurde bereits in Form mehrfach extrudierter Pellets für die Charakterisierung zur Verfügung gestellt. Um einen direkten Vergleich des Verhaltens zu einem mehrfach extrudierten Homopolymer zu haben wurde PP1, das einen ähnlichen MFI wie CoPo 4 aufweist, ebenfalls bis zu zehn Mal extrudiert. Die, bei der Extrusion entstandenen, Polymerstränge wurden in diesem Fall allerdings nicht gemahlen, sondern händisch geschnitten, um einem industriellen Prozess der Granulat Herstellung möglichst nahe zu kommen und zusätzliche thermische und mechanische Belastung des Materials zu vermeiden. Auf diese Weise wurden wiederholte Recyclingzyklen imitiert, um zu sehen ob die Stabilität des Materials allgemein noch gegeben ist oder ob eine starke Degradation auftritt (MFI) und ob die Materialstabilität unter längerer Einwirkung von thermischer und mechanischer Belastung (Verarbeitungsprozess) immer noch gewährleistet werden kann (Time Sweep Tests).

Während zur Peroxid induzierten Langkettenverzweigung von PP Homopolymeren bereits eine Vielzahl an Studien vorliegt, gibt es eher wenige Arbeiten die sich in diesem Zusammenhang mit Copolymeren beschäftigen. Nachdem PP Block-Copolymere sowohl eine teilkristalline PP Homopolymer Phase als auch eine gummiartige Ethylen-Propylen Copolymer Phase aufweisen, ist die Annahme, dass beide dieser Phasen durch die Reaktivextrusion mit Podic modifiziert werden, naheliegend. Allerdings muss dies nicht notwendigerweise auf die selbe Art und Weise geschehen. Auch die Degradationsmechanismen von Copolymeren während des Verarbeitungsprozesses, die im Zuge der Generierung von Langkettenverzweigungen eine wesentliche Rolle spielen, sind bislang nicht vollständig erforscht. [65] [66]

Tab. 3.3: Übersicht der CoPo 4 Blends und PP 1

Bezeichnung	Komp. 1	Komp. 2	Temp.
CoPo 4 0x	100 % CoPo 4 0x	/	240 °C
CoPo 4 0x mP	99 % CoPo 4 0x	1 % Podic	240 °C
CoPo 4 1x	100 % CoPo 4 1x	/	240 °C
CoPo 4 1x mP	99 % CoPo 4 1x	1 % Podic	240 °C
CoPo 4 5x	100 % CoPo 4 5x	/	240 °C
CoPo 4 5x mP	99 % CoPo 4 5x	1 % Podic	240 °C
CoPo 4 10x	100 % CoPo 4 10x	/	240 °C
CoPo 4 10x mP	99 % CoPo 4 10x	1 % Podic	240 °C
PP 1 0x	100 % PP 1	/	240 °C
PP 1 1x	100 % PP 1	/	240 °C
PP 1 5x	100 % PP 1	/	240 °C
PP 1 10x	100 % PP 1	/	240 °C

3.3.1 Rheologische Analyse

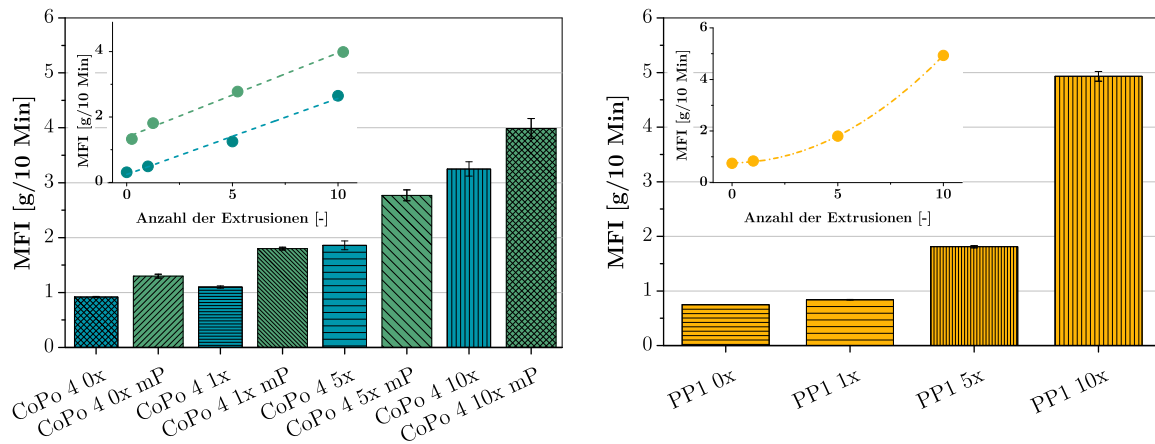


Abb. 3.10: MFI CoPo 4 Blends und PP 1

Die gemessenen Schmelzflussraten der mehrfach extrudierten CoPo 4 Blends (mit und ohne Podic) sowie PP 1 Blends sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Bei den Copolymer Blends steigt der MFI mit der Anzahl der Extrusionen sowohl mit als auch ohne Podic nahezu linear an. Beim Homopolymer kann dieses Verhältnis in guter Näherung durch eine Polynomfunktion 2. Ordnung beschrieben werden. Hermanová et al. untersuchten in ihrer Arbeit die, durch mehrfache Verarbeitung, in den einzelnen Phasen eines PP Block-Copolymer mit einem MFI von $6 \text{ g}/10 \text{ Min}$ hervorgerufenen Degradationsmechanismen. Sie kamen zu dem Schluss, dass vor allem die Kürzung der Ketten als Reaktion auf die thermische und mechanische Belastung in der teilkristallinen PP Homopolymer Phase für den Anstieg der Schmelzflussrate des Phasenverbunds nach wiederholter Extrusion verantwortlich ist. Das wäre auch eine gute Erklärung für den steileren Anstieg der Kurve des reinen Homopolymers. [66]

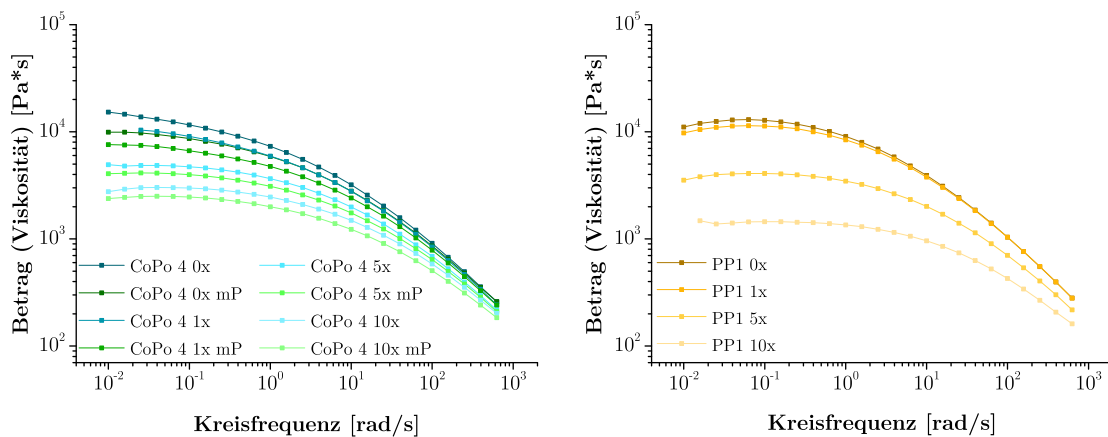


Abb. 3.11: Frequency Sweep CoPo 4 Blends und PP 1

Die Ergebnisse der Frequency Sweeps (Abb. 3.11) sind wiederum in guter Übereinstimmung mit den Messungen der Schmelzflussraten. Mit steigendem MFI sinken die komplexen Viskositäten und die Kurven werden nach unten verschoben, wobei die Viskosität der PP 1 Blends deutlich signifikanter absinkt. Ähnlich wie bei den mit Podic versetzten PP 1-4 Blends mit höheren Schmelzflussraten, kann beim zehnfach extrudierten PP 1 Homopolymer auch wieder ein Anstieg der komplexen Viskosität bei geringen Kreisfrequenzen beobachtet werden. Da das Material unbehandelt ist, können in diesem Fall Vernetzungsreaktionen durch die Reaktivextrusion mit Podic aber definitiv als Ursache ausgeschlossen werden.

Costa et al. beschäftigten sich im Zuge ihrer Arbeit mit der bis zu 20-fachen Extrusion eines PP Homopolymers mit einem ursprünglichen MFI von 1,8 $g/10\ Min$ bei Düsenaustrittstemperaturen von 240 und 270 °C. Sie konnten in den Verläufen der komplexen Viskositäten ebenfalls Anstiege der Kurven bei geringen Kreisfrequenzen feststellen. Sie erklärten sich diese Anstiege damit, dass eine gewisse Verknäuelung der Polymerketten zur Formierung eines temporären Netzwerks führt, das die Kettenbeweglichkeit der gesamten Kette bei geringen Frequenzen kurzfristig einschränkt und mehr Energie für die neuerliche Ausrichtung aufgewendet werden muss. Die Möglichkeit der Formierung derartiger Netzwerke durch willkürliche Kettenverschlingungen könnte durch erhöhte Schmelzflussraten und in Folge dessen erhöhter Beweglichkeit der Ketten in der Polymerschmelze durchaus begünstigt werden. Diese Theorie könnte auch ein weiterer Ansatz für das Verhalten der PP 1-4 Blends sein, da das Phänomen bei diesen Blends ebenfalls ab Schmelzflussraten von circa 5 $g/10\ Min$ auftritt. Ein derartiges Verhalten ist vermutlich auch stark von der durchschnittlichen Länge der Ketten beziehungsweise deren Verteilung im ursprünglichen Polymer abhängig und in weiterer Folge auch davon wie weit die Ketten während der wiederholten Verarbeitung tatsächlich gekürzt werden und lässt sich deshalb wahrscheinlich auch nur eingeschränkt voraussagen. [67]

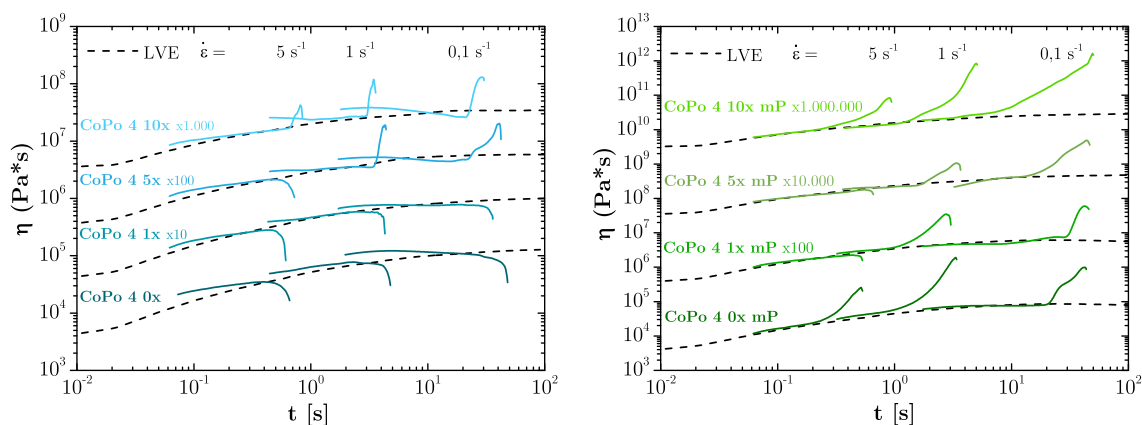


Abb. 3.12: Dehnrheologie CoPo 4 Blends

Die dehnreologischen Untersuchungen der CoPo 4 Blends (Abb. 3.12) zeigen für die, mit Podic versetzten, Blends deutliche Dehnverfestigungen in jedem Fall bis zu Dehnraten von 1 s^{-1} . Nachdem das reine, unbehandelte Copolymer keinerlei Dehnverfestigung zeigt, kann darauf geschlossen werden, dass es durch die Reaktivextrusion zur Entstehung von Langkettenverzweigungen gekommen ist. Weiters sind auch bei den unbehandelten Blends gewisse Dehnverfestigungen ab einer fünfmaligen Extrusion sichtbar. Es ist durchaus denkbar, dass es durch die wiederholte Extrusion in der elastischen Ethylen-Propylen Phase des Materials zu Vernetzungsmechanismen kommt, die in weiterer Folge die Dehnverfestigung hervorrufen. [68]

Es sei an dieser Stelle auch noch angemerkt, dass die Dehnverfestigungen der reinen und zehnfach extrudierten CoPo 4 Blends mit Podic ausgeprägter als jene der einmal und fünfmal extrudierten sind. In diesem Zusammenhang könnte es zu einer Überlagerung der Verfestigungsreaktionen auf Grund der induzierten Langkettenverzweigung und möglicher Vernetzungen der Ethylen-Propylen Phase kommen. Wobei sich diese Reaktionen entweder gegenseitig stören (einfache und fünffache Extrusion) oder auch superponierend wirken (zehnfache Extrusion).

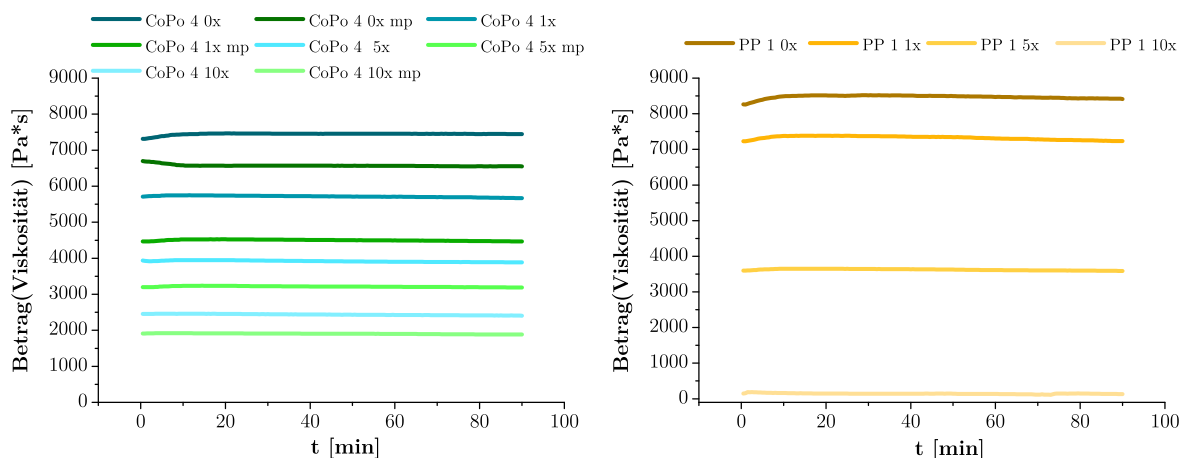


Abb. 3.13: Time Tests (230 °C) CoPo 4 Blends und PP 1

Anhand der Ergebnisse der Time Tests (Abb. 3.13) kann noch eine Aussage über die Stabilität des Materials unter Einwirkung einer konstanten Belastung über einen längeren Zeitraum hinweg getroffen werden. Dadurch soll gewährleistet werden, dass der Werkstoff während des Verarbeitungsprozesses nicht noch einer zusätzlichen unvorhersehbaren Degradation unterliegt. Sowohl die CoPo Blends mit und ohne Podic als auch das mehrfach extrudierte PP 1 weisen sehr konstante Verläufe der Viskosität auf und man kann annehmen, dass die Werkstoffe selbst nach zehnfacher Extrusion noch stabil genug für die Verwendung in Verarbeitungsprozessen sind. Außerdem ist auch die kontinuierliche Abnahme der Viskosität mit zunehmenden Extrusionszyklen wiederum sehr deutlich sichtbar.

3.3.2 Mechanische Analyse

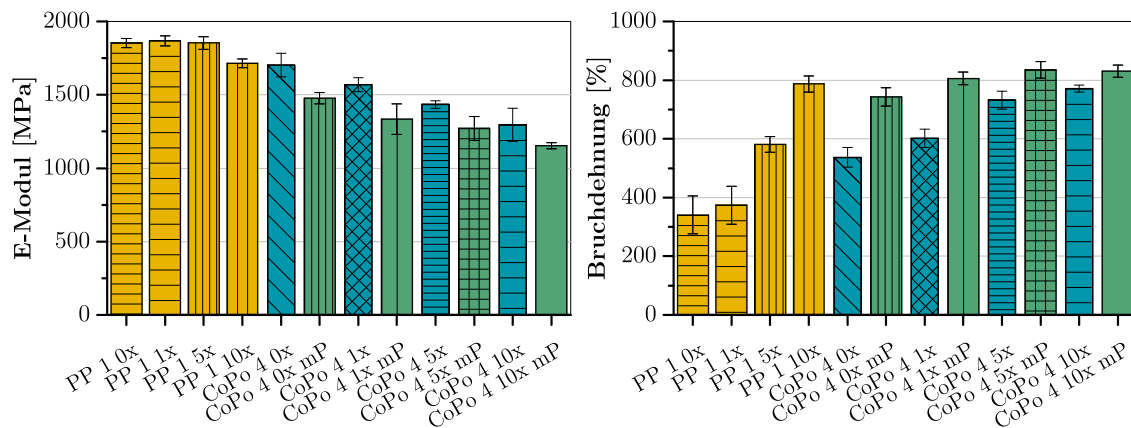


Abb. 3.14: Zugversuch CoPo 4 Blends und PP 1

In Abbildung 3.14 sind die Ergebnisse der Zugversuche der CoPo 4 und PP 1 Blends dargestellt. Die E-Moduln nehmen mit zunehmenden Extrusionszyklen ab, wobei hingegen die Bruchdehnungen zunehmen. Die mehrfache Extrusion wirkt sich bei den Homopolymer Blends deutlicher auf den Anstieg der Bruchdehnung aus. Das Reinmaterial weist einen Messwert von 341 ± 65 % auf, der bei zehnfacher Extrusion mehr als verdoppelt wird. Konträr dazu fällt der E-Modul hingegen insgesamt nur um rund 150 MPa und bleibt bis zu fünfmaliger Extrusion weitgehend konstant.

Guo et al. sowie Costa et al. geben im Zusammenhang mit der mehrfachen Verarbeitung von PP Homopolymeren (mit Schmelzflussraten $\geq 1,8$ g/10 min) ein konträres Verhalten der Bruchdehnung an. Die wiederholte thermisch-mechanische Belastung schädigt die Ketten im Material kontinuierlich, sodass es zu einem Absinken des Wertes kommt. PP 1 weist als Reingranulat allerdings einen sehr geringen MFI von $0,75$ g/10 min auf und ist auf Grund der limitierten Fließfähigkeit grundsätzlich nicht für Spritzgussanwendungen geeignet. Das ebenfalls untersuchte Homopolymer PP 2 mit einem etwas höheren MFI von $2,8$ g/10 min weist unter denselben Spritzgussbedingungen einen fast doppelt so hohen Wert für die Bruchdehnung auf (645 ± 12). [69] [70]

Die übrigen Messergebnisse (MFI, Viskosität, Schlagzugzähigkeit) deuten definitiv daraufhin, dass PP 1 während der mehrfachen Verarbeitung geschädigt wird. Aufgrund der hohen Molmasse in Reinform und den dementsprechend langen vorhandenen Ketten, ist es allerdings denkbar, dass unter Miteinbeziehung willkürlicher Kettenkürzungen (nicht notwendigerweise mittig) immer noch genügend, ausreichend lange, Ketten vorhanden sind, sodass die Bruchdehnung in Kombination mit der erhöhten Schmelzflussrate (bessere Eignung für Spritzguss) gesteigert wird.

Die Werte der Copolymer Blends in Reinform nehmen wiederum annähernd linear zu (Bruchdehnung) beziehungsweise ab (E-Modul). Durch die Zugabe von Podic werden die Verläufe im Vergleich zu den unbehandelten Blends etwas abgeflacht und es ist ersichtlich, dass die E-Moduln der mit Podic versetzten Blends, durchwegs geringer und die Bruchdehnungen höher ausfallen.

PP Block-Copolymere weisen im Vergleich zu Homopolymeren in der Regel auf Grund der elastischeren Ethylen-Propylen Phase einen geringeren E-Modul, sowie eine verbesserte Schlagzähigkeit auf. Bei Betrachtung der gemessenen Werte des reinen Co beziehungsweise Homopolymers trifft dies auch auf die untersuchten Werkstoffe zu. In der Literatur wird für PP Block-Copolymere ein Wert von $800 - 1300 \text{ MPa}$ für den Elastizitätsmodul angegeben. Mit einem gemessenen Wert von 1702 ± 80 liegt das untersuchte Copolymer auch unter Miteinbeziehung der Standardabweichung etwas über diesem Wert. [7]

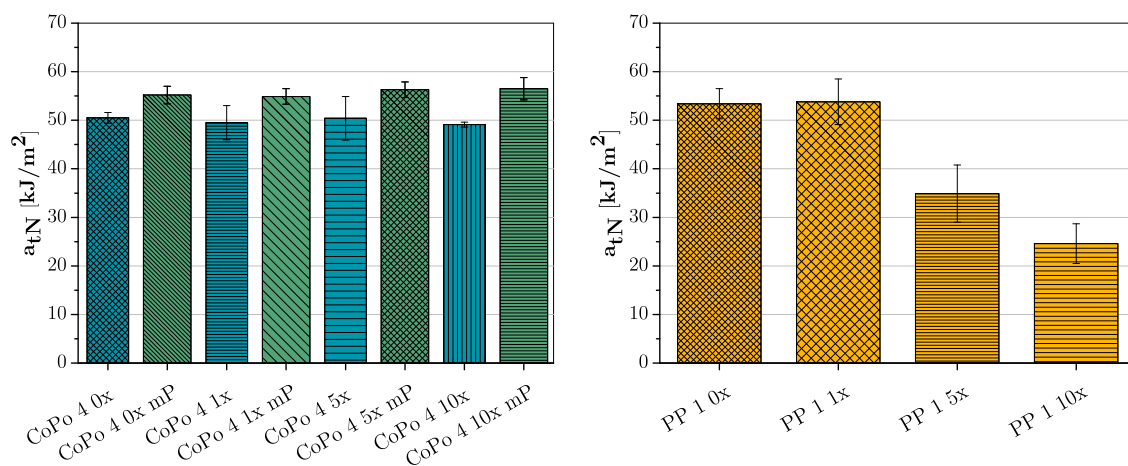


Abb. 3.15: Schlagzugversuch CoPo 4 Blends und PP 1

In Abbildung 3.15 sind als Ergänzung zu den Zugversuchen noch die gemessenen Schlagzugzähigkeiten aller untersuchten Blends abgebildet. Die Schlagzugzähigkeit des reinen Copolymers ($50,5 \pm 1,1 \text{ kJ/m}^2$) fällt im Fall der untersuchten Werkstoffe zwar nicht höher als jene des PP1 Homopolymers ($53,4 \pm 3,1 \text{ kJ/m}^2$) aus, doch sie bleibt mit wiederholter Extrusion nahezu perfekt konstant. In Kombination mit dem etwas erhöhten E-Modul, könnte das ein Indikator dafür sein, dass der Ethylen Anteil in diesem Werkstoff nicht allzu hoch ist. Außerdem kann auch eine durchgängige Erhöhung der Schlagzugzähigkeit durch die Zugabe von Podic festgestellt werden.

ERGEBNISSE

Beim Homopolymer nimmt die Schlagzugzähigkeit nach 5 Extrusionen bereits um 35 % ab und nach 10 Extrusionen ist sie mit einem Wert von $24,6 \pm 4,1 \text{ kJ/m}^2$ mehr als halbiert. Dieses Verhalten gibt in Kombination mit den Ergebnissen der Zugversuche Aufschluss darüber, dass sich die mit wiederholten Extrusionszyklen fortschreitende Degradation des Materials nicht nur deutlich auf die rheologischen, sondern auch auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt.

Das Copolymer zeigt in allen Bereichen eine deutlich bessere Stabilität in Bezug auf eine mehrfache Extrusion und durch die Reaktivextrusion mit Podic kann sowohl die Schmelzfestigkeit durch das Einbringen von Langkettenverzweigungen als auch die mechanischen Eigenschaften bis zu einem gewissen Grad verbessert werden.

3.4 Niedrig MFI Copolymere

Nachdem bei der Modifizierung von CoPo 4 sehr vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf die Veränderung der rheologischen und mechanischen Eigenschaften des Materials erzielt werden konnten, wurden im Folgenden auch noch drei weitere Polypropylen Copolymere mit sehr niedrigen Schmelzflussraten, die typischerweise für die Herstellung von Rohren verwendet werden, untersucht. Im Zuge der vorangehenden Materialcharakterisierungen hat sich gezeigt, dass eine Beeinflussung der bei der Reaktivextrusion ablaufenden Reaktionen durch veränderte Kettenbeweglichkeit denkbar ist. Mit der Analyse von CoPo 1, 2 und 3 sollte nun herausgefunden werden, ob es Anzeichen dafür gibt, dass die Beweglichkeit der Polymerketten in der Schmelze, beeinflusst durch die geringe Schmelzflussrate, wiederum einen Einfluss auf die Ausbildung von Langkettenverzweigung ausübt.

Tab. 3.4: Übersicht der Niedrig MFI CoPo Blends

Bezeichnung	Komp. 1	Komp. 2	Temp.
CoPo 1	100 % CoPo 1	/	240 °C
CoPo 1 mP	99 % CoPo 1	1 % Podic	240 °C
CoPo 2	100 % CoPo 2	/	240 °C
CoPo 2 mP	99 % CoPo 2	1 % Podic	240 °C
CoPo 3	100 % CoPo 3	/	240 °C
CoPo 3 mP	99 % CoPo 3	1 % Podic	240 °C
CoPo 3 1x mP	99 % CoPo 3	1 % Podic	240 °C
CoPo 3 2x mP	99 % CoPo 3	1 % Podic	240 °C

3.4.1 Rheologische Analyse

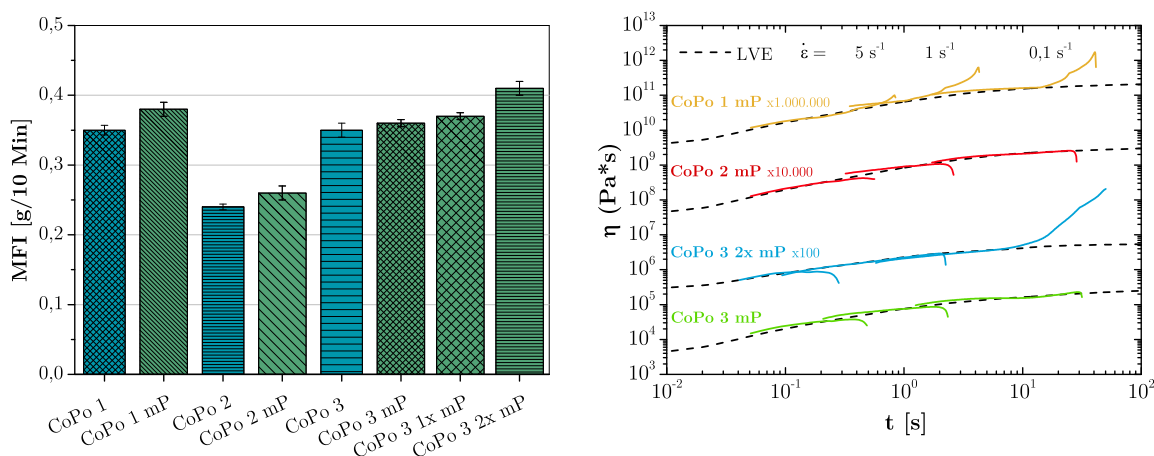


Abb. 3.16: MFI und Dehn rheologie Niedrig MFI CoPo Blends

Abbildung 3.16 zeigt sowohl die gemessenen Schmelzflussraten als auch die Ergebnisse der Dehn rheologie der drei untersuchten Copolymer Blends. Zunächst ist erwähnenswert, dass die Schmelzflussraten laut Datenblatt bei allen Materialien 0,3 g/10 Min

betragen, die gemessenen Werte davon allerdings etwas abweichen. In Reinform weist CoPo 2 einen etwas geringeren MFI von $0,24 \pm 0,01 \text{ g}/10 \text{ Min}$ und CoPo 1 und 3 leicht höhere Werte von $0,35 \pm 0,01 \text{ g}/10 \text{ Min}$ auf. Durch die Zugabe von Podic werden die Schmelzflussraten, wie auch bereits im Zuge der Untersuchungen der vorherigen Polypropylene beobachtet, etwas erhöht.

Die Auswertung der Dehnrheologie hat gezeigt, dass CoPo 2 und 3 keine Dehnverfestigungen aufweisen aber CoPo 1 schon. CoPo 1 wies nach der Reaktivextrusion mit Podic auch den höchsten MFI Wert auf, was einen Zusammenhang mit den Messergebnissen der Dehnrheologie vermuten lässt. Da der gemessene MFI von CoPo 3 mit Podic zwischen jenen von CoPo 1 und CoPo 2 liegt, wurde in weiterer Folge der MFI durch wiederholte Vorextrusion etwas gesteigert und anschließend nochmals mittels Reaktivextrusion versucht, Langketten in die Polymermatrix einzubringen. Nach einmaliger Vorextrusion und anschließender Reaktivextrusion konnte für die Schmelzflussrate ein Wert von $0,37 \pm 0,01 \text{ g}/10 \text{ Min}$ erreicht werden und bei zweimaliger Vorextrusion ein Wert von $0,41 \pm 0,01 \text{ g}/10 \text{ Min}$.

Dehnrheologische Untersuchungen wurden in weiterer Folge nur mehr für den Blend mit dem höheren MFI durchgeführt. Die neuerlichen Ergebnisse haben gezeigt, dass das Material nun zumindest eine Dehnverfestigung bei einer Dehnrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ aufweist. Die Annahme, dass es tatsächlich eine gewisse MFI Untergrenze für die Peroxid induzierte Langkettenverzweigung unter den gewählten Bedingungen gibt, liegt also nahe.

3.4.2 Mechanische Analyse

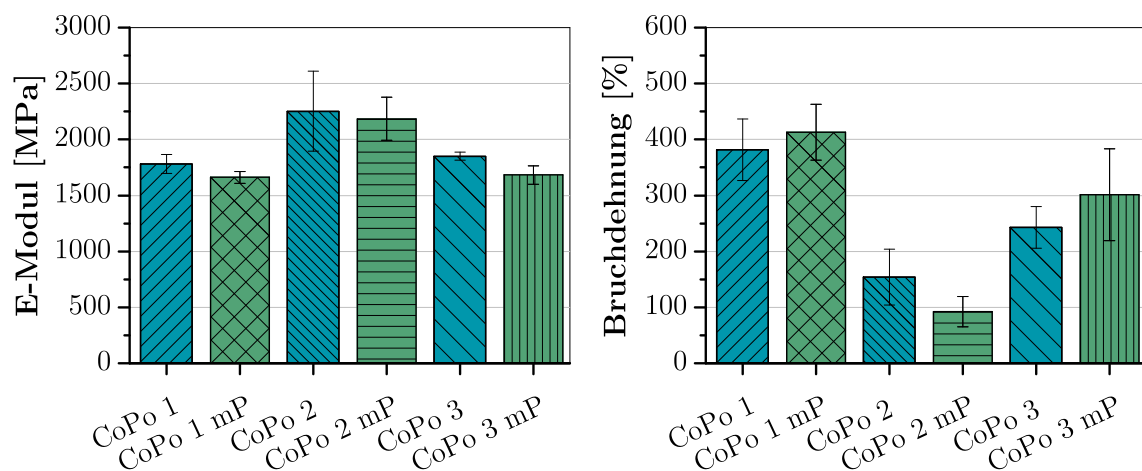


Abb. 3.17: Zugversuch Niedrig MFI CoPo Blends

ERGEBNISSE

Bei Betrachtung der Zugversuch Ergebnisse der Copolymer Blends (Abb. 3.17) fällt auf, dass die E-Moduln allesamt, ähnlich wie schon bei CoPo 4, relativ hoch für Copolymere ausfallen und im Fall von CoPo 2 2000 MPa sogar übersteigen. Da das Phänomen durchwegs bei allen Copolymeren beobachtet werden kann, könnten hier abermals die Spritzgussbedingungen einen Einfluss auf die Eigenschaften ausüben. Im Allgemeinen werden durch die Zugabe von Podic wiederum die E-Moduln etwas gesenkt und die Bruchdehnungen erhöht. Ausgenommen davon ist CoPo 2, bei dem der E-Modul im Rahmen der Standardabweichung eher konstant bleibt und die Bruchdehnung etwas absinkt.

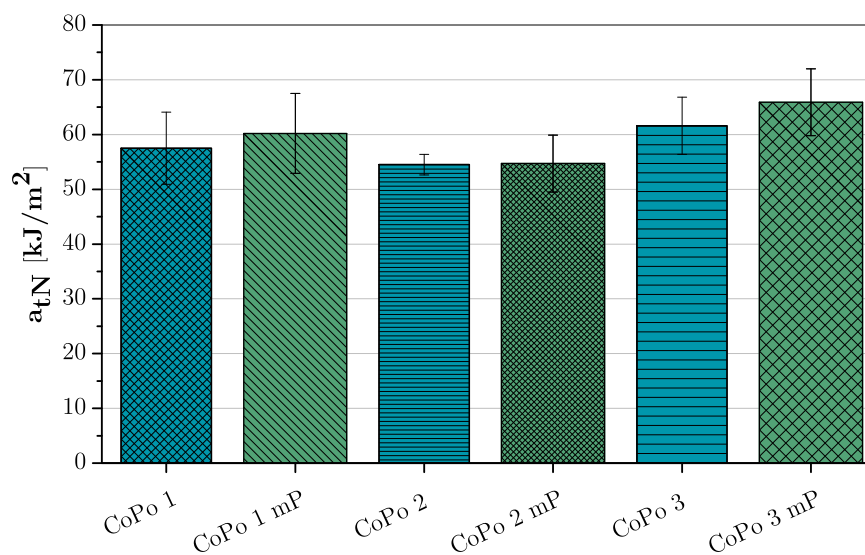


Abb. 3.18: Schlagzugversuch Niedrig MFI CoPo Blends

Die Schlagzugzähigkeiten (Abb. 3.18) fallen allesamt, für Copolymere typisch, relativ hoch aus und können bei CoPo 1 und 3 durch die Zugabe von Podic noch gesteigert werden. CoPo 2 zeigt, ähnlich wie in den Ergebnissen des Zugversuches keine allzu signifikanten Veränderungen.

Das lässt in Kombination mit den Ergebnissen der Zugversuche sowie der rheologischen Analyse darauf schließen, dass die Polymerstruktur bei CoPo durch die Reaktivextrusion nicht ausreichend verändert werden konnte, was wiederum der sehr geringen Schmelzflussrate des Materials geschuldet sein könnte.

3.5 Verstärkte Polypropylene

Im Fall von verstärktem Polypropylen ist ein relativ großer prozentualer Anteil an nicht polymerischen Füllstoffen im Material vorhanden. Somit ist fraglich, wie und ob die Füllstoff Phase durch die Reaktivextrusion beeinflusst wird beziehungsweise ob es möglich ist, durch die Modifizierung mit Podic Langketten in die verbleibende Polymerphase einzubringen. Die untersuchten Werkstoffe sind mit Glasfasern sowie Talkum verstärkt und der Massenanteil an Füllstoffen beträgt 30 beziehungsweise 40 %.

Tab. 3.5: Übersicht der Verstärkten PP Blends

Bezeichnung	Komp. 1	Komp. 2	Temp.
VPP 1	100 % VPP 1	/	240 °C
VPP 1 mP	99 % VPP 1	1 % Podic	240 °C
VPP 2	100 % VPP 2	/	240 °C
VPP 2 mP	99 % VPP 2	1 % Podic	240 °C

3.5.1 Rheologische Analyse

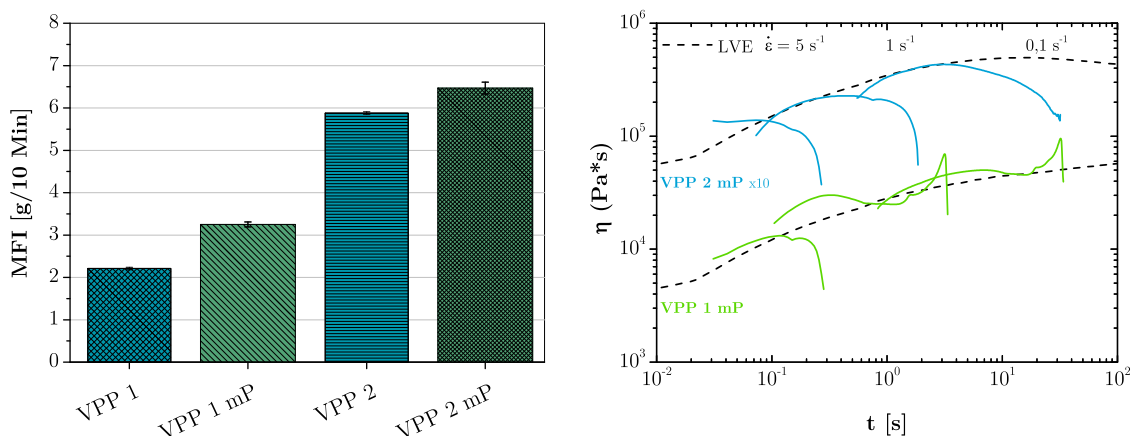


Abb. 3.19: MFI und Dehnrheologie Verstärkte PP Blends

In Abbildung 3.19 sind die gemessenen Schmelzflussraten sowie die Ergebnisse der dehn-rheologischen Untersuchungen dargestellt. In Bezug auf die Schmelzflussraten kann so-weit kein ungewöhnliches Verhalten festgestellt werden. Der Anstieg der Schmelzflussrate nach der Reaktivextrusion liegt auch im Rahmen der bei der Untersuchung der voran-gegangenen Blends beobachteten Werte.

Die Dehnrheologie zeigt hingegen, dass im Fall des mit 40 % Talkum verstärkten Ma-terials definitiv keine Dehnverfestigung auftritt. VPP 1 zeigt jedoch zumindest leichte Dehnverfestigung bei Dehnraten von $0,1$ und 1 s^{-1} . Das könnte nun einerseits dem etwas geringeren Gehalt an Füllstoff geschuldet sein oder auch der Art des Füllmaterials.

3.5.2 Mechanische Analyse

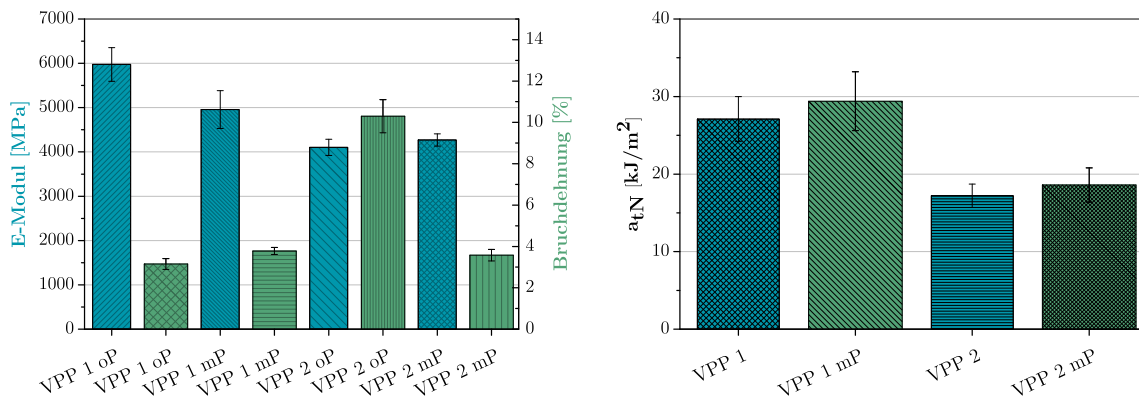


Abb. 3.20: Zugversuch und Schlagzugversuch Verstärkte PP Blends

Abbildung 3.20 zeigt die Ergebnisse der Zugversuche sowie die Schlagzugzähigkeiten der verstärkten Polypropylene. An dieser Stelle sei zunächst angemerkt, dass sich die quantitativen Ergebnisse der Zugversuche der reinen Blends perfekt im Rahmen der literarischen Werte bewegen. Für PP mit einem Anteil von 30 % Glasfasern werden für E-Modul und Bruchdehnung Werte von 5200 – 6000 MPa sowie 3 – 5 % angegeben, für PP mit 40 % Talkum sind es 3500 – 4500 MPa und 3 – 15 %. [7]

Im Fall von VPP 1 kann in Anlehnung an die, in der Dehnrheologie beobachtete, leichte Dehnverfestigung bei der mechanischen Analyse auch wieder ein, für die Modifikation mit Podic typischer, Abfall des E-Moduls und ein leichter Anstieg der Bruchdehnung sowie eine Verbesserung der Schlagzugzähigkeit beobachtet werden.

Allerdings ist im Zusammenhang mit Glasfaser modifizierten Materialien zu beachten, dass die Faserlänge einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ausübt. Bei der Verarbeitung des Polymers können die einzelnen Fasern miteinander oder auch Maschinenteilen interagieren und es kommt in weiterer Folge zum Faserbruch. Dieser Effekt ist mitverantwortlich für das signifikante Absinken des E-Moduls von VPP 1 um rund 1000 MPa . [71]

Bei VPP 2 bleibt der E-Modul sowie auch die Schlagzugzähigkeit im Rahmen der Standardabweichung relativ konstant und die Bruchdehnung fällt ab. Genau derselbe Effekt konnte auch im vorherigen Abschnitt bei CoPo 2 beobachtet werden und es kann in Kombination mit den rheologischen Messergebnissen wiederum darauf geschlossen werden, dass keine Langketten im Material erzeugt werden konnten.

3.6 (Teil-)Rezyklate

Tab. 3.6: Übersicht der (Teil-)Rezyklat Blends

Bezeichnung	Komp. 1	Komp. 2	Temp.
TRPP 1	100 % TRPP 1	/	240 °C
TRPP 1 mP	99 % TRPP 1	1 % Podic	240 °C
TRPP 2	100 % TRPP 2	/	240 °C
TRPP 2 mP	99 % TRPP 2	1 % Podic	240 °C
RPP 1	100 % RPP 1	/	240 °C
RPP 1 mP	99 % RPP 1	1 % Podic	240 °C
RPP 2	100 % RPP 2	/	240 °C
RPP 2 mP	99 % RPP 2	1 % Podic	240 °C

3.6.1 DSC und TGA

Um die einzelnen Werkstoffe zunächst etwas näher charakterisieren zu können, wurden sowohl DSC (Bestimmung der im Material vorhandenen Komponenten) als auch TGA Analysen durchgeführt.

Anmerkung: Im Zuge der Probenpräparation wurde bei den Rohrrezyklaten darauf geachtet möglichst Materialkörnchen aller Farben für jede Probe zu verwenden, um eine gute Durchmischung der verschiedenen Bestandteile gewährleisten zu können.

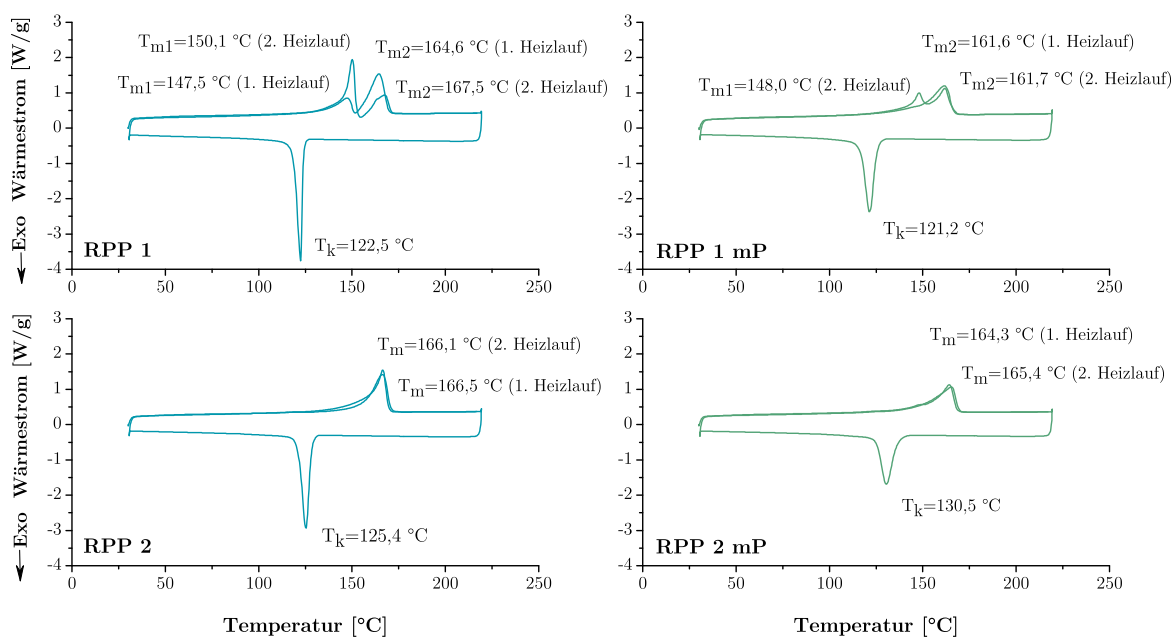


Abb. 3.21: DSC Rohrrezyklate

In Abbildungen 3.21 sind die, aus der DSC Messung resultierenden, Kurven für die beiden Rohrrezyklate mit und ohne Podic dargestellt. Beim unverstärkten Polymer (RPP 1) sind zwei Schmelzpeaks (T_{m1} , T_{m2}) erkennbar, was prinzipiell charakteristisch für das Vorhandensein von zwei Komponenten mit unterschiedlichen Schmelztemperaturen im Material ist. In diesem Fall liegt allerdings die Vermutung nahe, dass es sich um β -nukleiertes Polypropylen handelt.

Bei Polypropylenen können nicht nur verschiedene Ketten- sondern auch verschiedene Kristallstrukturen auftreten. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen führen wiederum zu unterschiedlichen Materialeigenschaften. Im Zuge herkömmliche Herstellungsverfahren wird überwiegend die Ausbildung von sogenannten α -Kristallphasen begünstigt. Durch den Einsatz von Nukleierungsmitteln in Kombination mit speziellen Verarbeitungsparametern kann allerdings die Formierung anderer Strukturen, zum Beispiel β -Kristallphasen (β -nukleiertes PP) initiiert werden. Der Entscheidende Vorteil von β -nukleiertem PP liegt, ähnlich wie bei Copolymeren, darin, dass die Schlagzähigkeit erheblich gesteigert wird und sogar bei geringen Temperaturen noch sehr ausgeprägt ist. Es entsteht also ein Eigenschaftsprofil, das für Rohrleitungssysteme mit höheren Betriebsdrücken und Temperaturschwankungen sehr attraktiv ist. [72] [73]

Die gemessenen Schmelztemperaturen von RPP 1 sind mit rund 150 °C für die β -Phase und 165 °C für die α -Phase in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Anhand der Peakhöhe ist außerdem erkennbar, dass die β -Phase sehr ausgeprägt zu sein scheint, was vor allem durch das verwendete Nukleierungsmittel sowie den Verarbeitungsparametern beeinflusst wird. [72] [73]

Das Talkum verstärkte Rezyklat (RPP2) zeigt allerdings ein, für PP Homopolymere, klassisches Schmelzverhalten. Es ist nur ein Peak, nämlich jener der α -Phase bei 166 °C erkennbar.

Außerdem ist noch ersichtlich, dass die Schmelztemperaturen beider Polymere durch die Zugabe von Podic nicht wesentlich verändert werden. Im Fall von RPP 2 kann allerdings eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur T_k um rund 5 °C beobachtet werden. Dabei handelt es sich um einen aus der Literatur bekannten Nebeneffekt der Reaktivextrusion von PP Homopolymeren, der einer erhöhten Keimbildungsrate bei der Präsenz von Langketten zugeschrieben wird. Chikhalikar et al. konnten diesen Effekt im Zuge ihrer Untersuchungen ebenfalls bei Langkettenverzweigten Copolymeren beobachten. Somit könnte das Kristallisationsverhalten von RPP 1 bereits ein Hinweis darauf sein, dass keine Langkettenverzweigungen im Material vorhanden sind. [65]

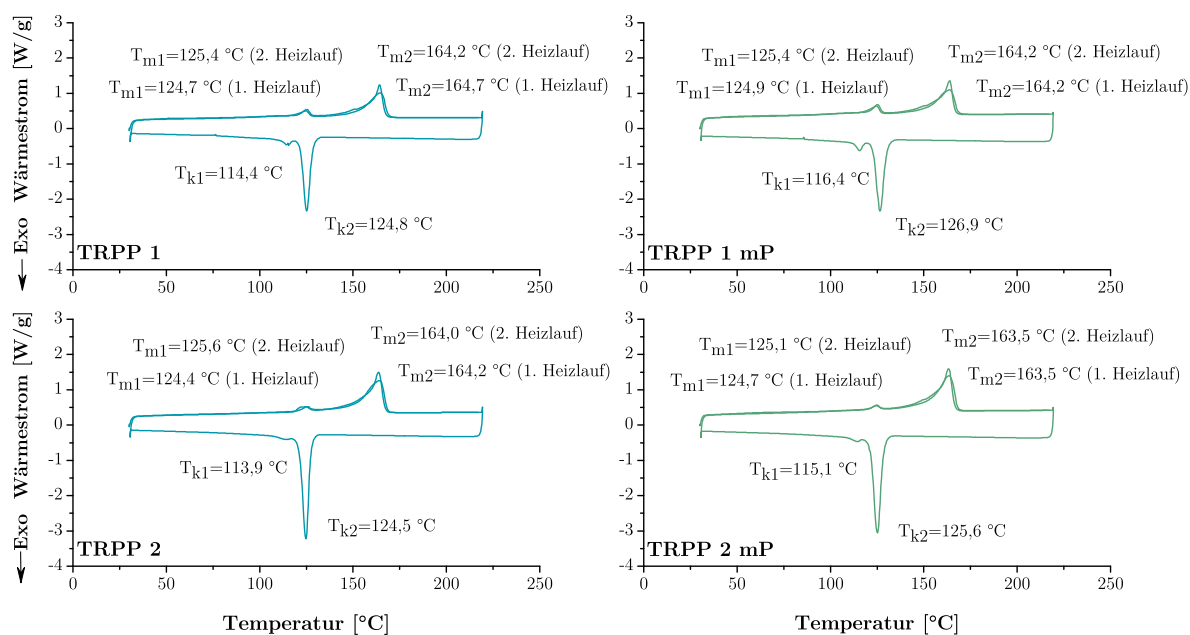


Abb. 3.22: DSC Teilrezyklate

Abbildung 3.22 stellt die Ergebnisse der DSC Messung der Circular Compounds dar. Diese weisen den Datenblättern [31] [32] zu Folge zumindest einem Massenanteil von 50 % an recycelten Haushaltsabfällen auf, wobei dieser Rezyklatanteil alle möglichen PP Typen beinhalten kann. Der charakteristische Schmelzpeak T_{m2} beider Materialien ist der PP α -Phase zuzuschreiben. Zusätzlich tritt ein zweiter Peak bei einer geringeren Temperatur von circa 125 °C auf. Dieser kann der Polyethylen Phase von Copolymeren oder Blends zugeschrieben werden. Die Höhe des Peaks lässt außerdem vermuten, dass der Polyethylen Anteil in TRPP 1 höher als in TRPP 2 ausfällt. In diesem Fall kann keine Änderung von T_k durch die Zugabe von Podic beobachtet werden. [74]

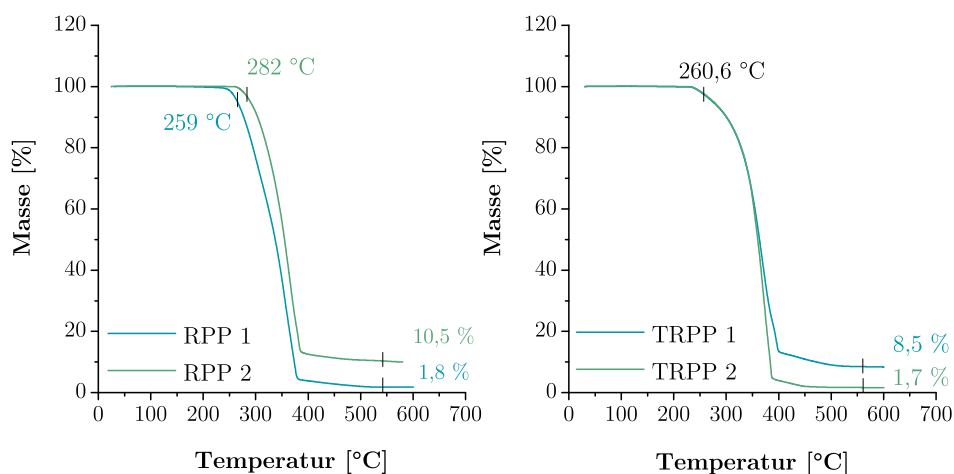


Abb. 3.23: TGA (Teil-)Rezyklate unter Luftatmosphäre

In Abbildung 3.23 sind die TGA Kurven der Rohrrezyklate und Circular Compounds dargestellt. Durch die vollständige Zersetzung des Polymers, konnte für RPP 2 der mineralische Füllstoffanteil bestimmt werden. Er entspricht der verbleibenden prozentualen Masse und liegt bei rund 10 %. Auch TRPP 1 weist mit 8,5 % eine erhöhte verbleibende Masse auf. In den Datenblättern [31] [32] wird der vorhandene Aschegehalt von TRPP 1 beziehungsweise TRPP 2 mit < 5 % und < 2 % angegeben. TRPP 2 bewegt sich also perfekt im Rahmen dieser Angaben, TRPP 1 weist hingegen einen etwas höheren Gehalt auf beziehungsweise beinhaltet möglicherweise noch einen geringen Anteil anderer, nicht zersetzbarer, Komponenten.

Ergänzend kann aus der Messung auch noch eine Aussage darüber getroffen werden, bei welcher Temperatur der Masseabbau der Materialien unter Luftatmosphäre beginnt, was eine nicht unwesentliche Information für die thermische Verarbeitung der Werkstoffe darstellt. Bei RPP 1, TRPP 1 und TRPP 2 ist das in etwa bei 260 °C der Fall. Für RPP 2 liegt der Wert mit 282 °C etwas höher, was laut Nasrin et al. am Talkum Gehalt liegen könnte, der sich im Zuge ihrer Untersuchungen als positiv für die thermische Materialstabilität herausgestellt hat. [75]

3.6.2 Rheologische Analyse

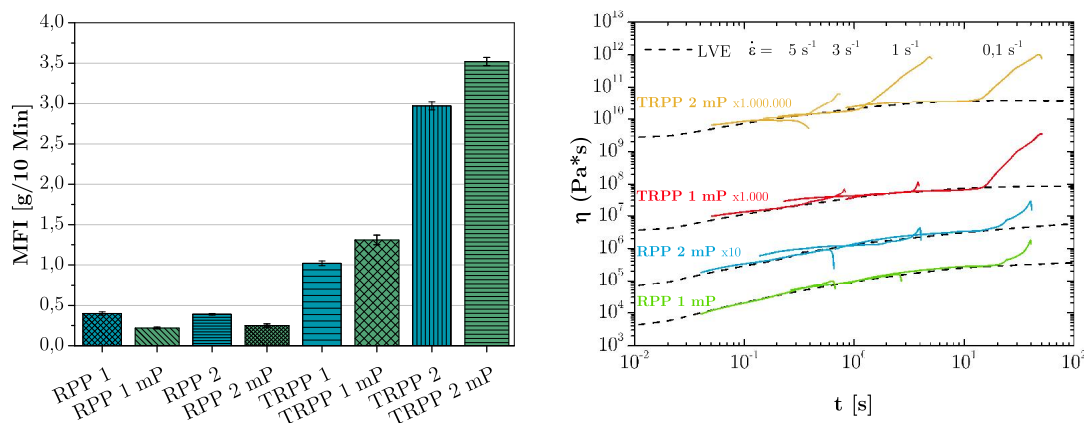


Abb. 3.24: MFI und Dehnrheologie (Teil-)Rezyklat Blends

Im Fall der Rohrrezyklate kann im Rahmen aller analysierten Polypropylene erstmals eine Senkung der Schmelzflussrate nach der Zugabe von Podic beobachtet werden (Abb. 3.24). Das könnte einerseits Hinweis auf ein Überwiegen von Stabilisierungsreaktionen im Zuge der Reaktivextrusion sein, andererseits ist die Messgenauigkeit bei derartig geringen Schmelzflussraten aber auch etwas limitiert. Bei TRPP 1 und 2 kann wiederum der übliche MFI Anstieg durch die Zugabe von Podic beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Dehnrheologie zeigen für die Rohrrezyklate nur geringe Dehnverfestigungen bei niedrigen Dehnraten, wobei das Verhalten bei RPP 2 etwas ausgeprägter ist. Das ist wiederum auch in guter Übereinstimmung mit der erhöhten Kristallisationstemperatur des Materials, die bei der DSC Messung beobachtet werden konnte. Bei den beiden Circular Compounds sind die Ausschläge ausgeprägter und auch bei höheren Dehnraten ist noch ein Effekt erkennbar. Für diese Materialien konnte allerdings keine signifikante Änderung von T_k beobachtet werden. Möglicherweise bedarf es im Zusammenhang mit Copolymeren einer noch ausgeprägteren Dehnverfestigung beziehungsweise mehr Langkettenverzweigungen, um eine sichtbare Änderung des Kristallisationsverhaltens hervorrufen zu können. Chikhalikar et al. konnten, wie bereits erwähnt, in ihrer Arbeit eine Änderung von T_k feststellen, allerdings zeigten sich bei ihnen in der Dehnrheologie auch bei höheren Dehnraten von bis zu 10 s^{-1} Dehnverfestigungen (gemessen bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$). [65]

3.6.3 Mechanische Analyse

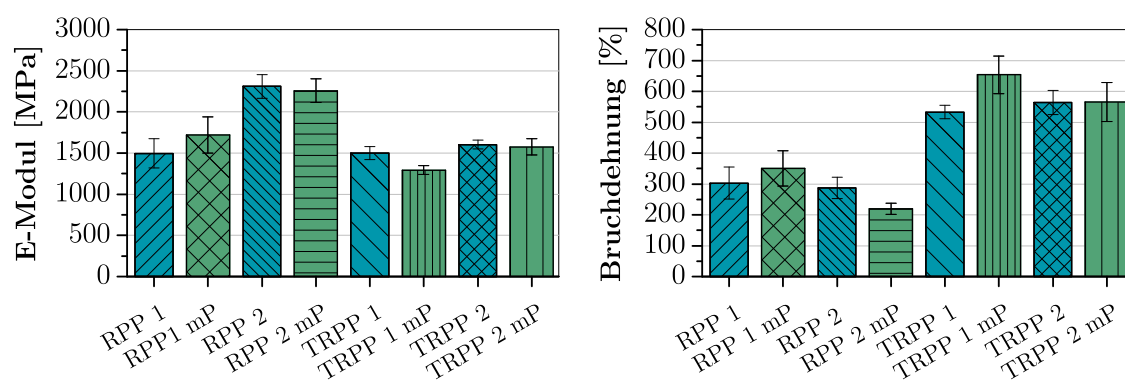


Abb. 3.25: Zugversuch (Teil-)Rezyklat Blends

Die Ergebnisse der Zugversuche der (Teil-)Rezyklat Blends (Abb. 3.25) fallen unter Berücksichtigung aller bisherigen Beobachtungen im Rahmen der Materialmodifizierung mit Podic (tendenziell Abfall des E-Moduls und Anstieg der Bruchdehnung) etwas ungewöhnlich aus. Bei RPP 2 und TRPP 1 kann, wie meist zuvor, ein zumindest geringer Abfall des E-Moduls beobachtet werden. Der Elastizitätsmodul von RPP 1 steigt jedoch an und auch die Bruchdehnung wird im Vergleich zum Reinmaterial erhöht. Das abweichende Verhalten dieses Materials kann allerdings in Zusammenhang mit dem vermeintlichen Vorhandensein einer β -Kristallphase stehen. Die Bruchdehnung von RPP 2 fällt hingegen ab, so wie es auch beim Talkum verstärkten VPP 2 der Fall war. Bei TRPP 2 bleiben sowohl E-Modul als auch Bruchdehnung relativ konstant, obwohl bei diesem Material die signifikanteste Dehnverfestigung festgestellt werden konnte.

Allerdings bewegen sich die Unregelmäßigkeiten allesamt im Rahmen der teilweise etwas höheren Standardabweichungen und eine gewisse Unvorhersehbarkeit der Messergebnisse dürfte auch dadurch gegeben sein, dass es sich in diesem Fall tatsächlich um Recyclingmaterialien mit einer Vorgeschichte handelt.

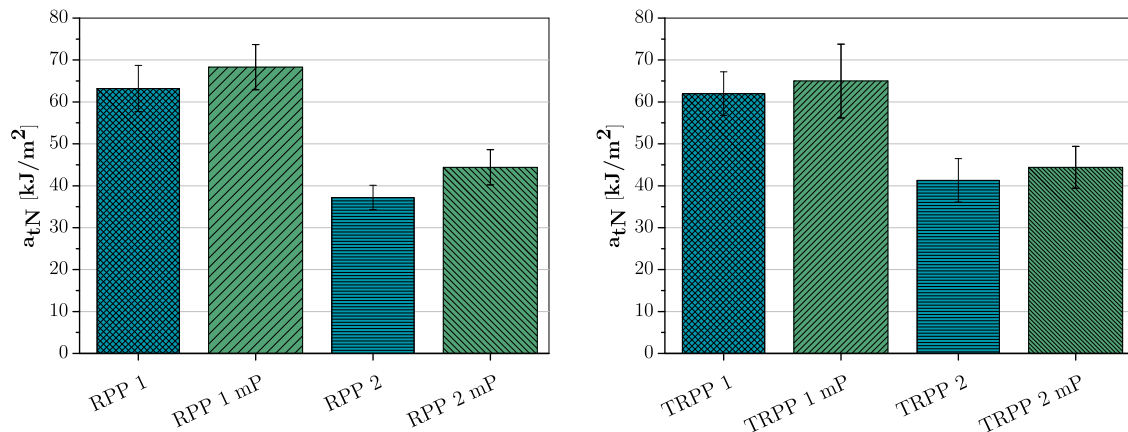


Abb. 3.26: Schlagzugversuch (Teil-)Rezyklat Blends

Für die, in Abbildung 3.26 dargestellten, gemessenen Schlagzugfähigkeiten, kann wiederum für alle Materialien im Mittel ein Anstieg beobachtet werden. Hervorzuheben sind außerdem die relativ hohen Schlagzugfähigkeiten von RPP 1 und TRPP 1, die einerseits passend für β -nukleiertes PP und andererseits für den vermeintlich höheren Ethylen-Anteil von TRPP 1 sind.

Somit ist an dieser Stelle abschließend noch erwähnenswert, dass die Reaktivextrusion mit Podic zumindest bei allen untersuchten Polypropylenen zu einer, wenn teilweise auch nur geringfügigen, Verbesserung der Schlagzugfähigkeit geführt hat.

Das Hauptaugenmerk bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit lag darin zu untersuchen, ob es möglich ist, durch Reaktivextrusion mit Peroxid unter Industrie tauglichen Bedingungen Langketten in verschiedenen Polypropylenen zu erzeugen. In weiterer Folge die Veränderungen der rheologischen und mechanischen Materialeigenschaften zu charakterisieren sowie mögliche Wechselwirkungen aufzuzeigen, um Upcycling Potentiale der Werkstoffe im Zuge eines derartigen Verarbeitungsprozesses zu finden.

Die Reaktivextrusion wurde in einem 3-Zonen Einschneckenextruder unter Anwesenheit eines Massenanteils von 1 % Dimyristyl Peroxyddicarbonat (Peroxan C126, kurz Podic) bei 240 °C durchgeführt. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden folgende Polypropylen Typen beziehungsweise Szenarien berücksichtigt:

- Verunreinigung von PP Homopolymeren durch Fremdpolymere (PS)
- Vermischung von PP Homopolymeren mit unterschiedlichen Schmelzflussraten
- Copolymere mit unterschiedlichen Schmelzflussraten
- Mehrfach verarbeitete PP Homo- und Copolymere
- Glasfaser und Talkum verstärkte Polypropylene mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt
- Teilrezyklate (Circular Compounds) und zerkleinerte Altrohre

Die Erzeugung von Langkettenverzweigungen bei gewählter Temperatur und Podic Konzentration ist definitiv möglich und im direkten Vergleich mit den bei 180 °C extrudierten Blends (Vorversuche) fallen die Dehnverfestigungen sogar signifikanter aus.

Das mechanische Eigenschaftsprofil von langkettenverzweigtem Polypropylen mit einer geringen Konzentration an Verunreinigung in Form von Fremdpolymeren ähnelt durchaus einem mit Compatibilizern modifiziertem Material. Die mikroskopischen Analysen

ZUSAMMENFASSUNG

haben gezeigt, dass sogar das Gefüge unter Anwesenheit von Langketten bis zu einem gewissen Grad verfeinert wurde. Höhere Konzentrationen an Verunreinigung haben sich allerdings als Störfaktor für die Reaktivextrusion herausgestellt und die Zugabe von SIS und LUC hat in diesem Fall in Summe bessere Materialeigenschaften hervorgerufen. Durch eine erhöhte Zugabe von Compatibilizern ($>3\%$) könnten vor allem die Schlagzähigkeiten noch weitaus signifikanter verbessert werden, was aber wiederum dem Aspekt der finanziellen Wirtschaftlichkeit widerspricht.

PP Copolymere zeigen vor allem in Bezug auf mehrfache Recyclingzyklen großes Potential, da die Blends selbst nach wiederholter thermischer und mechanischer Belastung im Rahmen der untersuchten Eigenschaften gute Ergebnisse aufgewiesen haben. Außerdem verhalten sich die Änderungen der Schmelzflussraten sowie der mechanischen Eigenschaften bis zu zehnfacher Extrusion im Gegensatz zum Homopolymer nahezu linear, was den Vorteil einer gewissen Vorhersagbarkeit der Messwerte mit sich bringt.

Weiters liegt die Vermutung nahe, dass die Schmelzflussrate als Indikator für die Beweglichkeit der Ketten in der Schmelze, vor allem in rheologischer Hinsicht, maßgeblichen Einfluss auf den Prozess der Langkettenverzweigung ausübt und im Zuge der untersuchten Blends ein MFI Bereich von ca. $0,4 - 5 \text{ g}/10 \text{ Min}$ am besten für das Einbringen von Langkettenverzweigungen geeignet ist. Bei der Mischung von Homopolymeren verschiedener Schmelzraten scheint das neu entstehende Gefüge, selbst bei 50:50 Mischungen, nicht von beiden Komponenten in gleichen Maßen beeinflusst zu werden.

Füllstoffe wirken sich grundsätzlich eher negativ auf den Prozess der Reaktivextrusion aus, was aber in erster Linie an dem relativ hohen prozentualen Anteil der nicht polymerischen Phase im Material liegen dürfte, die es im Zuge der Verarbeitung nicht möglich macht ausreichend Langketten in die übrige Phase einzubringen, um signifikante Dehnverfestigungen hervorzurufen. Beziehungsweise wäre es auch denkbar, dass das Peroxid in gewisser Weise von mineralischen Füllstoffen aufgenommen wird.

Zusammenfassend hat sich gezeigt, dass die mechanischen Eigenschaften durch die Reaktivextrusion selbst dann beeinflusst werden, wenn in der rheologischen Analyse kaum Veränderungen nachweisbar sind. Diese Änderungen haben sich meist in Form von verringertem E-Modul sowie erhöhter Bruchdehnung und in jedem Fall verbesserter Schlagzugzähigkeit geäußert. Im Zuge der Viskositätsanalyse haben sich vor allem mögliche Nebenreaktionen, die ein ähnliches Verhalten wie Langkettenverzweigungen hervorrufen, als herausfordernd herausgestellt. Nichts desto trotz sind aber in allen untersuchten Materialkategorien Upcycling Potentiale durch eine Peroxid induzierte Langkettenverzweigung erkennbar.

Das Verhalten von reinen Homopolymeren ist im Zusammenhang mit der Peroxid induzierten Langkettenverzweigung bereits gut erforscht, doch der Überbegriff Polypropylen umfasst weit mehr als nur diesen einen Materialtypen. Nachdem eine einigermaßen sortenreine Abfalltrennung technisch bereits schwierig umsetzbar und finanziell oft nicht rentabel ist, wäre eine typenreine Trennung nach jetzigem Stand der Technik nahezu utopisch. Aus den wesentlichen Ergebnissen der durchgeführten Arbeit lassen sich jedoch einige Forschungsansätze ableiten, deren Weiterverfolgung wichtige Erkenntnisse auf diesem Gebiet bringen könnten.

Die Modifizierung mit Podic hat in Bezug auf die mikroskopische Analyse der Polypropylen - Polystyrol Blends bei geringerer Konzentration an Verunreinigung durchaus eine Verfeinerung des neu entstandenen Gefüges bewirkt. Eine Simulation diverser anderer Fremdpolymer Verunreinigungen könnte zeigen, ob Podic auch bis zu einem gewissen Grad als Compatibilizer eingesetzt werden könnte.

Beim mehrfach extrudierten Copolymer konnte trotz der wiederholten thermischen und mechanischen Belastung ein sehr gutes Stabilitätsverhalten beobachtet werden. Bei genauerem Verständnis der ablaufenden Nebenreaktionen (auch in Bezug auf den Ethylen Gehalt) könnte Copolymeren somit ein sehr hohes Upcycling Potential zugeschrieben werden.

Im Zuge sehr hoher beziehungsweise niedriger Schmelzflussraten scheinen Nebenreaktionen durch veränderte Kettenbeweglichkeit begünstigt zu sein. Die allgemeine Wichtigkeit des Viskositätsverhältnisses beim Blenden von Kunststoffen hat sich bei den PP Homopolymer Blends in Form von eher unerwarteten Messergebnissen in Bezug auf die rheologischen und mechanischen Eigenschaften gezeigt. Letztere könnten aber wiederum zusätzlich auch durch die Spritzgussbedingungen negativ beeinflusst worden sein. Hierbei bedarf es allerdings noch weiterer Analysen in größerem Umfang, um diese Ver-

AUSBLICK

mutungen zu verifizieren beziehungsweise vielleicht tatsächlich einen bestimmten MFI Bereich oder ein Grenz-Viskositätsverhältnis abgrenzen zu können.

Bei verstärkten Materialien konnten trotz des hohen Anteils der nicht polymerischen Phase zumindest Tendenzen einer Dehnverfestigung beobachtet werden. Materialien mit geringerem Füllstoffgehalt könnten in diesem Zusammenhang also durchaus bessere Ergebnisse liefern.

Schlussendlich bedarf es in den jeweiligen Teilbereichen aber noch detaillierter Forschungsarbeit, um von einer möglichst pauschal einsetzbaren Lösung für das Upcycling von Polypropylen sprechen zu können.

A

A.1 Abkürzungen

ASTM	American Society for Testing and Materials
DIN	Deutsche Industrienorm
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
E-Modul	Elastizitätsmodul
EU	Europäische Union
LUC	Lucofin
MFI	Melt Flow Index (Schmelzflussrate)
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
Podic	Peroxyddicarbonat (Peroxan C126)
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SIS	Polystyrol-block-Polyisopren-block-Polystyrol
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultraviolett
a_{tN}	Schlagzugfähigkeit
ε	Bruchdehnung
$\dot{\varepsilon}$	Dehnrage
N	Stichprobenumfang
η	Viskosität
σ	Standardabweichung
T_m	Schmelztemperatur
T_k	Rekristallisationstemperatur
\bar{x}	Arithmetischer Mittelwert

A.2 Messergebnisse

Tab. A.1: Übersicht Messergebnisse

Bezeichnung	MFI [g/10 min]	E-Modul [MPa]	ϵ [%]	a_{tN} [kJ/m ²]
PP90:PS10	5,06 ± 0,20	1955 ± 95	519,5 ± 8,7	26,0 ± 3,4
PP90:PS10 mP	4,88 ± 0,07	1948 ± 45	519,5 ± 10,3	33,8 ± 2,8
PP90:PS10 SIS1	5,06 ± 0,11	1902 ± 16	510,6 ± 19,9	29,2 ± 1,1
PP90:PS10 SIS3	4,69 ± 0,08	1832 ± 31	619,6 ± 13,7	34,7 ± 3,8
PP90:PS10 SIS5	4,50 ± 0,07	1714 ± 38	725,4 ± 17,8	52,2 ± 4,9
PP90:PS10 LUC3	4,46 ± 0,08	1634 ± 34	591,5 ± 34,3	40,2 ± 2,2
PP75:PS25	5,14 ± 0,14	2027 ± 92	13,5 ± 1,7	16,1 ± 2,4
PP75:PS25 mP	6,00 ± 0,05	2081 ± 122	42,8 ± 11,4	21,1 ± 2,2
PP75:PS25 SIS1	6,23 ± 0,21	2038 ± 51	51,3 ± 6,4	24,0 ± 4,8
PP75:PS25 SIS3	5,06 ± 0,11	1907 ± 64	233,9 ± 38,5	30,5 ± 3,2
PP75:PS25 SIS5	4,75 ± 0,05	1800 ± 39	357,6 ± 26,9	34,2 ± 4,5
PP75:PS25 LUC3	5,88 ± 0,16	1811 ± 101	52,8 ± 9,1	21,8 ± 3,3
PP2	2,74 ± 0,08	1616 ± 38	821,2 ± 3,5	38,8 ± 6,2
PP1:2 mP	1,57 ± 0,02	1873 ± 81	605,5 ± 39,6	48,7 ± 6,1
PP1:3 mP	2,37 ± 0,04	1860 ± 131	626,1 ± 42,5	42,7 ± 5,6
PP1:4 mP	3,52 ± 0,04	2124 ± 95	40,1 ± 9,4	38,4 ± 3,9
PP2:3 mP	5,10 ± 0,09	2161 ± 62	566,8 ± 16,9	28,5 ± 4,9
PP2:4 mP	7,91 ± 0,15	2116 ± 36	42,4 ± 10,7	36,1 ± 6,0
PP3:4 mP	12,02 ± 0,44	2055 ± 30	11,7 ± 2,7	24,7 ± 6,1
PP1:2:3:4 mP	5,68 ± 0,21	2039 ± 26	579,5 ± 23,2	34,4 ± 4,5
CoPo 4 0x	0,92 ± 0,01	1702 ± 80	536,9 ± 33,2	50,5 ± 1,1
CoPo 4 0x mP	1,33 ± 0,04	1478 ± 39	743,3 ± 30,7	55,2 ± 1,8
CoPo 4 1x	1,10 ± 0,02	1569 ± 48	602,4 ± 30,7	49,5 ± 3,5
CoPo 4 1x mP	1,81 ± 0,02	1334 ± 103	805,9 ± 21,5	54,9 ± 1,6
CoPo 4 5x	1,86 ± 0,08	1433 ± 25	731,7 ± 30,2	50,4 ± 4,5
CoPo 4 5x mP	2,77 ± 0,10	1271 ± 82	834,7 ± 28,5	56,3 ± 1,6
CoPo 4 10x	3,25 ± 0,13	1295 ± 115	770,5 ± 11,6	49,1 ± 0,5
CoPo 4 10x mP	3,99 ± 0,18	1154 ± 21	831,2 ± 21,4	56,5 ± 2,3
PP 1 0x	0,74 ± 0,07	1853 ± 30	341,4 ± 65,1	53,4 ± 3,1
PP 1 1x	0,84 ± 0,01	1869 ± 33	373,8 ± 65,2	53,8 ± 4,7
PP 1 5x	1,81 ± 0,02	1851 ± 44	581,7 ± 27,2	34,9 ± 5,9
PP 1 10x	4,93 ± 0,09	1713 ± 33	787,1 ± 27,4	24,6 ± 4,1

ANHANG

CoPo 1	$0,35 \pm 0,01$	1780 ± 84	$381,8 \pm 55,3$	$57,5 \pm 6,6$
CoPo 1 mP	$0,38 \pm 0,01$	1661 ± 53	$413,1 \pm 50$	$60,2 \pm 7,3$
CoPo 2	$0,24 \pm 0,01$	2253 ± 358	$154,0 \pm 50,2$	$54,5 \pm 1,$
CoPo 2 mP	$0,26 \pm 0,01$	2184 ± 192	$92,4 \pm 26,7$	$54,7 \pm 5,2$
CoPo 3	$0,35 \pm 0,01$	1851 ± 35	$243,3 \pm 37,5$	$61,6 \pm 5,2$
CoPo 3 mP	$0,36 \pm 0,01$	1682 ± 84	$300,8 \pm 82,4$	$65,9 \pm 6,1$
CoPo 3 1x mP	$0,37 \pm 0,01$	/	/	/
CoPo 3 2x mP	$0,41 \pm 0,01$	/	/	/
VPP 1	$2,21 \pm 0,03$	5974 ± 381	$3,2 \pm 0,2$	$27,1 \pm 2,9$
VPP 1 mP	$3,25 \pm 0,06$	4955 ± 428	$3,8 \pm 0,1$	$29,4 \pm 3,8$
VPP 2	$5,88 \pm 0,03$	4106 ± 183	$10,3 \pm 0,8$	$17,2 \pm 1,5$
VPP 2 mP	$6,47 \pm 0,14$	$4272,1 \pm 140$	$3,6 \pm 0,3$	$18,6 \pm 2,2$
TRPP 1	$1,02 \pm 0,03$	1500 ± 78	$532,7 \pm 21,5$	$62,0 \pm 5,2$
TRPP 1 mP	$1,31 \pm 0,06$	1294 ± 51	$654,1 \pm 61,2$	$65,0 \pm 8,8$
TRPP 2	$2,97 \pm 0,05$	1603 ± 55	$563,5 \pm 38,7$	$41,3 \pm 5,1$
TRPP 2 mP	$3,52 \pm 0,05$	1574 ± 98	$565,1 \pm 62,8$	$44,4 \pm 5,1$
RPP 1	$0,40 \pm 0,02$	1494 ± 177	$302,9 \pm 52,2$	$63,2 \pm 5,5$
RPP 1 mP	$0,22 \pm 0,01$	$1720,7 \pm 225$	$351,8 \pm 58,5$	$68,3 \pm 5,4$
RPP 2	$0,39 \pm 0,01$	2308 ± 148	288 ± 34	$37,2 \pm 2,9$
RPP 2 mP	$0,25 \pm 0,02$	2259 ± 142	$219,9 \pm 17,7$	$44,4 \pm 4,2$

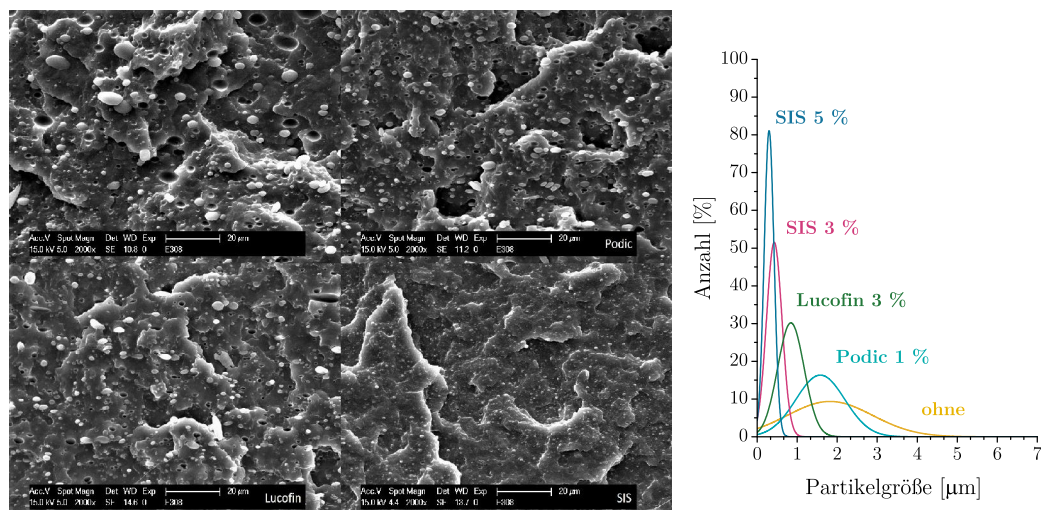


Abb. A.1: Partikelgröße PP90:PS10 Blends

Die, für die statistische Auswertung (Tab. A.2), herangezogenen Einzelwerte beschreiben die mittleren Partikeldurchmesser in μm , berechnet aus den Flächen der einzelnen Partikel. In Abbildung A.1 sind ergänzend noch ausgewählte REM Aufnahmen der PP90:PS10 Blends dargestellt (Massenanteil LUC und SIS: 3 %).

Tab. A.2: Normalverteilung REM

Bezeichnung	N	\bar{x}	σ	Min.	Max.
PP90:PS10	200	1,82	1,06	0,65	7,18
PP90:PS10 mP	200	1,58	0,61	0,63	3,75
PP90:PS10 SIS3	200	0,43	0,19	0,15	1,01
PP90:PS10 SIS5	200	0,30	0,12	0,14	0,88
PP90:PS10 LUC3	200	0,84	0,33	0,31	1,82
PP75:PS25	200	2,79	1,95	0,85	11,70
PP75:PS25 mP	200	2,43	1,78	0,59	9,21
PP75:PS25 SIS3	200	1,09	0,50	0,33	2,74
PP75:PS25 SIS5	200	0,52	0,23	0,21	1,22
PP75:PS25 LUC3	200	2,43	1,78	0,59	9,21

Literaturverzeichnis

- [1] D.B. Malpass and E.I. Band. *Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts Processes*. Wiley: New Jersey, USA, 2012.
- [2] D. Tripathi. *Practical Guide to Polypropylene*. Rapra Technology Ltd.: Shropshire, UK, 2002.
- [3] P. Eyerer, T. Hirth and P. Elsner. *Polymer Engineering: Technologien und Praxis*. Springer: Berlin Heidelberg, Deutschland, 2008.
- [4] S. Koltzenburg, M. Maskos and O. Nuyken. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer: Berlin Heidelberg, Deutschland, 2014.
- [5] W. Keim. *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*. Wiley: Weinheim, Deutschland, 2006.
- [6] N. Pasquini. *Polypropylene Handbook*. Carl Hanser Verlag: München, Deutschland, 2006.
- [7] E. Baur, T.A. Osswald and N. Rudolph. *Plastics Handbook: The Resource for Plastics Engineers*. Carl Hanser Verlag: München, Deutschland, 2019.
- [8] C. Hopmann and W. Michaeli. *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. Carl Hanser Verlag: München, Deutschland, 2017.
- [9] H. Fritsche, C. Fritsche, W. Gradl, J. Kolbinger, K. Küspert, G. Lindenblatt, D. Morgner, T. Paus, A. Schmidt, and F. Schwarze. *Fachkunde Kunststofftechnik*. Verlag Europa Lehrmittel: Haan-Gruiten, Deutschland, 2016.
- [10] F. Raju. *Recycling of polymers : methods, characterization and applications*. Wiley: Weinheim, Deutschland, 2017.
- [11] PlasticsEurope. *Plastics-the facts 2018*. <https://www.plasticseurope.org>, 2018.
- [12] K. Ragaert, L. Delva, and K. Van Geem. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69:24 – 58, 2017.
- [13] R. Biswajit, P. Vivek, J. Priyajit, and V.K. Srivastava. Sorting of plastic waste for effective recycling. *International Journal of Applied Science and Engineering Research*, 4, 01 2015.

LITERATURVERZEICHNIS

- [14] T.P. Haider, C. Völker, J. Kramm, K. Landfester, and F.R. Wurm. Plastics of the future? the impact of biodegradable polymers on the environment and on society. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(1):50–62, 1 2019.
- [15] Batoko. <https://www.batoko.com>.
- [16] Plastic Whale. Plastic Whale Fishing Brochure. <https://www.plasticwhale.com>.
- [17] MacRebur. Mac Rebur Media Pack. <https://www.macrebur.com>.
- [18] Borealis. Datenblatt Polypropylen HA104E, 2013.
- [19] Borealis. Datenblatt Polypropylen HC600TF, 2013.
- [20] Borealis. Datenblatt Polypropylen HD601CF, 2010.
- [21] Borealis. Datenblatt Polypropylen HF700SA, 2017.
- [22] Total. Datenblatt PPC 1640, 2009.
- [23] Total. Datenblatt PPC 1645, 2013.
- [24] Ineos. Datenblatt Eltex Tub 433NA00, 2008.
- [25] Borealis. Datenblatt PP BA110CF, 2010.
- [26] Borealis. Datenblatt PP GB311U, 2016.
- [27] Borealis. Datenblatt PP MD441U, 2015.
- [28] DIN EN 15343. *Kunststoffe - Kunststoff-Rezyklate - Rückverfolgbarkeit bei der Kunststoffverwertung und Bewertung der Konformität und des Rezyklatgehalts*. 2008.
- [29] DIN EN 15345. *Kunststoffe - Kunststoff-Rezyklate - Charakterisierung von Polypropylen (PP)-Rezyklaten*. 2008.
- [30] DIN EN 15347. *Kunststoffe - Kunststoff-Rezyklate - Charakterisierung von Kunststoffabfällen*. 2008.
- [31] Total. Datenblatt RPPC 01GR, 2019.
- [32] Total. Datenblatt RPPC 03GR, 2019.
- [33] G. H. Michler and F. J. Baltá-Calleja. *Nano- and Micromechanics of Polymers: Structure, Modification and Improvement of Properties*. Carl Hanser Verlag: München, Deutschland, 2012.
- [34] Synthos. Datenblatt PS GP 152, 2017.
- [35] Sigma-Aldrich. Datenblatt Polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene, 2017.
- [36] Lucobit. Datenblatt Lucofin 1492M HG, 2017.

LITERATURVERZEICHNIS

- [37] M.E. Cangussú, A.P. de Azeredo, A.G. Simanke, and B. Monrabal. Characterizing long chain branching in polypropylene. *Macromolecular Symposia*, 377(1), 2 2018.
- [38] K. Pielichowski and J. Njuguna. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Rapra Technology Ltd.: Shropshire, UK, 2005.
- [39] A.D. Gotsis, B.L.F. Zeevenhoven, and A.H. Hogt. The effect of long chain branching on the processability of polypropylene in thermoforming. *Polymer Engineering & Science*, 44(5):973–982, 5 2004.
- [40] F. Kamleitner, B. Duscher, T. Koch, S. Knaus, K. Schmid, and V.-M. Archodoulaki. Influence of the molar mass on long-chain branching of polypropylene. *Polymers*, 9:442, 09 2017.
- [41] LyondellBasell. *A Guide to Polyolefin Injection Molding*, 2015.
- [42] Ineos. *Polypropylene Processing Guide*, 2007.
- [43] D. Graebeling. Synthesis of branched polypropylene by a reactive extrusion process. *Macromolecules*, 35(12):4602–4610, 2002.
- [44] S. Bouhelal, M.E. Cagiao, D. Benachour, and F.J. Baltá Calleja. Structure modification of isotactic polypropylene through chemical crosslinking: Toughening mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(5):2968–2976, 3 2007.
- [45] R.P. Lagendijk, A.H. Hogt, A. Buijtenhuijs, and A.D. Gotsis. Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties. *Polymer*, 42(25):10035 – 10043, 2001.
- [46] DIN EN ISO 527. *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften*. 2018.
- [47] DIN EN ISO 8256. *Kunststoffe - Bestimmung der Schlagzugzähigkeit*. 2005.
- [48] W. Grellmann and S. Seidler. *Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag: München, Deutschland, 2015.
- [49] J. Bauch and R. Rosenkranz. *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*. Springer: Berlin, Deutschland, 2017.
- [50] T. Schröder. *Rheologie der Kunststoffe: Theorie und Praxis*. Carl Hanser Verlag: München, Deutschland, 2018.
- [51] DIN EN ISO 1133. *Kunststoffe - Bestimmung der Schmelz-Massefließrate (MFR) und der Schmelz-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten*. 2018.
- [52] DIN EN ISO 11357. *Kunststoffe - Dynamische Differenz -Thermoanalyse (DSC)*. 2016.
- [53] G. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawie. *Thermal Analysis of Plastics*. Carl Hanser Verlag: München, Deutschland, 2012.

- [54] DIN EN ISO 11358. *Kunststoffe - Thermogravimetrie (TG) von Polymeren*. 2014.
- [55] P. Raghu, C. K. Nere, and R. N. Jagtap. Effect of styrene–isoprene–styrene, styrene–butadiene–styrene, and styrene–butadiene–rubber on the mechanical, thermal, rheological, and morphological properties of polypropylene/polystyrene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(2):266–277, 2003.
- [56] M. Yamaguchi and H. Miyata. Strain hardening behavior in elongational viscosity for binary blends of linear polymer and crosslinked polymer. *Polymer Journal*, 32:164–170, 02 2000.
- [57] R.D. Maier and M. Schiller. *Handbuch Kunststoff Additive*. Carl Hanser Verlag: München, Deutschland, 2016.
- [58] Z. Rzaev. Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: High performance engineering materials. *Int. Rev. Chem. Eng.*, 3, 05 2011.
- [59] W. Brostow, T. Holjevac Grgurić, O. Olea-Mejia, D. Pietkiewicz, and V. Rek. Polypropylene + polystyrene blends with a compatibilizer. part 2. tribological and mechanical properties. *E-Polymers*, 8, 03 2008.
- [60] J. Gao, X. Fu, M. Ding, and Q. Fu. Studies on partial compatibility of pp and ps. *Chinese Journal of Polymer Science*, 28(4):647–656, Jul 2010.
- [61] M.K. Fisches, D. Kazmer, R. Gao, G.W. Gordon, Z. Fan, and N. Asadiznajani. Verification of rheological mixing rules to the application of masterbatches. *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings*, 2:1073–1078, 01 2013.
- [62] J. Liao, N. Brosse, A. Pizzi, S. Hoppe, X. Xi, and X. Zhou. Polypropylene blend with polyphenols through dynamic vulcanization: Mechanical, rheological, crystalline, thermal, and uv protective property. *Polymers*, 11(7), 2019.
- [63] E. Vivaldo-Lima and E. Saldivar-Guerra. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. Wiley: New Jersey, USA, 2013.
- [64] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, and J. Verdu. Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of Materials Science*, 43(22):6999–7012, Nov 2008.
- [65] K. Chikhalikar, A. Deshpande, H. Pol, D. Dhoble, S. Jha, K. Jadhav, S. Mahajan, Z. Ahmad, S. Kulkarni, S. Gupta, and A. Lele. Long chain branched impact copolymer of polypropylene: Microstructure and rheology. *Polymer Engineering & Science*, 55(7):1463–1474, 7 2015.
- [66] S. Hermanová, J. Toháček, J. Jančář, and J. Kalfus. Effect of multiple extrusion on molecular structure of polypropylene impact copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, 94(10):1722 – 1727, 2009.

- [67] H.M. da Costa, V.D. Ramos, and M.C. Rocha. Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion. *Polymer Testing*, 24(1):86 – 93, 2005.
- [68] J. Tocháček, J. Jančář, J. Kalfus, and S. Hermanová. Processing stability of polypropylene impact-copolymer during multiple extrusion – effect of polymerization technology. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4):491 – 498, 2011.
- [69] H.M. da Costa, V.D. Ramos, and M.G. de Oliveira. Degradation of polypropylene (pp) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance. *Polymer Testing*, 26(5):676 – 684, 2007.
- [70] X. Guo, Z. Lin, Y. Wang, Z. He, M. Wang, and G. Jin. In-line monitoring the degradation of polypropylene under multiple extrusions based on raman spectroscopy. *Polymers*, 11(10):1698, 2019.
- [71] S. Elsheikhi, L. Mulvaney-Johnson, F. Campean, T. Gough, and P. Coates. Reprocessing of glass fibre reinforced polypropylene through injection moulding: Investigation of mechanical, physical and rheological properties. Conference: 26th Annual Meeting of The Polymer Processing Society. Banff, Canada, 07 2010.
- [72] D.G. Papageorgiou, K. Chrissafis, and D.N. Bikiaris. beta-nucleated polypropylene: Processing, properties and nanocomposites. *Polymer Reviews*, 55(4):596–629, 2015.
- [73] L. Pi, M. Nie, and Q. Wang. Crystalline composition and morphology in isotactic polypropylene pipe under combining effects of rotation extrusion and fibril beta-nucleating agent. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 25(S1):E195–E202, 2019.
- [74] M.P. Sepe. *Thermal Analysis of Polymers*. RAPRA Technology Limited Shawbury: Rapra review reports. Rapra Technology Limited: Shropshire, UK, 1997.
- [75] R. Nasrin, M. Gafur, and A. Bhuiyan. Characterization of isotactic polypropylene/talc composites prepared by extrusion cum compression molding technique. *Materials Sciences and Applications*, 06:925–934, 01 2015.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Meilensteine der Polypropylen Herstellung im 20.Jahrhundert [1]	2
1.2	Herstellung von Polypropylen [5]	3
1.3	Schematische Darstellung eines Extruders [8]	7
1.4	Formteilherstellung durch Spritzguss ¹ [4]	8
1.5	Schematische Darstellung Blasfolienanlage [4]	9
1.6	Kunststoffbedarf nach Segmenten in der EU plus CH/NO (2017) [11]	11
1.7	Recycling Codes [10]	13
1.8	Methoden der Sortierung für Kunststoffe [13]	13
1.9	Geschlossener Recyclingkreislauf	17
1.10	Prozentuale Aufteilung des gesammelten Abfallvolumens [11]	18
2.1	Taktizität von Polypropylen [3]	23
2.2	Aufbau PP Copolymere [2]	25
2.3	Rohrrezyklate	29
2.4	Kettenstrukturen [33]	31
2.5	Mühlen	33
2.6	Doppelschneckenextruder und Spritzgusseinheit	35
2.7	Probekörper für Schlagzug- und Zugversuche [46] [47]	36
2.8	Schlagzugversuch	37
2.9	Zugversuch	38
2.10	Platte-Platte-Rheometer	40
2.11	Messprinzip Dehnrheologie	41
2.12	Messprinzip DSC [3]	43
2.13	Messprinzip TGA [3]	44
3.1	MFI PP2-PS Blends	46
3.2	Dehnrheologie PP2-PS Blends	47
3.3	Zugversuch PP2-PS Blends	48
3.4	Schlagzugversuch PP2-PS Blends	49
3.5	Partikelgröße PP75:PS25 Blends	50
3.6	MFI PP1-4 Blends	51
3.7	Frequency Sweep und Dehnrheologie PP1-4 Blends	52
3.8	Zugversuch PP1-4 Blends	54
3.9	Schlagzugversuch PP1-4 Blends	55
3.10	MFI CoPo 4 Blends und PP 1	57

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

3.11	Frequency Sweep CoPo 4 Blends und PP 1	57
3.12	Dehnrheologie CoPo 4 Blends	58
3.13	Time Tests (230 °C) CoPo 4 Blends und PP 1	59
3.14	Zugversuch CoPo 4 Blends und PP 1	60
3.15	Schlagzugversuch CoPo 4 Blends und PP 1	61
3.16	MFI und Dehnrheologie Niedrig MFI CoPo Blends	63
3.17	Zugversuch Niedrig MFI CoPo Blends	64
3.18	Schlagzugversuch Niedrig MFI CoPo Blends	65
3.19	MFI und Dehnrheologie Verstärkte PP Blends	66
3.20	Zugversuch und Schlagzugversuch Verstärkte PP Blends	67
3.21	DSC Rohrrezyklate	68
3.22	DSC Teilrezyklate	70
3.23	TGA (Teil-)Rezyklate unter Luftatmosphäre	70
3.24	MFI und Dehnrheologie (Teil-)Rezyklat Blends	71
3.25	Zugversuch (Teil-)Rezyklat Blends	72
3.26	Schlagzugversuch (Teil-)Rezyklat Blends	73
A.1	Partikelgröße PP90:PS10 Blends	81

Tabellenverzeichnis

1.1	Typische Heizwerte verschiedener Materialien [3]	16
2.1	Eigenschaften und Anwendungen von PP HA104E [18]	23
2.2	Eigenschaften und Anwendungen von PP HC600TF [19]	24
2.3	Eigenschaften und Anwendungen von PP HD601CF [20]	24
2.4	Eigenschaften und Anwendungen von PP HF700SA [21]	24
2.5	Eigenschaften und Anwendungen von PPC 1640 [22]	25
2.6	Eigenschaften und Anwendungen von PPC 1645 [23]	26
2.7	Eigenschaften und Anwendungen von Eltex Tub 433NA00 [24]	26
2.8	Eigenschaften und Anwendungen von PP BA110CF [25]	26
2.9	Eigenschaften und Anwendungen von PP GB311U [26]	27
2.10	Eigenschaften und Anwendungen von PP MD441U [27]	27
2.11	Eigenschaften und Anwendungen von RPPCP 01GR [31]	28
2.12	Eigenschaften und Anwendungen von RPPCP 03GR [32]	29
2.13	Eigenschaften und Anwendungen von PS GP 152 [34]	30
2.14	Eigenschaften und Anwendungen von SIS [35]	30
2.15	Eigenschaften und Anwendungen von Lucofin 1492M HG [36]	31
2.16	Spritzguss Parameter	35
2.17	Programm Heizpressen	36
2.18	Scherrheologie Parameter	41
3.1	Übersicht der PP2-PS Blends	46
3.2	Übersicht der PP 1-4 Blends	51
3.3	Übersicht der CoPo 4 Blends und PP 1	56
3.4	Übersicht der Niedrig MFI CoPo Blends	63
3.5	Übersicht der Verstärkten PP Blends	66
3.6	Übersicht der (Teil-)Rezyklat Blends	68
A.1	Übersicht Messergebnisse	79
A.2	Normalverteilung REM	81