

# **Untersuchung der mechanischen Rezyklierbarkeit von technischen Biokunststoffen**

**Masterarbeit**

von

**Eva Christina Bles**

erstellt am

**Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe  
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Dipl.-Ing. Andrea Klein,  
Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Katharina Resch-Fauster  
Begutachtung: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter

Leoben, Juni 2016

---

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubter Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, Juni 2016

(Eva Blees)

---

## DANKSAGUNG

Die vorliegende Masterarbeit wurde im COMET-Projekt „Effect of Processing on Morphology of Injection Molded Parts“ (Projekt-Nr.: 2.S2) der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und des Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben (Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe) erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

An erster Stelle bedanke ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter für die Ermöglichung und Begutachtung der vorliegenden Arbeit.

Gleichermaßen danke ich Frau Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Katharina Resch-Fauster für die engagierte Betreuung und die vielen wertvollen Hinweise zur Niederschrift und Darstellung meiner Ergebnisse. Vielen Dank für die Geduld und Mühen!

Mein besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Andrea Klein für die fachliche Begleitung der vorliegenden Arbeit und die persönliche Unterstützung in allen Jahren meines Studiums.

Ebenso danken möchte ich den Mitarbeitern des PCCL und des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, die mir bei der praktischen Durchführung meiner Arbeit stets mit Rat und Tat zu Seite standen.

Nicht zuletzt gebührt mein Dank meiner Familie für ihre bedingungslose Unterstützung und die vielen ermutigenden Worte, sowie meinem Partner Thomas, der mir stets den Rücken stärkte.

---

## KURZFASSUNG

Als nachhaltige Polymerwerkstoffe mit großer werkstofflicher Leistungsfähigkeit halten technische Biokunststoffe mittlerweile verstärkt Einzug in unterschiedlichsten Applikationen. Die Verwertung und Verwertbarkeit von Abfällen aus Biokunststoffen ist bislang jedoch noch nicht umfangreich und systematisch untersucht. Die vorliegende Arbeit befasste sich daher mit der Untersuchung der prinzipiellen mechanischen Rezyklierbarkeit der technischen Biokunststoffe Polyamid 6.10 (PA 6.10), Polybutylensuccinat (PBS) und Polytrimethylenterephthalat (PTT), Celluloseacetatbutyrat (CAB) sowie eines Blends aus Polyhydroxybutyrat-co-valerat mit Polybutylenadipat-co-terephthalat (PHBV/PBAT). Die Simulation eines bis zu siebenfachen mechanischen Recyclings umfasste die Trocknung des jeweiligen Materials gefolgt von Extrusion und anschließender Granulierung. Die Analyse der Auswirkungen einer oftmaligen Aufbereitung auf das Eigenschaftsprofil erfolgte mittels spektroskopischer Methoden, dynamischer Differenzkalorimetrie, dynamisch-mechanischer Analyse und Zugversuchen.

Die Ergebnisse zeigten, dass mechanisches Recycling von technischen Biokunststoffen nicht nur weitestgehend möglich, sondern auch außerordentlich sinnvoll ist. Grundvoraussetzung dafür ist jedoch eine entsprechende Prozessführung bei der Verarbeitung. Bei PA 6.10 zeigte sich bereits nach einem Recyclingzyklus eine geänderte Morphologie sowie eine mit zunehmender Zahl der Wiederaufbereitung stärkere Vergilbung. Die mechanischen Performance-Eigenschaften änderten sich durch diese chemischen und physikalischen Strukturänderungen jedoch nur geringfügig. PBS zeigte bereits ab dem ersten Recyclingzyklus eine verringerte Molmasse sowie eine veränderte kristalline Morphologie. Wiederum wirkten sich diese Strukturänderungen bis zum letzten betrachteten Recyclingzyklus aber nicht signifikant auf die mechanischen Performance-Eigenschaften aus. Bei PTT wurde nach fünf Recyclingzyklen ein beginnender hydrolytischer Abbau festgestellt. Die mechanischen Performance-Eigenschaften waren dadurch jedoch nicht oder nur in vernachlässigbarem Ausmaß beeinflusst. Die mehrfache Verarbeitung von CAB führte zu einer kontinuierlichen Verringerung der Molmasse aufgrund des hydrolytischen Abbaus der Estergruppen. Damit verbunden war eine sukzessive Verringerung der Steifigkeit und eine Zunahme der Bruchdehnung. Bei PHBV/PBAT kam es bereits ab dem ersten Recyclingzyklus zu einem signifikanten Abbau der Molmasse verbunden mit einer Verschlechterung der mechanischen Performance-Eigenschaften und einer Versprödung, welche mit der Anzahl der Wiederholungszyklen kontinuierlich fortschritt.

---

## ABSTRACT

Technical biopolymers exhibit extraordinary performance characteristics and are sustainable alternatives to conventional plastics for numerous applications. However, recycling and recyclability of technical biopolymers has not been studied systematically and comprehensively so far. Hence, this study aims to assess the mechanical recyclability of technical biopolymers polyamide 6.10 (PA6.10), poly(butylene succinate) (PBS), and poly(trimethylene terephthalate) (PTT), cellulose acetate butyrate (CAB), and a blend of poly(hydroxybutyrate-co-valerate) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PHBV/PBAT). The simulation of the mechanical recycling process (up to sevenfold iteration) included drying of the materials followed by extrusion and granulation. The effect of repeated processing on material performance characteristics was analyzed by spectroscopic techniques, differential scanning calorimetry, dynamic-mechanical analysis and tensile testing.

The results clearly demonstrate that the mechanical recyclability of technical biopolymers is high. However, this requires adequate process control and thorough adjustment of processing parameters. Repeated processing resulted in modifications in morphology along with significant yellowing in PA 6.10. However, mechanical performance characteristics were not significantly affected by these changes in chemical and physical structure. For PBS a reduction in molecular weight as well as changes in crystalline morphology were observed with increasing number of processing cycles. Again, mechanical performance characteristics were not affected by repeated processing. Repeated processing initiated hydrolytic degradation in PTT. Nevertheless, mechanical performance characteristics were impaired to a low extent. Hydrolytic degradation was also observed for CAB. Reduced molecular weight yielded a decrease in stiffness and an increase in strain at break. Molecular weight was also significantly reduced for PHBV/PBAT already after one processing cycle, which caused a deterioration of mechanical performance properties and significant embrittlement.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>ABKÜRZUNGEN</b> . . . . .	2
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> . . . . .	4
<b>1 EINLEITUNG</b> . . . . .	6
<b>2 GRUNDLAGEN</b> . . . . .	8
2.1 Biokunststoffe . . . . .	8
2.1.1 Biobasierte Kunststoffe . . . . .	9
2.1.2 Bioabbaubare Kunststoffe . . . . .	11
2.1.3 Ökonomische Betrachtung von Biokunststoffen . . . . .	13
2.2 Recycling von polymeren Werkstoffen . . . . .	15
2.2.1 Mechanisches Recycling von Kunststoffen . . . . .	18
2.2.2 Verarbeitungsbedingte Alterung von polymeren Werkstoffen . . . . .	19
2.2.3 Verbesserung der Rezyklatqualität . . . . .	23
2.3 Stand der Forschung zur mechanischen Rezyklierbarkeit von Biokunststoffen	25
<b>3 EXPERIMENTELLES</b> . . . . .	29
3.1 Werkstoffe . . . . .	29
3.1.1 Celluloseacetatbutyrat . . . . .	29
3.1.2 Bio-Polyamid 6.10 . . . . .	30
3.1.3 Polybutylensuccinat . . . . .	31
3.1.4 Polyhydroxybutyrat-co-valerat/Polybutylenadipat-co-terephthalat-Blend	31
3.1.5 Polytrimethylenterephthalat . . . . .	32
3.2 Simulation des mechanischen Recyclingprozesses . . . . .	33
3.3 Probenvorbereitung und Prüfmethode(n) . . . . .	35
3.3.1 Spektroskopie . . . . .	35
3.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .	36
3.3.3 Konditionierung . . . . .	37
3.3.4 Dynamisch-mechanische Analyse . . . . .	38
3.3.5 Zugversuche . . . . .	39
<b>4 ERGEBNISSE</b> . . . . .	40
4.1 Celluloseacetatbutyrat . . . . .	40
4.2 Polyamid 6.10 . . . . .	47

---

4.3	Polybutylensuccinat . . . . .	56
4.4	Polyhydroxybutyrat-co-valerat/Polybutylenadipat-co-terephthalat-Blend . . . . .	62
4.5	Polytrimethylenterephthalat . . . . .	68
4.6	Bewertung der Recyclingfähigkeit der untersuchten Biokunststoffe . . . . .	73
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK . . . . .</b>	<b>77</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS . . . . .</b>	<b>79</b>
6.1	Bücher . . . . .	79
6.2	Sammelwerke . . . . .	81
6.3	Bachelor-, Diplom- und Doktorarbeiten . . . . .	81
6.4	Zeitschriften . . . . .	82
6.5	Normen und Internetquellen . . . . .	84
<b>ANHANG</b>	<b>. . . . .</b>	<b>86</b>
A	UV/Vis/NIR-Spektren . . . . .	86
B	Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus Zugversuchen . . . . .	88

## ABKÜRZUNGEN

BDO	1,4-Butandiol
CAB	Celluloseacetatbutyrat
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie, engl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
HDPE	Polyethylen mit hoher Dichte, engl. <i>high density</i>
HV	Hydroxyvalerat
IR	Infrarotstrahlung
MFR	Schmelzflussrate, engl. <i>Melt-Flow-Rate</i> (auch Schmelzflussindex „MFI“)
NIR	Nahe Infrarotstrahlung
PA	In Kapitel 2: Werkstoffgruppe der Polyamide. Außerhalb Kap. 2: das untersuchte Bio-Polyamid 6.10.
PA 6.10	Polyamid 6.10
PBAT	Polybutylenadipat-co-terephthalat
PBS	Polybutylensuccinat
PBT	Polybutylenterephthalat
PCL	Polycaprolacton
PDO	1,3-Propandiol
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PHAs	Polyhydroxyalkanoate
PHB	Polyhydroxybutyrat
PHBV	Polyhydroxybutyrat-co-valerat
PLA	Polylactid
PP	Polypropylen
PTT	Polytrimethylenterephthalat
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
UV	Ultraviolettstrahlung
Vis	sichtbares Licht, engl. <i>visible light</i>



---

E	Elastizitätsmodul
E'	Speichermodul
$\epsilon_B$	Bruchdehnung
$H_k$	Kristallisationsenthalpie
$H_{nk}$	Nachkristallisationsenthalpie
$H_s$	Schmelzenthalpie
$H_v$	Verdampfungsenthalpie
$\tan \delta$	Verlustfaktor
$\sigma_m$	Zugfestigkeit
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_k$	Kristallisationstemperatur
$T_{nk}$	Nachkristallisationstemperatur
$T_s$	Schmelztemperatur

**ABBILDUNGSVERZEICHNIS**

2.1	Einteilung von Kunststoffen nach Rohstoffbasis und biologischer Abbaubarkeit.	9
2.2	Nutzung landwirtschaftlicher Flächen weltweit, Stand 2013. . . . .	11
2.3	Produktionskapazitäten für Biokunststoffe im Jahr 2013. . . . .	14
2.4	Prognose der Produktionskapazitäten für Biokunststoffe im Jahr 2018. . . .	14
2.5	Durchschnittliche Preise und Preisspannen ausgewählter Biokunststoffe und konventioneller Kunststoffe. . . . .	15
2.6	Arten des Kunststoffrecyclings. . . . .	18
2.7	Veränderung von MFI und Bruchdehnung bei Mehrfachextrusion von PP in Abhängigkeit von der Stabilisierung. . . . .	24
2.8	Einfluss von Kettenverlängerern bei der Extrusion am Beispiel von PET . . . .	25
3.1	Chemische Struktur von CAB. . . . .	29
3.2	Chemische Struktur von PA 6.10. . . . .	30
3.3	Chemische Struktur von PBS. . . . .	31
3.4	Chemische Struktur von PHBV und PBAT. . . . .	32
3.5	Chemische Struktur von PTT. . . . .	33
3.6	Vergleich von linearer Basislinie und Spline-Basislinie. . . . .	37
3.7	Entnahmestelle der DMA-Proben. . . . .	38
4.1	IR-Spektren von CAB0, CAB1 und CAB7. . . . .	41
4.2	Vergößerte Darstellung ausgewählter Banden der IR-Spektren von CAB0, CAB1 und CAB7 . . . . .	42
4.3	DSC-Kurven von CAB nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen. . . . .	43
4.4	Speichermodul und Verlustfaktor von CAB0, CAB1 und CAB7. . . . .	44
4.5	Kennwerte des Zugversuchs von CAB . . . . .	46
4.6	CAB-Zugprüfkörper nach der Prüfung. . . . .	46
4.7	Thermisch aktivierte Reaktionen in Polyamiden . . . . .	48
4.8	IR-Spektren von PA0, PA3 und PA7. . . . .	49
4.9	Yellowness Index von PA nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen. . . .	50
4.10	DSC-Kurven von PA nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen. . . . .	51
4.11	Speichermodul und Verlustfaktor von PA0, PA3 und PA7. . . . .	54
4.12	Kennwerte des Zugversuchs von PA . . . . .	55
4.13	PA-Zugprüfkörper nach der Prüfung. . . . .	55

4.14	IR-Spektren von PBS0, PBS3 und PBS7 (normiert). . . . .	56
4.15	Yellowness Index von PBS nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen. . .	57
4.16	DSC-Kurven von PBS nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen. . . . .	58
4.17	Speichermodul und Verlustfaktor von PBS0, PBS3 und PBS7. . . . .	60
4.18	Kennwerte des Zugversuchs von PBS . . . . .	61
4.19	PBS-Zugprüfkörper nach der Prüfung . . . . .	62
4.20	IR-Spektren von PHBV/PBAT0, PHBV/PBAT3 und PHBV/PBAT7. . . . .	63
4.21	DSC-Kurven von PHBV/PBAT nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.	65
4.22	Speichermodul und Verlustfaktor von PHBV/PBAT0 und PHBV/PBAT7. . . .	67
4.23	Kennwerte des Zugversuchs von PHBV/PBAT . . . . .	67
4.24	PHBV/PBAT-Zugprüfkörper nach der Prüfung. . . . .	68
4.25	Abbaumechanismen von PTT. . . . .	68
4.26	IR-Spektren von PTT0, PTT3 und PTT7 (normiert). . . . .	69
4.27	Yellowness Index von PTT nach unterschiedlichen Verarbeitungsdurchgängen.	70
4.28	DSC-Kurven von PTT nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen. . . . .	71
4.29	Speichermodul und Verlustfaktor von PTT0, PTT1, PTT3 und PTT7. . . . .	72
4.30	Kennwerte des Zugversuchs von PTT . . . . .	73
4.31	PTT-Zugprüfkörper nach der Prüfung. . . . .	73
4.32	Veränderung (in %) von E-Modul und Bruchdehnung der Biokunststoffe nach siebenfacher Extrusion gegenüber Neumaterial. . . . .	74
4.33	Yellowness Index der Biokunststoffe als Funktion der durchlaufenen Verar- beitungszyklen. . . . .	75
A.1	UV/Vis/NIR-Spektren von CAB1, CAB3 und CAB7 . . . . .	86
A.2	UV/Vis/NIR-Spektren von PA0, PA3 und PA7 . . . . .	86
A.3	UV/Vis/NIR-Spektren von PBS0, PBS3 und PBS7 . . . . .	87
A.4	UV/Vis/NIR-Spektren von PHB0, PHB3 und PHB7 . . . . .	87
A.5	UV/Vis/NIR-Spektren von PTT0, PTT3 und PTT7 . . . . .	87
B.1	Spannungs-Dehnungs-Diagramme von CAB . . . . .	88
B.2	Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PA . . . . .	89
B.3	Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PBS . . . . .	90
B.4	Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PHB . . . . .	91
B.5	Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PTT . . . . .	92

## 1 EINLEITUNG

Kunststoffe sind umweltfreundliche Werkstoffe. Dank geringer Dichte, niedriger Verarbeitungstemperatur, guter Rezyklierbarkeit und langer Lebensdauer helfen sie Energie zu sparen, Emissionen zu reduzieren und natürliche Ressourcen zu schonen. Technische Polymerwerkstoffe, die entweder aus biobasierten Rohstoffen bestehen oder biologisch abgebaut werden können oder beides, werden als Biokunststoffe bezeichnet. Sie versprechen zusätzliche Umweltvorteile wie CO<sub>2</sub>-Einsparungen und Ressourcenschonung bei vergleichbaren Eigenschaftsprofilen wie herkömmliche petrobasierte und nicht biologisch abbaubare Kunststoffe.

Den globalen Produktionskapazitäten für Biokunststoffe wird bis 2018 eine jährliche Wachstumsrate von 33 % prognostiziert (siehe Abschnitt 2.1.3). Damit würde sich die weltweite Biokunststoffproduktion gegenüber 2013 innerhalb von fünf Jahren vervierfachen. Der Anteil der Biokunststoffe an der Gesamtkunststoffproduktion ist mit weniger als 1 % im Jahr 2013 allerdings noch sehr gering. Dementsprechend sind Verwertung und Verwertbarkeit von Abfällen aus Biokunststoffen bislang noch nicht umfangreich und systematisch untersucht.

Das mechanische Recycling von industriellen Kunststoffabfällen ist eine einfache und gut beherrschbare Form der Wiederverwertung von Thermoplasten. Beim mechanischen Recycling werden Kunststoffreste zerkleinert, erneut aufgeschmolzen und zu neuen Produkten verarbeitet. Im Gegensatz zu Gebrauchsabfällen sind industrielle Kunststoffabfälle sauber, sortenrein und frei von gebrauchsbedingten Alterungserscheinungen. Die Rezyklatqualität wird ausschließlich von der thermischen, mechanischen und oxidativen Schädigung des Materials bei der Verarbeitung beeinflusst. Deshalb sind die Eigenschaftsveränderungen eines Kunststoffs nach mehrfacher Verarbeitung von großer praktischer Bedeutung. Bisher konzentrieren sich Untersuchungen dieses mechanischen Recyclingverhaltens von Biokunststoffen auf Polylactide und Stärkeblends. Biokunststoffe umfassen jedoch eine Vielzahl von Polymeren unterschiedlichster chemischer Strukturen und mit einer großen Bandbreite an Eigenschaften und Anwendungen. Angesichts der imposanten Wachstumsprognose sind Untersuchungen zur Rezyklierbarkeit auch anderer Biokunststoffe als Polylactide und Stärkeblends frühzeitig einzuleiten.

Ziel dieser Masterarbeit ist daher die Untersuchung des Einflusses des industriellen Recyclings, simuliert durch Mehrfachextrusion, auf die Morphologie und die anwendungsrelevanten Eigenschaften der Biokunststoffe Celluloseacetatbutyrat (CAB), Polyamid 6.10 (PA 6.10),

---

Polybutylensuccinat (PBS) und Polytrimethylenterephthalat (PTT), sowie eines Blends aus Polyhydroxybutyrat-co-valerat mit Polybutylenadipat-co-terephthalat (PHBV/PBAT) mittels Zugprüfung, thermischer Analyse und Spektroskopie. Es werden Zusammenhänge zwischen Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften der Materialien erarbeitet, anhand derer auf das mechanische Recyclingpotenzial und auf den Bedarf an werkstofflicher Optimierung geschlossen werden kann.

## 2 GRUNDLAGEN

### 2.1 Biokunststoffe

Natürlich vorkommende Polymere werden seit jeher von Menschen genutzt, wie etwa Cellulose bei der Herstellung von Papier, Keratin in Tierfellen als Kleidung oder Gerbstoffe zur Behandlung von Leder. Mitte des 19. Jahrhunderts begann man natürliche Polymere chemisch zu modifizieren, wobei neuartige Werkstoffe entstanden. Beispiele dafür sind das aus Cellulose gewonnene Celluloseacetat, welches als einer der ältesten thermoplastischen Kunststoffe gilt, sowie vulkanisierter Naturkautschuk als eines der ersten Elastomere. Der Erdölboom in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts brachte eine große Bandbreite neuer, preisgünstiger, petrochemisch basierter Kunststoffe hervor, was die natürlichen Polymere in Vergessenheit geraten ließ. Angesichts der aktuellen ökologischen Herausforderungen, allen voran bedeutenden klimatischen Veränderungen, sind Entwicklungen im Bereich der Biokunststoffe wieder gefragt (Ebnesajjad, 2013).

Der Begriff „Biokunststoff“ ist nicht eindeutig definiert (Endres und Siebert-Raths, 2009; Türk, 2014). Meist werden damit Kompostierbarkeit und Umweltfreundlichkeit assoziiert, was mitunter zu Missverständnissen führt. Neben biologisch abbaubaren Kunststoffen und Kunststoffen aus nachwachsenden Rohstoffen werden bisweilen auch biokompatible Kunststoffe und solche mit Füllstoffen aus nachwachsender Quelle zu den Biokunststoffen gezählt. Die Bezeichnung „Biopolymer“ ist ebenso mehrdeutig, da des Öfteren polymere Biomoleküle, die jedoch nicht als Werkstoffe nutzbar sind, wie z.B. Proteine und Polysaccharide, dazu gezählt werden. Zur Unterstreichung des werkstofflichen Aspekts wird in der gegenständlichen Arbeit bewusst nur der Begriff „Biokunststoff“ verwendet.

Die laut Endres und Siebert-Raths (2009) allgemein beste Definition für Biokunststoffe beschreibt einen Biokunststoff (dort bezeichnet als „Biopolymer“) als einen Polymerwerkstoff, der entweder aus biobasierten Rohstoffen besteht oder biologisch abgebaut werden kann oder beides. Biologisch abbaubare Kunststoffe, wie auch biokompatible Kunststoffe, können demnach sowohl aus fossilen als auch aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Abbildung 2.1 zeigt Beispiele für die verschiedenen Gruppen von Biokunststoffen nach Rohstoffbasis und Abbaubarkeit. Zu den biobasierten, aber nicht bioabbaubaren Kunststoffen (Abb. 2.1 links oben) gehören die sogenannten Drop-In-Lösungen. Das sind teilweise oder vollständig biogene Kunststoffe, deren chemische Struktur identisch ist mit der eines konventionellen petrobasierten Kunststoffs, wie Bio-Polyethylen (Bio-PE) oder Bio-

Polyethylenterephthalat (Bio-PET). Biobasierte und gleichzeitig bioabbaubare Kunststoffe (Abb. 2.1 rechts oben) sind etwa Polylactide (PLA), Polyhydroxyalkanoate (PHA) und Cellulosederivate. Zu den petrochemisch erzeugten und bioabbaubaren Kunststoffen (Abb. 2.1 rechts unten) gehören Polycaprolactone (PCL) und Polyvinylalkohole (PVA).

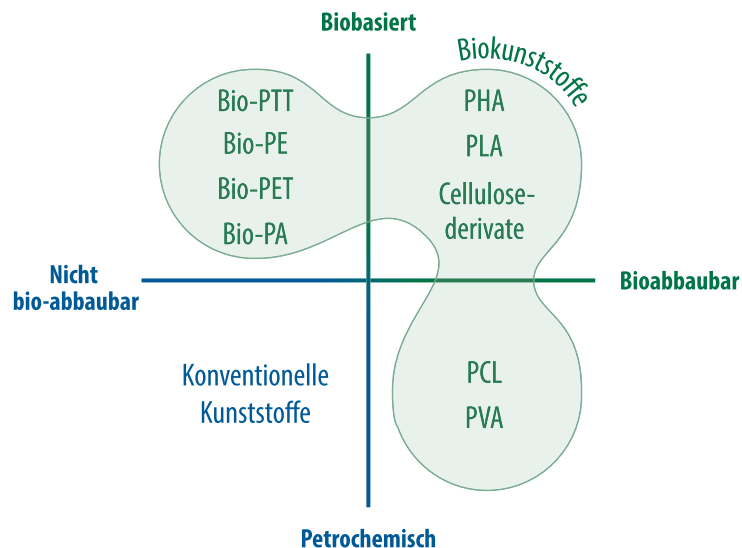


Abb. 2.1: Einteilung von Kunststoffen nach Rohstoffbasis und biologischer Abbaubarkeit (nach Endres und Siebert-Raths, 2009).

Im Folgenden werden die Definitionen von biobasierten und bioabbaubaren Kunststoffen erläutert, sowie deren ökonomische und ökologische Bedeutung diskutiert.

### 2.1.1 Biobasierte Kunststoffe

Entsprechend EN 16575 werden Produkte hergestellt aus Biomasse, die auch chemischen Behandlungen unterzogen werden darf, als biobasiert bezeichnet. In selbiger Norm ist „Biomasse“ definiert als „Material biologischen Ursprungs mit Ausnahme von in geologischen Formationen eingebettetem und/oder zu fossilem Material umgeformtem Material“, also sämtliche nicht-fossile und biologisch abbaubare organische Stoffe aus pflanzlicher, tierischer oder mikrobieller Quelle.

Etwa 15 % des weltweit geförderten Erdöls bzw. 4 % der geförderten fossilen Rohstoffe, d.h. Erdöl und Erdgas, werden von der chemischen Industrie unter anderem zur Herstellung von Kunststoffen genutzt (Verband der Chemischen Industrie e.V., 2011). Der weitaus größte Teil jedoch wird zur Energiegewinnung als Kraftstoff oder Heizöl verbrannt. Das direkte Einsparungspotenzial von Kunststoffen bezüglich des Gesamterdölverbrauchs ist also relativ

gering. Trotzdem ist es sinnvoll, konventionelle Kunststoffe zunehmend auf Basis nachwachsender Rohstoffe herzustellen oder durch neuartige biobasierte Kunststoffe zu erweitern. Hauptgründe für die Bemühungen um teilweise oder vollständig biobasierte Kunststoffe sind laut Endres und Siebert-Raths (2009) die Knappheit und Preisschwankungen fossiler Rohstoffe, ihr Beitrag zum Klimawandel, sowie die Möglichkeit, sie als politisches Druckmittel zu verwenden. Das steigende Umweltbewusstsein der Verbraucher und zunehmende politische Vorgaben bezüglich Umweltschutz und Ressourcenschonung bedingen ein Umdenken der Industrie. Die Nachhaltigkeit von Produkten und Prozessen ist für viele Unternehmen längst Marketingargument und ein fester Bestandteil der Unternehmensstrategie. Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe unterstützen das Streben nach Umweltfreundlichkeit. Die Pflanzen, auf denen sie basieren, nehmen Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) aus der Atmosphäre auf und wandeln es durch Photosynthese unter Einwirkung von Licht und Aufnahme von Wasser in Kohlenhydrate um. Bei der Verbrennung des Materials wird nur so viel  $\text{CO}_2$  freigesetzt, wie bei der Produktion des Grundstoffs von den Pflanzen aufgenommen wurde (Endres und Siebert-Raths, 2009). Das heißt die Verbrennung von biogenen Kunststoffen ist  $\text{CO}_2$ -neutral.

Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind eine gute Alternative zu Kunststoffen aus petrochemischer Quelle. Zwar gibt es keine genauen Angaben zum zeitlichen Ablauf der Bildung von Erdöl, sie dürfte sich jedoch in einer ungefähren Größenordnung von mehreren Millionen Jahren bewegen (Türk, 2014). Im Gegensatz dazu können pflanzliche Rohstoffe, je nach Art und Klima, mindestens einmal jährlich geerntet werden. Auch Rohstoffe tierischen oder bakteriellen Ursprungs können in relativ kurzer Zeit erneuert werden. Sie sind dennoch nicht unbegrenzt verfügbar. Aufgrund der im Vergleich zu Erdöl eher limitierten Lagerkapazität muss sich der Verbrauch der nachwachsenden Rohstoffe am Umfang ihrer Entstehung orientieren. Darüber hinaus können auch nachwachsende Rohstoffe nicht ohne Einsatz von Energie und anderen Faktoren genutzt werden. Vor allem der Verbrauch von Wasser und Düngemitteln im Falle pflanzlicher Rohstoffe bzw. von Futtermitteln für Rohstoffe tierischen Ursprungs dürfen nicht außer Acht gelassen werden. Weiters können Eutrophierung und Versauerung der Böden Umweltfolgen der Biokunststoffherzeugung sein (Brysch, 2008), die bei der Produktion von konventionellen Kunststoffen nicht auftreten. Besonders nachhaltig sind Kunststoffe aus biologischer Quelle, die sich an landwirtschaftlichen Abfallströmen bedienen. Beispiele dafür sind die Gewinnung von Chitin aus Garnelenschalen, die Extraktion von Cellulose aus Pflanzenresten oder die Herstellung von Polyhydroxyalkanoaten durch Vergärung von Fetten aus Schlachtabfällen (Ebnesajjad, 2013).



Laut einer Pressemitteilung von European Bioplastics im April 2013 wird ein verschwindend geringer Anteil von weniger als 0,006 % der weltweit landwirtschaftlich genutzten Flächen für den Anbau von Biomasse für die Kunststoffproduktion verwendet. Im Vergleich dazu entfallen 2 % auf Nutzpflanzen für die Erzeugung von natürlichen Materialien, z.B. Hanf oder Jute, 1 % auf Pflanzen für die Biotreibstoffproduktion und fast 80 % auf die Nutztierhaltung (FAOSTAT, 2013), dargestellt in Abb. 2.2. Angesichts dieser Zahlen wird deutlich, dass in der Diskussion über Flächenkonkurrenz und die Ernährung der Weltbevölkerung weniger über Biokunststoffe und Biotreibstoffe als vielmehr über den Verzehr tierischer Lebensmittel gesprochen werden sollte.

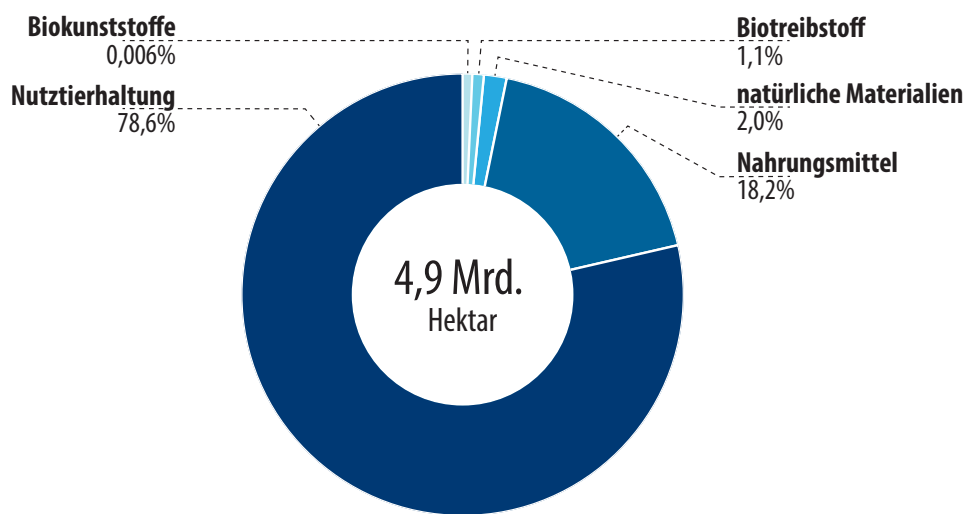


Abb. 2.2: Nutzung landwirtschaftlicher Flächen weltweit, Stand 2013 (European Bioplastics, 2013a).

### 2.1.2 Bioabbaubare Kunststoffe

Der biologische Abbau von Polymeren ist entsprechend einer IUPAC-Empfehlung (Vert et al., 2012) definiert als „degradation of a polymeric item due to cell-mediated phenomena“, also als Abbau polymeren Materials durch Zellen. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Abbauprodukte auch weniger umweltverträglich sein können als der Ausgangsstoff. Die europäische Norm EN 13193 definiert den Bioabbau als „Abbau, der durch biologische Aktivität hervorgerufen durch enzymatische Vorgänge, verursacht wird und zu einer erkennbaren Änderung der chemischen Struktur eines Materials führt“. Allgemein kann daher nicht davon ausgegangen werden, dass der biologische Abbau immer zu unbedenklichen Produkten führt, wenngleich dies oft der Fall ist. Für den Abbau in einfache, natürlich vorkommende Moleküle wie z.B. Kohlendioxid, Methan, Nitrate oder Wasser wird der Begriff „ultimate biodegradation“, zu übersetzen mit „vollständiger biologischer Abbau“, empfohlen.

Der biologische Abbau beginnt mit dem sogenannten Primärabbau. Dabei greifen Mikroorganismen an Heteroatomen in den Hauptketten des Kunststoffes an und spalten diese in kleinere Teile. Diese Kettenspaltung kann zusätzlich durch äußere Faktoren wie UV-Strahlung oder Medieneinwirkung beschleunigt werden. Danach kann der enzymatische Endabbau durch Verstoffwechslungsreaktionen in den Zellen der Mikroorganismen erfolgen. Können die Spaltprodukte nicht verstoffwechselt werden, handelt es sich lediglich um einen Zerfall der Makromoleküle und keinen vollständigen Bioabbau. Bezogen auf die chemische und physikalische Struktur eines Materials gibt es verschiedene Faktoren, die dessen biologische Abbaubarkeit und Kompostierbarkeit beeinflussen. Starke intermolekulare Wechselwirkungen, hohe Kristallinität, hohe Aromatizität und große Molmasse verschlechtern die Abbaubarkeit, während Heteroatome und ungesättigte Bindungen in der Hauptkette, hohe Polarität und große spezifische Oberfläche die Abbaubarkeit verbessern (Endres und Siebert-Raths, 2009).

Der Begriff der Kompostierbarkeit ist nicht gleichbedeutend mit biologischer Abbaubarkeit. Kompostierbarkeit meint einen vollständigen Bioabbau innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne bei definierten Umgebungsbedingungen. Sie ist auch abhängig von der Gestalt des jeweiligen Produkts, insbesondere dessen Wandstärke bzw. Dicke. Produkte aus abbaubaren Kunststoffen können nach der Norm EN 13432 auf ihre Kompostierbarkeit geprüft werden. Dies umfasst unter anderem den Nachweis der Bioabbaubarkeit in wässrigen Medien (nach sechs Monaten müssen mind. 90 % des organischen Materials zu CO<sub>2</sub> umgewandelt worden sein) und einen Nachweis der Desintegration in Kompost (nach drei Monaten dürfen nach einer Siebung durch ein 2 mm-Sieb nicht mehr als 10 Gew.-% Rückstand bleiben). Bei der Bewertung der Kompostierbarkeit spielt auch der Einfluss der Abbauprodukte auf den Kompost eine Rolle, um negative Umweltauswirkungen zu vermeiden.

Bioabbaubarkeit oder Kompostierbarkeit bedeutet nicht unbedingt, dass sich die Kunststoffe in der freien Natur schnell und rückstandslos zersetzen (Endres und Siebert-Raths, 2009). Manche bioabbaubaren Kunststoffe wie thermoplastische Stärke (TPS) und bestimmte PLA-Copolymere werden schon bei den relativ niedrigen Temperaturen in haushaltsüblichem Kompost zügig abgebaut (Ebnesajjad, 2013). Die meisten bioabbaubaren Kunststoffe allerdings zersetzen sich nur in industriellen Kompostieranlagen mit ausreichender Geschwindigkeit. Dort herrschen kontrollierte Bedingungen, wie sie in der Natur kaum vorkommen, nämlich erhöhte Temperatur von bis zu 70 °C, ausreichend Sauerstoff und Feuchtigkeit und Anwesenheit bestimmter Mikroorganismen (Endres und Siebert-Raths,

2009). Es wäre daher falsch anzunehmen, dass bioabbaubare Kunststoffe das Problem der Umweltverschmutzung durch Plastikverpackungen gänzlich lösen könnten.

Eine nachhaltige Produktion von Kunststoffen, gleich ob aus Rohstoffen nachwachsenden oder fossilen Ursprungs, beinhaltet die Herstellung eines wiederverwertbaren Materials. Biokunststoffe werden bisher nicht in ausreichender Menge produziert und als Reststoff gesammelt, um sie als reine Materialien wirtschaftlich zu rezyklieren zu können (Cornell, 2007). Das Recycling von bioabbaubaren gemeinsam mit nicht-bioabbaubaren Kunststoffen ist mit Schwierigkeiten verbunden. Genau wie nicht-bioabbaubare Kunststoffe können auch bioabbaubare Polymere untereinander und mit verschiedenen nicht-abbaubaren Kunststoffen inkompatibel sein. Darüber hinaus können bioabbaubare Kunststoffe schon vor der mechanischen Aufbereitung eine deutlich reduzierte Molmasse durch Biodegradation während oder nach dem Gebrauch aufweisen. Zudem sind sie im Vergleich zu konventionellen Kunststoffen weniger beständig gegenüber den Belastungen des Recyclings. Ein zu hoher Anteil an bioabbaubaren Kunststoffen kann daher die Qualität des Rezyklats beeinträchtigen. Solange Erdöl als Rohstoff für die Kunststoffproduktion verfügbar ist, werden biobasierte und petrochemische Kunststoffe nebeneinander existieren und sollten sich deshalb entweder gemeinsam verwerten oder zuverlässig trennen lassen.

### **2.1.3 Ökonomische Betrachtung von Biokunststoffen**

Im Jahr 2013 wurden rund 1,6 Mio.t Biokunststoffe produziert (European Bioplastics, 2013b). Etwas mehr als ein Drittel davon entfiel auf bioabbaubare Polymere. Einen Überblick über die globalen Produktionskapazitäten für verschiedenen Biokunststoffe im Jahr 2013, sowie die Prognose für 2018 geben die Abbildungen 2.3 und 2.4. Laut dieser Analyse sollen sich die gesamten Kapazitäten innerhalb von fünf Jahren vervierfachen. Das entspräche einer jährlichen Wachstumsrate von 33 %. Hauptgrund für diese starke Wachstumsprognose ist Coca-Colas Umstieg auf PET-Flaschen mit bis zu 30 % Bio-Anteil aus Zuckerrohr (Coca-Cola Deutschland, 2011). Würde Bio-PET30 in der Statistik vernachlässigt, ergäbe sich ein Gesamtwachstum von ca. 1 Mio.t auf 1,7 Mio.t, also eine jährliche Zuwachsrate von etwa 10%. Die Gesamtheit der biobasierten aber nicht bioabbaubaren Kunststoffe ohne Bio-PET30 würde sich mehr als verdoppeln (Faktor 2,3), jene der bioabbaubaren Kunststoffe sich knapp verdoppeln (Faktor 1,8).

Entsprechend der Biokunststoff-Plattform des Instituts für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe der Hochschule Hannover lagen im Jahr 2014 etwa 60 % der Produktionskapazitäten für Biokunststoffe in Asien, gut 15 % in Europa, 14 % in Nordamerika und

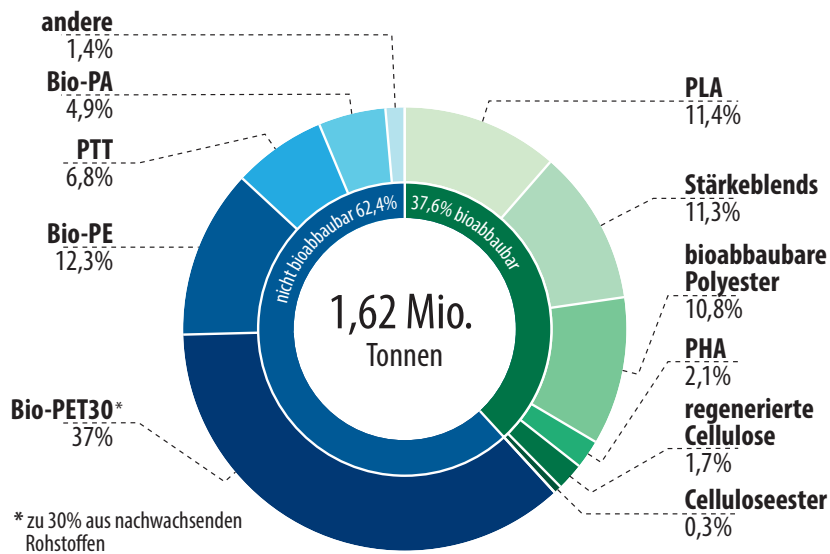


Abb. 2.3: Produktionskapazitäten weltweit für Biokunststoffe im Jahr 2013 (European Bioplastics, 2013b).

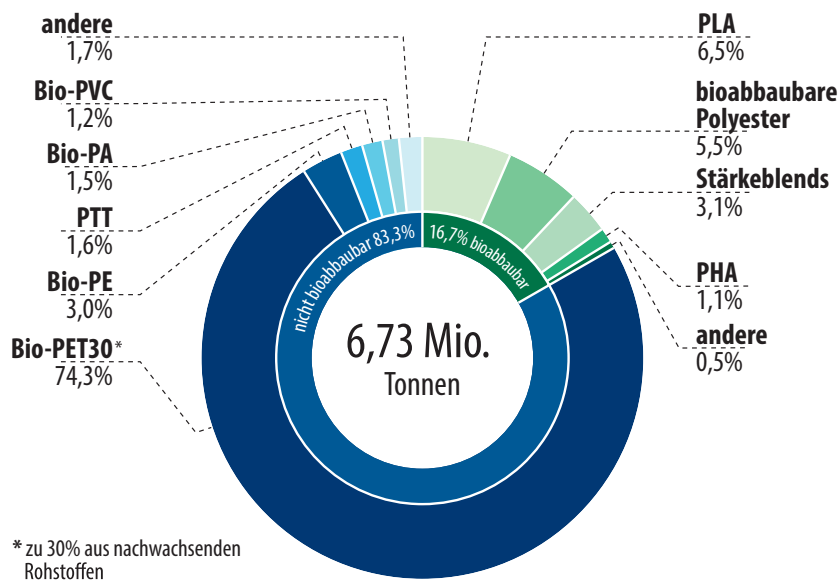


Abb. 2.4: Prognose der Produktionskapazitäten für Biokunststoffe im Jahr 2018 (European Bioplastics, 2013b).

12% in Südamerika. Bis 2019 soll die überwiegende Mehrheit der Biokunststoffe, nämlich über 80%, in Asien produziert werden. Zweitgrößter Produzent wäre Südamerika mit etwa 10%. Europa und Nordamerika lägen dahinter mit je ca. 5%. Selbige Plattform sieht den Haupteinsatzbereich von Biokunststoffen in Verpackungen aller Art, vor allem Folien und Flaschen. Rund 10% der Gesamtproduktion werden für technische Anwendungen, etwa in der Automobilindustrie, verwendet (IfBB, 2015).

Petrochemische Kunststoffe sind vor allem wegen des immer noch vergleichsweise günstigen Rohstoffs Erdöl, ihrer sehr großen Produktionsvolumina und ausgereifter Produktionstechnologien preiswerte Werkstoffe. Die Preise folgen mehr oder weniger zeitverzögert dem Erdölpreis, der bekanntlich stark schwankt. Vollständig biogene Kunststoffe als Substitutionswerkstoffe für petrochemisch basierte Kunststoffe sind aktuell vor allem aufgrund des Preises noch nicht wettbewerbsfähig (Türk, 2014). Abbildung 2.5 zeigt, dass das Preisniveau von Biokunststoffen mit Ausnahme von PLA weit über dem petrochemischer Kunststoffe liegt. Da es sich bei Biokunststoffen um relativ junge Materialien handelt, sind die Herstellungsverfahren noch nicht ausgereift und die Produktionsvolumina in der Regel sehr gering. Es ist davon auszugehen, dass mit zunehmender Erfahrung in der Produktion und dem vermehrten Einsatz von Biokunststoffen die Preise deutlich sinken werden (Ebnesajjad, 2013; Türk, 2014). Da vor allem bioabbaubare Kunststoffe spezielle Eigenschaftsprofile aufweisen, die mit erdölbasierten Kunststoffen oft nicht erreicht werden können, kann ihr Einsatz trotz relativ hoher Materialpreise schon heute wirtschaftlich sinnvoll sein.

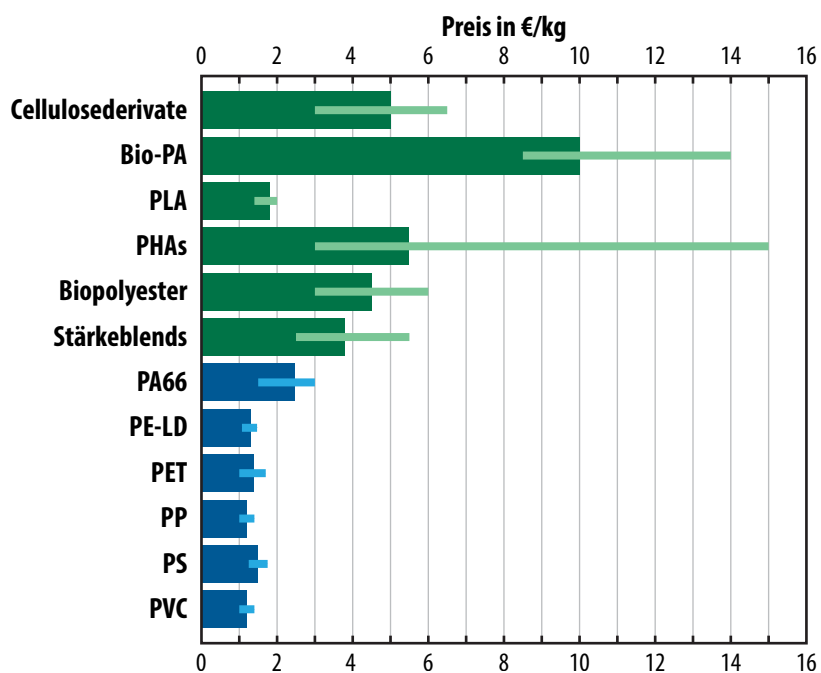


Abb. 2.5: Durchschnittliche Preise und Preisspannen ausgewählter Biokunststoffe (grün) und konventioneller Kunststoffe (blau) (Endres und Siebert-Raths, 2009; Türk, 2014).

## 2.2 Recycling von polymeren Werkstoffen

Fachgerechtes Recycling ermöglicht die optimale Nutzung eines Werkstoffs. Daher gewinnt das Recycling von Kunststoffen seit Jahrzehnten stetig an Bedeutung. Nach der Art der

Aufbereitung lassen sich mehrere Formen des Recyclings von Kunststoffen unterscheiden (Tieke, 2014).

**Wiederverwendung** Unter Wiederverwendung versteht man die mehrfache Verwendung eines Kunststoffformteils ohne erneute Verarbeitung, wie es zum Beispiel bei Mehrweg-Getränkeflaschen der Fall ist. Gebrauchte Produkte werden gesammelt, gereinigt und für denselben Einsatzzweck wiederverwendet (Tieke, 2014). Voraussetzung dafür ist immer ein entsprechendes Konsumentenverhalten, das ein organisiertes Einsammeln ermöglicht.

**Mechanisches Recycling** Dabei handelt es sich um eine mechanische Aufbereitung von gebrauchten Kunststoffen, wie sie in Abschnitt 2.2.1 näher beschrieben wird. Die chemische Struktur des Werkstoffs bleibt erhalten (Martens, 2011; Tieke, 2014). Gutes Beispiel dafür ist das Recycling von PET-Flaschen.

**Rohstoffliches Recycling** Im Fall des rohstofflichen Recyclings werden die Polymerketten in Monomere oder andere niedermolekulare Kohlenwasserstoffe gespalten. Diese können direkt als chemischer Grundstoff oder zur Synthese neuwertiger Kunststoffe verwendet werden (Martens, 2011; Tieke, 2014).

Die Rückgewinnung der im Werkstoff enthaltenen Energie und deren Nutzung zur Erzeugung von Elektrizität oder Wärme wird oft als *energetisches Recycling* bezeichnet. Da dieser Schritt jedoch immer das Ende des Kreislaufs markiert, wird es hier nicht zur Wiederverwertung gezählt. Bioabbaubare Kunststoffen können zudem zur Erzeugung von Biogas in Biogasanlagen vergoren werden. Da das Gas fast ausschließlich zur Erzeugung von Strom und Wärme bzw. in seltenen Fällen als Treibstoff für Kraftfahrzeuge eingesetzt wird, handelt es sich ebenfalls um energetische Verwertung, obwohl beim Vergärungsprozess eine Spaltung der Makromoleküle im Sinne des rohstofflichen Recyclings geschieht.

Eine Alternative zur werkstofflichen Verwertung ist die Entsorgung von Kunststoffen, also Deponierung für nicht-bioabbaubare oder Kompostierung für bioabbaubare Kunststoffe. Dabei können weder der Rohstoff selbst, noch die im Material gespeicherte Energie genutzt werden. Die Deponierung kann zudem zur Freisetzung von Treibhausgasen wie Methan führen (Endres und Siebert-Raths, 2009). Bei der Kompostierung können ebenso Schadstoffe frei werden, entweder weil sie im Kunststoff enthalten sind oder weil sie beim Abbau der Polymerketten entstehen.

Die stoffliche Wiederverwertung von Werkstoffen ist sinnvoll, wenn sowohl die dafür nötige Technologie, als auch ein Markt für das neue Produkt existieren. Im Sinne einer opti-

malen Kaskadennutzung sollte am Ende der stofflichen Nutzung eines Materials immer eine energetische Verwertung erfolgen. Deshalb sind die Vergärung von bioabbaubaren Polymeren in Biogasanlagen sowie die Verbrennung von Kunststoffen der ausschließlichen Kompostierung vorzuziehen. Die reine Kompostierung ist nur dann zu empfehlen, wenn sie einen funktionalen Vorteil bietet, wie etwa bei landwirtschaftlichen Folien, die in den Boden eingepflügt statt eingesammelt werden können (Endres und Siebert-Raths, 2009).

Abhängig davon, wo der Kunststoffabfall anfällt, unterscheidet man zwischen Industrie- und Gebrauchsabfällen. *Industrieabfälle* (englisch *post-industrial waste*) entstehen bei der Verarbeitung. Sie sind in der Regel sortenrein, sauber und ungebraucht und deshalb besonders einfach zu rezyklieren (OECD, 2006). Einzig der vorhergegangene Verarbeitungsprozess kann einen schädigenden Einfluss auf das Material gehabt haben. Diese direkte Wiederverwertung ist für thermoplastische Kunststoffe ein gut beherrschbarer und weit verbreiteter Prozess. Jeder Verarbeitungsdurchgang schädigt das Material, wie in Abschnitt 2.2.2 näher beschrieben. Deshalb muss abgewogen werden, welches Verhältnis von Rezyklat zu Neumaterial zu Produkten mit ausreichender Qualität führt. Idealerweise fällt bei der Verarbeitung genau so viel Abfall an, wie als Rezyklat im selben Prozess wiederverwertet werden kann. *Gebrauchsabfälle* (englisch *post-consumer waste*) sind Abfälle, die durch den privaten oder gewerblichen Verbraucher entstehen. Das Material ist üblicherweise vom Gebrauch geschädigt, verschmutzt und oft auch nicht sortenrein (OECD, 2006). Für das mechanische Recycling ist eine intensive Reinigung und Sortierung der im Abfall enthaltenen Kunststoffsorten unbedingt notwendig (Goodship, 2007). Falls diese Reinigung und/oder Trennung nicht möglich oder nicht wirtschaftlich ist, bieten sich rohstoffliches oder energetisches Recycling an.

Abbildung 2.6 zeigt die Kreisläufe der verschiedenen Recyclingarten. Mit Ausnahme der Wiederverwendung gilt: Je weiter der Ausgangspunkt des Recyclingzyklus von der Herstellung entfernt liegt, desto schwieriger und aufwändiger wird die Wiederverwertung. Wegen zunehmender Verunreinigung und Schädigung des Materials steigen Energieaufwand und Kosten des Recyclings. Sofern die Transportwege kurz bleiben, ist die Wiederverwendung von Kunststoffprodukten dem Recycling vorzuziehen, da sie weniger Energie und Ressourcen verbraucht (Goodship, 2007).

Die gegenständliche Masterarbeit konzentriert sich auf die mechanische Aufbereitung beim mechanischen Recycling von Biokunststoffen, auf die im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird.

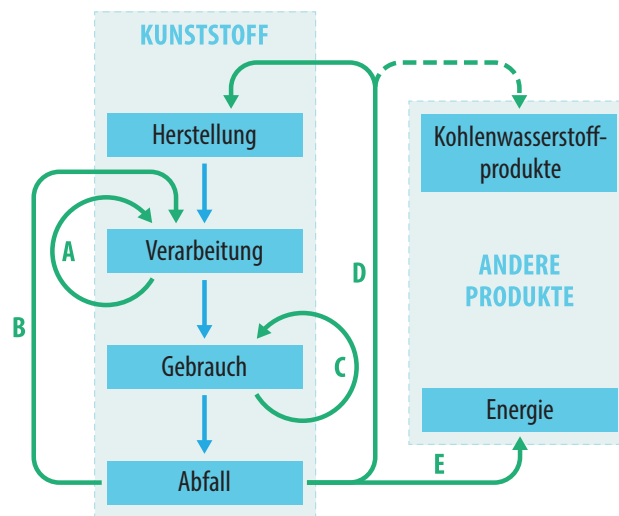


Abb. 2.6: Arten des Kunststoffrecyclings: (A) Mechanisches Recycling von Industrieabfällen, (B) Mechanisches Recycling von Gebrauchsabfällen, (C) Wiederverwendung, (D) Rohstoffliches Recycling, (E) Energetisches Recycling (nach Tieke, 2014).

### 2.2.1 Mechanisches Recycling von Kunststoffen

Die meisten Aufbereitungstechnologien für Kunststoffreststoffe arbeiten nach einem grundlegenden Verfahrensschema: Zerkleinern, Reinigen, Trennen, Trocknen und Regranulieren (Goodship, 2007). Die Herkunft des Altmaterials spielt eine entscheidende Rolle für die Wahl des Aufbereitungsverfahrens. Besonders bezüglich des Verschmutzungsgrads und der Sortenreinheit können sich Kunststoffabfälle stark unterscheiden. Deshalb sind Recyclinganlagen in der Regel für einen bestimmten Typ von Eingangsmaterialien ausgelegt (Wolters et al., 1997). Vor dem eigentlichen Recyclingprozess steht das Sammeln der Kunststoffabfälle, welches bereits den ersten wichtigen Schritt für qualitativ hochwertiges Rezyklat darstellt. Bei der Sammlung kann eine Vorsortierung der Abfälle erfolgen, die die spätere Trennung erleichtert. Im Folgenden wird auf die einzelnen Prozessschritte näher eingegangen.

**Zerkleinerung** Die Zerkleinerung ist die Grundlage für alle weiteren Aufbereitungsschritte. Sie ist erforderlich, um ein möglichst homogenes Schüttgut zu erhalten, was eine problemlose Förderung ermöglicht und das Sortieren vereinfacht. Der Erfolg beim Zerkleinern hängt von den Stoffeigenschaften der Abfälle ab. Bei Belastungen wie Druck und Schlag verhalten sich Kunststoffe zähelastisch. Scherung führt zum Schmelzen. Deshalb wird beim Kunststoffrecycling meist mittels Schnitt und Prall, zum Teil auch bei tiefen Temperaturen unter  $-40^{\circ}\text{C}$ , zerkleinert (Wolters et al., 1997).



**Reinigung** Für eine effiziente Reinigung wird das Material zuerst eingeweicht, dann werden durch intensive Umwälzung Verschmutzungen abgelöst und diese anschließend abgeschieden. Dabei ist reines, kaltes Wasser oft nicht ausreichend, weshalb in der Regel mit heißem Wasser und zusätzlichen Reinigungsmitteln gearbeitet wird. Ebenso kann eine Reinigung mittels Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Damit lassen sich ungewünschte Stoffe aus dem Materialinneren, wie Ölrückstände, Druckfarben und manche Additive entfernen (Wolters et al., 1997).

**Trennung** Die verlässliche Trennung der Kunststoffsorten ist wesentlich für eine gute Rezyklatqualität. Unterschiedliche Kunststoffe – besonders die Massenkunststoffe PE, PP, PS und PVC untereinander – sind meist unverträglich (Abts, 2010). Bereits kleinste Mengen eines fremden Kunststoffs können die mechanischen Eigenschaften des Rezyklats zunichte machen. Für die Trennung stehen verschiedenste Sortiermethoden zur Verfügung. Abhängig von den Eigenschaften der im Abfall zu erwartenden Kunststoffe werden passende Verfahren kombiniert. Eine Trennung nach der Dichte erfolgt im Schwimm-Sink-Verfahren, in einer Zentrifuge oder einem Hydrozyklon. Durch Elektroscheidung lassen sich Stoffe nach ihrer Oberflächenleitfähigkeit oder Elektronegativität trennen. Besonders zuverlässig, aber auch kostenintensiv, ist die Identifikation mittels Spektroskopie (Scheirs, 1998). Üblicherweise werden verschiedene Trennmethoden kombiniert.

**Trocknung** Eine Trocknung des Materials ist erforderlich, da die Feuchtigkeit zu Problemen bei der nachfolgenden Extrusion führen kann. Trocknungsanlagen kombinieren in der Regel die besonders kostengünstige mechanische Trocknung in Zentrifugen und die effizientere thermische Trocknung in Form von Heißluft (Wolters et al., 1997).

**Regranulierung** Der nun saubere, sortenreine und trockene Kunststoffabfall kann, sofern es die Fördereigenschaften des zerkleinerten Materials zulassen, ohne Regranulierung wieder verarbeitet werden. Dies ist kostengünstig und besonders schonend für den Kunststoff. Bei sehr inhomogenen Rezyklaten kann eine Homogenisierung durch Aufschmelzen im Extruder erforderlich sein. Die Regranulierung ermöglicht auch das Abscheiden von Fremdpartikeln durch den Einsatz eines Schmelzefilters (Scheirs, 1998).

### 2.2.2 Verarbeitungsbedingte Alterung von polymeren Werkstoffen

Im Gebrauch und bei der Verarbeitung sind Kunststoffe einer Vielzahl an Umwelteinflüssen ausgesetzt, die zu Veränderungen des Materials führen, was als Alterung bezeichnet wird. Man unterscheidet dabei zwischen physikalischer und chemischer Alterung. Physikalische

Alterung beeinflusst die physikalische Struktur und kann durch Aufschmelzen rückgängig gemacht werden. Bei chemischer Alterung hingegen verändert sich der molekulare Aufbau des Kunststoffes meist irreversibel (Ehrenstein und Pongratz, 2007).

Beim Gebrauch laufen verschiedene physikalische und chemische Alterungsprozesse gleichzeitig ab und nicht immer ist eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Effekte zu einer der beiden Alterungsarten möglich (Ehrenstein und Pongratz, 2007). Für die Verarbeitung von Kunststoffen sind ausschließlich chemische Alterungsvorgänge relevant, da jede physikalische Alterung durch das Aufschmelzen aufgehoben wird. Beim Recycling von Kunststoffen beeinflussen sowohl gebrauchts- als auch verarbeitungsbedingte Alterungsvorgänge die Qualität des Rezyklats. Im Folgenden wird nur auf die verarbeitungsbedingte Alterung eingegangen, da bei der im Rahmen dieser Masterarbeit verwendeten Mehrfachextrusion der Einfluss des Gebrauchs entfällt und ausschließlich Verarbeitungseinflüsse abgebildet werden.

Die Verarbeitung von Thermoplasten erfolgt durch intensive Scherung bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangs- bzw. Kristallitschmelztemperatur, sowie bei erhöhtem Druck. Diese Kombination aus thermischer und mechanischer Belastung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre sorgt für einen Abbau der Polymerketten (Ehrenstein und Pongratz, 2007). Die Degradationsprozesse bei der Verarbeitung lassen sich nach ihrer Ursache unterteilen wie folgt:

**Thermischer Abbau** Beim thermischen Abbau werden aufgrund der Energiezufuhr in Form von Wärme kovalente Bindungen in den Makromolekülen gelöst. Der Bindungsbruch initiiert eine Kettenreaktion, deren Aktivierungsenergie in der Regel deutlich geringer ist als die eines Bindungsbruchs. Bei einem Kettenbruch entstehen zwei reaktive Kettenenden, was den Abbau beschleunigt (Johannaber und Michaeli, 2004). Diese radikalische Kettenreaktion führt meist zu einem Molmassenabbau, kann aber auch durch die Bildung von Verzweigungen und Vernetzungen zu einer Erhöhung der Molmasse führen (Ehrenstein und Pongratz, 2007).

**Mechanischer Abbau** Aus der Behinderung von Molekülrotationen und der in fließender Schmelze herrschenden Schubspannung ergibt sich eine Molekülbeanspruchung, die in der Kettenmitte am größten ist. Sie ist umso größer, je länger die Molekülkette und je höher die anliegende Schubspannung ist. Kettenbrüche treten daher vorwiegend in der Mitte des Moleküls auf. Aus dieser Modellvorstellung folgt auch, dass größere Moleküle eher abgebaut werden und dass eine Untergrenze für die Molmasse existiert, unter der kein mechanischer

Abbau mehr stattfinden kann (Ries, 1988). Mit der mechanischen Belastung durch Scherbeanspruchung geht immer eine dissipative Erwärmung einher (Menges und Haberstroh, 2011), weshalb der Einfluss der mechanischen Degradation schwer abzuschätzen ist.

**Oxidativer Abbau** Beim oxidativen Abbau von Kunststoffen handelt es sich um eine radikalische Kettenreaktion initiiert durch freie Radikale. Sauerstoff lagert sich an der freien Bindung des Radikals an, wobei ein Peroxyradikal entsteht. In Anwesenheit von genügend Sauerstoff läuft diese Reaktion sehr schnell ab. Die Oxidationsgeschwindigkeit wird vor allem von der darauffolgenden Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus einer anderen Polymerkette bestimmt, die dadurch zum neuen Makroradikal wird. Auf diese Weise setzt sich der Abbau von einer Kette zur nächsten fort (Ehrenstein und Pongratz, 2007).

**Hydrolytischer Abbau** Bei Anwesenheit von Wasser kann ein hydrolytischer Abbau der Kettenmoleküle stattfinden. Besonders anfällig für Hydrolyse sind Polykondensate wie Polyamide und Polyester (Scheirs, 1998). Die Verarbeitung unzureichend getrockneten Materials führt deshalb zu starkem Abbau.

Die Kombination dieser Abbauprozesse führt meist zu einer Verringerung der Molmasse des Materials, kann aber auch durch die Bildung von Verzweigungen und Vernetzungen zu einer Erhöhung der Molmasse führen. Zusätzlich kann es es zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung kommen, was unter anderem eine höhere Streuung der Kennwerte bedeutet. Außerdem können sich funktionelle Gruppen bilden oder niedermolekulare Abbauprodukte abspalten (Ehrenstein und Pongratz, 2007).

#### **2.2.2.1 Veränderung der Eigenschaften von Polymeren Werkstoffen zufolge verarbeitungsbedingter Alterung**

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen strukturellen Veränderungen haben vielseitige Auswirkungen auf die Werkstoffeigenschaften. Sie können sowohl direkt beobachtet, als auch über Rückschlüsse aus den Eigenschaftsveränderungen erklärt werden.

**Rheologische Eigenschaften** Je geringer das Molekulargewicht, also je kürzer die Polymerketten, desto weniger Verschlaufungen existieren zwischen den einzelnen Molekülen. Verschlaufungen verschlechtern die Beweglichkeit der Kettenmoleküle im geschmolzenen Zustand. Eine Verringerung der mittleren Molmasse führt demnach zu einer niedrigeren Viskosität der Schmelze (Ehrenstein, 2011; Dominghaus, 2008). Zusätzlich ist die Molmassenverteilung von Bedeutung, da ein hoher Anteil relativ kurzer Ketten als internes Gleitmittel wirken und die Viskosität erniedrigen kann (Tieke, 2014). Die einfachste messtechnische

Möglichkeit, sich einen Eindruck von dem Maß der Zähflüssigkeit einer Kunststoffschmelze zu verschaffen ist die Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR). Eine aufwändigere, aber auch exaktere Methode der Viskositätsbestimmung ist die Rheometrie (Frick und Stern, 2011).

**Optische Eigenschaften** Die schnellste und einfachste Methode zur Abschätzung des Ausmaßes der Alterung ist die visuelle Beurteilung. Bei der Verarbeitung entstehende funktionelle Gruppen können Vergilbung oder Braunfärbung verursachen. Eine quantitative Untersuchung dieser Verfärbungen erlaubt die UV/Vis/NIR-Spektroskopie. Als Folge von Molmassenabbau und Verbreiterung der Molmassenverteilung oder erhöhter Kristallinität können sich Transparenz und Glanz des Materials verändern, was ebenfalls im UV/Vis/NIR-Spektrum zu sehen ist (Ehrenstein und Pongratz, 2007).

**Übergangstemperaturen** Strukturmerkmale wie Anzahl und Länge der Seitengruppen, Anzahl der intermolekularen Haupt- und Nebervalenzbindungen und die Zahl der Ringe in der Hauptkette beeinflussen die Erweichungs- und Schmelztemperatur bei sonst gleicher chemischer Struktur. Diese Merkmale behindern die freie Drehbarkeit um die C-C-Bindungen der Hauptkette und die Bewegung der Ketten untereinander. Deshalb muss mehr Energie zugeführt werden, um eine Erweichung des Materials zu erreichen. Großen Einfluss auf den Glasübergangsbereich hat auch die molare Masse, denn mit steigender Molmasse verlängert sich der Bereich des gummielastischen Plateaus (Ehrenstein, 2011; Tieke, 2014).

**Kristallinität** Eine verringerte Molmasse wirkt sich auch auf die Kristallinität des Kunststoffs aus. Die verbesserte Beweglichkeit der Polymerketten erleichtert die Kristallitbildung, wodurch der Kristallinitätsgrad steigt. Diese Veränderung zeigt sich bei der DSC in Form einer Erhöhung der Schmelz- bzw. Kristallisationsenthalpie (Ehrenstein, 2011; Ehrenstein et al., 2003). Kristallinitätsveränderungen beeinflussen auch die Beständigkeit des Materials, denn Art und Grad der Kristallinität haben Einfluss auf die Diffusion von Sauerstoffatomen ins Innere genauso wie die Transparenz des Materials und damit auf das Eindringen von und den Kettenabbau durch UV-Strahlung (Pongratz, 2000).

**Mechanische Eigenschaften** Je länger die Ketten, desto länger die Abgleitstrecke der Moleküle untereinander und desto höher die Dehnbarkeit des Materials. Bei zu hohen Molekulargewichten gleiten jedoch immer weniger Ketten voneinander ab, da die Beweglichkeit insgesamt abnimmt. Die Reibung und Kraftübertragung zwischen den Molekülen wird größer, wodurch die Festigkeit des Materials steigt, jedoch auch vermehrt Kettenbrüche auftreten und die Bruchdehnung sinkt (Ehrenstein, 2011). Eine Steigerung der Materialfestigkeit

über die Festigkeit der Primärbindungen einer Kette hinaus ist nicht möglich (Domininghaus, 2008).

**Elektrische und dielektrische Eigenschaften** Die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von Kunststoffen sind abhängig von der chemischen Struktur und der Morphologie des Materials. Deshalb wird die Bestimmung dieser Eigenschaften auch zur Analyse von Veränderungen im Material, z.B. zur Kontrolle von Aushärtungs- oder Vernetzungsprozessen, eingesetzt (Grellmann, 2011). Abhängig vom Kunststoff und den ablaufenden Abbauprozessen kann die Ermittlung elektrischer und dielektrischer Kenngrößen als Maß für die Alterung sinnvoll sein.

### 2.2.3 Verbesserung der Rezyklatqualität

Ähnlich wie die Verarbeitung selbst bedeutet auch das Durchlaufen eines Recyclingprozesses eine Belastung für die wiederaufzubereitenden Kunststoffe. Je nach Material und Verfahren tragen z.B. Chemikalien und heißes Wasser bei der Reinigung, die mechanische Belastung beim Zerkleinern und die erhöhten Temperaturen beim Trocknen erheblich zur Alterung bei (Wolters et al., 1997). Rezyklierte Kunststoffe weisen deshalb in der Regel schlechtere Eigenschaften auf als Neumaterial. Dies gilt ganz besonders für Rezyklat aus Gebrauchsabfällen, da dieses nicht nur durch die Verarbeitung und den Recyclingprozess, sondern ebenso durch Gebrauch und Verschmutzung beeinflusst wird. Einer Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften zufolge des Recyclings kann durch entsprechende Stabilisierung und Additivierung, sowie durch Zugabe von Neumaterial entgegengewirkt werden. Ohne diese Maßnahmen ist das Rezyklat in den allermeisten Fällen von erheblich schlechterer Qualität als das Neumaterial (Goodship, 2007).

Vielen Kunststoffen werden Verarbeitungsstabilisatoren zugegeben, um sie vor den beschriebenen Belastungen zu schützen. Diese Stabilisatoren werden bei der Ausübung ihrer Schutzfunktion verbraucht. Um ein Rezyklat zufriedenstellender Qualität zu erhalten ist eine Nachstabilisierung bei erneuter Verarbeitung meist unumgänglich (Gächter und Müller, 1990; Goodship, 2007). Abbildung 2.7 verdeutlicht die Bedeutung der Verarbeitungsstabilisierung beim Recycling. Sie zeigt die Veränderung des MFI und der Bruchdehnung als Maß für den Molmassenabbau bei Mehrfachextrusion eines immer wieder stabilisierten und eines nur einmal zu Beginn stabilisierten Polypropylenmaterials. Das nur zu Beginn stabilisierte PP baut schon bei der zweiten Extrusion stark ab, während das immer wieder aufstabilisierte Material selbst nach der fünften Extrusion nur eine geringe Verschlechterung gegenüber dem Ausgangswert zeigt. Restabilisierung ist eine gute Methode, um den Werkstoff beim

Recycling vor der thermomechanischen Belastung durch Extrusion zu schützen und die Langzeitstabilität beim erneuten Gebrauch zu verbessern (La Mantia, 1998).

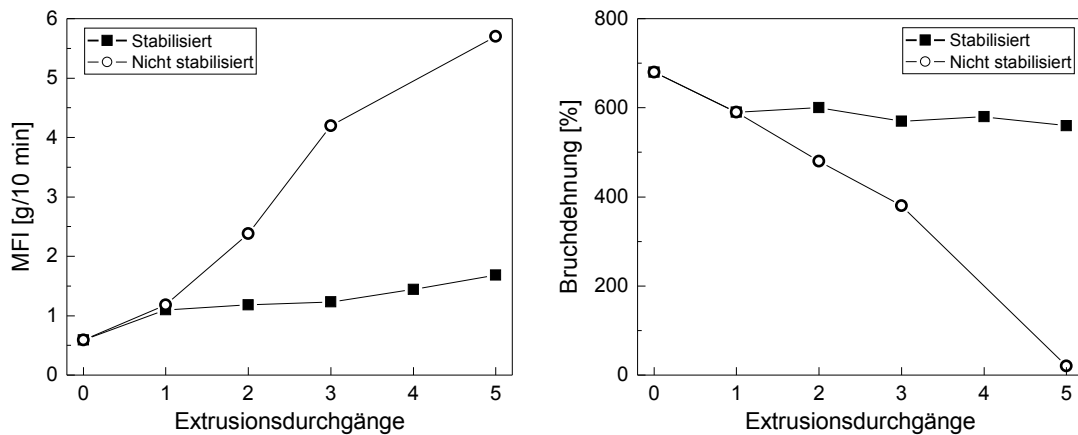


Abb. 2.7: Veränderung von MFI und Bruchdehnung bei Mehrfachextrusion von PP in Abhängigkeit von der Stabilisierung (nach La Mantia, 1998).

Während die Restabilisierung das Material nur vor weiterem Molmassenabbau schützt, gibt es für einige Kunststoffe (hauptsächlich Polykondensate) auch eine Möglichkeit geschädigte Kettenmoleküle wieder zu reparieren. Kettenverlängerer sind multifunktionelle Verbindungen, die mit Carboxylendgruppen reagieren und so mehrere Polymerketten verbinden, wodurch die mittlere Molmasse steigt. Gleichzeitig sinkt der Anteil an Carbonsäuregruppen im Material, was den radikalischen Kettenabbau verlangsamt. Die Kettenverlängerung findet während der Extrusion statt und lässt sich deshalb einfach in den Recyclingprozess integrieren (Scheirs, 1998). Abbildung 2.8 zeigt den Einfluss von Kettenverlängerern abhängig von der Verweilzeit der Schmelze im Extruder am Beispiel von PET. Dabei liegt die mittlere Molmasse der Schmelze mit Kettenverlängerern etwa 15 % über jener der unbehandelten Schmelze. Zudem gibt es eine optimale Verweilzeit, bei der die Wirkung der Kettenverlängerung am größten ist und die mittlere Molmasse bis zu 50 % höher ist. Diese Art der chemischen Modifikation ist ein wesentlicher Bestandteil des PET-Recyclings und konnte bereits erfolgreich für biobasierte Polyester angewandt werden (Niaounakis, 2013; Zhao et al., 2007).

Um die Eigenschaften von Rezyklaten aus gemischten Kunststoffabfällen zu verbessern, können der Schmelze Verträglichkeitsverbesserer zugegeben werden. Diese Additive erhöhen die Verträglichkeit unterschiedlicher Polymere, indem sie die Oberflächenspannung der Grenzschicht reduzieren und die Grenzschichtadhäsion verbessern. Verträglichkeitsverbesserer müssen stets auf das Polymersystem abgestimmt werden, dessen Verträglichkeit

erhöht werden soll. Oft handelt es sich dabei um Block- oder Pfropfcopolymere der zu mischenden Kunststoffe (Wolters et al., 1997).

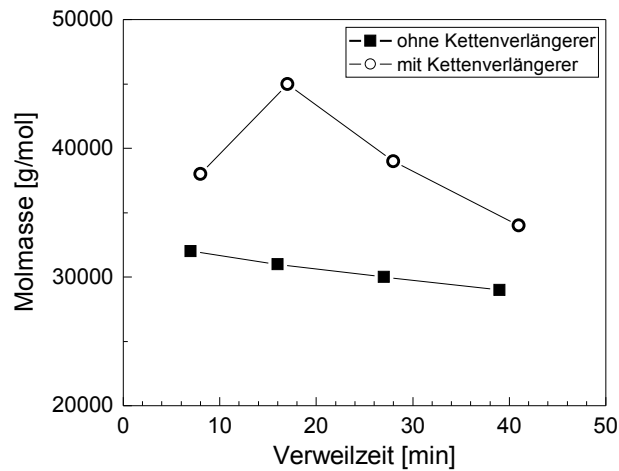


Abb. 2.8: Einfluss von Kettenverlängerern bei der Extrusion am Beispiel von PET (nach Scheirs, 1998).

### 2.3 Stand der Forschung zur mechanischen Rezyklierbarkeit von Biokunststoffen

Die mechanische Rezyklierbarkeit von technischen Biokunststoffen ist, mit Ausnahme von PLA, in der Literatur bislang unzureichend beschrieben. Für einzelne Materialien wurden die Mechanismen beim thermischen Abbau betrachtet, jedoch ausschließlich hinsichtlich chemischer Veränderungen und nicht im Hinblick auf anwendungsrelevante mechanische und physikalische Eigenschaften. Aus diesem Grund wird hier kurz auf relevante Literatur zu den in dieser Masterarbeit untersuchten Materialien eingegangen und anschließend wesentliche Erkenntnisse bezüglich des PLA-Recyclings dargestellt.

Kanemura et al. (2012) untersuchen die Recyclingfähigkeit von PBS in Zusammenhang mit dessen Bioabbaubarkeit. Ein in Wasser eingelegtes und dadurch mittels Hydrolyse gealtertes Material wird mehrfach verarbeitet. Aus dem beobachteten Anstieg der Biegefestigkeit und der Molmasse wird auf eine Veresterung bei der Verarbeitung geschlossen: Während der Alterung entstehen Carbonsäuregruppen, die durch Kondensationsreaktionen die geschädigten kurzen Molekülketten zu längeren Ketten mit höherer Molmasse verbinden. In PLA war dieser Effekt nicht zu sehen.

Shah (2012) betrachtet ein PHB-Copolymer nach zehnfacher Extrusion, sowie Mischungen davon mit Neumaterial. Nach dem zehnten Extrusionsdurchgang war die Viskosität um 80% und die Zugfestigkeit um 10% gesunken. In einem Blend mit Neumaterial im Verhältnis 1:1

reduzierten sich Viskosität und Zugfestigkeit jeweils um 5%. PHB wird häufig mit Hydroxyvalerat copolymerisiert (PHBV), einerseits um die Zähigkeit zu erhöhen und andererseits um den Schmelzpunkt zu senken und so den Abstand der Verarbeitungstemperatur zur Zersetzungstemperatur zu vergrößern. Zembouai et al. (2014) untersuchen die Recyclingfähigkeit von PHBV, PLA und deren Blends anhand sechsfacher Extrusion der Materialien. Sie beobachten einen signifikanten Abfall des Verlustfaktors von PHBV mit steigender Zahl der Verarbeitungsdurchgänge. Der Verlustfaktor von PLA blieb dagegen annähernd konstant. Die Zugabe von PLA zu PHBV führte zu einer deutlichen Verbesserung der Recyclingfähigkeit – bei einer Frequenz von 1 Hz sank der Verlustfaktor nach sechsmaliger Verarbeitung nur noch um das Drittel einer Dekade statt um eine ganze Dekade wie bei reinem PHBV.

Die Bewertung der Recyclingfähigkeit von PLA erfolgt häufig anhand Mehrfachextrusion. Größte Herausforderung beim mechanischen PLA-Recycling ist die geringe thermische Stabilität des Kunststoffes. Nach Jamshidi et al. (1988) kommt es bei der Verarbeitung bereits ab Temperaturen von 200 °C zu einem beachtlichen Abbau durch Hydrolyse, Oxidation, Depolymerisation und Umesterung. Wichtige Parameter, die den Abbau beschleunigen, sind demnach hohe Verweilzeit, Temperatur und Konzentration an Katalysatoren und niedermolekularen Verunreinigungen.

Pillin et al. (2008) betrachten PLA nach bis zu siebenfacher Verarbeitung. Die Glasübergangstemperatur sinkt um fast 10 °C und die Schmelztemperatur um gut 4 °C. Gleichzeitig steigt die Kristallinität. Die Bruchfestigkeit nimmt um etwa 45 %, ab, während der Zugmodul sich nicht nennenswert verändert. Besonders drastisch ist der Einfluss auf die Nullviskosität, welche schon nach der ersten Verarbeitung nur noch bei knapp einem Viertel des Wertes von Neumaterial liegt. All diese Beobachtungen werden auf die starke Reduktion der Molmasse auf etwa ein Drittel des Ausgangswertes zurückgeführt. Scaffaro et al. (2011) stellen fest, dass mit zunehmender Schädigung die Kristallinität von PLA steigt, wodurch das Material steifer wird und eine reduzierte Elastizität, Schlagzähigkeit und Wasseraufnahme aufweist. Das Ausmaß der Eigenschaftsveränderungen ist moderat, auch nach dreimaligem Extrudieren könnte das Rezyklat noch gut als Werkstoff eingesetzt werden. Żenkiewicz et al. (2009) sehen nach zehn Extrusionsdurchgängen eine um ca. 5 % reduzierte Zug- und um 8 % reduzierte Bruchfestigkeit, sowie eine Reduktion der Schlagzähigkeit um etwa 20 %, während Viskosität und Wasserdampf- sowie Sauerstoffdurchlässigkeit steigen. Die Glasübergangstemperatur bleibt unbeeinflusst und die Schmelztemperatur verringert sich nur um etwa 1 °C nach zehnfacher Extrusion, dafür sinkt die Kaltkristallisationstemperatur



um fast 10 °C. Schmelz- und Kristallisationsenthalpie verdoppeln sich. Der thermische Abbau beginnt etwa 7 °C früher nach zehn Verarbeitungsdurchgängen. Ebenso zeigt sich ein starker Viskositätsverlust in Form eines sich verdreifachenden MFR. Sikorska et al. (2012) untersuchen den Einfluss der mehrfachen Extrusion von PLA auf dessen Kompositerbarkeit und Abbaubarkeit in Wasser (abiotische Umgebung) mit dem Ergebnis, dass die Zahl der Verarbeitungszyklen die Abbaurate kaum beeinflusst.

Diese Ergebnisse deuten auf eine gute Recyclingfähigkeit von PLA hin, zeigen aber auch, dass mit einer erschwerten Verarbeitung und geringerer Stabilität des Rezyklats zu rechnen ist. Besonders bei Zugabe von wiederaufbereitetem PLA zu Neumaterial ist davon auszugehen, dass die resultierenden Eigenschaften für durchschnittlich anspruchsvolle Anwendungen ausreichend sind. Darüber hinaus zeigen einige Autoren, dass die Verbesserung von PLA-Rezyklat durch Kettenverlängerung sehr effektiv ist. Sie führt unter anderem zu einer Erhöhung der Molmasse (Liu et al., 2013) und Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (Al-Itry et al., 2012; Di et al., 2005), der Hydrolysebeständigkeit (Dong et al., 2013) und der Schmelzefestigkeit (Di et al., 2005), sowie zu einer besseren Verträglichkeit in PLA-Blends (Zhang et al., 2012; Walha et al., 2016; Al-Itry et al., 2012). Pillin et al. (2008) zeigt auch, dass sich die Eigenschaftsveränderungen bei Mehrfachextrusions von PLA durch den Einsatz von Stabilisatoren deutlich verbessern lassen.

Für eine praktische Umsetzung ist neben dem sortenreinen Recycling von Biokunststoffen auch der Einfluss von Biokunststoffen auf bestehende Recyclingströme relevant. Allgemein lässt sich sagen, dass bioabbaubare Kunststoffe aufgrund ihrer schlechteren Beständigkeit die Qualität von Rezyklat aus gemischten Kunststoffabfällen stark beeinträchtigen können (Coles, 2011). Biogene, aber nicht bioabbaubare Kunststoffe beeinflussen die Wiederverwertung nur insofern, als sie die Palette der zu trennenden Kunststoffen erweitern.

La Mantia et al. (2011) untersuchen den Einfluss kleiner Mengen PLA beim PET-Recycling. Die Anwesenheit von PLA senkt die Viskosität drastisch auf etwa ein Fünftel des Werts von reinem PET. Die thermische Stabilität bleibt allerdings fast unbeeinflusst: reines PET zeigt einen Gewichtsverlust von 50 % bei 443 °C und PET mit 5 % PLA bei 442 °C. Die mechanischen Eigenschaften zeigen jedoch keine Tendenz einer Verbesserung oder Verschlechterung.

Cornell (2007) beschreibt die Auswirkungen von bioabbaubaren Kunststoffen in PET- und HDPE-Recyclingströmen. Demnach sei das HDPE-Recycling davon wenig betroffen, da alle gängigen bioabbaubaren Kunststoffe in Wasser sinken und deshalb leicht vom aufschwim-

menden HDPE getrennt werden können. Überdies würden geringe Verunreinigungen von bis zu zwei Prozent Biokunststoff die Rezyklatqualität kaum beeinflussen. Die vermehrte Wasseraufnahme einiger Biokunststoffe könnte jedoch die Verarbeitung erschweren. Die Separation der Biokunststoffe durch Flotation ist beim PET-Recycling nicht möglich. Gängige Biokunststoffe sind nicht mit PET kompatibel, weshalb schon ein geringer Anteil von nur 0,1% zu einer merklichen Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften und der Kristallinität führt. Veränderungen letzterer beeinflussen die Verarbeitung und die mechanischen Eigenschaften im Gebrauch. Im Fall von Umreifungsbändern für Schwerlastgüter, einer wichtigen Anwendung von rezykliertem PET, ist das sicherheitsrelevant. PET kann sowohl bei der Produktion von Neumaterial als auch beim Recycling Solid-State-polymerisiert werden. Dabei handelt es sich um eine Methode der Feststoffpolymerisation bei Temperaturen zwischen dem Glasübergang und dem Beginn des Schmelzens zur Erhöhung der Molmasse. Polymere Verunreinigungen, die bei dieser Temperatur bereits geschmolzen vorliegen, stören diesen Prozess und damit die Rezyklatqualität. Der Autor schließt daraus unter anderem, dass der Einsatz von Biokunststoffen sich auf Anwendungsbereiche beschränken sollte, in denen kein Recycling stattfindet, um die beiden genannten bereits effizient funktionierenden Recyclingströme nicht zu stören. Die erwähnten Beeinträchtigungen sind jedoch nicht allein Biokunststoffen zuzuordnen – jede Verunreinigung mit einem konventionellen PET-inkompatiblen Kunststoff hätte ähnliche Auswirkungen. Das Vorhandensein von Biokunststoffen im Post-Consumer-Abfall erweitert nur das Spektrum der vom PET abzuscheidenden Polymere.

Die Gesamtheit dieser Ergebnisse suggeriert, dass sich sowohl biogene als auch bioabbaubare Kunststoffe grundsätzlich für eine stoffliche Wiederverwertung eignen können. Genauere Untersuchungen über die Rezyklierbarkeit der einzelnen Biokunststoffsorten stehen noch aus. Beim mechanischen Recycling von Post-Consumer-Abfällen aus bioabbaubaren Polymeren ergeben sich zudem besondere organisatorische und wirtschaftliche Herausforderungen. Sie müssen sich entweder in bestehende Recyclingkreise einschleusen lassen oder in ausreichender Menge als Abfall vorhanden sein, um wirtschaftlich rezykliert werden zu können. In beiden Fällen muss die Qualität des Produkts für eine erfolgreiche Verwendung und Vermarktung ausreichend sein.

## 3 EXPERIMENTELLES

### 3.1 Werkstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit werden vollständig biogene oder teilweise biogene Kunststoffe, die potentiell zur Gänze aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden könnten, betrachtet. Um die vielfältigen Eigenschaften der Biokunststoffe abzubilden wurden sowohl bioabbaubare, als auch beständige Kunststoffe untersucht. Auf PLA wurde dabei bewusst verzichtet, da dessen Eigenschaften und Recyclingfähigkeit bereits intensiv studiert und diskutiert wurden (siehe dazu Abschnitt 2.3).

Bei den betrachteten Biokunststoffen handelt es sich um Celluloseacetatbutyrat als ein Vertreter der Cellulosederivate, Bio-Polyamid 6.10 als Drop-In-Lösung, den aliphatischen Polyester Polybutylensuccinat, ein Blend aus Polyhydroxybutyrat-co-valerat mit Polybutylenadipat-co-terephthalat und den aromatischen Polyester Polytrimethylenterephthalat. Diese werden im Folgenden näher erläutert.

#### 3.1.1 Celluloseacetatbutyrat

Celluloseacetatbutyrat (CAB), dargestellt in Abb. 3.1, ist ein abgewandelter Naturstoff auf Cellulosebasis, genauer ein Celluloseester. Die verwendete CAB-Type war *Cellidor B 631-10* (Albis Plastic GmbH, Hamburg, Deutschland).

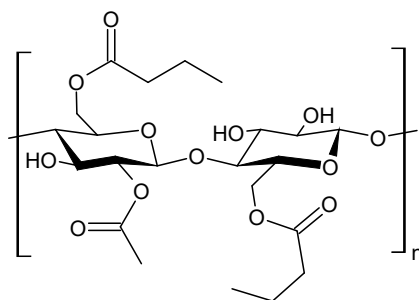


Abb. 3.1: Chemische Struktur von CAB.

Cellulose ist das auf der Erde am häufigsten vorkommende organische Molekül. Sie ist der wichtigste Gerüstbaustoff in Pflanzenzellwänden und wird auch von vielen Algen, Bakterien und Pilzen produziert. CAB wird durch Reaktion von Cellulose mit einem Gemisch aus Essig- und Buttersäureanhydrid gewonnen. Eine Mischung aus Essig- und Buttersäure dient als Lösungsmittel und Schwefelsäure als Katalysator (Niaounakis, 2013). Das Mischungsverhältnis der Komponenten bestimmt die Anzahl der jeweiligen Estergruppen. Typisch ist

ein Mengenverhältnis von 1:2 Essigsäure- zu Buttersäuregruppen (Domininghaus, 2008). Die verwendeten Lösungsmittel können gereinigt und wiederverwendet werden (Türk, 2014).

Wie die Herstellung von Papier basiert auch die Herstellung von Celluloseestern auf Zellstoff, einer faserigen Masse, die hauptsächlich Cellulose enthält. Die Gewinnung von Zellstoff aus geschnitztem Holz in herkömmlichen Verfahren ist ökologisch bedenklich. Sie belastet die Umwelt durch hohen Wasser- und Energieverbrauch und starken Chemikalieneinsatz. Alternativ dazu kann bakterielle Cellulose eingesetzt werden, deren Produktion umweltschonender, aber bislang teurer ist (Wertz et al., 2010).

### 3.1.2 Bio-Polyamid 6.10

Bio-Polyamid 6.10 (PA 6.10) ist ein zurzeit nur teilweise biobasiertes Polyamid. Die verwendete Type war *Zytel RS LC3060 NC010* (DuPont, Wilmington, Delaware, USA).

Bio-PA 6.10 weist die gleiche chemische Struktur (Abb. 3.2) auf wie herkömmliches PA 6.10 und hat daher auch gleiche Eigenschaften. Es wird durch Polykondensation einer Dicarbonsäure und eines Diamins hergestellt, nämlich Sebazinsäure und Hexamethyldiamin. Die Sebazinsäure wird fast immer aus Rizinusöl, einem nachwachsenden Rohstoff, extrahiert. Das Diamin jedoch stammt aus fossilen Rohstoffen (Brehmer, 2013; Niaounakis, 2013). Daraus ergibt sich ein biogener Anteil von ca. 60 % bezogen auf das Gewicht bzw. 62,5 % bezüglich der Herkunft der Kohlenstoffatome. Rizinusöl wird durch Pressen der Samen des tropischen Wunderbaums gewonnen. Das Öl enthält das giftige Protein Rizin, das durch Erhitzen unschädlich gemacht werden kann und so den Einsatz der Pressrückstände als Viehfutter erlaubt (Applewhite, 1993).

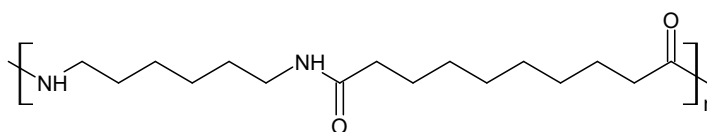


Abb. 3.2: Chemische Struktur von PA 6.10.

Im Folgenden wird die Abkürzung „PA“ ausschließlich für das in der vorliegenden Untersuchung verwendete Bio-Polyamid 6.10 verwendet. Die Werkstoffgruppe der Polyamide wird stets ausgeschrieben. Einzelne andere Polyamidtypen werden mit dem Kürzel „PA“ und der entsprechenden Zahl abgekürzt.

### 3.1.3 Polybutylensuccinat

Polybutylensuccinat (PBS) ist ein teilkristalliner aliphatischer Polyester. Beim verwendeten Material handelt es sich um *Bionolle 1001 MD* (Showa Denko K.K., Tokyo, Japan).

PBS (Abb. 3.3) entsteht durch Polykondensation von Bernsteinsäure (Butandisäure) mit 1,4-Butandiol (BDO). Bernsteinsäure wird derzeit vorwiegend auf petrochemischer Basis hergestellt. Sie kann jedoch auch von bestimmten Bakterien aus Kohlenhydraten, insbesondere Stärke, produziert werden. Ökologisch interessant ist, dass dabei Kohlendioxid gebunden wird: aus einem Molekül Glucose und zwei Molekülen CO<sub>2</sub> entstehen zwei Moleküle Bernsteinsäure (Türk, 2014). Entsprechende Verfahren sind noch nicht ausgereift. Da Bernsteinsäure als Vorläufer für eine Vielzahl wichtiger Chemikalien dient, wird intensiv an Verbesserungen geforscht (Werpy et al., 2005). BDO kann ebenso aus Bernsteinsäure hergestellt werden. PBS ist bei Anwesenheit von Wasser bioabbaubar durch Hydrolyse (Chen, 2010).

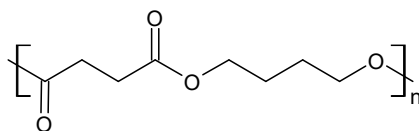


Abb. 3.3: Chemische Struktur von PBS.

### 3.1.4 Polyhydroxybutyrat-co-valerat/Polybutylenadipat-co-terephthalat-Blend

Polyhydroxybutyrat (PHB) ist das am meisten verwendete Polymer der Familie der Polyhydroxyalkanoate (PHAs). Es wird häufig mit Hydroxyvalerat (HV) copolymerisiert, woraus Polyhydroxybutyrat-co-valerat (PHBV), dessen chemische Struktur in Abb. 3.4a dargestellt ist, resultiert. Polybutylenadipat-co-terephthalat ist ein Copolyester der Adipinsäure, 1,4-Butandiol und Dimethylterephthalat. Beim verwendeten Material handelt es sich um *PHE 001* (Natureplast, Iffs, Frankreich), ein Blend aus PHBV mit 2% HV und Polybutylenadipat-co-terephthalat (PBAT), dargestellt in in Abb. 3.4b, laut Angaben des Herstellers in etwa im Verhältnis 1:3.

Es sind drei grundsätzlich verschiedene Verfahren zur Gewinnung von PHAs bekannt. Die einzig wirtschaftliche Methode zurzeit ist die bakterielle Fermentation. Viele Bakterien bilden bei bestimmten Mangelbedingungen PHAs als Kohlenstoffreserven. Die so entstandenen amorphen PHA-Moleküle werden als wasserunlösliche Körner in den Zellen des Bakteriums eingelagert (Braunegg et al., 1998). Die Extraktion des Materials aus den Zellen beruht

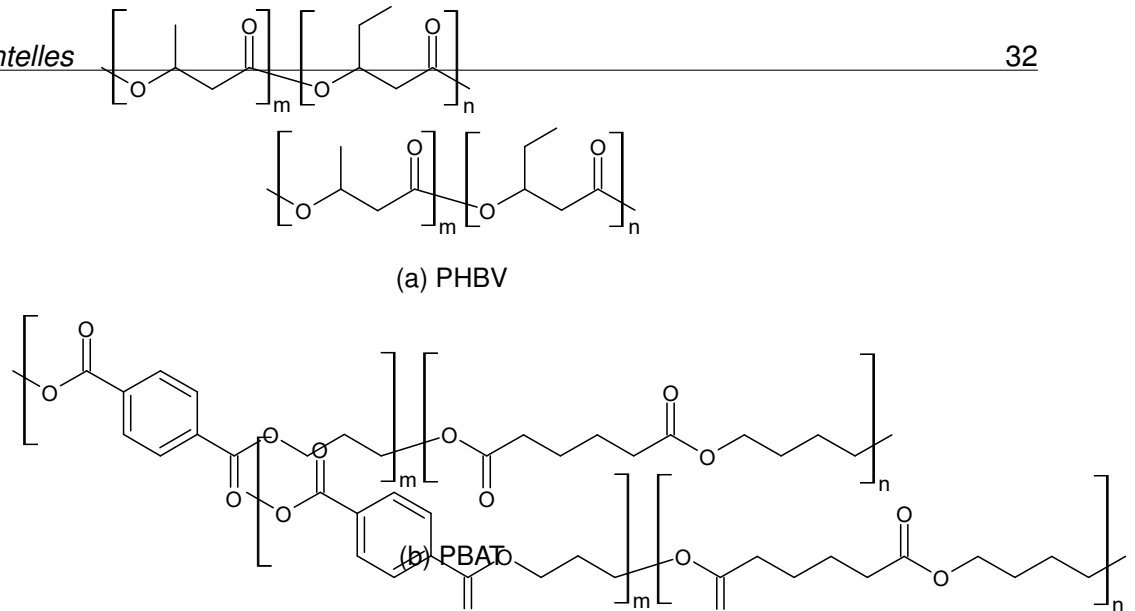


Abb. 3.4: Chemische Struktur von PHBV und PBAT.

auf der Solubilisierung entweder der PHA-Moleküle oder der die PHA-Körner umgebenden Biomasse. Erstere Methode erfolgt mittels eines chlorierten Lösungsmittels wie Chloroform und eines Isoamylalkohols wie Methanol. Sie ergibt ein sehr reines und nicht geschädigtes Polymer, erfordert aber auch eine relativ große Menge an teuren Chemikalien und kommt deshalb nur im Labormaßstab zum Einsatz. Im industriellen Umfeld wird die Solubilisierung der Zellen bevorzugt. Dabei werden diese mit Natriumhypochlorit behandelt und anschließend in einer Zentrifuge von den PHA-Körnern getrennt. Diese Methode ist zwar effektiv, bedingt aber auch einen starken Abbau der Polymerketten mit einem Molmassenverlust von bis zu 50%. Ein Kompromiss zwischen den beiden Verfahren ist die Verwendung eines Gemischs aus Natriumhypochlorit und Chloroform, was zu einem relativ reinen Polymer und einem akzeptablen Molmassenverlust von ca. 20% führt (Sudesh und Abe, 2010). PHAs können auch wieder durch Bakterien zersetzt werden. Sie sind also vollkommen biogen und biologisch abbaubar. Sowohl Monomer als auch Polymer sind natürliche Bestandteile menschlicher Zellen. PHAs sind daher unproblematisch beim Haut- und Lebensmittelkontakt (Türk, 2014).

PBAT kann durch herkömmliche Festphasenpolykondensation aus Adipinsäure, Dimethylterephthalat und BDO synthetisiert werden und ist ebenfalls vollständig biologisch abbaubar (Ebnesajjad, 2013).

### 3.1.5 Polytrimethylterephthalat

Polytrimethylterephthalat (PTT), auch Polypropylterephthalat (PPT) genannt, ist ein linearer aromatischer Polyester. Die chemische Struktur ist in Abb. 3.5 dargestellt. Verwendet wurde *Sorona FG3301 NC010* (DuPont, Wilmington, Delaware, USA).

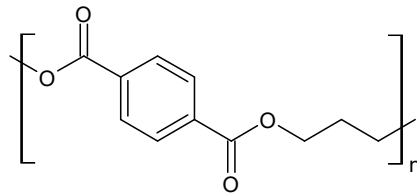


Abb. 3.5: Chemische Struktur von PTT.

PTT wird durch direkte Veresterung von Terephthalsäure mit 1,3-Propandiol (PDO) oder durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit PDO hergestellt. Bei konventionellem PTT stammen beide Komponenten aus petrochemischer Quelle. Bei Polykondensation mit petrochemischer Terephthalsäure und biogenem PDO ergibt sich ein biogener Anteil von etwa 35 Gew.-%. PDO kann durch Fermentation von Glucose aus Maisstärke oder aus Glycerol als Nebenprodukt der Biodieselproduktion gewonnen werden. Für die Herstellung von Terephthalsäure aus biogenen Stoffen existieren verschiedene Synthesewege, die zurzeit noch nicht rentabel sind (Kabasci, 2013). Das geeignetere Verfahren für die Herstellung von Bio-PTT ist die Direktveresterung, da dafür – anders als bei der Umesterung – keine Katalysatoren benötigt werden und Terephthalsäure aus natürlichen Rohstoffen in absehbarer Zukunft kommerziell verfügbar sein wird (Türk, 2014).

Aus nachwachsenden Rohstoffen produzierte PTT-Fasern sind eine Alternative zu herkömmlicher Baumwolle (Liu et al., 2010).

### 3.2 Simulation des mechanischen Recyclingprozesses

Der Prozess des mechanischen Recyclings wurde anhand mehrmaliger Extrusion der verschiedenen Biokunststoffe und anschließendem Spritzgießen von Prüfkörpern nachgestellt. Dies entspricht in etwa der Belastung, die das Material bei der Wiederverwertung von Industrieabfällen erfährt. Anders als beim industriellen Recycling üblich, wurden zwischen den einzelnen Extrusionsschritten kein Neumaterial und keine Stabilisatoren zugegeben. Es ist deshalb zu erwarten, dass die beobachteten Eigenschaftsveränderungen beim tatsächlichen Recycling abhängig vom Rezyklatanteil schwächer ausfallen.

Die Kunststoffe wurden mit einem ZSK 25 Compounder (Coperion GmbH, Deutschland) bis zu sieben Mal extrudiert und zu Granulat verarbeitet. Die Verarbeitung zu Vielzweckprüfkörpern gemäß ISO 3167 erfolgte an einer 2K HM 110/350H 130V Spritzgussmaschine (Wittmann Battenfeld GmbH, Österreich). Relevante Prozessparameter der Extrusion sind in Tab. 3.1 dargestellt, jene des Spritzgießens finden sich in Tab. 3.2. Vor dem Spritzgießen

wurde das Granulat für 4 Stunden bei 60°C (PBS), 70°C (CAB und PHBV/PBAT) bzw. 120°C (PA und PTT) getrocknet.

Die Verarbeitung der Biokunststoffe erwies sich als schwieriger als jene von Standardkunststoffen. Biokunststoffe sind in der Regel empfindlicher gegenüber hohen Temperaturen und Scherbelastung. Bei bereits geschädigtem Material zeigte sich diese Empfindlichkeit noch ausgeprägter. Aufgrund teilweise starker Viskositätsverluste mussten Verarbeitungstemperaturen oft niedriger gewählt werden, als in den Datenblättern empfohlen und die Schneckendrehzahl musste so weit als möglich gesenkt werden. Verarbeitungsparameter wurden so gewählt, dass sich der jeweilige Kunststoff noch verarbeiten ließ, aber dabei nicht unnötig geschädigt wurde.

Tab. 3.1: Parameter bei der Extrusion der Biokunststoffe.

Material	n (min <sup>-1</sup> )	T <sub>M</sub> (°C)	T <sub>D</sub> (°C)	T <sub>E</sub> (°C)	ṁ (kg/h)
CAB	250	160	170	130	11
PA	270	230	240	160	10
PBS	150	200	210	160 <sup>a</sup> /145 <sup>b</sup>	7
PHBV/PBAT	154 <sup>a</sup> /300 <sup>b</sup>	145	150	135	10
PTT	250	210	210	140	11

n ... Schneckendrehzahl, T<sub>M</sub> ... Massetemperatur, T<sub>D</sub> ... Düsentemperatur, T<sub>E</sub> ... Temperatur des Einzugs, ṁ ... Massendurchsatz, <sup>a</sup> Zyklus 1, <sup>b</sup> Zyklus 2 bis 7

Tab. 3.2: Parameter beim Spritzgießen der Biokunststoffe.

Material	$\dot{V}$ (cm <sup>3</sup> /s)	T <sub>D</sub> (°C)	T <sub>W</sub> (°C)	p <sub>N</sub> (bar)	t <sub>k</sub> (s)
CAB	20	220	50	600	23
PA	53	275 <sup>a</sup> /260 <sup>b</sup>	80	700	25
PBS	20	200	30	700	25
PHBV/PBAT	20	140	30	500	60
PTT	53	260	80	600	15

$\dot{V}$  ... Einspritzrate, T<sub>D</sub> ... Düsentemperatur, T<sub>W</sub> ... Werkzeugtemperatur, p<sub>N</sub> ... Nachdruck, t<sub>k</sub> ... Kühlzeit, <sup>a</sup> Zyklus 1, <sup>b</sup> Zyklus 2 bis 7

Die verschiedenen Recyclingzyklen der Kunststoffe wurden systematisch benannt. Bei Zyklus 0, benannt z.B. als „PBS0“, handelt es sich um Neumaterial, so wie es vom Hersteller zur Verfügung gestellt wurde. Material aus folgenden Verarbeitungszyklen ist entsprechend der Zahl an erfolgten Extrusionsdurchgängen nummeriert, wie etwa „PBS3“ für PBS nach drei Extrusionsdurchgängen.



### 3.3 Probenvorbereitung und Prüfmethoden

In diesem Abschnitt werden Probenvorbereitung und Prüfparameter aller durchgeführten Prüfungen im Detail beschrieben.

#### 3.3.1 Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem *Spectrum GX* IR-Spektrophotometer (PerkinElmer Inc., Waltham, Massachusetts, USA) und einer *MIRacle* ATR-Einheit mit ZnSe/Diamant-Kristall (Pike Technologies, Madison, Wisconsin, USA) im Wellenzahlbereich von 4000 bis 650  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Jede Kurve wurde aus acht direkt aufeinander folgenden Messungen gemittelt. Es erfolgte eine Basislinienkorrektur mit einer Blindkurve, die nach spätestens acht gemessenen Proben (also 64 Einzelmessungen) erneuert wurde. Mit Messungen direkt an den Prüfkörpern konnte keine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit erreicht werden. Dies ist wahrscheinlich auf einen schlechten Kontakt der nicht vollkommen planen Oberfläche der steifen Prüfkörper mit dem Kristall zurückzuführen. Deshalb wurden die Kurven dafür an 15  $\mu\text{m}$  dicken Mikrotom-Dünnschnitten aus den breiten Enden der Vielzweckprüfkörper aufgenommen. Diese Dünnschnitte waren flexibel und konnten flächig auf den Kristall gedrückt werden.

Die Normierung der Spektren der fünf Biokunststoffe erfolgte entsprechend folgender Überlegung: Ziel der Normierung ist die Vergleichbarkeit der verschiedenen Spektren eines Materials hinsichtlich Intensitätsveränderungen in Abhängigkeit von der Zahl der durchlaufenen Verarbeitungsdurchgänge. Eine Normierung auf die intensivste Bande des Spektrums ist für die vorliegenden Untersuchungen nicht zweckmäßig, da es sich bei der intensivsten Bande bei allen Materialien außer PTT um die Bande einer Schwingung handelt, die abhängig ist von den verarbeitungsbedingten Veränderungen des Materials, wie etwa die von der Hydrolyse beeinflusste Carbonylbande in CAB. Um die Spektren aussagekräftig vergleichen zu können, sollten sie möglichst auf eine Bande normiert werden, die bei mehrfacher Verarbeitung unverändert bleibt. Das bedeutet, die Intensität dieser Bande darf weder von den Veränderungen der chemischen Struktur, noch von der Kristallinität oder Wasserstoffbrückenbindungen abhängig sein. Bei CAB und PA konnte keine solche Bande gefunden werden. Statt die Spektren zu normieren werden die Intensitäten ausgewählter Banden ins Verhältnis gesetzt und dieses Verhältnis abhängig von der Zahl der Verarbeitungszyklen betrachtet. Bei PBS wurde auf die Bande der COO-Gerüstschwingung bei 653  $\text{cm}^{-1}$  normiert. Beim PHBV/PBAT-Blend erwies sich jede Normierung als überflüssig, da das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten von Probe zu Probe schwankte. Bei PTT

wurde auf die Bande einer Schwingung des besonders stabilen Benzen-Rings bei  $722\text{ cm}^{-1}$  normiert.

Mit einem UV/Vis/NIR-Spektrophotometer *Lambda 950* (PerkinElmer Inc., Waltham, Massachusetts, USA) mit mattweißer 150 mm-Ulbrichtkugel wurden gerichtet hemisphärische und gerichtet diffuse Reflexionsspektren im Wellenlängenbereich zwischen 250 und 2500 nm aufgenommen. Von jedem Zyklus wurden jeweils zwei gerichtet hemisphärische und zwei gerichtet diffuse Reflexionsspektren bestimmt. Die Spektren wurden an den breiten Enden der Vielzweckprüfkörper ohne weitere Probenvorbereitung aufgenommen. Vor Beginn der Messungen und nach spätestens acht aufgenommenen Kurven wurde eine Blindkurve bestimmt, die von den Spektren subtrahiert wurde.

Aus den Spektren wurde der Yellowness Index nach Glg. 3.1 entsprechend ASTM D1925 berechnet, wobei es sich bei X, Y und Z um die jeweiligen Normfarbwerte handelt und die Koeffizienten für D65-Beleuchtung und  $2^\circ$ -Betrachtungswinkel gewählt wurden. Diese Norm ist zwar nicht mehr gültig, hat aber den entscheidenden Vorteil, dass sie für Kunststoffe mit unterschiedlicher Transparenz angewendet werden kann. Sie liefert deshalb für transparente und opake Kunststoffe vergleichbare Werte.

$$YI = 100 \cdot \left( \frac{1,2750 \cdot X - 1,0584 \cdot Z}{Y} \right) \quad (3.1)$$

### 3.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie wurde durchgeführt an einem Wärmestrom-Differenzkalorimeter *DSC 1* (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, CH). Aus Granulatkörnern wurden Scheiben mit etwa 1 mm Dicke abgeschnitten. Nach Möglichkeit wurden Proben mit  $5\text{ mg} \pm 0,5$  eingewogen. Bei den härteren Materialien PTT und PA, die schwieriger zu präparieren waren, wurde eine gute Probenform, d.h. glatte Schnittfläche und gleichmäßige Dicke, dem exakten Gewicht vorgezogen. Es wurden Standard-Aluminiumtiegel  $40\ \mu\text{l}$  ohne Stift verwendet. Diese wurden mit den zugehörigen Deckeln verschlossen, welche mit je zwei kleinen Löchern versehen wurden.

Alle Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre (Durchflussrate  $50\text{ ml/min}$ ) mit einer Heiz- und Kühlrate von  $10\text{ K/min}$  aufgeheizt, abgekühlt und erneut aufgeheizt. Um die gesamte Probe auf Starttemperatur zu bringen wurde am Beginn jeder Messung die Starttemperatur für 5 Minuten gehalten, bevor das erste dynamische Segment begann. Am Ende jedes Heiz-

bzw. Kühlsegments folgte ein einminütiger isothermer Abschnitt der jeweiligen Endtemperatur. Entsprechend den in Vorversuchen beobachteten und in Datenblättern angegebenen Glasübergangs- und Schmelztemperaturen wurde in den in Tabelle 3.3 angegebenen Temperaturbereichen gemessen. Dabei wurde darauf geachtet mindestens 20 °C vor dem ersten zu beobachtenden Effekt zu beginnen und ebenso mindestens 20 °C über den letzten Effekt hinaus zu messen.

Tab. 3.3: Start- und Endtemperaturen der DSC-Methoden aller Materialien

Material	T <sub>Start</sub> (°C)	T <sub>End</sub> (°C)
CAB	-60	200
PA	0	280
PBS	-60	160
PHBV/PBAT	-60	210
PTT	0	280

Alle Messungen erfolgten in Doppelbestimmung, d.h. für jedes Material und jeden Zyklus wurden zwei DSC-Kurven bestimmt. Bei großer Abweichung bezüglich charakteristischer Temperaturen, Enthalpien oder der Kurvenform wurden zusätzliche Messungen vorgenommen. Die Auswertung der Peaktemperaturen erfolgte als Schnittpunkt von manuell an den Peak angelegten Tangenten. Für die Glasübergangstemperaturen wurde die Mittenpunkttemperatur nach der Methode der halben Breite bestimmt und die Tangenten dafür ebenfalls manuell gewählt. Alle Integrale wurden mit einer Spline-Basislinie berechnet, da die Basislinien der Kurven vor und nach dem Schmelzen oft sehr unterschiedliche Steigungen aufwiesen. Abbildung 3.6 zeigt einen Vergleich der beiden Basislinien am Beispiel einer DSC-Kurve von PA.

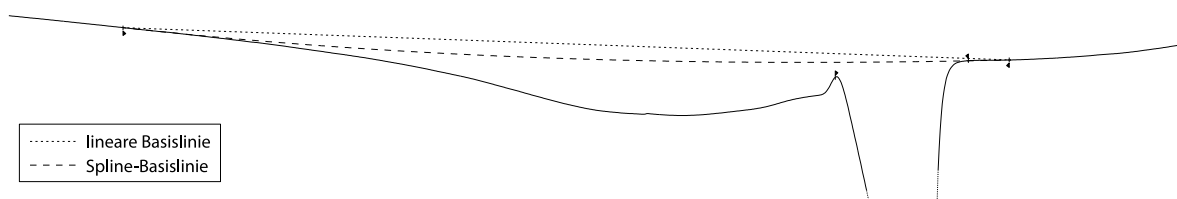


Abb. 3.6: Vergleich von linearer Basislinie und Spline-Basislinie.

### 3.3.3 Konditionierung

Alle Prüfkörper für mechanische Prüfungen wurden gemäß EN ISO 291 bei 20 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit konditioniert. Für PA wurde ein beschleunigtes Konditionierungsverfahren nach EN ISO 1110 bei 60 °C und 70 % Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank angewendet. Das

heißt die PA-Prüfkörper wurden so lange konditioniert, bis der Gewichtsunterschied dreier Prüfkörper bei drei aufeinanderfolgenden Wägungen unter 0,1% lag. Dies war für Prüfkörper aus allen Verarbeitungszyklen nach 35 Tagen der Fall.

### 3.3.4 Dynamisch-mechanische Analyse

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse kam ein dynamisch-mechanischer Analysator *DMA/SDTA861e* (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, CH) zum Einsatz. Die Messungen erfolgten im Zug-Modus mit einer Messfrequenz von 1 Hz. Die Wegamplitude wurde aus Vorversuchen so gewählt, dass die Deformation der Probe im linear-viskoelastischen Bereich lag. Aus der Einspannvorrichtung ergaben sich die Einspannlänge von 9 mm und Probenbreite von 4 mm. Die Probendicken schwankten zwischen 0,55 und 0,75 mm. Alle Prüfkörper wurden mit einer Diamantsäge *Isomet 11-1180 Low Speed Saw* (Buehler – eine Division von Illinois Tool Works Inc., Lake Bluff, Illinois, USA) aus der Mitte von Vielzweckprüfkörpern, wie in Abb. 3.7 skizziert, präpariert.



Abb. 3.7: Entnahmestelle der DMA-Proben.

Start- und Endtemperaturen der Messungen sind in Tab. 3.4 angeführt. Die Endtemperatur kann nur ungefähr angegeben werden, da beim Schmelzen (also bei steilem Anstieg des Verlustfaktors und geringer verbleibender Kraftübertragung) manuell abgebrochen wurde. Die Heizrate betrug stets 3 K/min. Gekühlt wurde mit flüssigem Stickstoff.

Tab. 3.4: Ungefähre Start- und Endtemperaturen der DMA-Messungen aller Materialien

Material	T <sub>Start</sub> (°C)	T <sub>End</sub> (°C)
CAB	-65	100
PA	-80	225
PBS	-90	120
PHBV/PBAT	-100	100
PTT	-40	225

Messungen erfolgten in Doppelbestimmung. Bei großer Abweichung zwischen den beiden Kurven wurden zusätzliche Messungen vorgenommen.

Die Glasübergangstemperaturen wurden aus den Verlustfaktorkurven als Maxima der extrapolierten Peaks ermittelt. Verglichen mit der Auswertung des stufenförmigen Modulabfalls

ist diese Methode wesentlich weniger empfindlich gegenüber der Wahl der Tangenten und damit besser geeignet, um kleine Veränderungen der Glasübergangstemperatur abzubilden (Ehrenstein et al., 2003).

### 3.3.5 Zugversuche

Die Zugversuche wurden mit einer Zug/Druck-Universalprüfmaschine *Z010* (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) an Vielzweckprüfkörpern durchgeführt. Der erste Abschnitt der Prüfungen bis 0,25% Dehnung zur Ermittlung des E-Moduls erfolgte mit einer Traversengeschwindigkeit von 1 mm/min. Im Anschluss wurde mit 50 mm/min bis zum Versagen geprüft. Bis zur Streckgrenze erfolgte die Dehnungsmessung mit einem berührenden Extensometer mit konvexen Messscheiden. Die Einspannlänge der Prüfkörper betrug 115 mm, der Abstand der Dehnungsaufnehmer 50 mm. Nach Möglichkeit wurden so viele Prüfkörper geprüft, bis zehn gültige Messungen vorlagen. Bei PA mussten viele Prüfungen wegen Einschlüssen im Material verworfen werden, weshalb diese Prüfserien weniger als die angestrebten zehn Kurven aufweisen.

Die Auswertung der Spannungs-Dehnungs-Kurven erfolgte bis auf den E-Modul-Wert mithilfe der zur Zugprüfmaschine gehörigen Software. Um Anlaufeffekte bei der Auswertung des E-Moduls auszuschließen wurden manuell Tangenten angelegt, die der Steigung der Kurve im linear elastischen Bereich bestmöglich entsprachen und daraus der Modul bestimmt.

## 4 ERGEBNISSE

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Masterarbeit gewonnenen Erkenntnisse beschrieben. Zuerst werden für jeden der fünf Biokunststoffe die Ergebnisse aus Spektroskopie, dynamischer Differenzkalorimetrie, dynamisch-mechanischer Analyse und Zugprüfung dargestellt und polymerphysikalisch diskutiert. Im Anschluss werden die Eigenschaftsveränderungen durch Mehrfachextrusion der Biokunststoffe verglichen und deren mechanisches Recyclingpotenzial diskutiert.

### 4.1 Celluloseacetatbutyrat

Die IR-Spektren von CAB sind in Abb. 4.1 dargestellt. Sie wurden nicht normiert, da in CAB keine Bande identifiziert werden konnte, die wahrscheinlich nicht von den verarbeitungsbedingten Veränderungen der chemischen Struktur betroffen ist. Cellulose weist vier OH-Gruppen pro Monomereinheit auf. In CAB wurden diese Gruppen mit Essig- und Buttersäure verestert. Die Abwesenheit der in reiner Cellulose starken Bande der Valenzschwingung der OH-Gruppe zwischen  $3650$  und  $3200\text{ cm}^{-1}$  (Gottwald und Wachter, 1997) weist auf einen hohen Veresterungsgrad hin. Die Valenzschwingung der C=O-Bindung der Estergruppen verursacht die intensive Bande bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  (Hesse et al., 2005). Bei vergrößerter Betrachtung (Abb. 4.2a) ist zu erkennen, dass die Carbonylbande bei CAB0 einen einzigen Peak bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  zeigt, bei CAB1 und CAB7 jedoch zwei Peaks bei  $1738\text{ cm}^{-1}$  und  $1733\text{ cm}^{-1}$  und zusätzlich eine Schulter bei  $1756\text{ cm}^{-1}$ . Zum Vergleich: Die Bande der C=O-Valenzschwingung von Essigsäure liegt bei  $1742\text{ cm}^{-1}$ , die der Buttersäure bei  $1739\text{ cm}^{-1}$  (AIST, 2015a; AIST, 2015b).

Essig- und Buttersäure sind Produkte der Esterhydrolyse in CAB (Breitmaier et al., 2001). Die exakte Lage einer Bande hängt auch von elektronenziehenden oder elektronenspendenden Einflüssen der intra- und intermolekularen Umgebung der vibrierenden Gruppe ab (Hesse et al., 2005). Es ist daher davon auszugehen, dass sich die Banden von Butter- bzw. Essigsäure in CAB-Umgebung deutlich von jenen der reinen Säuren unterscheiden. Die Peaks bei  $1756$  und  $1733\text{ cm}^{-1}$  könnten also von Essig- und Buttersäure stammen. Zudem verschiebt sich der Carbonylpeak der Estergruppe von  $1740$  nach  $1738\text{ cm}^{-1}$ . Durch wiederholte Verarbeitung entstehen weitere Banden, die den Abbauprodukten Essig- und Buttersäure zugeordnet werden können:  $3288\text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der OH-Valenzschwingung in Carbonsäuren und  $1648\text{ cm}^{-1}$  aus der C=O-Valenzschwingung in Carbonsäuren (Hesse

et al., 2005). Die Abspaltung von Buttersäure ist auch anhand des charakteristischen unangenehmen Geruchs der mehrfach verarbeiteten CAB-Prüfkörper festzustellen.

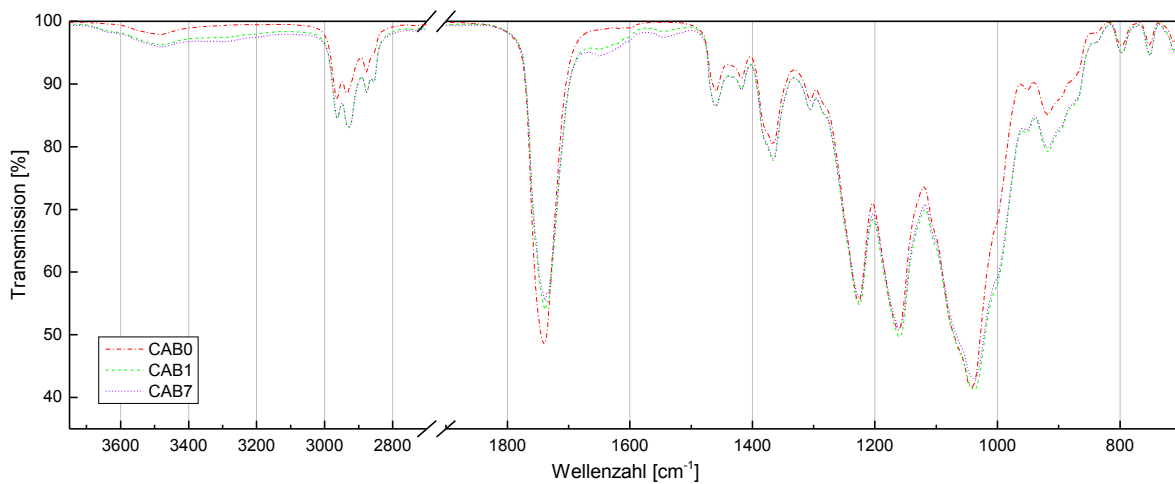


Abb. 4.1: IR-Spektren von CAB0, CAB1 und CAB7.

Weiters verschieben sich die Bande der Deformationsschwingung der glykosidischen Bindung von  $1162\text{ cm}^{-1}$  (Nikonenko et al., 2000; Lucena et al., 2003) bei CAB0 nach  $1160\text{ cm}^{-1}$  bei CAB1 und CAB7 und die Bande einer Kombination verschiedener Schwingungen der Glucose-Einheiten von  $1043\text{ cm}^{-1}$  (Nikonenko et al., 2000; Lucena et al., 2003) bei CAB0 nach  $1037\text{ cm}^{-1}$  bei CAB1 und CAB7 (Abb. 4.2b). Dies deutet auf wesentliche Veränderungen der Substituenten am Cellulose-Gerüst hin, wie etwa die beobachtete Abspaltung der Ester-Seitenketten. Außerdem fällt auf, dass die Intensitäten der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe bei  $2964$  bzw.  $2875\text{ cm}^{-1}$  gegenüber jenen der Valenzschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $2930$  und  $2854\text{ cm}^{-1}$  abnehmen, wie in Abbildung 4.2c dargestellt. Bei der Bildung von Butter- und Essigsäure aus den Butyrat- und Acetat-Seitenketten von CAB verändert sich das Verhältnis der  $\text{CH}_3$ - zu den  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Material nicht. Die Verarbeitung von CAB erfolgte bei einer Massetemperatur von ca.  $160^\circ\text{C}$ . Der Siedepunkt von Buttersäure liegt bei  $164^\circ\text{C}$ , jener von Essigsäure bei  $118^\circ\text{C}$  (Wächter, 2012). Es ist also davon auszugehen, dass ein Teil der Abbauprodukte verdampft, wodurch dann weniger  $\text{CH}_3$ -Gruppen im Material vorhanden sind.

Die UV/Vis/NIR-Spektren von CAB (Anhang A.1) sind nicht aussagekräftig. Bei CAB handelt es sich um ein hochtransparentes Polymer, weshalb die gemessenen Reflexionsspektren sehr geringe Reflexionswerte aufweisen. Zudem unterscheiden sich die Reflexionsspektren unterschiedlicher Prüfkörper eines Zyklus stark bezüglich der Reflexion im gesamten gemessenen Wellenlängenbereich. Nach einem, drei, fünf und sieben Verarbeitungszyklen

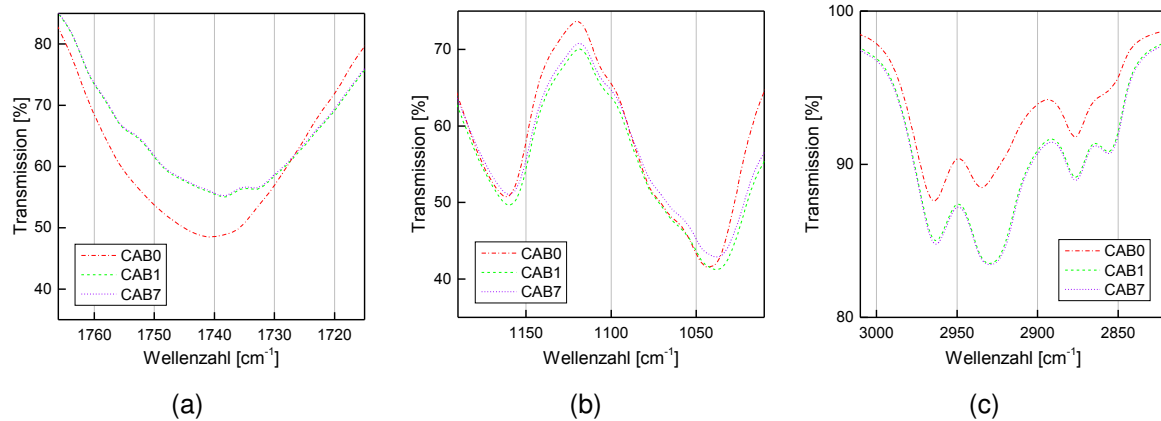


Abb. 4.2: Vergrößerte Darstellung ausgewählter Banden der IR-Spektren von CAB0, CAB1 und CAB7

wurden je vier Spektren ermittelt, wovon immer nur je zwei Spektren aus Proben des gleichen Zyklus Reflexionsunterschiede von weniger als zwei Prozentpunkten zeigen. Diese schlechte Reproduzierbarkeit der UV/Vis/NIR-Spektren von CAB kann mit der insgesamt geringen Reflexion von unter 10% zusammenhängen. Eine Auswertung des Yellowness Index ist deshalb nicht aussagekräftig und wurde nicht durchgeführt.

In Abb. 4.3 sind die DSC-Messkurven nach verschiedenen Verarbeitungszyklen von CAB dargestellt. Die zugehörige quantitative Auswertung findet sich in Tab. 4.1. Im Mittel liegt die Glasübergangstemperatur beim Abkühlen bei rund 94 °C und beim Aufheizen bei rund 97 °C. Bei einigen Messungen tritt beim ersten Aufheizen ein weiterer schwacher endothermer Effekt im Bereich zwischen 60 und 70 °C auf, der beim zweiten Aufheizen nie zu sehen ist. Mithilfe der DMA-Kurven (Abb. 4.4) kann dieser Effekt als  $\beta$ -Relaxation identifiziert werden. In Kunststoffen allgemein treten neben dem Hauptrelaxationsprozess, dem Glasübergang, auch sekundäre Erweichungsprozesse unterhalb der Glasübergangstemperatur auf. Die dem Glasübergang vorangehende Erweichung wird als  $\beta$ -Relaxation bezeichnet und die Erweichung davor, sofern vorhanden, als  $\gamma$ -Relaxation. In der Literatur herrscht weitgehend Einigkeit darüber, dass diese Nebenerweichungen in Kunststoffen durch molekulare Bewegungsvorgänge von Substituenten, Seitenketten oder Teilen der Hauptkette verursacht werden (Grellmann, 2011; Ehrenstein, 2011; Murayama, 1978). Veränderungen der Lage des Glasübergangs im Zusammenhang mit der Anzahl der durchlaufenen Verarbeitungszyklen werden in den vorliegenden Ergebnissen nicht beobachtet. Dies kann damit zusammenhängen, dass die Auswertung von so gering ausgeprägten Glasübergängen in DSC-Kurven wenig zuverlässig ist (Ehrenstein et al., 2003) und Veränderungen im Bereich weniger Grad deshalb nicht zu erkennen sind.



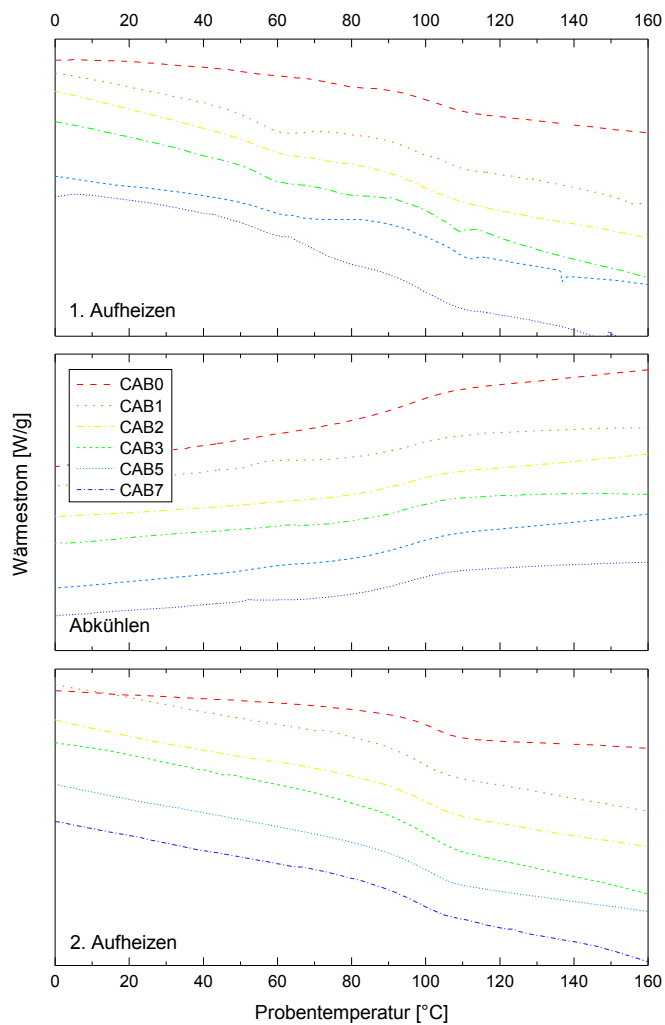


Abb. 4.3: DSC-Kurven von CAB nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Tab. 4.1: Quantitative Auswertung der DSC-Kurven von CAB nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Zyklus	Abkühlen $T_g$ (°C)	2. Aufheizen $T_g$ (°C)
0	94	99
1	95	98
2	94	98
3	95	97
5	94	98
7	94	96

$T_g$  ... Glasübergangstemperatur

In Abb. 4.4 sind Speichermodul und Verlustfaktor von CAB nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Speichermodul von CAB0 und CAB1 bei 20 °C beträgt 1600 MPa. Mit zunehmender Zahl an Verarbeitungszyklen sinkt er sukzessive über den gesamten Temperaturbereich ab. Der Speichermodul von CAB3 bei 20 °C liegt bei 1460 MPa und von CAB7 bei 1270 MPa. Die Kurven zeigen eine im Vergleich zum Glasübergang schwache Erweichung je nach Verarbeitungszyklus zwischen -10 und -5 °C (Peak), sowie nochmals bei 53 bzw. 50 °C (Onset) (Tab. 4.2). Dabei handelt es sich um Nebenrelaxationsprozesse, nämlich  $\gamma$ - und  $\beta$ -Relaxation in dieser Reihenfolge. Die  $\beta$ -Relaxation wird in den vorliegenden Ergebnissen überlagert vom Glasübergang, erkennbar durch den starken Modulabfall. Der Onset des Glasübergangspeaks der  $\tan \delta$ -Kurve liegt für Neumaterial bei 99 °C und sinkt dann auf 96 °C beim ersten, dritten und siebten Verarbeitungszyklus. Die beiden Nebenrelaxationsprozesse verschieben sich durch mehrfache Verarbeitung hin zu niedrigeren Temperaturen (Tab. 4.2).

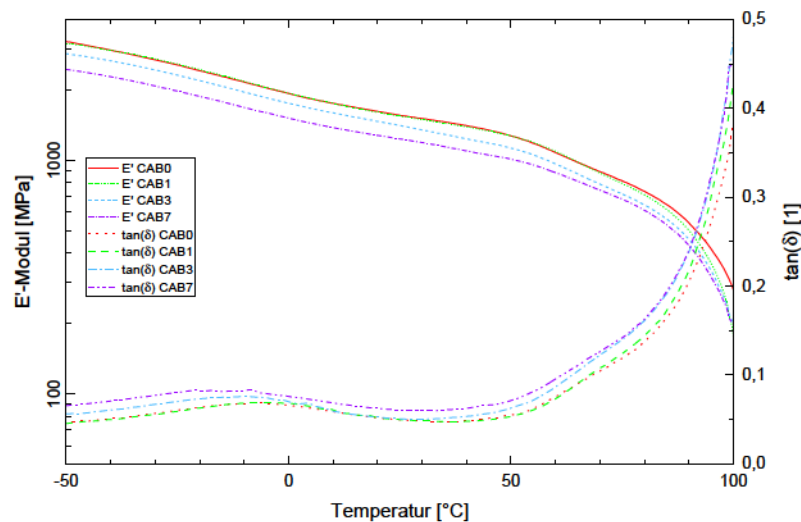


Abb. 4.4: Speichermodul ( $E'$ ) und Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) von CAB0, CAB1 und CAB7.

Tab. 4.2: Quantitative Auswertung der DMA-Kurven von CAB nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Zyklus	$E'_{20^\circ\text{C}}$ (MPa)	$T_\gamma$ (°C)	$T_{\alpha,\beta}$ (°C)	$T_g$ (°C)
0	1600	-6	53	99
1	1600	-5	53	96
3	1460	-10	50	96
7	1270	-9	50	96

$E'_{20^\circ\text{C}}$  ... Speichermodul bei 20 °C,  $T_\gamma$  ... Peaktemperatur des  $\gamma$ -Übergangs (Verlustfaktorkurve),  
 $T_{\alpha,\beta}$  ... Onset-Temperatur des  $\beta$ -Übergangs (Verlustfaktorkurve),  
 $T_g$  ... Glasübergangspeaktemperatur (Verlustfaktorkurve)

In Abb. 4.5 sind E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung als Funktion der Verarbeitungszyklen dargestellt. Der E-Modul von CAB0 beträgt 1400 MPa. Nach einem und zwei Verarbeitungszyklen liegt er bei 1300 MPa und fällt dann über 1290 MPa bei CAB3 auf 1255 MPa bei CAB5. Vom fünften auf den siebten Verarbeitungszyklus steigt der E-Modul auf 1275 MPa an. Ein sinkender E-Modul, wie er auch anhand der DMA-Messungen (Abb. 4.4) zu beobachten ist, ist eine typische Folge der Alterung von amorphen Kunststoffen und ein Zeichen für Molmassenabbau im Material (Ehrenstein, 2011). Kürzere und/oder weniger verzweigte Molekülketten ergeben eine schlechtere Kraftübertragung im Material, sowie eine steigende Beweglichkeit der Makromoleküle. Aufgrund dieser besseren Beweglichkeit muss weniger Energie in Form von Wärme zugeführt werden, um bestimmte molekulare Bewegungsmechanismen zu aktivieren. Dadurch verschieben sich Übergangstemperaturen des Kunststoffs zu niedrigeren Temperaturen, was anhand der DMA-Auswertung in Tab. 4.2 zu erkennen ist. Die Zugfestigkeit von CAB-Neumaterial liegt bei 32,9 MPa. Sie fällt durch mehrfache Verarbeitung über Werte von 32,7 MPa bei CAB2, 32,6 MPa bei CAB3, 32,5 MPa bei CAB5 auf 31,9 MPa bei CAB7. CAB1 hingegen liegt mit 31,2 MPa deutlich niedriger als die mittleren Zugfestigkeiten der anderen Zyklen. Die Bruchdehnung von CAB0 (Abb. 4.5) beträgt 17 %. Nach dem ersten Verarbeitungszyklus steigt sie sprunghaft auf 36 %. Nach zwei Verarbeitungszyklen liegt die Bruchdehnung bei 42 %, nach drei bei 48 %. CAB5 weist eine Bruchdehnung von 53 % auf. Die Bruchdehnung von CAB7 ist mit 45 % wieder geringer. Ein Anstieg der Bruchdehnung durch mehrmalige Verarbeitung ist bei Kunststoffen eher ungewöhnlich. Üblicherweise beobachtet man bei alternden Kunststoffen eine Versprödung, bei der die Bruchdehnung sinkt (Ehrenstein und Pongratz, 2007). Diese Zähigkeitserhöhung von CAB durch verarbeitungsbedingte Schädigung kann mit der Einlagerung der Abbauprodukte Butter- und Essigsäure zwischen den CAB-Molekülen zusammenhängen. Diese relativ kleinen Moleküle erhöhen den Abstand zwischen den Ketten und reduzieren so die intermolekularen Wechselwirkungen, was das Abgleiten der Ketten voneinander erleichtert (Bargel und Schulze, 2012). Zusätzlich nimmt das Material durch die vermehrte Anwesenheit von hydrophilen Carboxylgruppen bei gleichzeitig weniger hydrophoben Estergruppen mehr Wasser auf, was ebenso einen weichmachenden Effekt hat. Die Bruchdehnung von CAB7 ist jedoch geringer als jene von CAB5. Das bedeutet, dass nach siebenfacher Verarbeitung der Effekt des Molmassenabbaus an Einfluss gewinnt und eine Versprödung beginnt. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PBS sind in Anhang B.1 dargestellt.

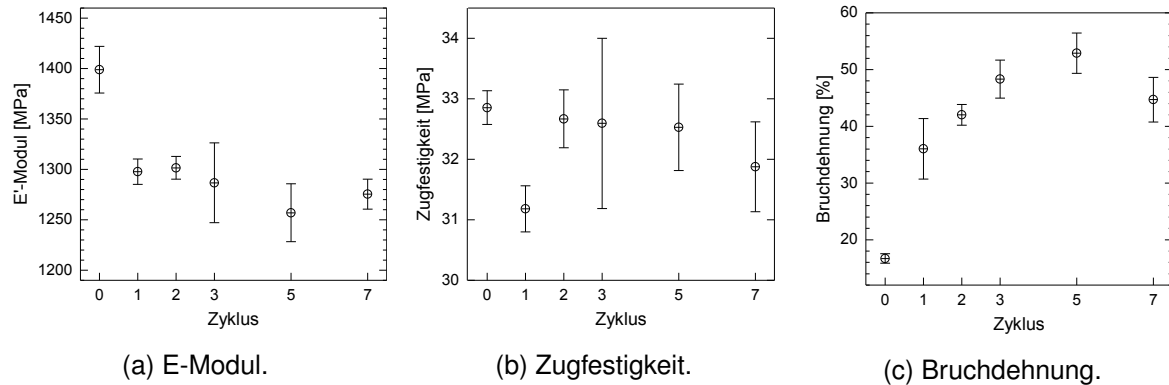


Abb. 4.5: Kennwerte des Zugversuchs von CAB nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

In Abb. 4.6 ist ein CAB-Prüfkörper nach der Zugprüfung dargestellt. Alle Prüfkörper brechen spröde und ohne Einschnürung. Die Oberfläche zeigt Risse normal zur Zugrichtung, sowie unter ca.  $\pm 45^\circ$ . Erstere treten nur vereinzelt nahe an der Bruchfläche auf, erstrecken sich über ca.  $\frac{3}{4}$  der Breite und reichen bis ins Innere der Prüfkörper. Zweitere sind fein und oberflächlich und treten im gesamten Bereich zwischen den Schultern auf. Bei den im Zugversuch auftretenden Rissen normal zur Zugrichtung sowie unter  $45^\circ$  handelt es sich um für amorphe Kunststoffe typische Crazes und Scherbänder. Höheres Molekulargewicht oder stärkere Vernetzung behindern die Entstehung von Crazes (Ehrenstein, 2011). Dieser Effekt ist hier nicht zu beobachten - alle Prüfkörper zeigen Crazes und Scherbänder in gleichem Ausmaß. Die Beurteilung der Crazes erfolgte allerdings rein qualitativ und nicht quantitativ. Geringe Veränderungen der Häufigkeit und Größe der Crazes können daher nicht ausgeschlossen werden.

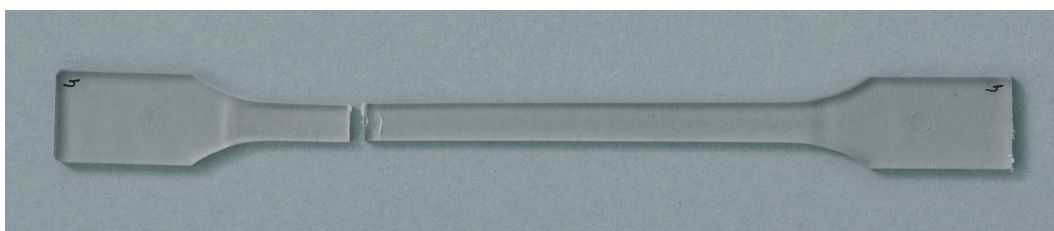


Abb. 4.6: CAB-Zugprüfkörper nach der Prüfung.

## 4.2 Polyamid 6.10

In Polyamiden werden bei thermischer Belastung verschiedene Abbaureaktionen beobachtet (Pongratz, 2000; Richards, 2005). Einige davon werden im Folgenden erklärt. Thermisch aktivierte Radikalbildung (Abb. 4.7 a) führt zu Vernetzungen. Thermisch aktivierte Ketten-spaltung führt zu Molmassenabbau und zu Abbauprodukten wie primären Amiden, Alkenen und Nitrilgruppen (Abb. 4.7 b). Bei Anwesenheit von Sauerstoff findet zudem ein thermisch-oxidativer Abbau statt, der, wie Pongratz (2000) zusammenfasst, über einen Mechanismus freier Radikale funktioniert und zur Bildung von Peroxiden und Alkoholen führt (Abb. 4.7 c). Diese bringen wiederum Vernetzungen oder Abbauprodukte wie Aldehyde und primäre Amide hervor (Abb. 4.7 d und e). In weiterer Folge können die Abbauprodukte ebenfalls zu Vernetzungen reagieren (Abb. 4.7 f) oder es entstehen Doppelbindungen (Abb. 4.7 g). Gleichzeitig mit den Abbaureaktionen können verschiedene Nachkondensationsreaktionen ablaufen (Abb. 4.7 h bis j), die die Molmasse erhöhen und sekundäre Amide und Amine, sowie Ketone hervorbringen und Wasser, Kohlenstoffdioxid und Ammoniak als niedermolekulare Produkte abspalten.

In Abbildung 4.8 sind die IR-Spektren von PA aus verschiedenen Verarbeitungszyklen dargestellt. Sie wurden nicht normiert, da keine Bande identifiziert werden konnte, die nicht von den verarbeitungsbedingten Veränderungen der chemischen Struktur betroffen ist. Zudem werden die Intensitäten vieler Banden von der Kristallinität der Probe beeinflusst (Socrates, 2001). Die DSC-Auswertung (Tab. 4.3) zeigt, dass der Kristallinitätsgrad von PA aus verschiedenen Zyklen deutlich schwankt. Veränderungen der Intensitäten durch mehrfache Verarbeitung können deshalb nicht zuverlässig ausgewertet werden.

In allen Spektren zeigen sich die für Amide typischen Banden der Kombinationsschwingung aus Carbonyl- und C-N-Valenzschwingung bei  $1634\text{ cm}^{-1}$  (Amid I), jene der Kombination aus C-N-Valenzschwingung und N-H-Deformationsschwingung bei  $1538\text{ cm}^{-1}$  (Amid II) und jene der Kombination von N-H-Deformationsschwingung, C-C-Valenzschwingung und C=O-Deformationsschwingung bei  $1239\text{ cm}^{-1}$  (Amid III) (Kuptsov und Zizin, 1998). Die Bande der Amid-I-Oberschwingung liegt bei  $3083\text{ cm}^{-1}$  (Kuptsov und Zizin, 1998) und jene der N-H-Valenzschwingung sekundärer Amine bei  $3296\text{ cm}^{-1}$  (Günzler und Gremlich, 2003). Die Banden der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe liegen bei  $2924$  und  $2852\text{ cm}^{-1}$  (Kuptsov und Zizin, 1998). Banden der Amin- und Carbonsäureendgruppen der Polyamid-Kettenmoleküle sind nicht zu erkennen. Allerdings ist die Zahl der Endgruppen in PA (zwei je Kettenmolekül) gegenüber der Zahl der sekundären

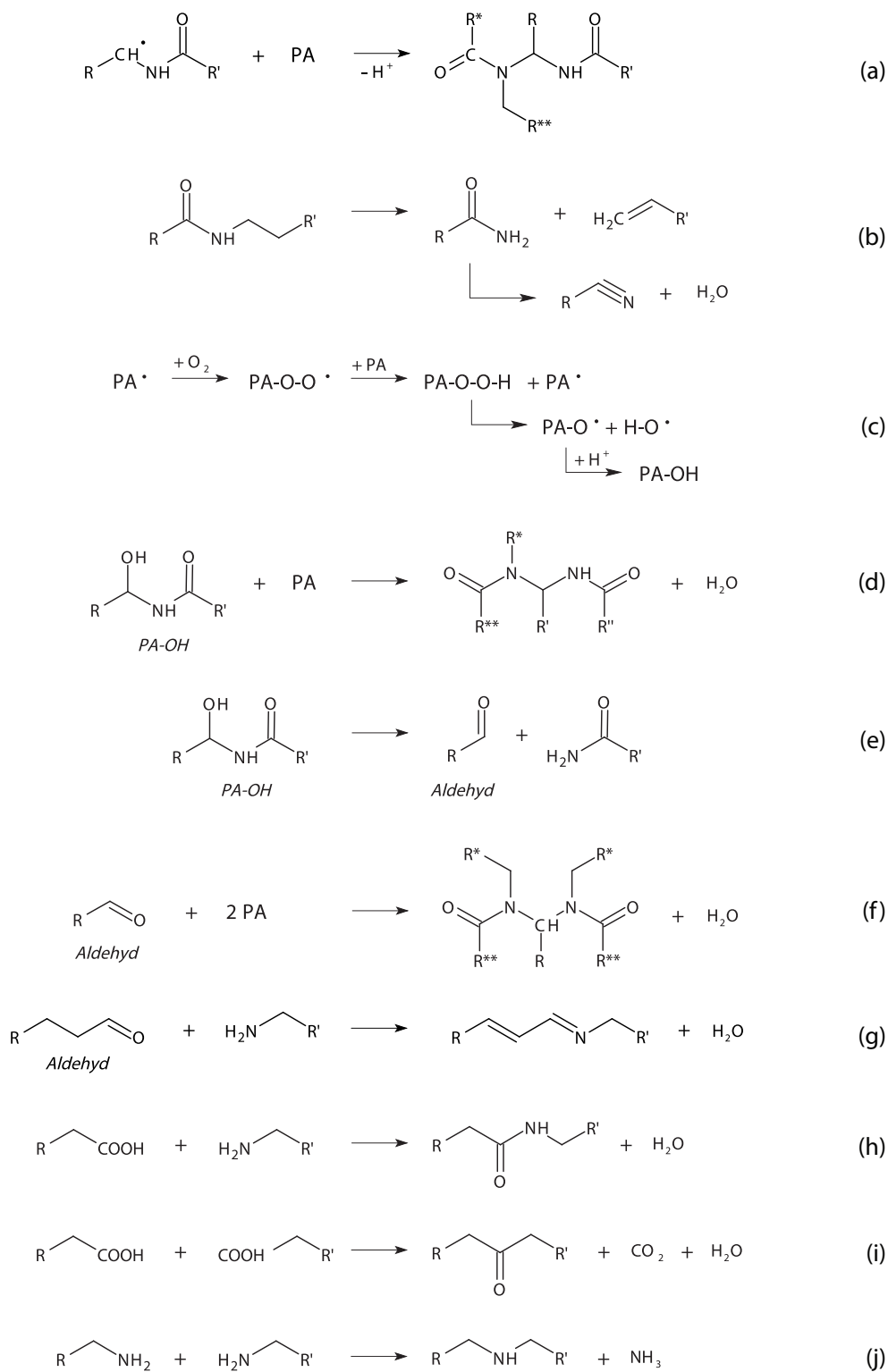


Abb. 4.7: Thermisch aktivierte Reaktionen in Polyamiden (nach Pongratz, 2000; Richards, 2005).

Amidgruppen in der Kette (zwei je Monomereinheit) sehr gering, weshalb diese Banden und deren Veränderungen im Spektrum vermutlich aufgrund zu geringer Intensität nicht erkennbar sind.

Bei den Vernetzungsreaktionen an den Stickstoffatomen der Amidgruppen werden aus sekundären Amiden tertiäre Amide, welche keine N-H-Bindung und damit keine Bande bei  $3296\text{ cm}^{-1}$  aufweisen. Gleichzeitig entstehen durch Kettenspaltung aus sekundären Amiden primäre Amide, die nicht nur eine, sondern zwei Banden zwischen  $3400$  und  $3200\text{ cm}^{-1}$  zeigen (Günzler und Gremlich, 2003). Die Entstehung einer zweiten N-H-Bande kann in den vorliegenden Spektren nicht beobachtet werden. Die Höhe der vorhandenen N-H-Bande relativ zur Höhe der  $\text{CH}_2$ -Bande bei  $2924\text{ cm}^{-1}$  ist bei PA7 mit dem Faktor 0,67 deutlich geringer als bei PA0 und PA3 (Faktor 0,73). Zwar kann sich auch die Höhe der  $\text{CH}_2$ -Bande durch vernetzungsbedingte Veränderung der Schwingung verändern (sekundäre werden in tertiäre Kohlenstoffatome umgewandelt), sie kann jedoch nur sinken, wodurch der Faktor höher ausfallen würde. Das Sinken des Faktors ist deshalb eindeutig auf einen Intensitätsverlust der N-H-Bande zurückzuführen, was auf die beschriebene Umwandlung von sekundären in tertiäre Amide hinweist. Mit steigender Zahl der durchlaufenen Verarbeitungszyklen entstehen auch flache, breite Banden zwischen  $1800$  und  $2250\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich treten Banden von Doppelbindungen in Kohlenstoffketten oder von Nitrilgruppen auf, wie sie auch als Abbauprodukte entstehen (Abb. 4.7 b und g).

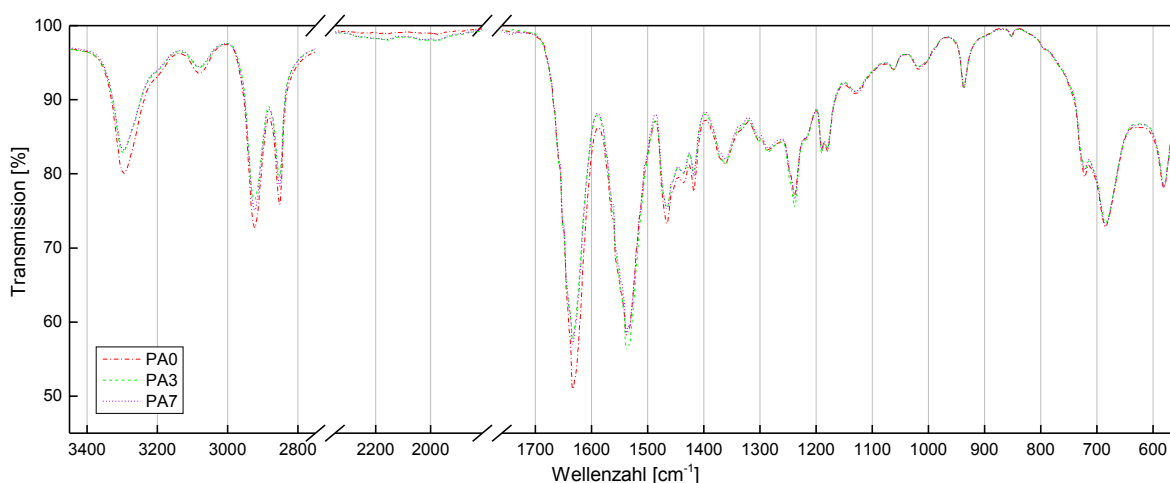


Abb. 4.8: IR-Spektren von PA0, PA3 und PA7.

In Abb. 4.9 ist der Yellowness Index von PA als Funktion der Verarbeitungszyklen dargestellt. Der Yellowness Index von PA0 liegt bei -32. Mit zunehmender Zahl der durchlaufenen Verarbeitungszyklen steigt er auf Werte von -9 bei PA3 bis -1 bei PA7 an. Das spiegelt

eine deutliche Gelbfärbung des Materials durch mehrfache Verarbeitung wider, wie sie auch optisch eindeutig festzustellen ist. Marek und Lerch (1965) untersuchten den Photoabbau von PA 6.6 und führten die Vergilbung auf die Entstehung von Pyrrolen aus Abbauprodukten wie Dicarbonylen und Diketonen zurück. In den vorliegenden IR-Spektren konnten keine Hinweise auf das Entstehen dieser Abbauprodukte gefunden werden. Die in Abb. 4.7 g gezeigten konjugierten Doppelbindungen, für die auch vage Hinweise in den IR-Spektren gefunden wurden, verursachen ebenso eine Vergilbung (Ehrenstein und Pongratz, 2007). Die UV/Vis/NIR-Spektren von PA sind in Anhang A.2 dargestellt.

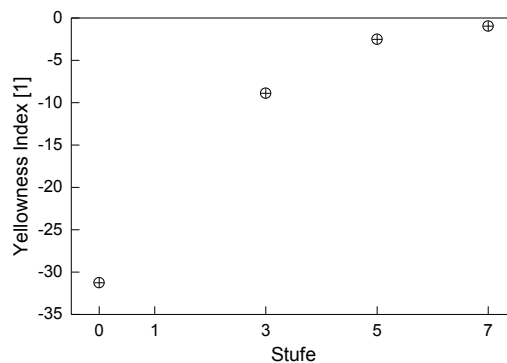


Abb. 4.9: Yellowness Index von PA nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

In Abbildung 4.10 sind DSC-Kurven von PA nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen dargestellt. Die zugehörige quantitative Auswertung findet sich in Tab. 4.3. Beim ersten Aufheizen zeigen Proben aller Zyklen einen Glasübergang bei rund 50°C, dessen genaue Lage jedoch wegen des anschließenden breiten, flachen endothermen Peaks der Verdampfung des eingelagerten Wassers nicht ausgewertet werden kann. Beim zweiten Aufheizen ist der Glasübergang nicht mehr zu erkennen. Es muss jedoch ein Glasübergang je Kurve vorhanden sein, da kein Kunststoff vollkommen kristallin sein kann (Ehrenstein, 2011). Lage und Enthalpie des Verdampfungspeaks variieren stark in Abhängigkeit von der Zahl der durchlaufenen Verarbeitungszyklen (Tab. 4.3). Für PA-Neumaterial liegt die Verdampfungspeaktemperatur bei 89°C und für PA1 bei 87°C. Anschließend steigt sie über 93°C bei PA2 auf 114°C bei PA3. Danach fällt die Verdampfungspeaktemperatur über 98°C bei PA5 auf 80°C bei siebenfach verarbeitetem PA. PA3 weist eine besonders große Verdampfungsenthalpie von -5 J/g im Gegensatz zu -2 J/g bei PA aller anderen Zyklen auf und zeigt damit den höchsten Wassergehalt.

Die Einlagerung von Wasser erfolgt in den amorphen Bereichen des Kunststoffs (Ehrenstein et al., 2003). Ein höherer Wassergehalt würde sich demnach aus einem geringeren Kristallinitätsgrad ergeben. Veränderungen der Kristallinität konnten weder in den DSC- noch in den



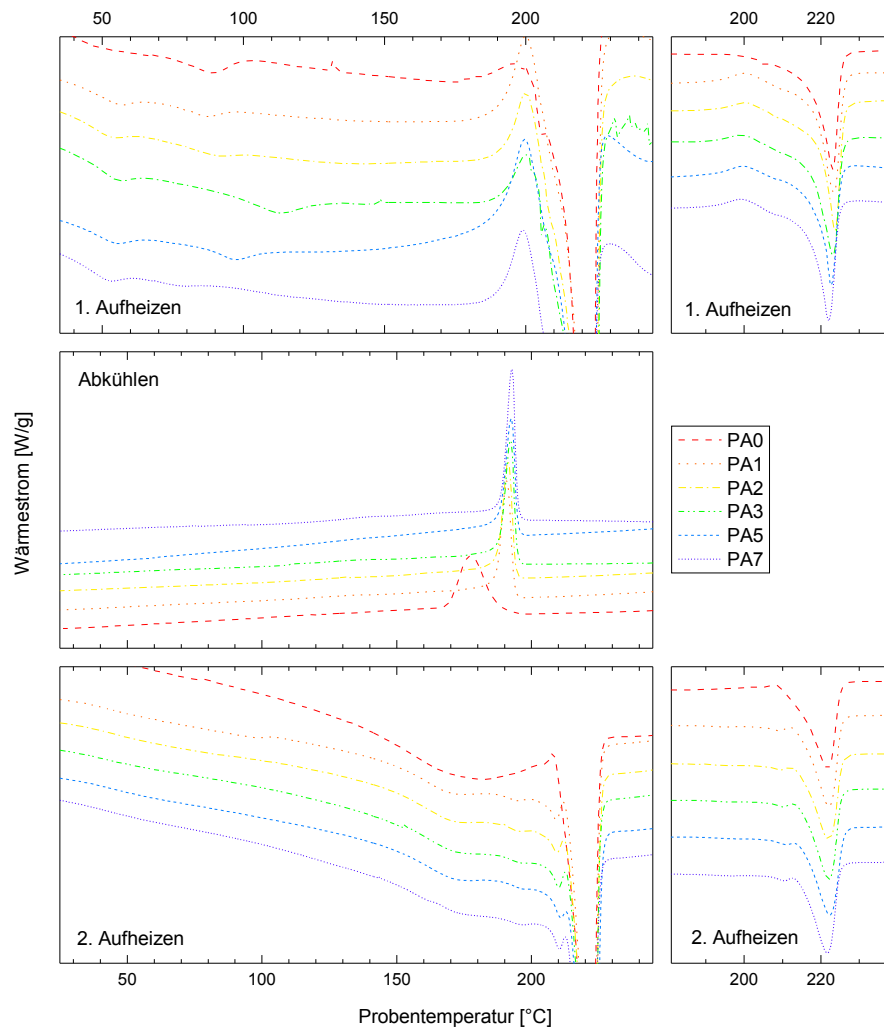


Abb. 4.10: DSC-Kurven von PA nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

DMA-Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden. Deshalb ist es wahrscheinlicher, dass eine gleichbleibende Menge amorpher Bereiche mehr Wasser einlagert. Die Diffusion von Wasser in Polyamiden wurde mehrfach untersucht (Broudin et al., 2015; Vrentas und Duda, 1977; Dlubek et al., 2002). Für Temperaturen oberhalb des Glasübergangs gilt dafür die Theorie des freien Volumens. Entsprechend dieser Theorie erfolgt die Diffusion von Wasser umso schneller, je größer das freie Volumen im Material ist. Sperrige Vernetzungen sorgen anfangs für mehr freies Volumen zwischen den Ketten, wodurch mehr Wasser aufgenommen werden kann. In den vorliegenden Ergebnissen erreicht dieser Effekt seine maximale Auswirkung nach drei Verarbeitungszyklen. Danach führt die große Anzahl an Vernetzungen zu unbeweglichen Ketten, die die Diffusion der Wassermoleküle erschweren. Gemeinsam mit der Verringerung der hydrophilen sekundären Amide resultiert dies wahrscheinlich in einem sinkenden Feuchtegehalt (Briehl, 2014). Sengupta et al. (2005) beobachteten analog für elektronenstrahlbehandeltes PA 6.6 eine mit stärkerer Bestrahlung anfangs

Tab. 4.3: Quantitative Auswertung der DSC-Kurven von PA nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Zyklus	1. Aufheizen				Abkühlen	2. Aufheizen		
	$T_v$ (°C)	$H_v$ (J/g)	$T_{nk}$ (°C)	$T_s$ (°C)	$T_k$ (°C)	$T_{nk}$ (°C)	$T_s$ (°C)	$H_s$ (J/g)
0	89	-2	-	222	178	208	222	-71
1	87	-2	200	223	191	212	222	-75
2	93	-2	200	224	191	212	222	-76
3	114	-5	200	223	192	212	222	-77
5	98	-2	199	223	192	213	222	-75
7	80	-2	198	222	193	213	222	-77

$T_v$  ... Verdampfungspeaktemperatur,  $H_v$  ... Verdampfungsenthalpie,  $T_{nk}$  ... Nachkristallisationspeaktemperatur,  $T_s$  ... Schmelzpeaktemperatur,  $T_k$  ... Kristallisationspeaktemperatur,  $H_s$  ... Schmelzenthalpie

steigende und ab Erreichen einer kritischen Strahlungsdosis wieder fallende Wasseraufnahme in Polyamid 6.6. Sie führten dieses Verhalten ebenfalls auf ein Zusammenspiel von Vernetzungen, Kettenbrüchen und Kristallinitätsgrad zurück. Dennoch muss gesagt werden, dass für eine eindeutige Aussage zum Wasseraufnahmevermögen weitere Untersuchungen nötig wären. Die Abschätzung der Wasseraufnahme allein aus der Verdampfungsenthalpie ist nicht als sicherer Nachweis zu sehen. Das Steigen der Verdampfungstemperatur hängt mit den durch mehrfache Verarbeitung entstehenden Vernetzungen zusammen: Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle mit tertiären Stickstoffatomen sind mit einer Bindungsenergie von 29 kJ/mol etwa 1,4-mal so stark wie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und dem Sauerstoff der Carbonylgruppe und mehr als 3-mal so stark wie jene des Wassers mit sekundären oder primären Aminen (Schneider und Baringhaus, 2008). Dadurch ist mehr Energie in Form von Wärme nötig, um die Wassermoleküle im Material zu verdampfen.

Die Schmelzpeaktemperaturen beim ersten Aufheizen sind in Tab. 4.3 dargestellt. Die Schmelzpeaktemperatur steigt von 222 °C bei PA0 über 223 °C bei PA1 auf 224 °C bei PA2 und fällt anschließend wieder über 223 °C bei PA3 und PA5 auf 222 °C bei PA7. Diese Veränderungen könnten auf einen im Vergleich zum zweiten Aufheizen schlechteren und weniger einheitlichen Kontakt zwischen Probe und Messtiegel zurückzuführen sein. Die Schmelzpeaks des zweiten Aufheizens sind flacher und breiter als beim ersten Aufheizen. Die Schmelzpeaktemperatur beim zweiten Aufheizen liegt unabhängig von der Zahl der durchlaufenen Verarbeitungszyklen bei 222 °C (Tab. 4.3). Beim zweiten Aufheizen hat die Probe durch das vorangegangene Aufschmelzen optimalen, vollflächigen Kontakt mit dem Tiegel, was zu einheitlicheren Ergebnissen führt. Alle Proben abgesehen von PA0 zeigen

beim ersten Aufheizen einen exothermen Peak direkt vor dem Beginn des Schmelzens. Dabei handelt es sich um eine Nachkristallisation. Die Nachkristallisationstemperatur beträgt nach der ersten Verarbeitung 200 °C und sinkt bis PA7 auf 198 °C ab (Tab. 4.3). Zur Nachkristallisation kommt es, wenn das Material beim vorangegangenen Abkühlen nicht vollständig kristallisieren konnte (Ehrenstein et al., 2003). Beim ersten Aufheizen des Neumaterials tritt keine Nachkristallisation auf. Es hat eine andere thermische Vorgeschichte als jenes Material, das bereits den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verarbeitungsprozess durchlaufen hat. Die den DSC-Messungen von PA0 vorangehende Verarbeitung erfolgte durch den Hersteller, während alle anderen PA-Proben wie in Abschnitt 3.2 beschrieben verarbeitet wurden. Dieser Unterschied zwischen Neumaterial und ein- oder mehrfach verarbeiteten Proben ist auch in den Abkühlkurven noch zu erkennen. Die Kristallisationstemperatur von Neumaterial liegt bei 178 °C. Durch mehrmalige Verarbeitung steigt sie bis auf 193 °C bei PA7 (Tab. 4.3). Sowohl eine sinkende Nachkristallisationstemperatur beim Aufheizen als auch eine steigende Kristallisationstemperatur beim Abkühlen würden für durch wiederholte Verarbeitung beweglichere Makromoleküle sprechen, die leichter und deshalb früher kristallisieren. Allerdings könnte es sich bei so geringen Veränderungen der Übergangstemperaturen im Bereich von nur 2 °C (Tab. 4.3) ebenso um messbedingte Schwankungen und, insbesondere beim ersten Aufheizen, um Einflüsse der Probenvorbereitung handeln. Die Anhand der IR-Spektren wird zudem eindeutig die Entstehung von Vernetzungen beobachtet, die die Moleküle sperriger und weniger mobil machen und deshalb den beschriebenen Temperaturveränderungen widersprechen.

In Abb. 4.11 sind Speichermodul und Verlustfaktor von PA-Neumaterial, sowie PA nach drei und nach sieben Verarbeitungsdurchgängen als Funktion der Temperatur dargestellt. Die zugehörige quantitative Auswertung findet sich in Tab. 4.4. Der Speichermodul von PA0 bei 20 °C beträgt 1910 MPa. Die Glasübergangstemperatur von Neumaterial liegt bei 44 °C. Nach dreimaliger Verarbeitung beträgt sie nur noch 39 °C und nach sieben Verarbeitungszyklen immer noch 39 °C. Das Sinken der Glasübergangstemperatur kann die Folge vermehrter Wasseraufnahme sein (Ehrenstein et al., 2003). Das Niveau des Verlustfaktors von PA7 unterhalb des Glasübergangs ist um bis zu 50 % höher als jenes von PA3. Die Verlustfaktorkurve von PA0 liegt zwischen jener von PA3 und PA7. Beim Vergleich der Kurven verschiedener Proben des gleichen Verarbeitungszyklus sind große Unterschiede in der Höhe des Verlustfaktors vor dem Glasübergang festzustellen. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich um messtechnisch bedingte Unterschiede handelt statt um einen Effekt im Zusammenhang mit der Alterung des Materials. Der Beginn des Schmelzbereichs von PA

kann anhand der Verlustfaktorkurve nicht genau bestimmt werden, da ein zuverlässiges Anlegen von Tangenten an den steilen Bereich der Kurve oberhalb 210 °C nicht möglich ist. Der Abfall des Speichermoduls durch Schmelzen des Materials beginnt bei etwa 200 °C.

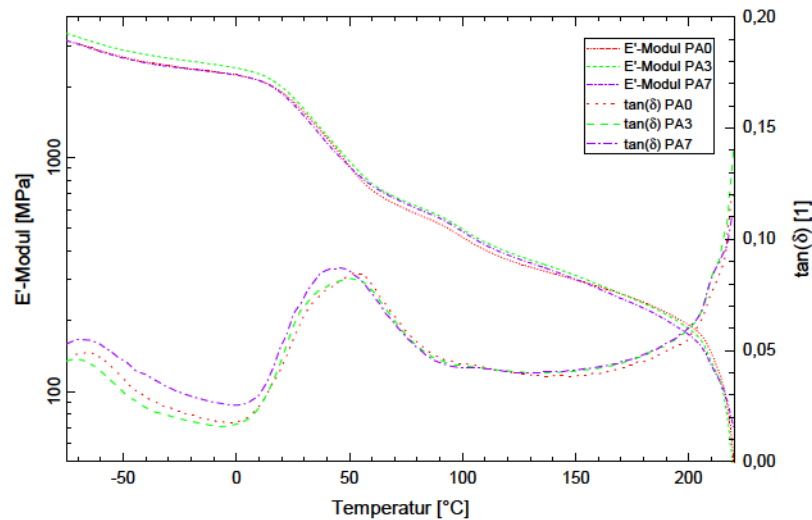


Abb. 4.11: Speichermodul ( $E'$ ) und Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) von PA0, PA3 und PA7.

Tab. 4.4: Quantitative Auswertung der DMA-Kurven von PA nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Zyklus	$E'_{20^\circ\text{C}}$ (MPa)	$T_g$ (°C)	$T_{0,s}$ (°C)
0	1910	44	203
3	2000	39	206
7	1880	39	207

$E'_{20^\circ\text{C}}$  ... Speichermodul bei 20 °C,  $T_g$  ... Glasübergangspeakteperatur (Verlustfaktorkurve),  
 $T_{0,s}$  ... Onset-Temperatur des Schmelzens (Verlustfaktorkurve)

In Abb. 4.12 sind E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PA als Funktion der durchlaufenen Verarbeitungszyklen dargestellt. Der E-Modul von Neumaterial liegt bei 1130 MPa. Mit zunehmender Zahl der Verarbeitungszyklen steigt er über Werte von 1190 MPa bei PA1 und 1210 MPa bei PA2 bis auf 1250 MPa bei PA3. Anschließend sinkt der E-Modul über 1240 MPa bei PA5 auf 1200 MPa bei PA7 ab. Die Zugfestigkeit von PA liegt für Neumaterial bei 56,6 MPa und verändert sich bis PA5 kaum, mit Werten von 57,3 MPa bei PA1, 57,2 MPa bei PA2, 58,2 MPa bei PA3 und 57,7 MPa bei PA5. Von PA5 auf PA7 sinkt die Zugfestigkeit auf 52,0 MPa. Die Bruchdehnung von Neumaterial beträgt 274 %. Nach ein-, zwei-, drei- und fünffacher Verarbeitung bleibt sie in etwa auf diesem Niveau mit Werten von 263, 278, 274 und 264 % in dieser Reihenfolge. Nach sieben Verarbeitungszyklen beträgt die Bruchdehnung noch 200 %. Der Anstieg des E-Moduls durch mehrmalige Verarbeitung ist eine Folge

der entstehenden Vernetzungen, die bereits anhand der DSC-Analysen beobachtet werden konnten. Die Elastizität von Thermoplasten unterhalb des Glasübergangs beruht auf der Auslenkung von benachbarten Atomen der Makromoleküle aus ihrer Gleichgewichtslage, also der Veränderung von Bindungslängen und -winkeln. Intermolekulare Vernetzungen erschweren das Strecken der Kettenmoleküle und damit auch die Vergrößerung der Bindungslängen und -winkel bei Belastung. Folglich steigt das Verhältnis von Spannung zu Dehnung, welches den E-Modul definiert (Rösler et al., 2012). Mit wachsendem Einfluss des Molmassenabbaus und vernetzungsbedingt geringeren intermolekularen Wechselwirkungen beginnen E-Modul und Bruchdehnung nach fünf Verarbeitungszyklen zu sinken.

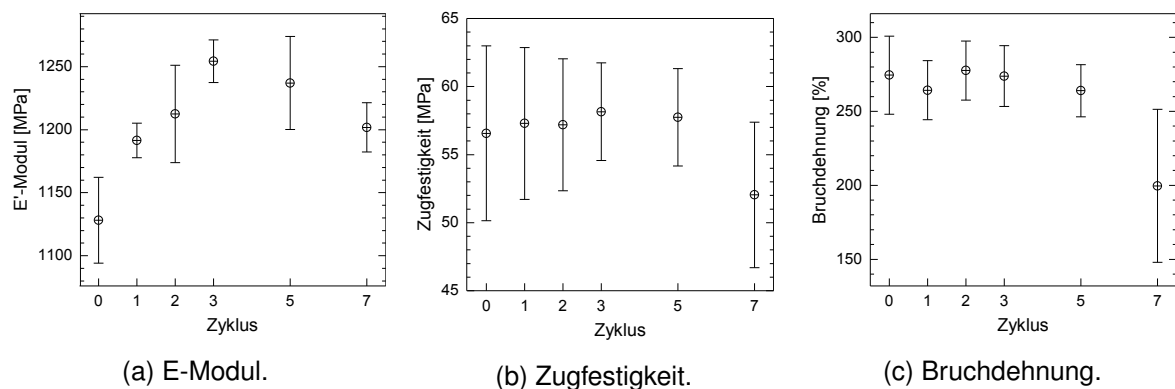


Abb. 4.12: Kennwerte des Zugversuchs von PA nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

In Abb. 4.13 ist die typische Gestalt eines geprüften PA-Zugprüfkörpers abgebildet. Die Fließzone erstreckt sich bei allen Prüfkörpern über den gesamten Bereich zwischen den Schultern, teilweise auch bis zur Einspannung. Alle PA-Prüfkörper abgesehen von PA0 wiesen kleine schwarze Einschlüsse auf. Dabei handelte es sich um Verunreinigungen von der Verarbeitung. Prüfkörper, bei denen zu erkennen war, dass der Bruch von den Einschlüssen ausging, wurden verworfen und nicht in die Auswertung einbezogen. Aus diesem Grund bestehen einige Prüfserien aus weniger als den angestrebten zehn Kurven. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PA sind in Anhang B.2 dargestellt.



Abb. 4.13: PA-Zugprüfkörper nach der Prüfung.

### 4.3 Polybutylensuccinat

Die IR-Spektren von PBS sind in Abb. 4.14 dargestellt. Sie wurden auf den Peak der COO-Gerütschwingung bei  $653\text{ cm}^{-1}$  normiert. Die Spektren zeigen eine für Ester typische intensive und schmale Bande der C=O-Valenzschwingung der Carbonylgruppe bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  (Kuptsov und Zizin, 1998). Die erste Oberschwingung der C=O-Valenzschwingung liegt bei  $3431\text{ cm}^{-1}$  (Hesse et al., 2005). Zusätzlich tritt bei  $1150\text{ cm}^{-1}$  eine breite, intensive Bande der Gerüst- und Valenzschwingungen der C-O-Bindung in Estern auf (Hesse et al., 2005). Die Spektren von PBS-Neumaterial und PBS nach mehrfacher Verarbeitung unterscheiden sich kaum. Lediglich die Banden der Valenzschwingungen der  $\text{CH}_3$ - ( $2965$  und  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{CH}_2$ -Gruppen ( $2929$  und  $2858\text{ cm}^{-1}$ ) (Hesse et al., 2005) verlieren mit steigender Zahl der Verarbeitungszyklen deutlich an Intensität.

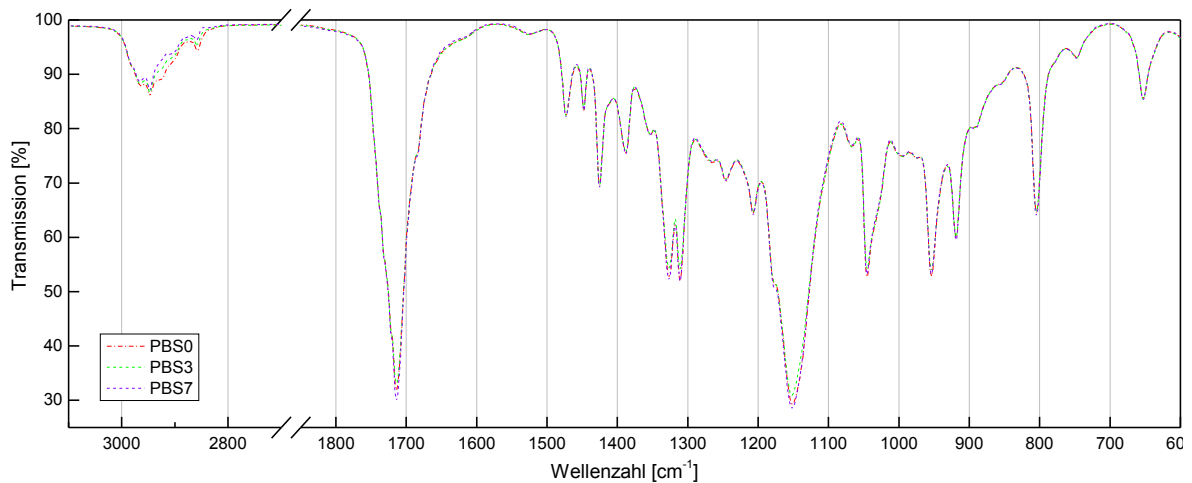


Abb. 4.14: IR-Spektren von PBS0, PBS3 und PBS7 (normiert).

In Abb. 4.15 ist der Yellowness Index von PBS abhängig von den Verarbeitungszyklen dargestellt. Er steigt von 0 bei Neumaterial über 8 nach drei Verarbeitungszyklen auf 10 bei PBS5 und PBS7. Die Vergilbung fällt weniger stark aus als bei PA. Beim direkten Vergleich von Prüfkörpern aus Neumaterial und aus Material nach sieben Verarbeitungszyklen ist die Gelbfärbung gut zu erkennen. Aus den IR-Spektren kann nicht auf die Ursachen für die Vergilbung geschlossen werden. Die UV/Vis/NIR-Spektren von PTT sind in Anhang A.3 dargestellt.

In Abb. 4.16 sind die DSC-Kurven von PBS dargestellt. Die zugehörige quantitative Auswertung findet sich in Tab. 4.5. Die Glasübergangstemperatur von PBS liegt beim ersten Aufheizen im Mittel bei rund  $-32^\circ\text{C}$  und beim zweiten Aufheizen im Mittel bei rund  $-31^\circ\text{C}$ . Es ist kein Zusammenhang zwischen der Lage des Glasübergangs und der Zahl der

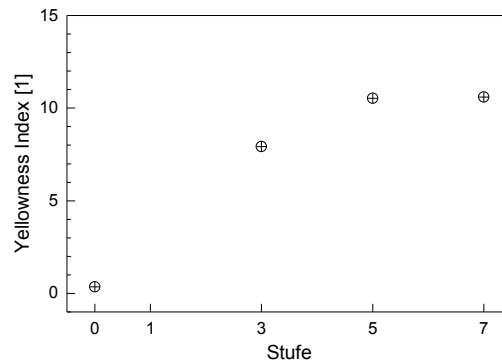


Abb. 4.15: Yellowness Index von PBS nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

durchlaufenen Verarbeitungszyklen zu erkennen. Der Schmelzpeak von Neumaterial beim ersten Aufheizen liegt bei 114 °C mit einem Nachkristallisationspeak direkt davor bei 95 °C und beim zweiten Aufheizen ebenfalls bei 114 °C mit der Nachkristallisation bei 103 °C. Es ist kein Zusammenhang zwischen der Schmelzpeaktemperatur und der Zahl der durchlaufenen Verarbeitungsdurchgänge zu erkennen. Die Lage des Nachkristallisationspeaks verschiebt sich durch wiederholte Verarbeitung hin zu geringerer Temperatur (Tab. 4.5). Nach sieben Verarbeitungszyklen liegt die Nachkristallisationstemperatur beim ersten Aufheizen um 3 °C und beim zweiten Aufheizen um 4 °C niedriger im Vergleich zu Neumaterial. Die Form des Schmelzpeaks variiert: PBS0 zeigt beim zweiten Aufheizen einen ausgeprägten Doppelpeak im Bereich des Schmelzens. Durch wiederholte Verarbeitung verändert sich die Gestalt des Doppelpeaks hin zu einem einzigen Peak mit vorangehender Kristallisation.

Yoo und Im (1999) untersuchten das Schmelzverhalten von bei verschiedenen Temperaturen kristallisiertem PBS. Es stellte sich heraus, dass bei niedrigen Kristallisationstemperaturen nur ein Schmelzpeak zu sehen ist, dem immer ein Kristallisationsvorgang direkt vorangeht. Mit steigender Kristallisationstemperatur entwickelt sich ein zweiter Peak direkt vor der Schmelzkristallisation. Gleichzeitig wird der Schmelzkristallisationspeak höher. Die beobachteten Doppelpeaks bestehen deshalb nicht nur aus zwei Peaks, sondern beinhalten zusätzlich die exotherme Schmelzkristallisation, die das Tal zwischen den Peaks verstärkt. Folgende Ursachen werden vorgeschlagen: Einerseits stellten bereits Ishioka et al. (2005) die Existenz von zwei verschiedenen Kristallmodifikationen von PBS fest, die sich als Doppelpeak darstellen würden. Andererseits könnten höhere Kristallisationstemperaturen die Bildung einer Kristallstruktur, die zur Rekristallisation neigt, begünstigen, was die Abfolge von Schmelzen, Kristallisieren und wieder Schmelzen erklären würde. Yoo und Im (1999) widerlegen das Vorhandensein einer zweiten Kristallmodifikation in den untersuchten PBS-Proben mittels Kristallstrukturanalyse durch Röntgenbeugung. Auch das

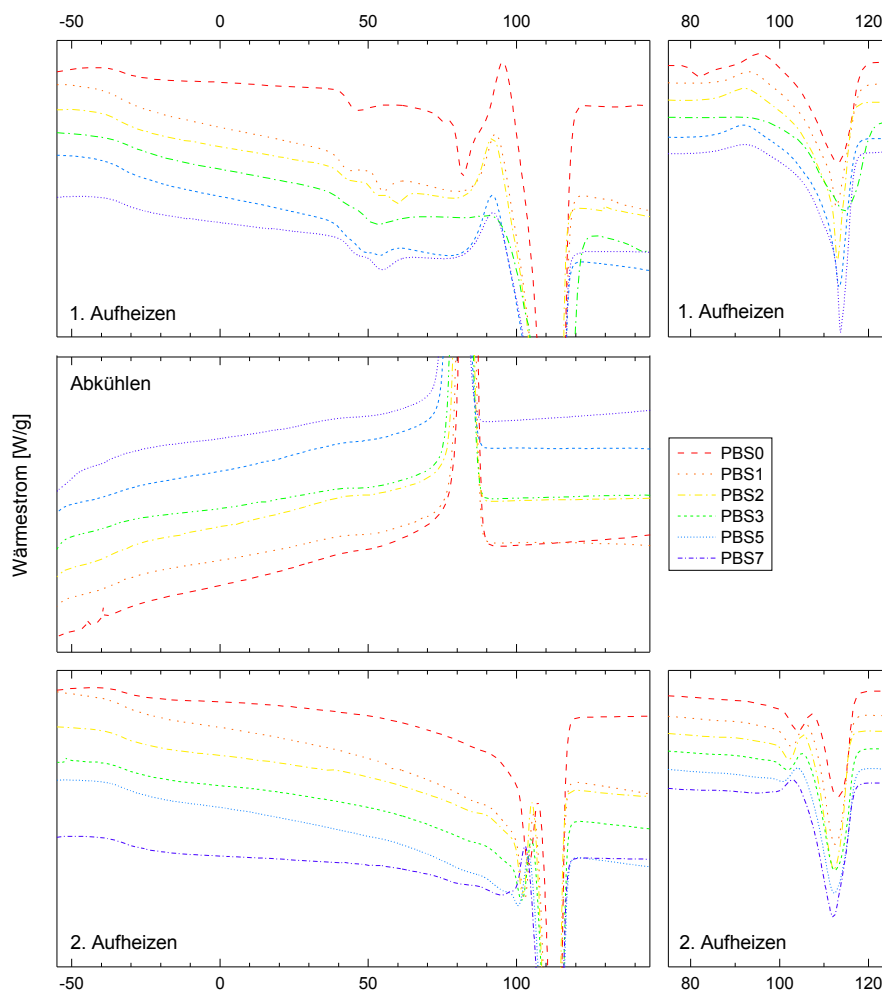


Abb. 4.16: DSC-Kurven von PBS nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Tab. 4.5: Quantitative Auswertung der DSC-Kurven von PBS nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Zyklus	1. Aufheizen			Abkühlen	2. Aufheizen		
	$T_g$ (°C)	$T_{nk}$ (°C)	$T_s$ (°C)	$T_k$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_{nk}$ (°C)	$T_s$ (°C)
0	-32	95	114	84	-31	107	114
1	-31	93	113	83	-32	105	112
2	-32	93	113	83	-31	105	112
3	-32	-	115	82	-30	105	113
5	-32	92	114	80	-31	104	112
7	-31	92	114	79	-33	103	112

$T_g$  ... Glasübergangstemperatur,  $T_{nk}$  ... Nachkristallisationspeakteperatur,  $T_s$  ... Schmelzpeakteperatur,  $T_k$  ... Kristallisationspeakteperatur



Stattfinden einer Umkristallisation beim Aufheizen konnte dabei ausgeschlossen werden. Yasuniwa und Satou (2002) untersuchten das Schmelzverhalten von PBS abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit für Material mit verschiedenen Polymerisationsgraden. Die Gestalt des Schmelzpeaks veränderte sich analog zu Abb. 4.16 von einem Doppelpeak bei geringen Abkühlraten zu einem exothermen und einem endothermen Peak bei hohen Abkühlraten. PBS mit einem MFR von 35 g/min zeigte einen Doppelpeak statt eines exothermen und eines endothermen Peaks bei Kühlraten von 1 K/min abwärts. Für PBS mit einem MFR von 5 g/min waren Doppelpeaks ab 5 K/min zu erkennen, genauso bei PBS mit einem MFR von 1 g/min. Bei einer Kühlrate von 50 K/min war kein Unterschied bezüglich der Peakform von PBS mit unterschiedlichem MFR zu erkennen. Mit sinkender Molmasse entwickelt sich der Schmelzpeak von einem Doppelpeak zu einem exothermen und einem endothermen Peak. Die Beobachtungen von Yasuniwa und Satou (2002) lassen darauf schließen, dass in der gegenständlichen Untersuchung die Molmasse durch mehrfache Verarbeitung abnimmt. Beim ersten Aufheizen ist keine Veränderung des Schmelzpeaks hin zu einem Doppelpeak zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass das Abkühlen der Schmelze bei der dem ersten Aufheizen vorangegangenen Verarbeitung deutlich schneller erfolgte als bei der Abkühlung der DSC-Messung mit 10 K/min vor dem zweiten Aufheizen. Entsprechend Yasuniwa und Satou (2002) ist bei sehr hohen Kühlraten keine Abhängigkeit der Peakform von der Molmasse mehr zu sehen. Die Kristallisationspeaktemperatur beim Abkühlen sinkt von 84 °C bei Neumaterial bis auf 79 °C nach sieben Verarbeitungsdurchgängen. Mögliche Ursachen für die sinkende Kristallisationstemperatur sind eine verschlechterte Beweglichkeit der Moleküle durch höhere Molmasse oder Vernetzungen, was den Schlussfolgerungen aus der veränderten Form des Schmelzpeaks widerspricht. Weitere denkbare Ursachen sind ein sinkender Anteil nukleierend wirkender Substanzen im Material oder der Memory-Effekt, durch den sich das vorangegangene Schmelzen bei Abkühlung noch auf die Kristallisation auswirkt.

In Abb. 4.17 sind Speichermodul und Verlustfaktor von PBS-Neumaterial, sowie von PBS nach drei und sieben Verarbeitungszyklen dargestellt. Die zugehörige quantitative Auswertung findet sich in Tab. 4.6. Bei -50 °C liegt der Speichermodul von Neumaterial bei 4260 MPa, jener von PBS3 bei 4140 MPa und jener von PBS7 bei 4080 MPa. Bei 20 °C ist der Speichermodul von PBS0, PBS3 und PBS7 mit 670 MPa gleich. Der Glasübergangspeak des Verlustfaktors verschiebt sich von -21 °C bei Neumaterial auf -22 °C nach drei und sieben Verarbeitungsdurchgängen. Der Onset des Glasübergangs verschiebt sich noch stärker beginnend mit -36 °C bei PBS0 über -38 °C bei PBS3 bis zu -39 °C für PBS7. Der

Glasübergang bei niedrigeren Temperaturen ist eine Folge des schon anhand der DSC-Kurven beobachteten Molmassenabbaus: Bei der Erweichung führen einzelne Kettensegmente Umlagerungen und Rotationen aus, für die ausreichend freies Volumen im Material vorhanden sein muss. Eine geringere mittlere Molmasse bedeutet einen höheren Anteil an Kettenenden, welche mit zusätzlichen Hohlräumen einhergehen (Ehrenstein, 2011) und so schon bei geringeren Temperaturen das Erweichen ermöglichen. Alle Kurven zeigen eine ausgeprägte Schulter vor dem Schmelzen, die der in den DSC-Messungen beobachteten Nachkristallisation entspricht. Gleich wie die Nachkristallisationstemperatur in den DSC-Kurven durch mehrfache Verarbeitung sinkt verschiebt sich auch der Beginn dieser Schulter. Bei Neumaterial liegt deren Onset bei 98°C, nach drei und sieben Verarbeitungszyklen nur noch bei 95°C. Der Beginn des Schmelzens kann aufgrund der Schulter nicht zuverlässig ausgewertet werden.

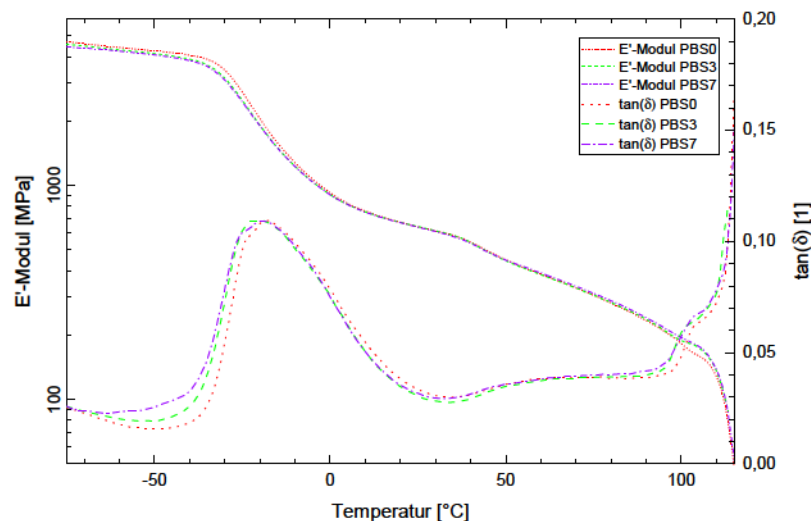


Abb. 4.17: Speichermodul ( $E'$ ) und Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) von PBS0, PBS3 und PBS7.

Tab. 4.6: Quantitative Auswertung der DMA-Kurven von PBS nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Zyklus	$E'_{20^\circ\text{C}}$ (MPa)	$T_{0,g}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{0,nk}$ ( $^\circ\text{C}$ )
0	670	-36	-21	98
3	670	-38	-22	95
7	670	-39	-22	95

$E'_{20^\circ\text{C}}$  ... Speichermodul bei 20°C,  $T_{0,g}$  ... Onset-Temperatur des Glasübergangs (Verlustfaktorkurve),  
 $T_g$  ... Glasübergangspeaktemperatur (Verlustfaktorkurve),  $T_{0,nk}$  ... Onset-Temperatur der  
 Nachkristallisation (Verlustfaktorkurve)

In Abb. 4.18 sind E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PBS als Funktion der durchlaufenen Verarbeitungszyklen dargestellt. Der E-Modul von PBS erhöht sich von 560 MPa bei Neumaterial bis auf 600 MPa nach siebenfacher Verarbeitung. Die Zugfestigkeit von PBS0 liegt bei 43,6 MPa. Sie steigt anfangs auf 45,4 MPa bei PBS1 und PBS2. Danach sinkt sie auf 38,0 MPa bei PBS3 und weiter auf 33,7 MPa bei PBS5 und 33,1 MPa bei PBS nach sieben Verarbeitungszyklen. Die Bruchdehnung von Neumaterial liegt bei 320 % und steigt bis auf 370 % bei PBS2. Nach dreimaliger Verarbeitung sinkt sie um 100 Prozentpunkte auf 270 % und weiter auf 220 % nach siebenfacher Verarbeitung. Die sprunghafte Veränderung von Zugfestigkeit und Bruchdehnung steht im Gegensatz zu den graduellen Veränderungen der DSC-Kurven. Jin et al. (2014) untersuchten PBS mit unterschiedlichen Molmassen und beobachteten ein ähnlich schwankendes Verhalten, allerdings sowohl bezüglich der Bruchdehnung als auch des E-Moduls. Sie stellten fest, dass mit steigender Molmasse der Einfluss der Kristallinität auf die mechanischen Eigenschaften stärker wird. Das kann auch bei den vorliegenden Ergebnissen der Fall sein, zumal der Schmelzpeak beim ersten Aufheizen von PBS nach drei Verarbeitungsdurchgängen deutlich von jenen der anderen Zyklen abweicht (Abb. 4.16).

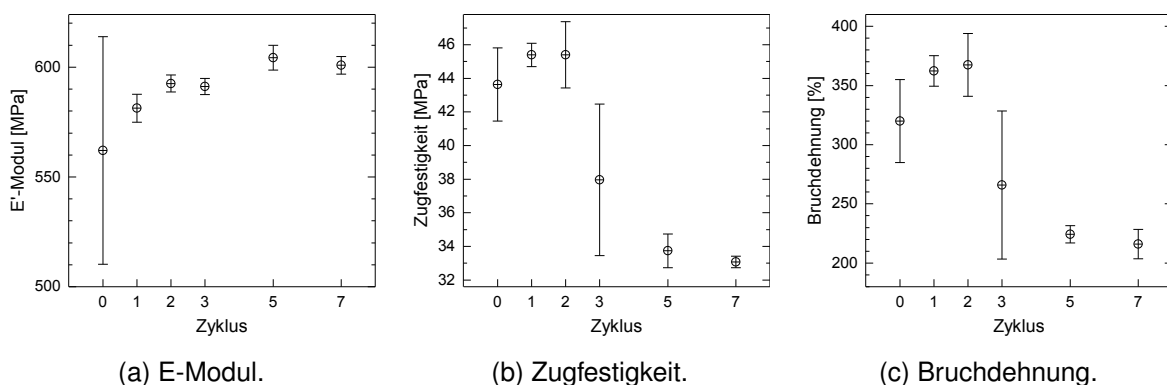


Abb. 4.18: Kennwerte des Zugversuchs von PBS nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Die Prüfkörper von PBS sind sehr zäh. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PBS sind in Anhang B.3 dargestellt. Abbildung 4.19 zeigt zwei PBS-Prüfkörper nach der Zugprüfung. Bezüglich der Deformation und des Bruchverhaltens lassen sich zwei unterschiedliche Typen erkennen:

- Typ A: Diese Prüfkörper brachen zwischen den Schultern mit sehr unebener, „ausgefranst“ Bruchfläche und wellenförmiger Krümmung dieses Bereichs.

- Typ B: Diese Prüfkörper brachen an der Einspannung mit Einschnürungen um einen winzigen Defekt herum. Die wellenförmige Krümmung fehlt.

Die Prüfkörper von PBS0 und PBS1 brachen bis auf eine einzige Ausnahme nach Typ A. Bei PBS2 versagte etwa eine Hälfte nach Typ A, die andere nach Typ B. Prüfkörper nach mindestens drei Verarbeitungsdurchgängen brachen ausschließlich nach Typ B.

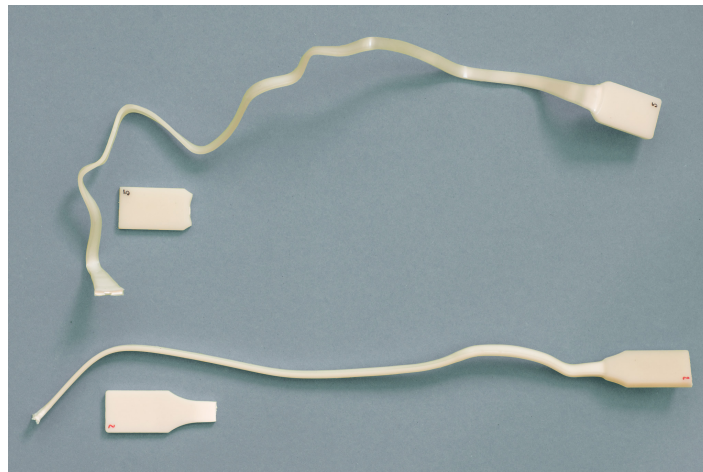


Abb. 4.19: PBS-Zugprüfkörper nach der Prüfung, Typ A (oben) und B (unten).

#### 4.4 Polyhydroxybutyrat-co-valerat/Polybutylenadipat-co-terephthalat-Blend

Die IR-Spektren von PHBV/PBAT sind in Abb. 4.20 dargestellt. Sie wurden anfangs auf die intensivste aller Phenylbanden, nämlich jene bei  $727\text{ cm}^{-1}$  normiert. Die besonders stabilen Benzenringe sollten nicht von den verarbeitungsbedingten Veränderungen der chemischen Struktur betroffen sein. Weitere Banden der Phenylgruppe liegen bei 1505, 1410, 1167, 1019, 873 und  $793\text{ cm}^{-1}$  (Daniels und Kitson, 1958). Sie stammen ausschließlich von der PBAT-Komponente im Blend. Die normierten Spektren zeigten widersprüchliche Veränderungen der Intensitäten vieler Banden. So waren etwa bei PHBV/PBAT3 wichtige Banden der Phenylgruppe deutlich intensiver als bei PHBV/PBAT0 und PHBV/PBAT7, während die Intensitäten der Banden der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen in etwa gleich blieben. Dies kann nur auf eine stark unterschiedliche Zusammensetzung der Proben zurückzuführen sein. Sowohl die Anteile der beiden Kunststoffe im Blend, als auch der Anteil der Terephthalat-Einheiten im statistischen Copolymer PBAT, sowie der Anteil der Hydroxyvalerat-Einheiten im ebenfalls statistischen Copolymer PHBV, können örtlich variieren. Da die Zusammensetzung des Materials die Intensitäten der Banden wesentlich beeinflusst ist die Normierung zur Auswertung der Spektren hinsichtlich verarbeitungsbedingter Veränderungen zwecklos.

Die Spektren zeigen die für Ester typische starke, schmale Bande der Valenzschwingung der Carbonylgruppe mit zwei Peaks bei  $1719$  und  $1712\text{ cm}^{-1}$  (Kuptsov und Zizin, 1998). Diese Bande könnte aus einer Überlappung der beiden Signale der Ester-Gruppen mit unterschiedlichen Substituenten in PHBV und PBAT entstehen. Allerdings stellen Unger (2009) und Kansiz et al. (2007) fest, dass die Carbonylbande auch in reinem PHBV aus zwei Peaks besteht, die von den amorphen und kristallinen Bereichen im Material herrühren. Bei PHBV/PBAT0 sind die beiden Peaks in etwa gleich stark ausgeprägt, während bei PHBV/PBAT7 letzterer deutlich intensiver ist und bei PHBV/PBAT3 überhaupt nur ein Peak bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen ist. Die Veränderungen der Carbonylbande in den vorliegenden Spektren können demnach auf unterschiedliche Kristallinitätsgrade oder unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Komponenten oder beides zurückzuführen sein. PHBV/PBAT7 weist im Gegensatz zu PHBV/PBAT0 und PHBV/PBAT3 zwei schwache, breite Banden zwischen  $3200$  und  $3600\text{ cm}^{-1}$  auf, welche auf freie und assoziierte OH-Gruppen der Carbonsäure-Endgruppen zurückzuführen sind (Hesse et al., 2005). Carbonsäuregruppen sind Produkte der Ester-Hydrolyse, welche zu einem Molmassenabbau führt (Breitmaier et al., 2001).

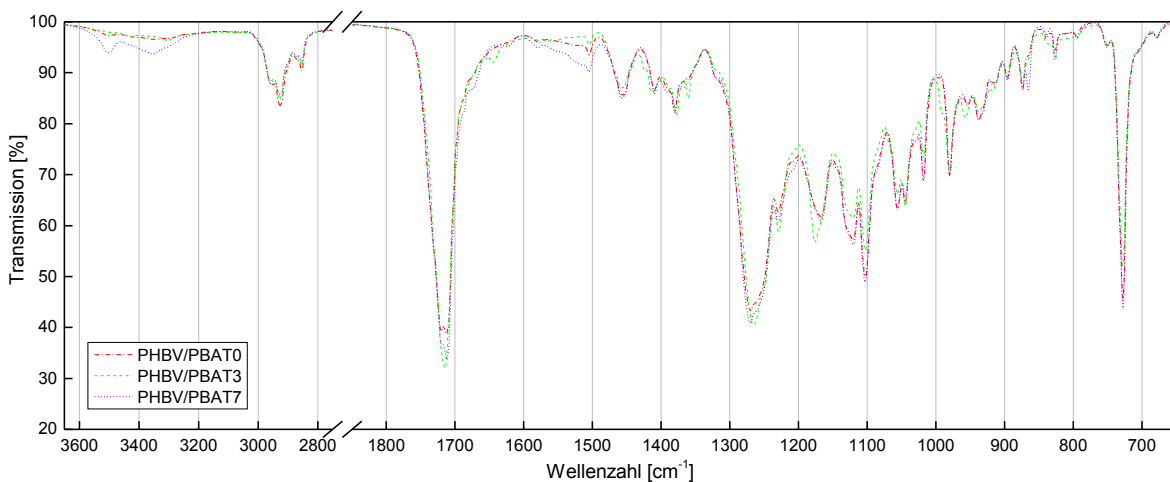


Abb. 4.20: IR-Spektren von PHBV/PBAT0, PHBV/PBAT3 und PHBV/PBAT7.

Die UV/Vis/NIR-Spektren von PHBV/PBAT-Prüfkörpern des gleichen Verarbeitungszyklus waren schlecht reproduzierbar. Sie sind in Anhang A.4 dargestellt. Das Niveau der Reflexion schwankt von Messung zu Messung. Manche Spektren zeigen kleine zusätzliche Peaks. Eine Auswertung des Yellowness Index ist deshalb nicht zweckmäßig.

In Abb. 4.21 sind DSC-Kurven von PHBV/PBAT dargestellt. Die zugehörige quantitative Auswertung findet sich in Tab. 4.7. Reines PHB ist ein hoch kristallines Polymer. Mit steigendem

HV-Gehalt nimmt die Kristallinität ab. Die Glasübergangstemperatur von PHBV liegt je nach HV-Gehalt zwischen  $-10$  (PHBV mit 34 % HV) und  $10$  °C (reines PHB). Die Schmelzpeaktemperatur von PHBV liegt je nach HV-Gehalt zwischen  $97$  °C (PHBV mit 34 % HV) und  $175$  °C (reines PHB) (Ebnesajjad, 2013). Der Schmelzpeak des untersuchten Blends liegt für Neumaterial beim ersten Aufheizen bei  $174$  °C und unterscheidet sich nur um  $1$  °C von jenem von reinem PHB, was den geringen HV-Anteil von 2 % (siehe Abschnitt 3.1.4) bestätigt. Aus dem geringen HV-Anteil kann auf eine hohe Kristallinität der PHBV-Komponente geschlossen werden. Deshalb ist der Glasübergang von PHBV, der in den amorphen Bereichen des Materials stattfindet, sehr schwach ausgeprägt und in den vorliegenden DSC-Kurven nicht zu erkennen. Die Abkühlrate der DSC-Messungen von  $10$  K/min war zu hoch für PHBV um vollständig zu kristallisieren. Beim zweiten Aufheizen ist dessen Glasübergang deshalb klar zu erkennen. Die genaue Lage der Glasübergangstemperatur schwankt unabhängig von der Zahl der durchlaufenen Verarbeitungsdurchgänge zwischen  $-4$  und  $1$  °C. Die Nachkristallisationspeaktemperatur liegt bei  $44$  °C. Die Enthalpie dieser Nachkristallisation relativ zur Schmelzenthalpie steigt durch mehrfache Verarbeitung, mit Ausnahme von PHBV/PBAT7 (Tab. 4.7). Stärkere Nachkristallisation beim Aufheizen folgt aus geringerer Kristallisation beim vorangegangenen Abkühlen. Die Kristallisationsenthalpie beim Abkühlen kann aufgrund der Peakform nicht zuverlässig ausgewertet werden. Da die Abkühlrate bei der Verarbeitung und die anschließende Lagerungstemperatur bei allen PHBV/PBAT-Proben gleich war, muss die unterschiedliche Kristallisation durch Veränderungen im Material bedingt sein. Daraus lässt sich schließen, dass stärker geschädigtes Material schwerer kristallisiert. Zudem verschiebt sich die Schmelzpeaktemperatur von PHBV durch mehrfache Verarbeitung hin zu höheren Temperaturen (Tab. 4.7). Das heißt es muss mehr Energie in Form von Wärme zugeführt werden, um intermolekulare Wechselwirkungen zu überwinden und Kristallite zu schmelzen. Dies spricht für eine eingeschränkte Beweglichkeit der PHBV-Kettenmoleküle, z.B. durch größere Kristallite, stärkere intermolekulare Wechselwirkungen oder Vernetzungen. Beim zweiten Aufheizen wird der Schmelzpeak von PHBV entweder überlagert von einem exothermen Effekt oder ist ein doppelter Schmelzpeak. Bei Ersterem würde eine Umkristallisation ablaufen, bei Letzterem würde es sich um das Schmelzen zweier unterschiedlicher Kristallmodifikationen handeln. Für das Stattfinden einer Umkristallisation konnten keine weiteren Hinweise und keine Erwähnung in der Literatur gefunden werden. Ein doppelter Schmelzpeak von reinem PHBV wurde bereits von Rosario et al. (2010) beobachtet und soll von einer ungleichmäßigen Verteilung der HV-Einheiten stammen, durch die sich neben den kristallinen PHB- auch kristalline PHV-Domänen ausbilden können. Wäre

dies in den vorliegenden Kurven der Fall, müsste das doppelte Schmelzen allerdings schon beim ersten Aufheizen zu sehen sein.

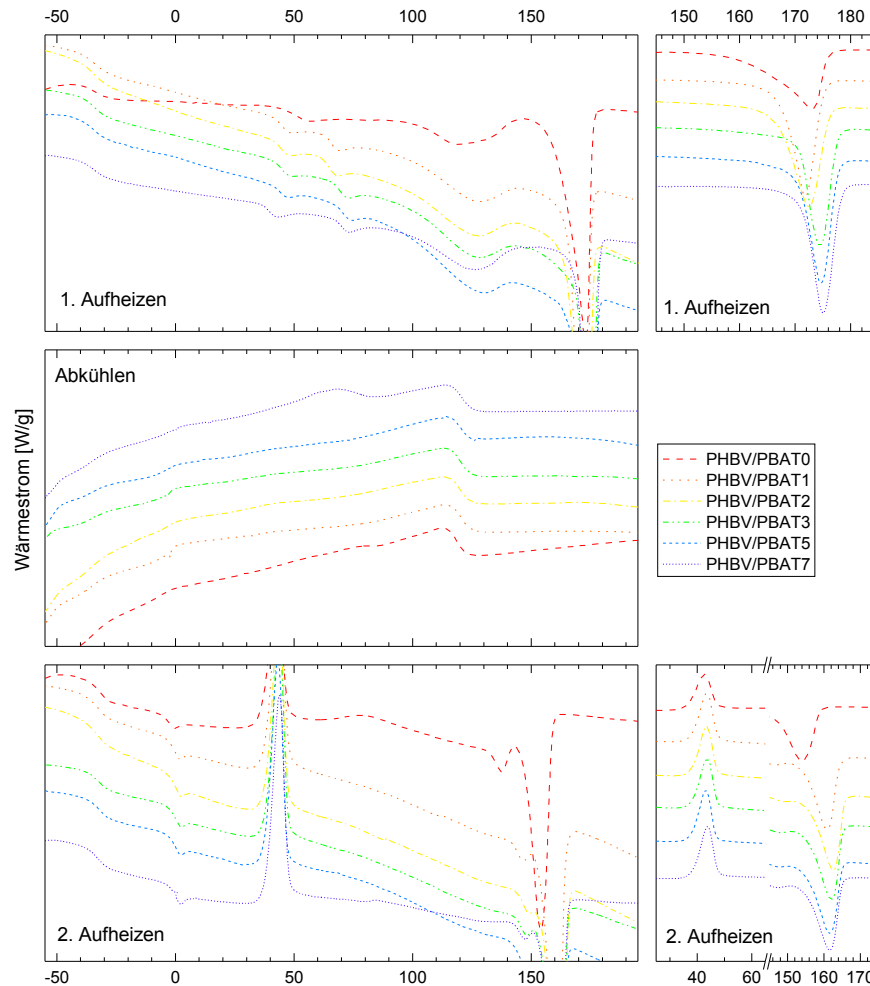


Abb. 4.21: DSC-Kurven von PHBV/PBAT nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Tab. 4.7: Quantitative Auswertung der DSC-Kurven von PHBV/PBAT nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Zyklus	1. Aufheizen			2. Aufheizen		
	$T_{g,PBAT}$ (°C)	$T_{s,PHBV}$ (°C)	$T_{nk,PHBV}$ (°C)	$T_{g,PBAT}$ (°C)	$T_{s,PHBV}$ (°C)	$H_{nk}/H_{ges}$ (%)
0	-33	174	-32	44	156	27
1	-35	172	-34	44	161	34
2	-34	173	-34	44	162	34
3	-34	175	-33	44	162	34
5	-34	175	-33	43	162	36
7	-34	175	-34	44	161	26

$T_g$  ... Glasübergangstemperatur,  $T_s$  ... Schmelzpeaktemperatur,  $T_{nk}$  ... Nachkristallisationspeaktemperatur,  $H_{nk}$  ... Nachkristallisationsenthalpie,  $H_{ges}$  ... Gesamtenthalpie (Schmelz- und Kristallisationsenthalpie)

Die Glasübergangstemperatur von PBAT liegt zwischen  $-30^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  (Jiang et al., 2006; Al-Itry et al., 2012; Brookes, 2007). Die Schmelztemperatur von PBAT liegt zwischen  $108$  und  $122^{\circ}\text{C}$  (Jiang et al., 2006; Ebnesajjad, 2013). Die Glasübergangstemperatur der vorliegenden Proben schwankt unabhängig von der Zahl der Verarbeitungsdurchgänge zwischen  $-34$  und  $-30^{\circ}\text{C}$  beim ersten und zwischen  $-32$  und  $-31^{\circ}\text{C}$  beim zweiten Aufheizen. Die Schmelzpeaktemperatur beim ersten Aufheizen liegt im Bereich von  $120$  bis  $126^{\circ}\text{C}$ . Beim zweiten Aufheizen ist kein Schmelzpeak von PBAT mehr zu erkennen. PBAT als statistisches Copolymer kristallisiert schwer im Vergleich zu regelmäßig aufgebauten Polymeren. Beim ersten Aufheizen hatte das Material durch die vorangehende lange Lagerung weit oberhalb des Glasübergangs ausreichend Zeit zu kristallisieren. Bei den DSC-Messungen erfolgte das zweite Aufheizen direkt nach dem Abkühlvorgang, weshalb sich kaum kristalline Bereiche bilden konnten und kein Schmelzpeak von PBAT beobachtet werden kann.

In Abb. 4.22 sind Speichermodul- und Verlustfaktor von PHBV/PBAT0 und PHBV/PBAT7 als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei  $20^{\circ}\text{C}$  liegt der Speichermodul zwischen  $340$  und  $390$  MPa, unterhalb des Glasübergangs bei über  $3500$  MPa. Der Onset des Glasübergangs der PBAT-Komponente liegt zwischen  $-34$  und  $-36^{\circ}\text{C}$ , ohne erkennbare Abhängigkeit von der Anzahl der durchlaufenen Verarbeitungszyklen. Der Anstieg des Verlustfaktors beim Glasübergang ist nach siebenfacher Verarbeitung deutlich größer als bei Neumaterial. Demnach sinkt die Kristallinität der PBAT-Komponente durch mehrfache Verarbeitung. Dies kann in den DSC-Analysen nicht beobachtet werden. Allerdings ist eine Ermittlung der Schmelzenthalpie von PBAT durch die Überlagerung mit dem Schmelzen von PHBV nicht zuverlässig möglich. Die Glasübergangstemperatur von PHBV in der Verlustfaktorkurve ist wie schon in den DSC-Kurven aufgrund der hohen Kristallinität von PHBV kaum zu erkennen. Es handelt sich um den sehr flachen, breiten Peak der Verlustfaktorkurve zwischen  $10$  und  $40^{\circ}\text{C}$ , der bei den verschiedenen Proben unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Das Material beginnt schon zwischen  $50$  und  $70^{\circ}\text{C}$  stark zu erweichen. Dabei kann es sich nicht um das Schmelzen handeln, denn die Schmelzpeaktemperatur von PHBV liegt mit mindestens  $156^{\circ}\text{C}$  (Tab. 4.7) deutlich höher. Die meisten teilkristallinen Kunststoffe zeigen eine Erweichung zwischen dem Glasübergang und dem Schmelzen, die als  $\alpha_c$ -Relaxation bezeichnet wird. Sie wird einer Umorientierung der Kettenmoleküle in den kristallinen Bereichen zugeschrieben. Diese Erweichung ist meist sehr schwach ausgeprägt und fällt umso stärker aus, je höher der Kristallinitätsgrad des Materials ist (Rault, 1997). Das ist ein weiteres Indiz für die hohe Kristallinität der PHBV-Komponente.



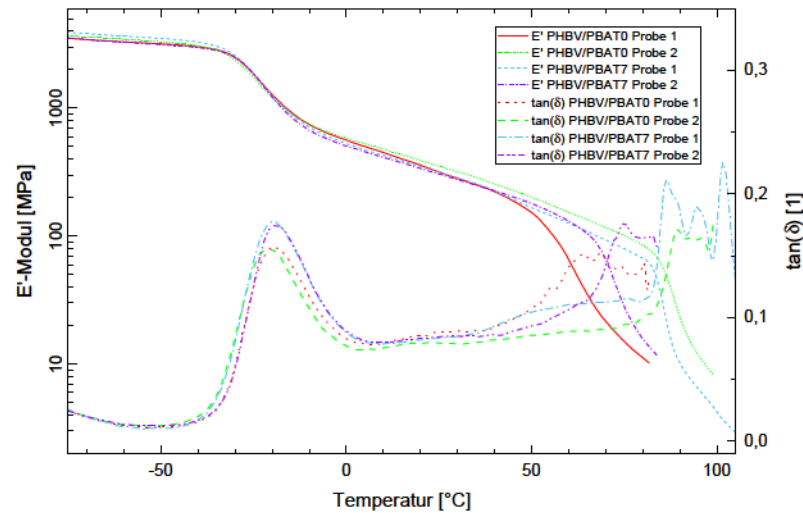


Abb. 4.22: Speichermodul ( $E'$ ) und Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) von PHBV/PBAT0 und PHBV/PBAT7.

In Abb. 4.23 sind E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PHBV/PBAT in Abhängigkeit von der Zahl der durchlaufenen Verarbeitungszyklen abgebildet. Der E-Modul von PHBV/PBAT-Neumaterial liegt bei 325 MPa. Durch mehrfache Verarbeitung sinkt der E-Modul sukzessive bis auf 280 MPa bei PHBV/PBAT7. Die Zugfestigkeit verhält sich analog zum E-Modul: Sie sinkt von anfangs 11,2 MPa bei Neumaterial bis auf 9,0 MPa nach siebenfacher Verarbeitung. Die Bruchdehnung fällt ebenfalls von 10% bei Neumaterial bis auf 6% nach sieben Verarbeitungszyklen ab. Die PHBV/PBAT-Prüfkörper schnüren nicht ein und brechen spröde. Ein Prüfkörper nach der Prüfung ist in Abb. 4.24 zu sehen. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PBS sind in Anhang B.4 dargestellt.

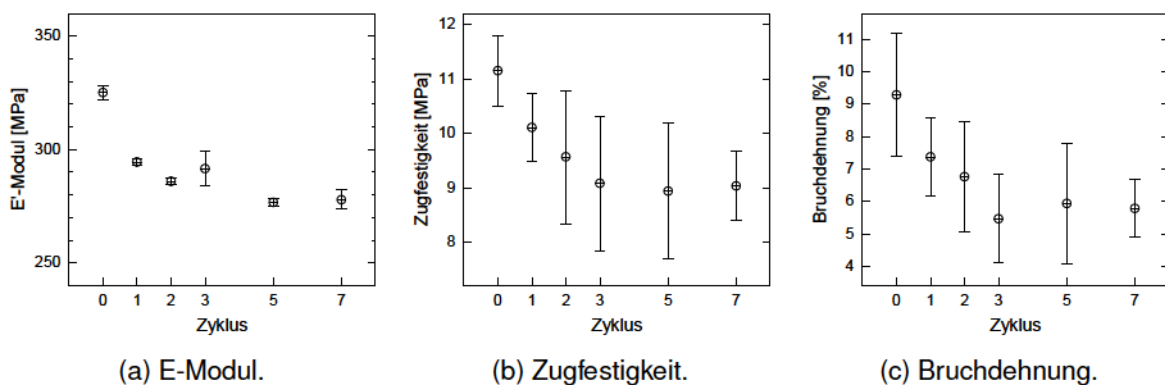


Abb. 4.23: Kennwerte des Zugversuchs von PHBV/PBAT nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

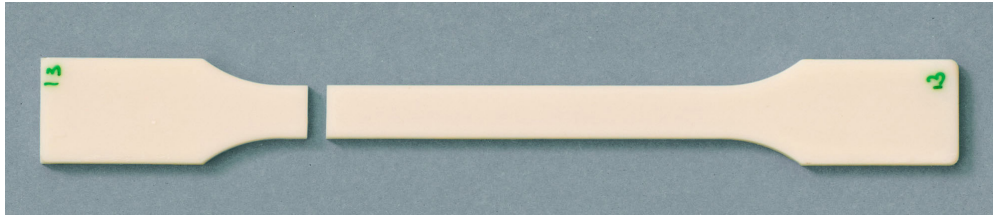


Abb. 4.24: PHBV/PBAT-Zugprüfkörper nach der Prüfung.

#### 4.5 Polytrimethylenterephthalat

Jang et al. (2012) beobachten beim thermischen Abbau von PTT die Entstehung von Carboxyl- und Allylendgruppen. Anhydridendgruppen, wie sie bei der Degradation von PET typischerweise entstehen, wurden nicht gefunden. Laut Chuah (2004) laufen in PTT einige Abbaureaktionen ähnlich wie in PET ab. Wichtig ist die McClafferty-Umlagerung (Abb. 4.25a), bei der eine Carbonylgruppe ein  $\beta$ -Wasserstoffatom abstrahiert und die Kette unter Bildung einer Carboxyl- und einer Vinylester-Endgruppe bricht. Weiters kann die Vinylestergruppe als Allylalkohol abgespalten werden und in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zu Acrolein oxidiert werden. Außerdem kann es zum sogenannten „Back-biting“ kommen (Abb. 4.25b), einer intramolekularen Reaktion bei der ein zyklisches Dimer gebildet wird.

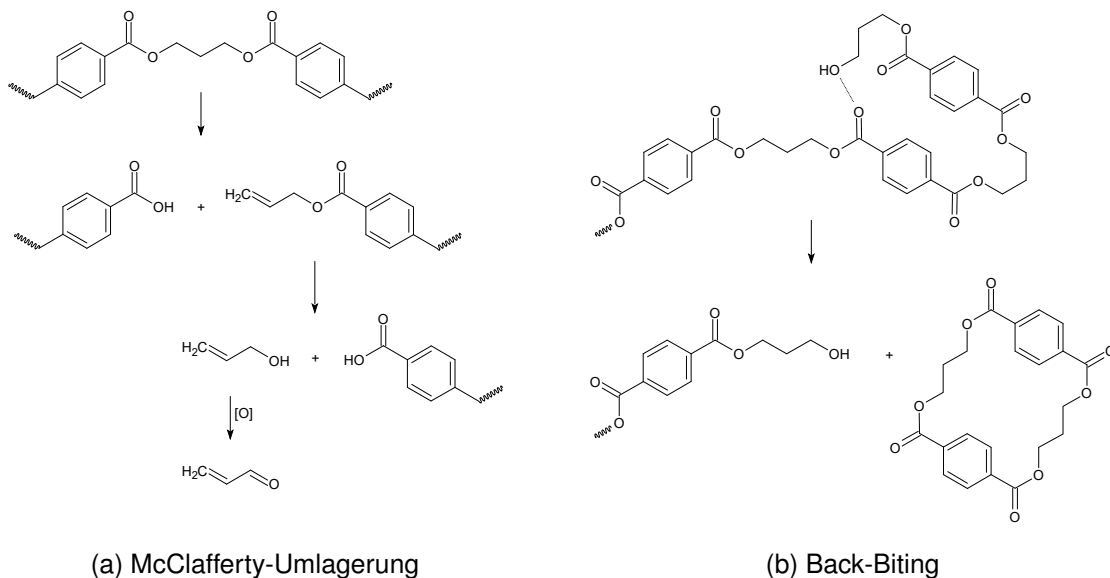


Abb. 4.25: Abbaumechanismen von PTT.

Aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit von PTT mit PET dienen die Bandenzuordnungen nach Daniels und Kitson (1958) als Anhaltspunkt für die Analyse des PTT-Spektrums. Es sei erwähnt, dass es sich hierbei um ausgesprochen komplexe Spektren handelt und selbst in aktueller Literatur noch keine Einigkeit über die Zuordnung mancher Banden

herrscht. Anwesenheit, Lage und Intensität der meisten Banden von PTT hängen außerdem stark vom Kristallinitätsgrad und molekularen Orientierungen ab (Socrates, 2001). Da in den DSC-Messungen keine Kristallinitätsveränderungen beobachtet wurden und Proben aus immer der gleichen Stelle der Vielzahlprüfkörper genommen wurden können in den vorliegenden Spektren Unterschiede bedingt durch diese Einflüsse ausgeschlossen werden.

In Abb. 4.26 sind die IR-Spektren von PTT dargestellt. Sie wurden auf die Bande der Deformationsschwingung der aromatischen Ringe bei  $722\text{ cm}^{-1}$  normiert, da Veränderungen der besonders stabilen Benzenringe durch wiederholte Verarbeitung nicht zu erwarten sind. Die für Ester typische Bande der Valenzschwingung der Carboxylgruppe zeigt sich bei  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden bei  $1117$  und  $1096\text{ cm}^{-1}$  kommen von Valenzschwingungen der (C-O-C)-Gruppe in kristallinen bzw. amorphen Bereichen. Weitere Banden im Zusammenhang mit der Estergruppe liegen bei  $1261$  und  $1242\text{ cm}^{-1}$ . Banden der Benzen-Ringe liegen bei  $1613$ ,  $1505$ ,  $1409$ ,  $1387$ ,  $1173$ ,  $1017$ ,  $870$ ,  $795$  und  $722\text{ cm}^{-1}$  (Daniels und Kitson, 1958). Im normierten Spektrum von PTT-Neumaterial sind sämtliche Ester-Banden weniger intensiv als in den normierten Spektren von mehrfach verarbeitetem PTT. Demnach müssten durch mehrfache Verarbeitung zusätzliche Estergruppen entstehen, wie es etwa bei einer verarbeitungsbedingten Nachkondensationsreaktion der Fall ist. Die Carbonsäure- und Hydroxyl-Gruppen an den Enden der PTT-Kettenmoleküle reagieren unter Abspaltung von Wasser zu einer Estergruppe. Dabei werden zwei PTT-Moleküle miteinander verbunden, was die Molmasse erhöht. Es konnten keine Hinweise auf die oben genannten Abbauprodukte gefunden werden.

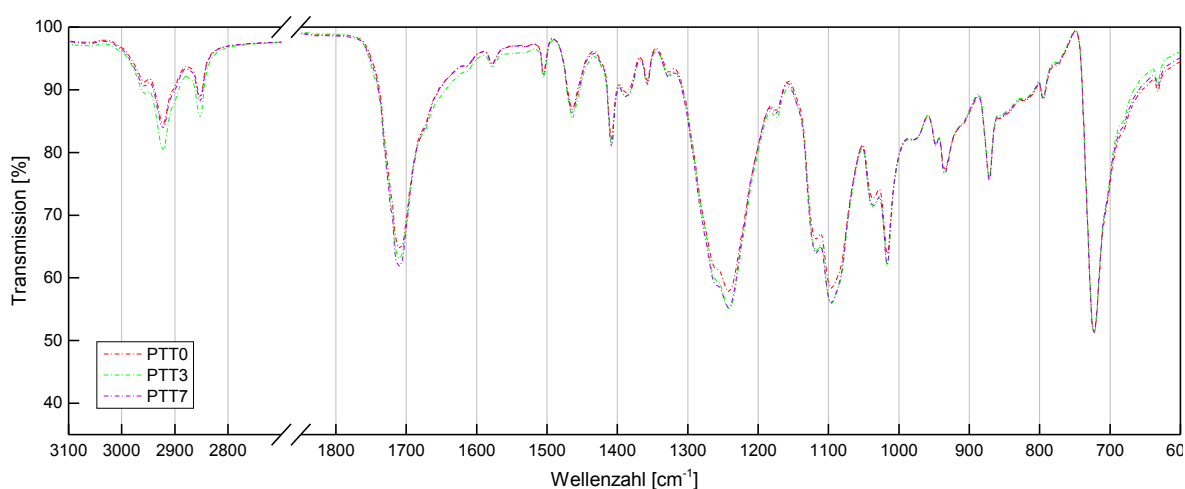


Abb. 4.26: IR-Spektren von PTT0, PTT3 und PTT7 (normiert).

In Abb. 4.27 ist der Yellowness Index von PTT abhängig von den Verarbeitungszyklen dargestellt. YI von PTT-Neumaterial liegt bei 7 und steigt über 10 bei PTT3 auf 12 nach fünf und sieben Verarbeitungszyklen. Die UV/Vis/NIR-Spektren von PTT sind in Anhang A.5 dargestellt.

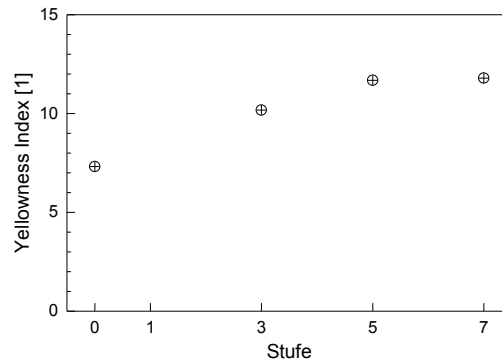


Abb. 4.27: Yellowness Index von PTT nach unterschiedlichen Verarbeitungsdurchgängen.

In Abb. 4.28 sind die DSC-Kurven von PTT0, PTT3 und PTT7 dargestellt. Die zugehörige quantitative Auswertung findet sich in Tab. 4.8. Laut Chuah (2001) liegt der Glasübergang von PTT bei etwa  $-50^{\circ}\text{C}$ . Die Form der vorliegenden Kurven beim Glasübergang entspricht allerdings eher einem Peak als dem für den Glasübergang typischen stufenförmigen Übergang, weshalb die Glasübergangstemperatur aus den DSC-Kurven nicht ausgewertet werden kann. Der Effekt kann nur in Kombination mit den Ergebnissen der DMA-Messungen in Abb. 4.29 als Glasübergang identifiziert werden. Die Schmelzpeaktemperatur beim ersten Aufheizen beträgt im Mittel  $229^{\circ}\text{C}$ . Beim zweiten Aufheizen liegt sie für Material aus allen Verarbeitungszyklen bei  $228^{\circ}\text{C}$ . Es ist der exotherme Peak eines Kristallisationsvorgangs direkt vor dem Schmelzen zu erkennen. Dieser liegt beim zweiten Aufheizen zwischen  $203$  und  $208^{\circ}\text{C}$  mit Enthalpien von  $6\text{ J/g}$  bei PTT0 und  $8\text{ J/g}$  bei mehrfach verarbeitetem PTT. Die Kristallisationspeaktemperaturen beim Abkühlen liegen zwischen  $170$  und  $185^{\circ}\text{C}$ . Die Schmelzenthalpie schwankt beim ersten Aufheizen zwischen  $-52$  und  $-51\text{ J/g}$  und beim zweiten Aufheizen zwischen  $-55$  und  $-49\text{ J/g}$ . Die Kristallisationsenthalpie schwankt zwischen  $45$  und  $49\text{ J/g}$ . Es ist kein Zusammenhang zwischen der Lage der Übergangstemperaturen oder Höhe der Schmelzenthalpien und der Zahl der durchlaufenen Verarbeitungszyklen zu erkennen (Tab. 4.8).

In Abb. 4.29 sind Speichermodul und Verlustfaktor von PTT-Neumaterial sowie PTT nach ein-, drei- und siebenfacher Verarbeitung als Funktion der Temperatur dargestellt. Die zugehörige quantitative Auswertung findet sich in Tab. 4.9. Bei  $20^{\circ}\text{C}$  liegt der Speichermodul zwischen  $2220$  und  $2420\text{ MPa}$  ohne Abhängigkeit von der Zahl der durchlaufenen Zyklen.

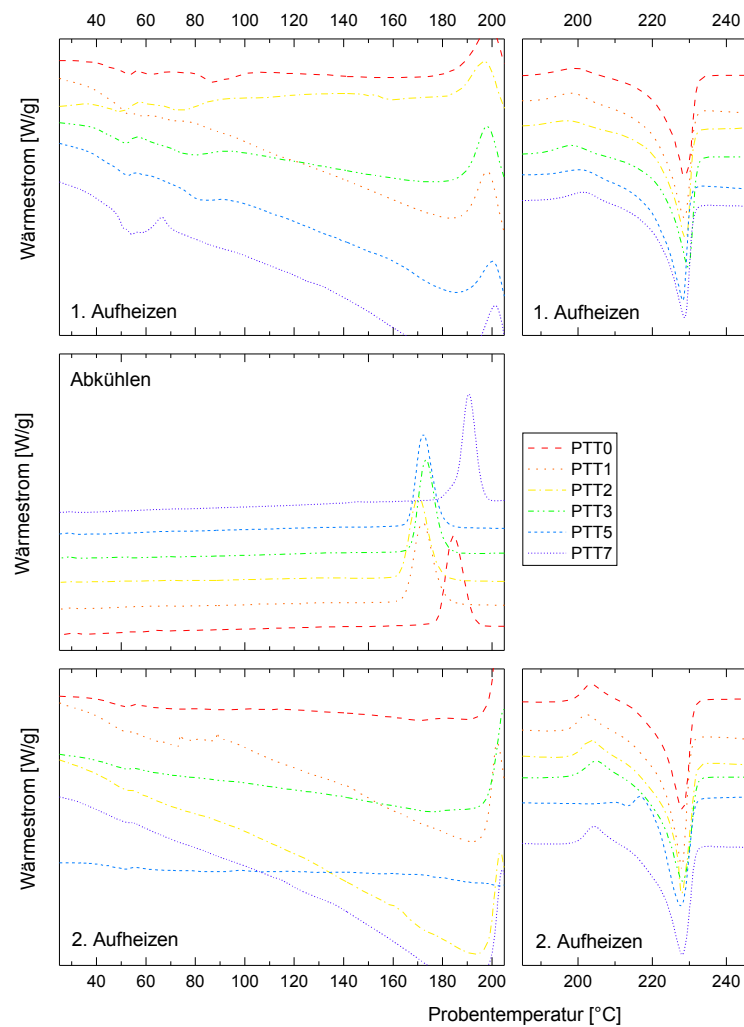


Abb. 4.28: DSC-Kurven von PTT nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Tab. 4.8: Quantitative Auswertung der DSC-Kurven von PTT nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Zyklus	1. Aufheizen		Abkühlen			2. Aufheizen		$H_s$ (J/g)
	$T_s$ (°C)	$H_s$ (J/g)	$T_k$ (°C)	$H_k$ (J/g)	$T_{nk}$ (°C)	$H_{nk}$ (J/g)	$T_s$ (°C)	
0	229	-52	178	47	208	6	228	-51
1	229	-51	171	46	203	8	228	-54
2	229	-52	170	47	203	8	228	-55
3	230	-52	177	47	205	8	228	-54
5	229	-51	171	45	204	8	228	-52
7	229	-52	185	49	204	8	228	-49

$T_s$  ... Schmelzpeaktemperatur,  $H_s$  ... Schmelzenthalpie,  $T_k$  ... Kristallisationspeaktemperatur,  
 $H_k$  ... Kristallisationsenthalpie

Der Onset des Glasübergangs sinkt von 54 °C bei PTT0 über 52 °C bei PTT1 und PTT3 auf 51 °C bei PTT7. Die Glasübergangstemperatur fällt von 68 °C bei PTT0 über 67 °C bei PTT1 auf 66 °C bei PTT3 und PTT7. Häufige Ursache für eine sinkende Glasübergangstemperatur in Kunststoffen ist eine erhöhte Feuchtigkeitsaufnahme des Materials (Ehrenstein et al., 2003). Dafür konnten jedoch keine Hinweise gefunden werden. Der Verlustfaktor steigt beim Glasübergang von PTT3 und PTT7 stärker an als bei PTT0 und PTT1, was auf eine geringere Kristallinität von PTT nach drei und sieben Verarbeitungsdurchgängen schließen lässt. Eine verringerte Kristallinität könnte auch die Ursache einer höheren Feuchtigkeitsaufnahme sein, da Wassermoleküle in den amorphen Bereichen des Kunststoffs eingelagert werden. Sie kann jedoch anhand der DSC-Messungen nicht beobachtet werden (Tab. 4.8).

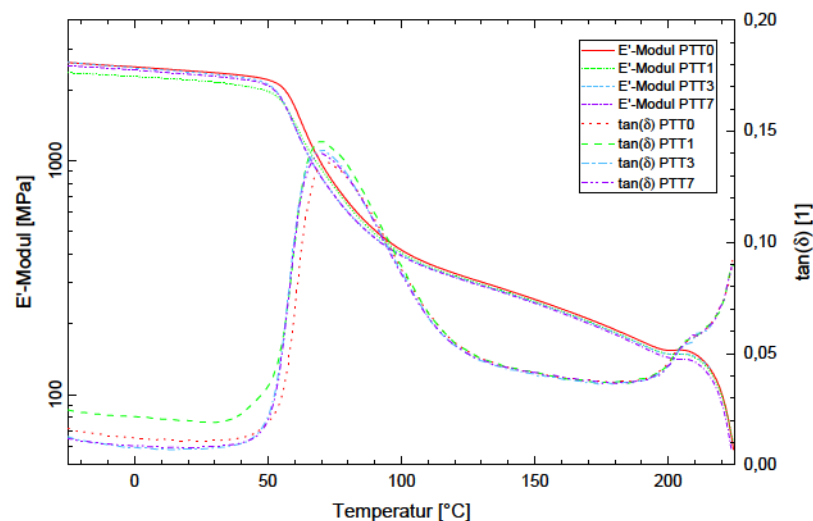


Abb. 4.29: Speichermodul ( $E'$ ) und Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) von PTT0, PTT1, PTT3 und PTT7.

Tab. 4.9: Quantitative Auswertung der DMA-Kurven von PTT nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

Zyklus	$E'_{20^\circ\text{C}}$ (MPa)	$T_{o,g}$ (°C)	$T_g$ (°C)
0	2420	54	68
1	2220	52	67
3	2400	52	66
7	2340	51	66

$E'_{20^\circ\text{C}}$  ... Speichermodul bei 20 °C,  $T_{o,g}$  ... Onset-Temperatur des Glasübergangs (Verlustfaktorkurve),  
 $T_g$  ... Glasübergangspeaktemperatur (Verlustfaktorkurve)

In Abb. 4.30 sind E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung aus den Zugversuchen von PTT dargestellt. Der E-Modul schwankt unabhängig von der Zahl der durchlaufenen Verarbeitungszyklen. Bei PTT-Neumaterial beträgt er 2510 MPa, bei PTT1 2540 MPa, bei PTT2

2520 MPa, bei PTT3 2500, bei PTT5 2520 MPa und bei PTT7 bei 2500 MPa. Die Zugfestigkeit von PTT0 liegt bei 61,4 MPa. Sie fällt durch mehrfache Verarbeitung über Werte von 60,4 MPa bei PTT1, 60,6 MPa bei PTT2 und 60,4 MPa bei PTT3 bis auf 60,0 MPa bei PTT5 und steigt nach sieben Verarbeitungszyklen wieder auf 60,6 MPa. Die Bruchdehnung schwankt unabhängig von der Zahl der durchlaufenen Verarbeitungszyklen. Sie liegt für Neumaterial bei 18 %, für PTT1 bei 17 %, für PTT2 bei 21 %, für PTT3 bei 19 % und für PTT5 und PTT7 bei 17 %. Die Prüfkörper schnüren leicht ein und brechen immer außermittig entweder oben oder unten, jedoch noch im gültigen Bereich und nicht an der Kontaktstelle des Wegaufnehmers. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PBS sind in Anhang B.5 dargestellt. Ein geprüfter Prüfkörper ist in Abb. 4.31 abgebildet.

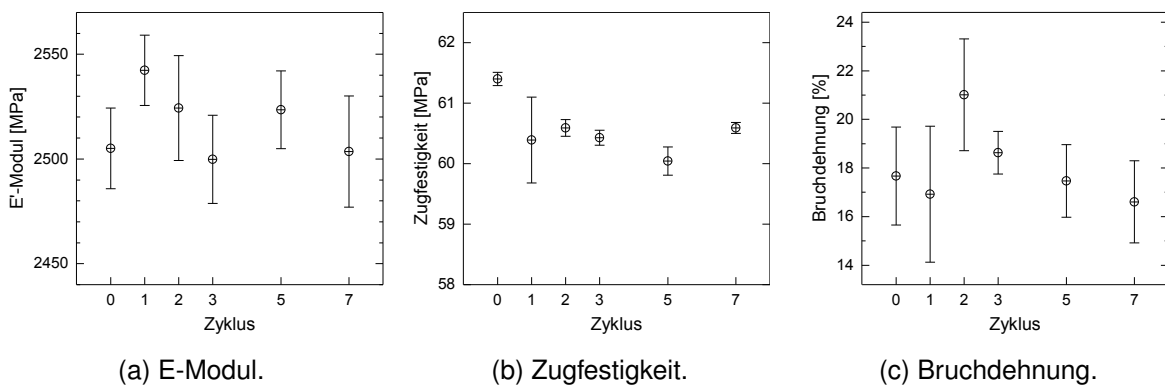


Abb. 4.30: Kennwerte des Zugversuchs von PTT nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

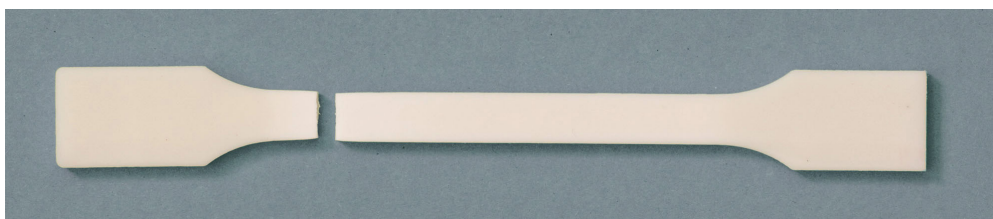


Abb. 4.31: PTT-Zugprüfkörper nach der Prüfung.

#### 4.6 Bewertung der Recyclingfähigkeit der untersuchten Biokunststoffe

Abbildung 4.32 zeigt repräsentativ für die anwendungsrelevanten Eigenschaften die Veränderung von E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung der untersuchten Biokunststoffe nach siebenfacher Extrusion relativ zu Neumaterial. Dabei fällt auf, dass die bioabbaubaren Kunststoffe CAB, PBS und PHBV/PBAT stärkere Veränderungen der mechanischen Eigenschaften zeigten als die biogenen, aber nicht bioabbaubaren Kunststoffe PA und

PTT. Bei CAB sank der E-Modul um 9% und die Zugfestigkeit um 3%. Die Bruchdehnung nahm mit 270% jedoch enorm zu. PA versprödete mit einem Anstieg des E-Moduls um 7% und einer Verringerung der Bruchdehnung um 27%. Die Zugfestigkeit nahm um 8% ab. PBS versprödete gleichermaßen mit einem Anstieg des E-Moduls um 7% und einer Abnahme der Bruchdehnung um 33%. Die Zugfestigkeit sank um 24%. PHBV/PBAT zeigte die stärkste Abnahme aller mechanischen Eigenschaften. Der E-Modul sank um 15%, die Bruchdehnung um 38% und die Zugfestigkeit um 19%. Bei PTT veränderten sich die mechanischen Eigenschaften kaum. Der E-Modul blieb gleich, die Bruchdehnung sank um 6% und die Zugfestigkeit um 1%. Die Vergilbung der untersuchten Biokunststoffe ist in Abb. 4.33 anhand des Yellowness Index als Funktion der durchlaufenen Verarbeitungszyklen dargestellt. PA vergilbte dabei mit einem Anstieg des Yellowness Index um 30 Einheiten mit Abstand am stärksten. Dahinter folgte PBS mit einem Anstieg um 10 Einheiten. Bei diesen beiden Materialien war die Vergilbung auch optisch zu erkennen. Bei PTT stieg der Yellowness Index um 3 Einheiten. Bei PHBV/PBAT und CAB blieb er nahezu gleich. Keiner der fünf Biokunststoffe zeigte Veränderungen der thermischen Eigenschaften in einem Ausmaß, das bei der Verarbeitung oder im Gebrauch von Bedeutung wäre.

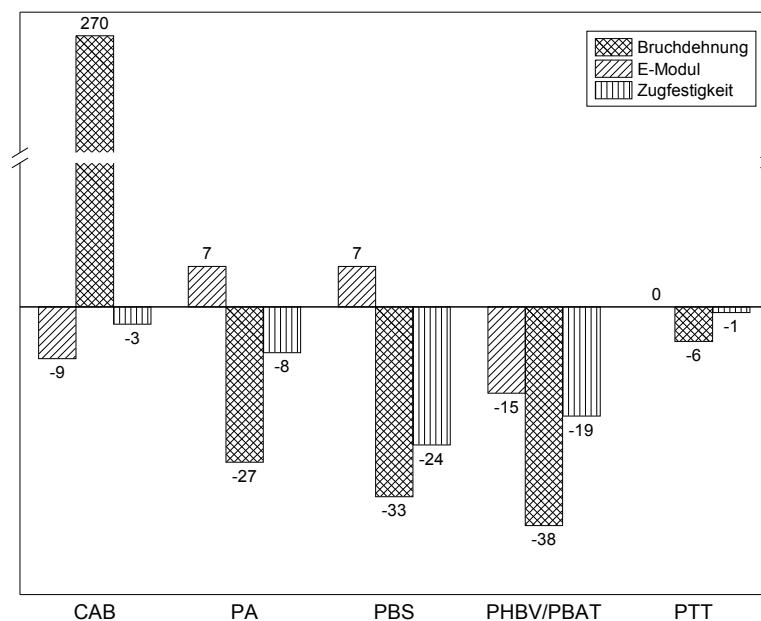


Abb. 4.32: Veränderung (in %) von E-Modul und Bruchdehnung der Biokunststoffe nach siebenfacher Extrusion gegenüber Neumaterial.



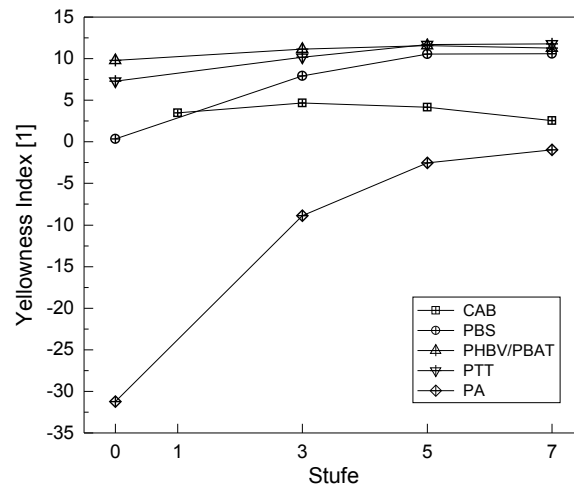


Abb. 4.33: Yellowness Index der Biokunststoffe als Funktion der durchlaufenen Verarbeitungszyklen.

Bezüglich der beobachteten Eigenschaftsveränderungen ist zu beachten, dass rezyklierte Kunststoffe im Normalfall in der Mischung mit Neumaterial zum Einsatz kommen (Goodship, 2007; Wolters et al., 1997). Dadurch werden die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen beobachteten Veränderungen abgeschwächt. Die Eigenschaften eines Produkts können durch die Wahl des Rezyklatanteils wesentlich beeinflusst werden. Allerdings kann eine Beimischung von Rezyklat die Alterungsvorgänge im Neumaterial beschleunigen, weil Radikale und funktionelle Gruppen eingebracht werden, die beim Abbau eine wesentliche Rolle spielen (Ehrenstein und Pongratz, 2007).

Für das besonders stabile PTT sind bei moderater Verarbeitung und ohne Einflüsse durch den Gebrauch, wie UV-Schädigung oder Verschmutzung, keine Schwierigkeiten beim Recycling zu erwarten. Einzig die leichte Vergilbung könnte gegen die Verwendung von 100%-igem PTT-Rezyklat sprechen. CAB, PA, PBS und PHB werden als reine Rezyklate kaum sinnvoll eingesetzt werden können. Eine Beimischung der Rezyklate zu Neumaterial ist aber durchaus denkbar, insbesondere wenn noch Verbesserungsmöglichkeiten wie Aufstabilisierung genutzt werden. Für CAB sei zudem der besonders unangenehme Geruch des Abbauprodukts Buttersäure erwähnt, der im Gebrauch durchaus störend sein kann. Als Produkte von Polykondensationsreaktionen besteht für Polyester die Möglichkeit der Molmassenerhöhung beim Recycling durch Kettenverlängerung, wie schon in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Damit besteht die Chance, PBS und PHBV/PBAT-Rezyklate mit verbesserter Qualität herzustellen. Für PBS kommt die Kettenverlängerung schon bei der Produktion von Neumaterial zum Einsatz, weil je nach Herstellungsverfahren zum Teil keine ausreichend hohe Molmasse erreicht wird (Fujimaki, 1998). Die Kettenverlängerung im PBS-Recycling

würde sich aufgrund der vorhandenen Erfahrung damit vermutlich rasch umsetzen lassen. Ähnliches gilt für PTT, wo bei der Herstellung durch Solid-State-Polymerisation hohe Molmassen erreicht werden (Kim et al., 2012).

Das Recycling von PHBV/PBAT stellt eine besondere Herausforderung dar, da die Verarbeitungstemperatur nahe an der Zersetzungstemperatur der PHBV-Komponente liegt (Ebnesajjad, 2013). Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die verarbeitungsbedingte Degradation die Gebrauchseigenschaften, vor allem das mechanische Verhalten von PHBV/PBAT erheblich verschlechtert. Bisher gibt es kaum Mittel, um der thermischen Degradation von Polyhydroxyalkanoaten wie PHB, dem Hauptbestandteil von PHBV, entgegenzuwirken. Bousfield (2014) untersuchte vier verschiedene Kettenverlängerer für thermisch geschädigtes PHB, wobei sich jedoch mit keiner der Verbindungen Erfolge in Form von Eigenschaftsverbesserungen zeigten. Kettenverlängerung für PHB ist theoretisch möglich, bis zur praktischen Anwendung bedarf es jedoch noch weiterer Untersuchungen.

## **5 ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK**

Ziel der Arbeit war es, Daten für die Einschätzung der mechanischen Recyclingfähigkeit der Biokunststoffe Celluloseacetatbutyrat (CAB), Bio-Polyamid 6.10 (Bio-PA 6.10), Polybutylensuccinat (PBS) und Polytrimethylenterephthalat (PTT), sowie eines Blends aus Polyhydroxybutyrat-co-valerat mit Polybutylenadipat-co-terephthalat (PHBV/PBAT) zu gewinnen. Als Simulation des industriellen mechanischen Recyclings wurden die Materialien bis zu sieben Mal extrudiert. Die Beurteilung der verarbeitungsbedingten Eigenschaftsveränderungen abhängig von der Zahl der durchlaufenen Verarbeitungszyklen erfolgte anhand von Ergebnissen aus Zugversuchen, dynamisch-mechanischer Analyse, dynamischer Differenzkalorimetrie, sowie UV/Vis/NIR- und IR-Spektroskopie.

Es zeigte sich, dass die untersuchten Kunststoffe in sehr unterschiedlicher Weise auf die Belastung der Mehrfachextrusion reagieren und deshalb unabhängig voneinander betrachtet werden müssen. Bei CAB lieferte die IR-Spektroskopie eindeutige Hinweise für eine Ester-Hydrolyse schon nach dem ersten Verarbeitungsdurchgang. Die niedermolekularen Produkte der Hydrolyse (Essig- und Buttersäure) lagerten sich zum Teil im Material ein und wirkten als Weichmacher. Dadurch erhöhte sich die Bruchdehnung bei wiederholter Verarbeitung, während E-Modul, Zugfestigkeit und die Übergangstemperaturen aus selbigem Grund sanken. In Bio-PA 6.10 wurde anhand der IR-Spektren die Entstehung von Vernetzungen beobachtet. Diese führten anfangs zum Anstieg des E-Moduls und der Schmelzpeaktemperatur, sowie einer erhöhten Wasseraufnahme. Nach dem fünften Verarbeitungszyklus begann jedoch der Einfluss des Molmassenabbaus zu überwiegen und E-Modul, Schmelzpeaktemperatur und Wassergehalt sanken. Bio-PA 6.10 vergilbt zudem sehr stark. Für PBS konnte anhand der Veränderung des Schmelzverhaltens und der sinkenden Glasübergangstemperatur auf eine Verringerung der Molmasse durch mehrfache Verarbeitung geschlossen werden. Bei PHBV/PBAT führte die wiederholte Verarbeitung zu erschwerter Kristallisation. Zudem sanken E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung durch mehrfache Verarbeitung stark. PTT zeigte sich als sehr widerstandsfähig gegenüber der Belastung durch Mehrfachextrusion. Es konnten kaum Folgen der verarbeitungsbedingten Schädigung beobachtet werden. Die IR-Spektren lassen keine eindeutigen Aussagen bezüglich der Abbaumechanismen zu. Die Glasübergangstemperatur von PTT sank durch mehrfache Verarbeitung. Die mechanischen Kennwerte veränderten sich jedoch kaum.

Daraus lässt sich schließen, dass schnelle Bioabbaubarkeit und gute Recyclingfähigkeit im Widerspruch zueinander stehen. Schon beim hier nachgestellten industriellen Recycling, wo im Gegensatz zum Post-Consumer-Recycling keine Schädigung durch Gebrauch und Reinigung auftritt, sind bioabbaubare Kunststoffe deutlich weniger beständig als nicht-bioabbaubare. Die Herausforderung für bioabbaubare Kunststoffe wird sein, einen Mittelweg zwischen Abbaubarkeit und Recyclingfähigkeit zu finden. Allerdings ist fraglich, ob überhaupt ein Bedarf an Materialien besteht, die sowohl biologisch abgebaut als auch rezykliert werden können. Anhand der vorliegenden Ergebnisse ist es naheliegender, den Einsatz von bioabbaubaren Kunststoffen auf Produkte zu beschränken, bei denen die Abbaubarkeit wesentlich ist für deren Funktionalität, wie etwa bei einpfügbaren Folien für die Landwirtschaft, und auf die Möglichkeit des mechanischen Recyclings bewusst zu verzichten. Zudem muss darüber nachgedacht werden, das chemische Recycling als bevorzugten Weg zur Wiederverwertung von bioabbaubaren Kunststoffen zu nutzen. Durch die geringere chemische Beständigkeit wird dafür weniger Energie verbraucht als bei konventionellen Kunststoffen. Für biogene, aber nicht bioabbaubare Kunststoffe ist zu erwarten, dass sie – gleich wie konventionelle Kunststoffe – abhängig von der Sorte allgemein gut rezykliert werden können.

Weiterführend sollten Veränderungen der Verarbeitungseigenschaften wie etwa der Viskosität beim mechanischen Recycling genauer betrachtet werden. Darüber hinaus wird es unerlässlich sein, an Möglichkeiten zur Verbesserung der Rezyklatqualität zu arbeiten. Dafür müssen die Abbaumechanismen der einzelnen Kunststoffe genauer betrachtet werden, um daraus Schlüsse hinsichtlich Aufstabilisierung oder Kettenverlängerung zur Reduktion bzw. Reparatur der verarbeitungsbedingten Schädigung zu treffen. Zudem darf nicht außer Acht gelassen werden, wie sich das mechanische Recycling und die erwähnten Maßnahmen zur Qualitätsverbesserung auf die biologische Abbaubarkeit der Rezyklate auswirken.

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

### 6.1 Bücher

Abts, G. (2010). „Kunststoff-Wissen für Einsteiger“, Carl Hanser Fachbuchverlag, München.

Bargel, Hans-Jürgen und Günter Schulze, Hrsg. (2012). „Werkstoffkunde“, Springer, Berlin und Heidelberg.

Breitmaier, E., Jung, G., Breitmaier-Jung, (2001). „Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur“, Thieme, Stuttgart.

Briehl, H. (2014). „Chemie der Werkstoffe“, Springer Vieweg, Wiesbaden.

Brysch, S. (2008). „Biogene Kraftstoffe in Deutschland: Biodiesel, Bioethanol, Pflanzenöl und Biomass-to-Liquid im Vergleich“, Diplomica Verlag, Hamburg.

Chen, George Guo-Qiang, Hrsg. (2010). „Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications“, Bd. 14. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Coles, Richard, Hrsg. (2011). „Food and beverage packaging technology“, Wiley, Chichester.

Domininghaus, H. (2008). „Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen“, Springer, Berlin/Heidelberg.

Ebnesajjad, S. (2013). „Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications“, Elsevier, Oxford.

Ehrenstein, G. W. (2011). „Polymer Werkstoffe: Struktur – Eigenschaften – Anwendung“, Hanser, München.

Ehrenstein, G. W., Pongratz, S. (2007). „Beständigkeit von Kunststoffen“, Hanser, München.

Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P. (2003). „Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen“, Hanser, München.

Endres, H.-J., Siebert-Raths, A. (2009). „Technische Biopolymere“, Hanser, München.

Frick, A., Stern, C. (2011). „Praktische Kunststoffprüfung“, Hanser, München.

Gächter, Reinhard und H. Müller, Hrsg. (1990). „Taschenbuch der Kunststoff-Additive: Stabilisatoren, Hilfsstoffe, Weichmacher, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Farbmittel für thermoplastische Kunststoffe“, Hanser, München.

Goodship, V. (2007). „Introduction to plastics recycling“, Smithers Rapra, Shawbury.

Gottwald, W., Wachter, G. (1997). „IR-Spektroskopie für Anwender“, Wiley-VCH, Weinheim/Berlin.

Grellmann, W. (2011). „Kunststoffprüfung“, Hanser, München.

Günzler, H., Gremlich, H.-U. (2003). „IR-Spektroskopie: Eine Einführung“, Wiley-VCH und Wiley, Weinheim und Hoboken.

Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. (2005). „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 102 Tabellen“, Thieme, Stuttgart.

Johannaber, F., Michaeli, W. (2004). „Handbuch Spritzgießen“, Hanser, München.

Kuptsov, A. H., Zizin, G. N. (1998). „Handbook of fourier transform raman and infrared spectra of polymers“, Elsevier, Amsterdam.

Martens, H. (2011). „Recyclingtechnik: Fachbuch für Lehre und Praxis“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

Menges, G., Haberstroh, E. (2011). „Menges Werkstoffkunde Kunststoffe“, Hanser, München.

Murayama, T. (1978). „Dynamic mechanical Analysis of polymeric material“, Elsevier, Amsterdam.

Niaounakis, M. (2013). „Biopolymers: Reuse, Recycling and Disposal“, Elsevier, Oxford.

OECD, (2006). „Improving Recycling Markets“, OECD Publishing, Paris.

Rösler, J., Harders, H., Bäker, M. (2012). „Mechanisches Verhalten der Werkstoffe“, Springer, Wiesbaden.

Scheirs, J. (1998). „Polymer Recycling: Science, Technology and Applications“, John Wiley & Sons, Chichester.

Schneider, G., Baringhaus, K.-H. (2008). „Molecular design: Concepts and applications“, Wiley-VCH, Weinheim.

Socrates, G. (2001). „Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts“, Wiley, Chichester.

Sudesh, K., Abe, H. (2010). „Practical Guide to Microbial Polyhydroxyalkanoates“, Smithers Rapra, Shawbury.

Tieke, B. (2014). „Makromolekulare Chemie: Eine Einführung“, Wiley-VCH, Weinheim.

*Türk, O.* (2014). „Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe: Grundlagen – Werkstoffe – Anwendungen“, Springer, Wiesbaden.

*Wächter, M.* (2012). „Tabellenbuch der Chemie: Daten zur Analytik, Laborpraxis und Theorie“, Wiley-VCH, Weinheim.

*Wertz, J.-L., Mercier, J. P., Bédué, O.* (2010). „Cellulose Science and Technology“, EFPL Press, Hoboken.

*Wolters, L., van Marwick, J., Lackner, V.* (1997). „Kunststoff-Recycling: Grundlagen – Verfahren – Praxisbeispiele“, Hanser, München.

## 6.2 Sammelwerke

*Brehmer, B.* (2013). In „Bio-Based Plastics“, (Kabasci, S., Hrsg.), S. 275–293, John Wiley & Sons, Chichester.

*Chuah, H. H.* (2004). In „Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters“, (Scheirs, J., Long, T. E., Hrsg.), S. 361–397, John Wiley & Sons, Chichester.

*Ishioka, R., Kitakuni, E., Ichikawa, Y.* (2005). In „Biopolymers Online“, (Doi, Y., Steinbüchel, A., Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim.

*Kabasci, S.* (2013). In „Bio-Based Plastics“, (Kabasci, S., Hrsg.), S. 1–7, John Wiley & Sons, Chichester.

*La Mantia, F. P.* (1998). In „Plastics Additives“, (Brewis, D., Briggs, D., Pritchard, G., Hrsg.). Bd. 1, S. 535–543, Springer Netherlands, Dordrecht.

*Liu, H., Ou, X., Zhou, S.* (2010). In „Plastics from Bacteria“, (Chen, G. G.-Q., Hrsg.). Bd. 14, S. 405–425, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

*Richards, A. F.* (2005). In „Synthetic fibres“, (McIntyre, J. E., Hrsg.), CRC Press und Woodhead Pub, Boca Raton und Cambridge, England.

*Werpy, T., Frye, J., Holladay, J.* (2005). In „Biorefineries – Industrial Processes and Products“, (Kamm, B., Gruber, P. R., Kamm, M., Hrsg.), S. 367–379, Wiley-VCH, Weinheim.

## 6.3 Bachelor-, Diplom- und Doktorarbeiten

*Bousfield, G.* (2014). „Effect of Chain Extension on Rheology and Tensile Properties of PHB and PHB-PLA Blends“, Masterarbeit, Département de Génie Chimique, University of Montreal, Kanada.

Brookes, C. K. (2007). „Advancement of Biobased Products Through Design Synthesis and Engineering of Biopolyesters“, Dissertation, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Michigan State University, East Lansing.

Pongratz, S. (2000). „Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch“, Dissertation, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland.

Ries, H. (1988). „Veränderung von Werkstoff- und Formteilstruktur beim Spritzgießen von Thermoplasten“, Dissertation, Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, Deutschland.

Shah, B. J. (2012). „Reverse temperature profile rheology and recycle study of polyhydroxybutyrate copolymer within an injection molding machine“, Dissertation, Department of Plastics Engineering, University of Massachusetts Lowell, USA.

Unger, M. (2009). „Infrarot-spektroskopische Untersuchungen zu Charakterisierung der thermischen und mechanischen Eigenschaften biologisch abbaubarere Polymere“, Dissertation, Institut für Physikalische Chemie, Universität Duisburg-Essen, Deutschland.

#### 6.4 Zeitschriften

Al-Itry, R., Lamnawar, K., Maazouz, A. (2012). *Polymer Degradation and Stability* **10**, S. 1898–1914.

Braunegg, G., Lefebvre, G., Genser, K. F. (1998). *Journal of Biotechnology* **2**, S. 127–161.

Broudin, M., Le Gac, P. Y., Le Saux, V. (2015). *European Polymer Journal*, S. 326–334.

Chuah, H. H. (2001). *Macromolecules* **20**, S. 6985–6993.

Cornell, D. D. (2007). *Journal of Polymers and the Environment* **4**, S. 295–299.

Daniels, W. W., Kitson, R. E. (1958). *Journal of Polymer Science* **126**, S. 161–170.

Di, Y., Iannace, S., Di Maio, E. (2005). *Macromolecular Materials and Engineering* **11**, S. 1083–1090.

Dlubek, G., Redmann, F., Krause-Rehberg, R. (2002). *Journal of Applied Polymer Science* **2**, S. 244–255.

Dong, W., Zou, B., Yan, Y. (2013). *International Journal of Molecular Sciences* **10**, S. 20189–20203.

Fujimaki, T. (1998). *Polymer Degradation and Stability* **1-3**, S. 209–214.



- Jamshidi, K., Hyon, S.-H., Ikada, Y. (1988). *Polymer* **12**, S. 2229–2234.
- Jang, S.-W., Yang, E.-K., Jin, S.-I. (2012). *Bulletin of the Korean Chemical Society* **3**, S. 833–838.
- Jiang, L., Wolcott, M. P., Zhang, J. (2006). *Biomacromolecules* **1**, S. 199–207.
- Jin, T.-x., Zhou, M., Hu, S.-d. (2014). *Chinese Journal of Polymer Science* **7**, S. 953–960.
- Kanemura, C., Nakashima, S., Hotta, A. (2012). *Polymer Degradation and Stability* **6**, S. 972–980.
- Kansiz, M., Domínguez-Vidal, A., McNaughton, D. (2007). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **5-6**, S. 1207–1213.
- Kim, Y. J., Kim, J., Oh, S.-G. (2012). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **7**, S. 2904–2912.
- La Mantia, F. P., Botta, L., Morreale, M. (2011). *Polymer Degradation and Stability*.
- Liu, C., Jia, Y., He, A. (2013). *International Journal of Polymer Science* **5**, S. 1–6.
- Lucena, M. d. C., de Alencar, Ana Ellen V., Mazzeto, S. E. (2003). *Polymer Degradation and Stability* **1**, S. 149–155.
- Marek, B., Lerch, E. (1965). *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **11**, S. 481–487.
- Nikonenko, N. A., Buslov, D. K., Sushko, N. I. (2000). *Biopolymers* **4**, S. 1097–1282.
- Pillin, I., Montrelay, N., Bourmaud, A. (2008). *Polymer Degradation and Stability* **2**, S. 321–328.
- Rault, J. (1997). *Polymer Reviews* **2**, S. 335–387.
- Scaffaro, R., Morreale, M., Mirabella, F. (2011). *Macromolecular Materials and Engineering* **2**, S. 141–150.
- Sengupta, R., Tikku, V. K., Somani, A. K. (2005). *Radiation Physics and Chemistry* **6**, S. 751–757.
- Sikorska, W., Richert, J., Rydz, J. (2012). *Polymer Degradation and Stability* **10**, S. 1891–1897.
- Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K.-H. (2012). *Pure and Applied Chemistry* **2**.
- Vrentas, J. S., Duda, J. L. (1977). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **3**, S. 403–416.

Walha, F., Lamnawar, K., Maazouz, A. (2016). *Polymers* **3**, S. 61.

Yasuniwa, M., Satou, T. (2002). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **21**, S. 2411–2420.

Yoo, E. S., Im, S. S. (1999). *Journal of Polymer Science* **13**, S. 1357–1366.

Zembouai, I., Kaci, M., Bruzaud, S. (2014). *Revue Roumaine de Chimie* **5-6**, S. 609–613.

Żenkiewicz, M., Richert, J., Rytlewski, P. (2009). *Polymer Testing* **4**, S. 412–418.

Zhang, Y., Yuan, X., Liu, Q. (2012). *Journal of Polymers and the Environment* **2**, S. 315–325.

Zhao, J. B., Li, K. Y., Yang, W. T. (2007). *Journal of Applied Polymer Science* **1**, S. 590–598.

## 6.5 Normen und Internetquellen

AIST (2015a). „SDBS 1“, <http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/IMG.cgi?imgdir=ir&fname=NIDA8650&sdbno=889>, Stand: 02. 08. 2015.

AIST (2015b). „SDBS 2“, <http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/IMG.cgi?imgdir=ir&fname=NIDA6723&sdbno=2259>, Stand: 02. 08. 2015.

ASTM International. „ASTM D1925: Test Method for Yellowness Index of Plastics“, Stand: 1988.

Coca-Cola Deutschland (2011). „Die Flasche der Zukunft: PlantBottle™, jetzt auch in Deutschland“, <http://www.coca-cola-deutschland.de/media-newsroom/pressemitteilungen/die-flasche-der-zukunft-plantbottle-jetzt-auch-in-deutschland>, Stand: 01. 11. 2015.

Europäisches Komitee für Normung. „EN 13193: Verpackung – Verpackung und Umwelt – Terminologie“, Stand: 01. 09. 2000.

Europäisches Komitee für Normung. „EN 13432: Verpackung – Anforderungen an die Verwertung von Verpackungen durch Kompostierung und biologischen Abbau – Prüfschema und Bewertungskriterien für die Einstufung von Verpackungen“, Stand: 01. 02. 2008.

Europäisches Komitee für Normung. „EN 16575: Biobasierte Produkte – Terminologie“, Stand: 01. 10. 2014.

Europäisches Komitee für Normung. „EN ISO 1110: Kunststoffe - Polyamide - Beschleunigte Konditionierung von Probekörpern“,

Europäisches Komitee für Normung. „EN ISO 291: Kunststoffe - Normalklimate für Konditionierung und Prüfung“,

*European Bioplastics* (2013a). „European Bioplastics veröffentlicht Daten über Landnutzung für Biokunststoffe“, [http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2013/04/EuBP\\_PM\\_Landnutzung\\_Biokunststoffe\\_130408.pdf](http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2013/04/EuBP_PM_Landnutzung_Biokunststoffe_130408.pdf), Stand: 01. 11. 2015.

*European Bioplastics* (2013b). „Produktionskapazitäten für Biokunststoffe steigen um 400% bis 2018“, [http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2014/pr/EuBP\\_PM\\_Markt-daten\\_Biokunststoff\\_2013.pdf](http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2014/pr/EuBP_PM_Markt-daten_Biokunststoff_2013.pdf), Stand: 01. 11. 2015.

*FAOSTAT* (2013). „Composition of global agricultural area“, <http://faostat3.fao.org/browse/R/RL/E>, Stand: 01. 11. 2015.

*IfBB* (2015). „Biopolymer Platform - the knowledge database for bioplastics“, <http://ifbb.wpi-hannover.de/downloads/index.php?site=Statistics>, Stand: 03. 03. 2016.

*Verband der Chemischen Industrie e. V.* (2011). „VCI-Factbook 01: Die Energie(r)evolution: Daten und Fakten III“, <https://www.vci.de/presse/factbooks/2011-05-04-vci-factbook-01-die-energie-r-evolution-vci.jsp>, Stand: 14. 10. 2015.

## ANHANG

### A UV/Vis/NIR-Spektren

rgd ... Reflexion gerichtet hemisphärisch

rgd ... Reflexion gerichtet diffus

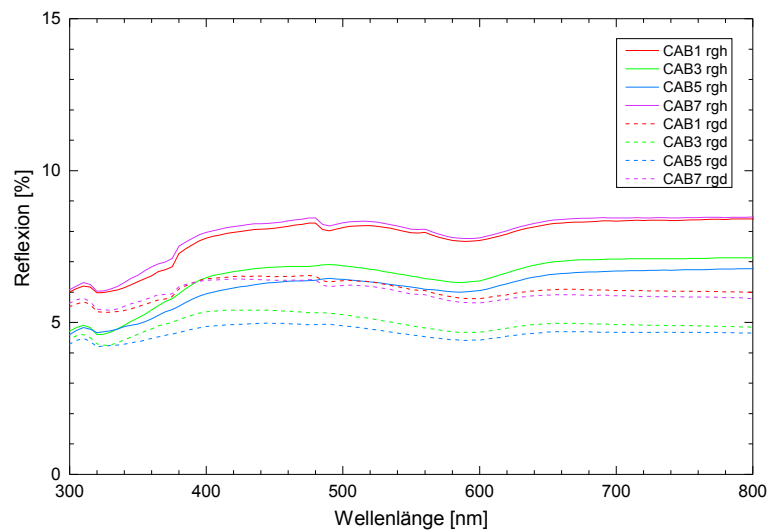


Abb. A.1: UV/Vis/NIR-Spektren von CAB1, CAB3 und CAB7.

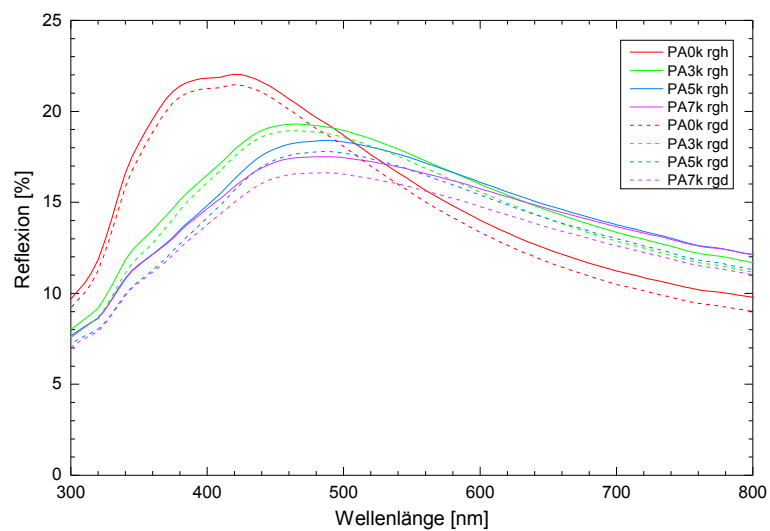


Abb. A.2: UV/Vis/NIR-Spektren von PA0, PA3 und PA7.

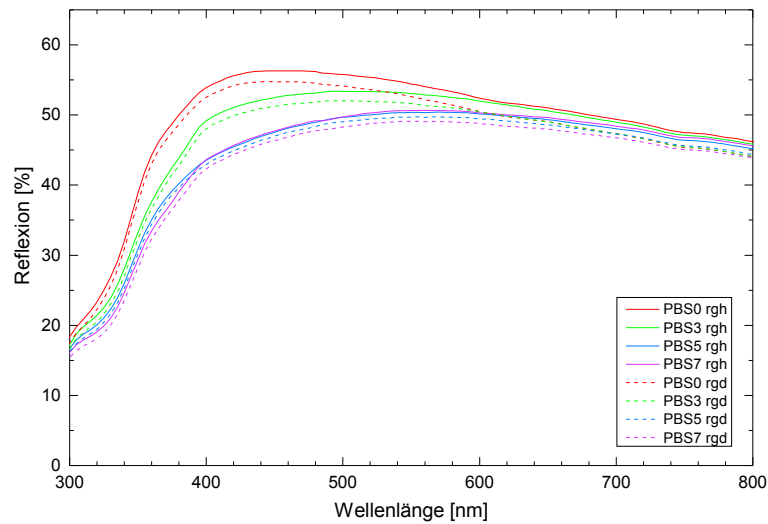


Abb. A.3: UV/Vis/NIR-Spektren von PBS0, PBS3 und PBS7.

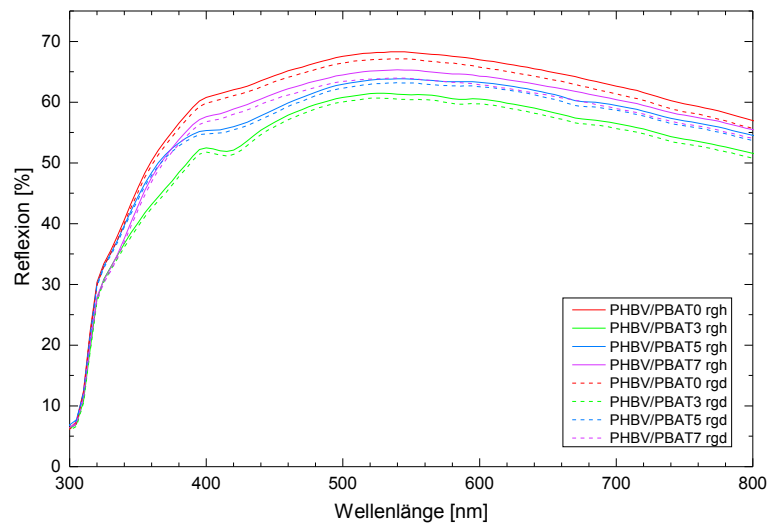


Abb. A.4: UV/Vis/NIR-Spektren von PHBV/PBAT0, PHBV/PBAT3, PHBV/PBAT5 und PHBV/PBAT7.

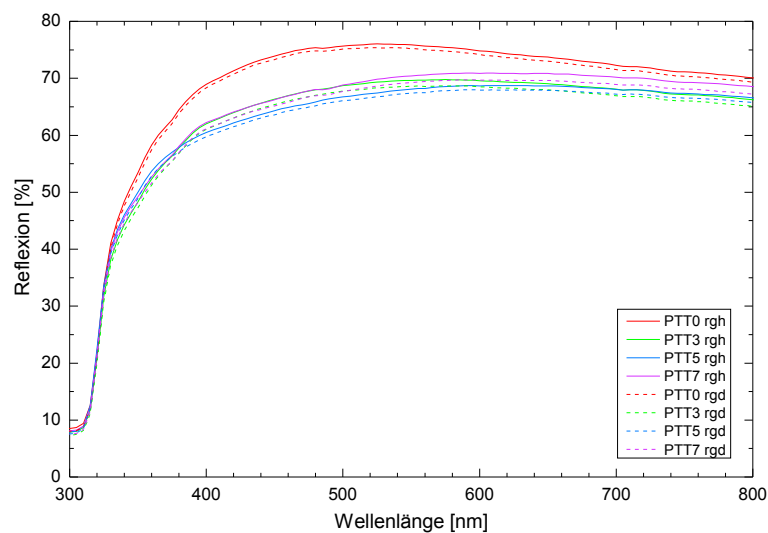


Abb. A.5: UV/Vis/NIR-Spektren von PTT0, PTT3 und PTT7.

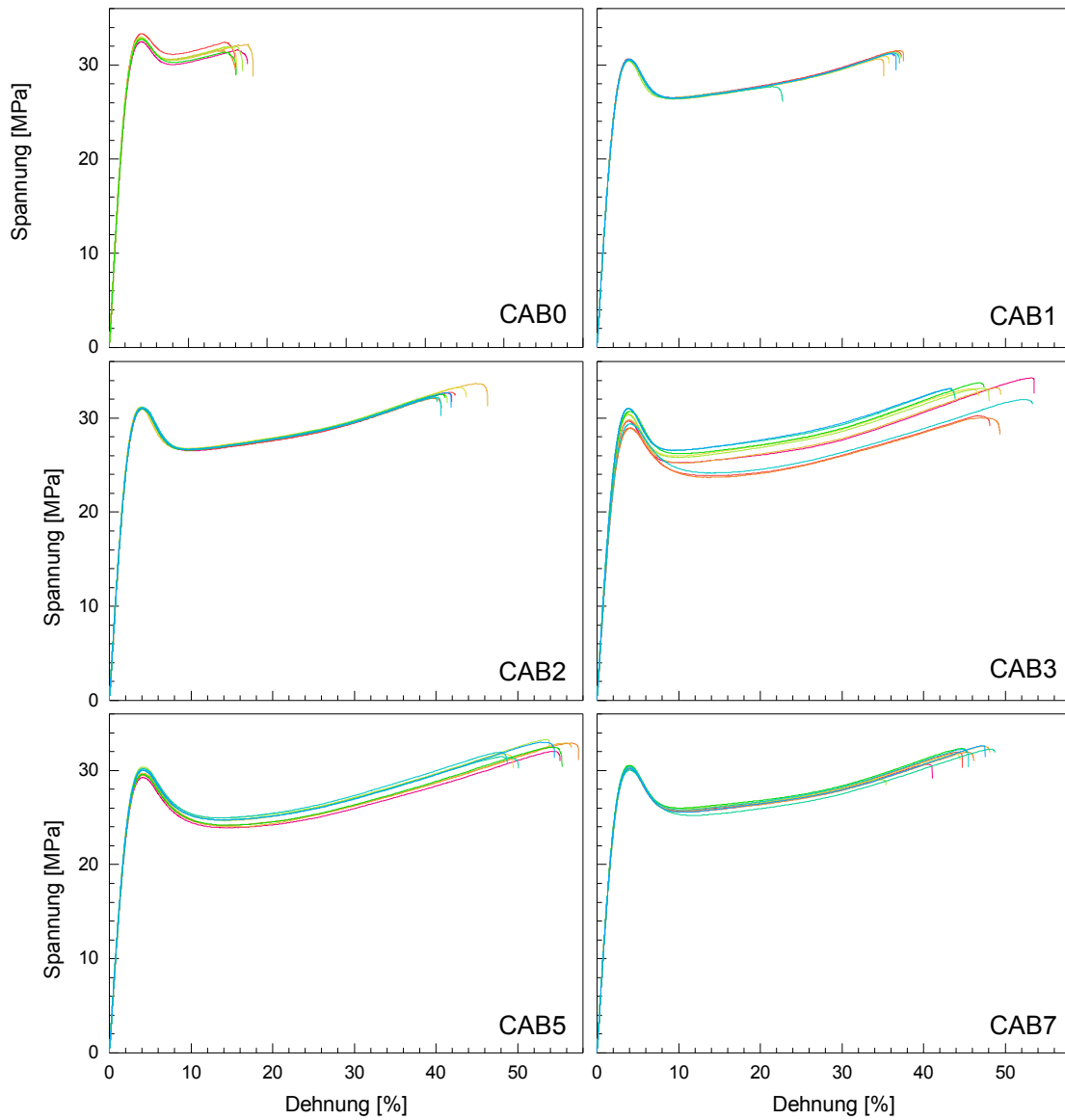
**B Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus Zugversuchen**

Abb. B.1: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von CAB nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

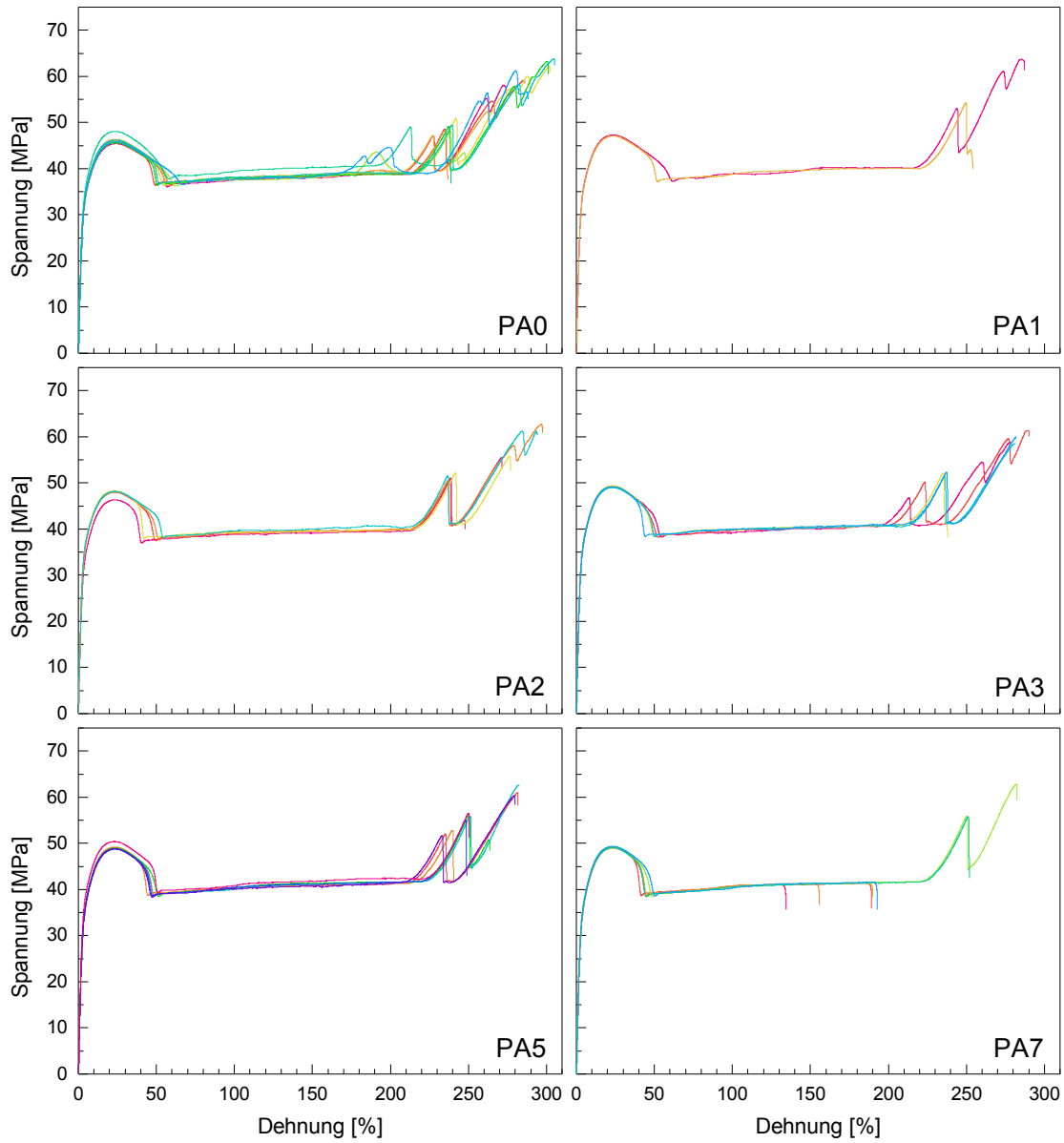


Abb. B.2: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PA nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

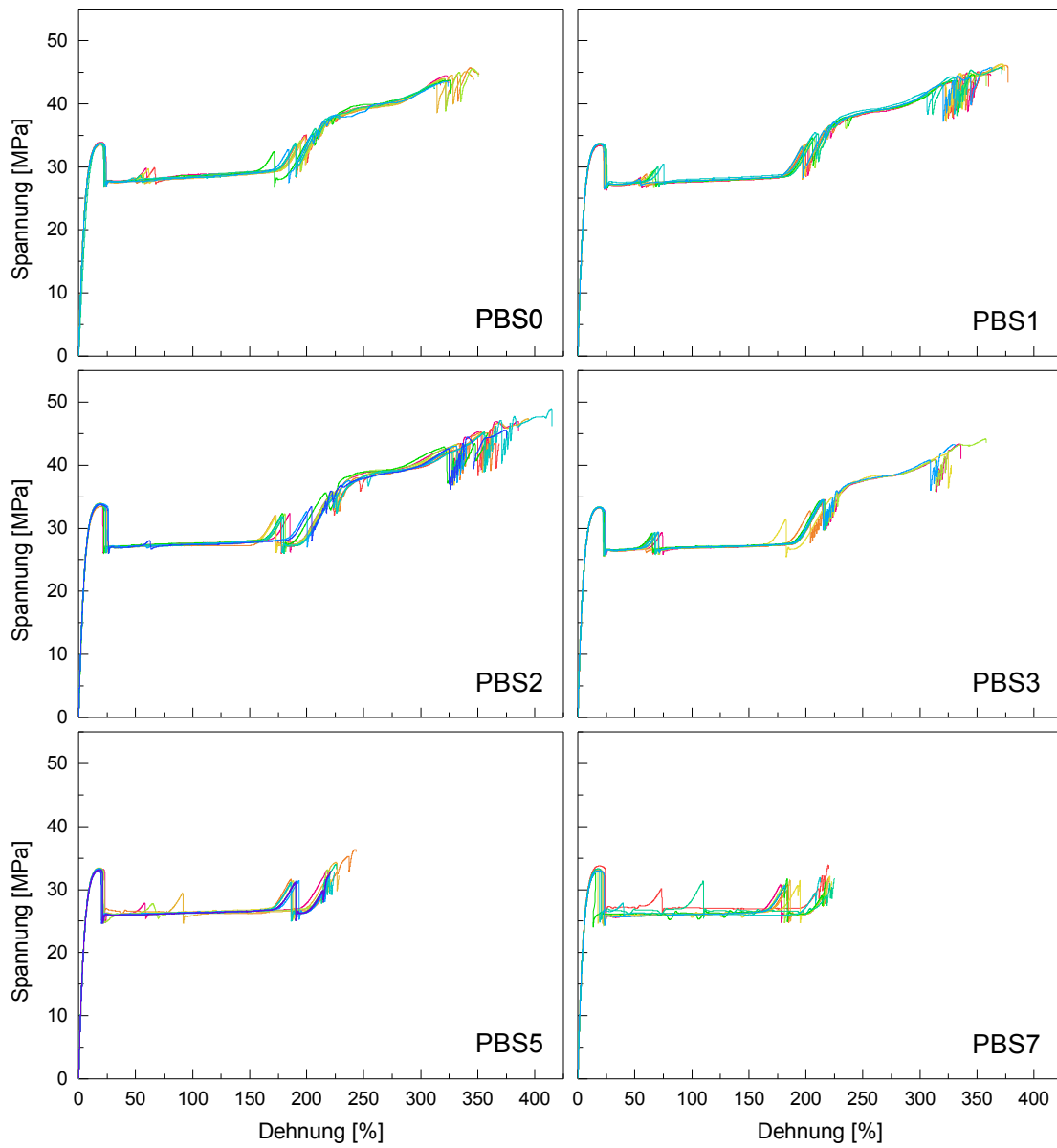


Abb. B.3: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PBS nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.



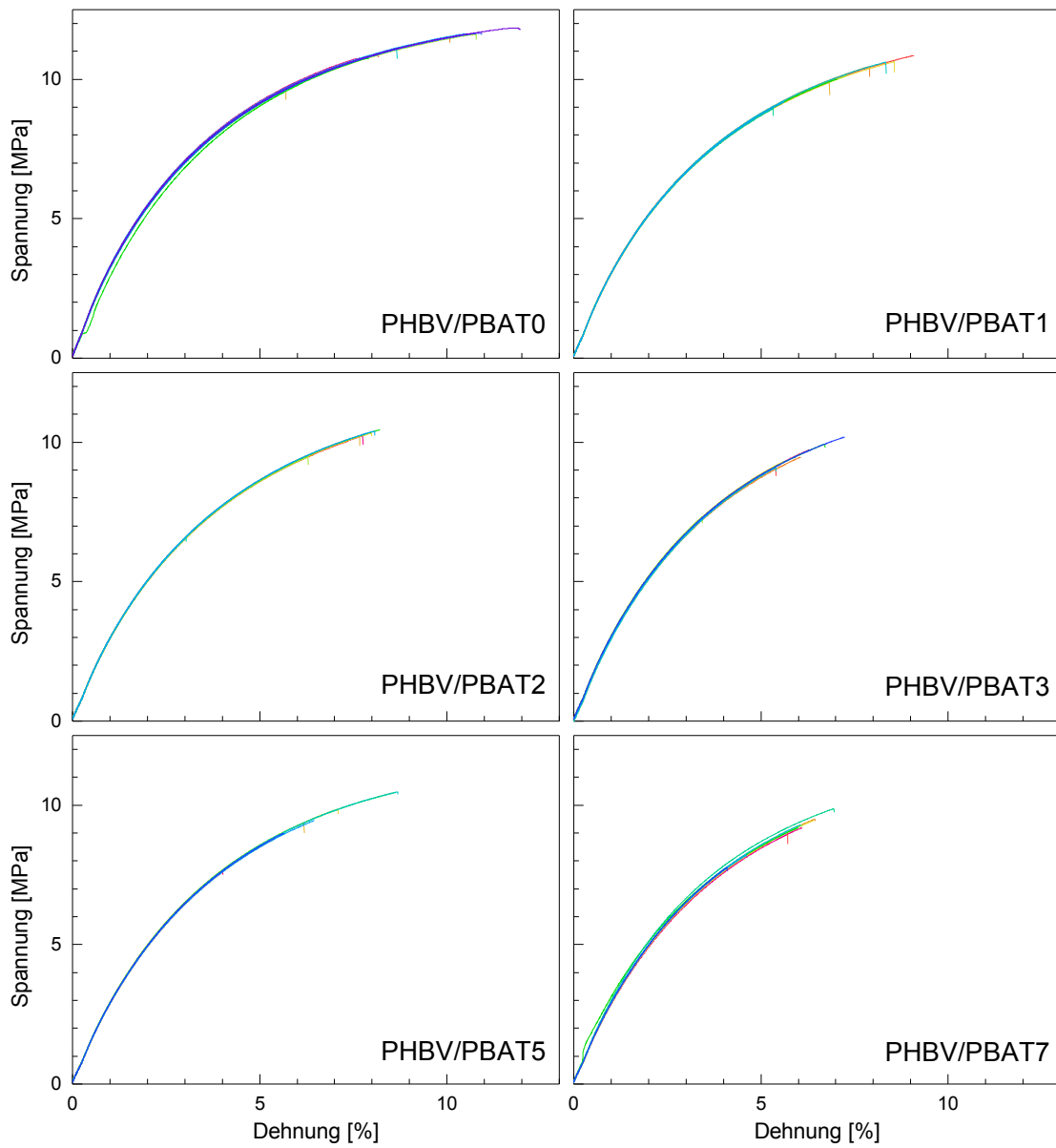


Abb. B.4: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PHBV/PBAT nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.

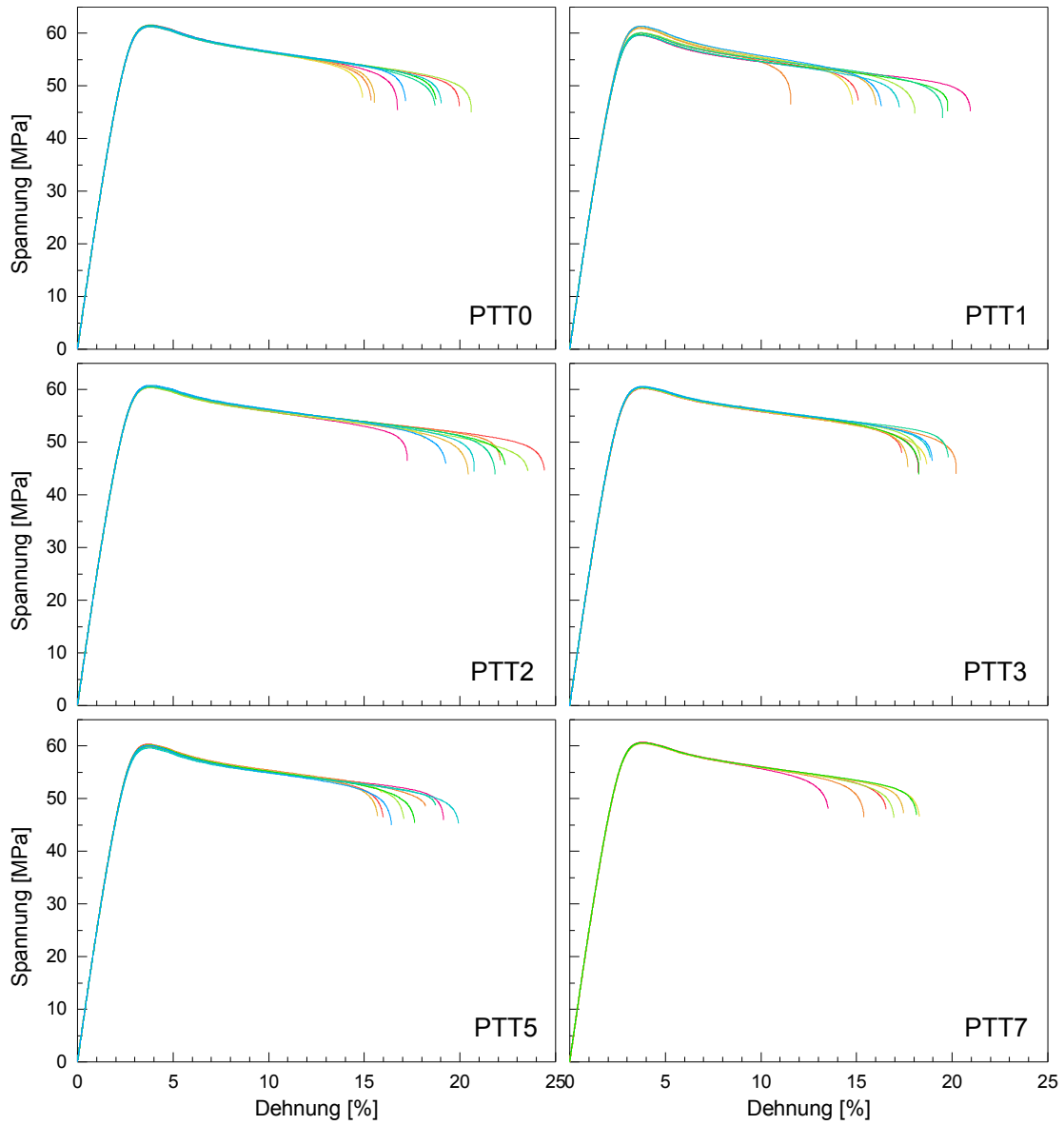


Abb. B.5: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PTT nach unterschiedlichen Verarbeitungszyklen.