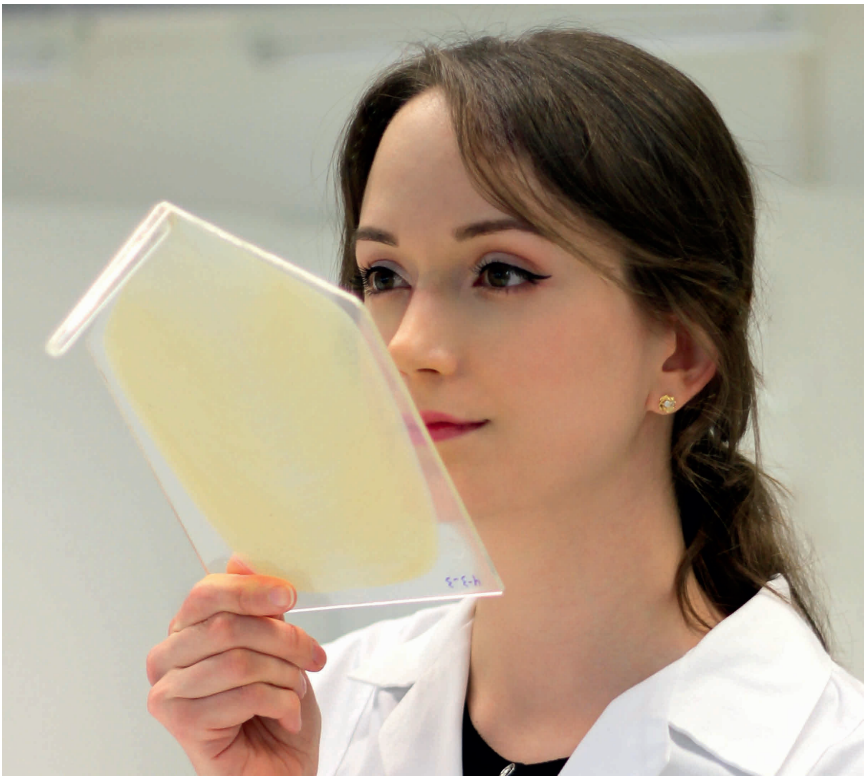


Methode zur Geruchsvermeidung bei Kunststoffrezyklaten

Der Gestank soll drinnen bleiben

Kunststoffrezyklate und naturstoffhaltige Kunststoffe weisen häufig unangenehme Gerüche auf. Diese stören nicht nur in der Produktion, sondern schränken den Anwendungsbereich der belasteten Kunststoffe stark ein. Durch eine Geruchssperrschicht mit speziellen Additiven lässt sich eine Geruchsfreisetzung jedoch erheblich reduzieren.



Eine mit Additiven versetzte Hautschicht verhindert das Ausströmen der an den Rezyklaten anhaftenden unangenehmen Gerüche. © Fraunhofer IVV

Gerüche sind allgegenwärtig und beeinflussen die menschliche Wahrnehmung und darauf basierende Entscheidungen. Bei aromatischen Speisen entfaltet sich dadurch eine positive Wirkung. Bei Kunststoffrezyklaten sind sie jedoch unerwünscht. Ein Qualitätsmerkmal von Kunststoffen ist schließlich die völlige Geruchlosigkeit. Verantwortlich für Gerüche sind flüchtige organische Stoffe, die von vielen Werkstoffen freigesetzt werden. Diese Stoffe und deren Mischungen bestimmen dabei, ob und in welcher Weise ein Material einen Geruch absondert.

Neukunststoffe weisen in der Regel kaum einen Geruch auf. Störgerüche treten vor allem bei bereits verwendeten,

recyclten Kunststoffen auf und bei Polymeren mit naturstoffhaltigen Zusätzen. Die Quellen für diese Geruchsstoffe sind vielfältig. Bei Kunststoffverpackungsmaterialien kommt es hauptsächlich zur Migration von geruchsaktiven Stoffen aus den verpackten Inhalten in das Polymer. Das können Parfüm- und Duftstoffe aus Kosmetika oder Waschmitteln sein. Außerdem sind anhaftende Lebensmittelreste verantwortlich für Störgerüche. Diese unterlaufen nach der Entsorgung, zum Beispiel im gelben Sack, Verwesungs- und biologische Abbauprozesse, wodurch besonders auffällige und für die menschliche Nase abstoßende Geruchsstoffe gebildet werden. Diese oftmals käsige, schimmelige oder fäkal riechenden

Stoffe werden schon im Bereich weniger Milliardenstel an Molekülen geruchlich negativ wahrgenommen.

Die vollständige Entfernung dieser Störgerüche ist selbst bei ppm Mengen mit modernen Reinigungs- und Desodorierungsverfahren sehr anspruchsvoll und teilweise energetisch sehr aufwendig. Deshalb sind Kunststoffrezyklate aus Lebensmittelverpackungssammlungen wie dem gelben Sack geruchlich besonders unangenehm bei der Verarbeitung. Außerdem können sie oft nur an gut belüfteten Orten erneut zum Einsatz kommen, was einem geschlossenen Kunststoffkreislauf entgegensteht. Störgerüche treten aber auch beispielsweise bei Verbundmaterialien aus Kunststoffneuwere und naturstoffbasierten Füllstoffen wie Lignin auf [1]. Aufgrund des starken Geruchs des Naturstoffs sind sie ebenfalls in ihrer Anwendung eingeschränkt.

Geruchssperrschicht – eine Haut für Rezyklate

Um Gerüche bei Kunststoffbauteilen zu verhindern, darf der Kunststoff keine geruchsaktiven chemischen Verbindungen freisetzen. Bei geruchsbelasteten Kunststoffen lässt sich das erreichen, indem das hergestellte Bauteil mit einer Oberflächenschicht (Haut) aus einem geruchsneutralen Material überzogen wird (**Titelbild**). Untersuchungen dazu haben in einem gemeinsamen Projekt die vier Fraunhofer-Institute ICT, LBF, IAP und IVV (Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP und Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV) durchgeführt.

Um eine ausreichende Kompatibilität von Haut und Kern sicherzustellen und

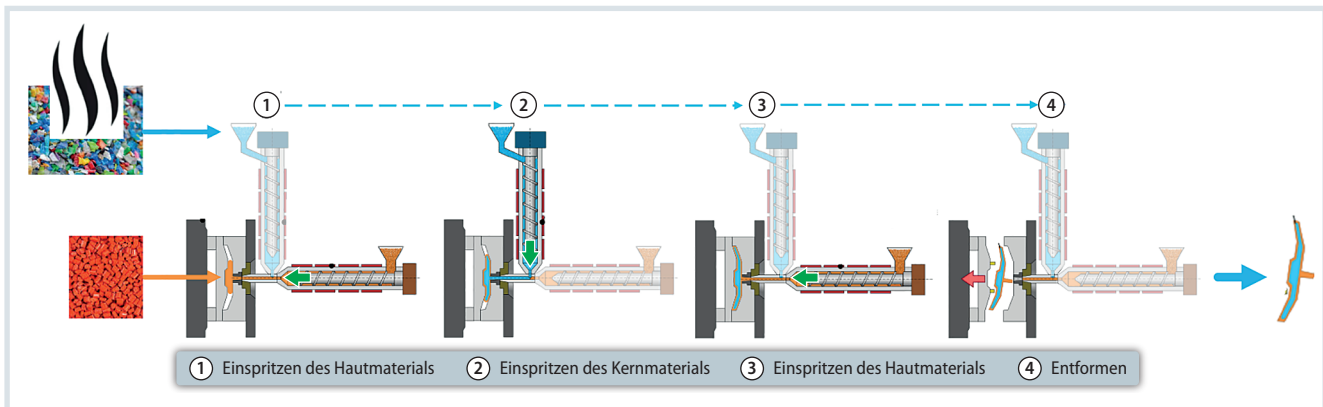


Bild 1. Produktionsverfahren für das Sandwichbauteil: Das Zweikomponenten-Spritzgießen ermöglicht die Herstellung der Bauteile. Durch den schmelzflüssigen Zustand der Polymere migrieren jedoch bei dem Verfahren Geruchsstoffe vom Kern in die Haut. Quelle: [2]; Grafik: © Hanser

eine hohe Recyclingfähigkeit zu gewährleisten, sollten Haut- und Kernmaterial aus derselben Kunststoffklasse bestehen. Ist das der Fall, weist die Haut jedoch eine vergleichbar hohe Affinität für Geruchsstoffe aus dem Kern auf. Das Bauteil entwickelt deshalb trotz Haut nach kurzer Zeit einen Geruch, da die Geruchsstoffe durch das Hautmaterial migrieren und von der Bauteiloberfläche freigesetzt werden.

Additive binden die Gerüche

Um eine Migration und folglich Freisetzung der Geruchsstoffe zu verhindern, werden dem Hautmaterial deshalb Additive zugesetzt, die mit den auftretenden Geruchsstoffen in Wechselwirkung treten. Auf diese Weise lässt sich eine wirksame Geruchssperrschicht schaffen. Bereits mit einer Hautdicke von 0,25 mm kann so eine Geruchsfreisetzung bei 80 °C Dauerlagerung über Wochen vollständig verhindert werden. Die Extrapolation auf Raumtemperatur stellt eine Geruchsverhinderung über Jahre in Aussicht. Bezogen auf das Gesamtbauteil sind nur geringe Mengen des Additivs nötig. Im Vergleich zur direkten Zugabe von Additiven für die Geruchsreduzierung fällt die benötigte Menge deutlich geringer aus. Bei den Untersuchungen an den Instituten wurde zudem festgestellt, dass eine direkte Zugabe von geruchsbindenden Additiven zum Rezyklat weniger wirksam ist. Grund dafür ist, dass sich die Geruchsstoffe bereits nahe der oder auf der Oberfläche befinden und deren Freisetzung somit nicht mehr verhindert werden kann.

Das Konzept der Geruchssperrschicht weist noch weitere Vorteile auf. Neben der Vermeidung von Gerüchen lassen sich durch die vollständig umhüllende Haut auch gezielt Verbesserungen der Oberflächeneigenschaften, etwa des Aussehens und der Haptik erreichen. Insbesondere für die Akzeptanz von Kunststoffrezyklaten in hochwertigen Anwendungen ist das von großer Bedeutung. Zusätzlich können kostengünstig weitere Additive wie Lichtstabilisatoren für Außenanwendungen eingebracht werden, falls das erforderlich ist.

Sandwichstruktur im Spritzgießen

Die Herstellungsmöglichkeiten für derartige Kunststoffbauteile mit Kern und Haut – sogenannte Sandwichstrukturen – sind vielfältig. Für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zur Geruchssperrschicht wurde das Sandwichspritzgießen eingesetzt. Durch den Einsatz einer Zweikomponenten-Spritzgießmaschine lassen sich Spritzgussteile aus zwei Materialien herstellen. Die Taktung der beiden Spritzeinheiten ist so eingestellt, dass zunächst Hautmaterial, dann das Kernmaterial und abschließend erneut Hautmaterial eingespritzt wird. Dadurch lassen sich vollständig mit Hautmaterial umhüllte Bauteile herstellen (**Bild 1**).

Bedingt durch die Bauteilgeometrie bestehen Limitierungen hinsichtlich der Wanddicke des Hautmaterials und der maximal realisierbaren Kernmaterialmenge. Zudem begünstigt der schmelzflüssige Zustand der Polymere während der Verarbeitung die Migration von Geruchsstoffen in die Haut. Die Versuche zeigten

jedoch, dass sich durch das Sandwichspritzgießen Bauteile mit einer sehr wirksamen Geruchssperrschicht realisieren lassen.

Für die Entwicklung von geeigneten Maßnahmen zur Geruchsoptimierung ist eine wissenschaftliche Bewertung von frei werdenden Störgerüchen essenziell. Eine Schwierigkeit ist dabei eine objektive und gleichzeitig standardisierte Einstufung. Diese wird durch die sensorische Evaluierung der Gerüche mittels gezielt geschulter und auf die Gerüche der Materialien trainierter Prüfpersonen realisiert. Subjektive Empfindungen, zum Beispiel durch stark ekelerregende Gerüche, werden dadurch so weit wie möglich reduziert.

In den durchgeführten Untersuchungen von Sandwich-Prüfkörpern bewerteten die Prüfpersonen den wahrgenommenen Gesamtgeruch auf einer festgelegten Intensitätsskala. Dabei sind Minimum und Maximum durch entsprechende Probenmaterialien definiert. Das zu untersuchende Material mit Störgeruch steht dabei für die höchste Intensität (10 Punkte) und geruchsoptimierte Materialien wurden im steten Vergleich dazu bewertet. Neben der gezielten Schulung der Prüfpersonen ist auch auf die Einhaltung von gleichbleibenden Umgebungsbedingungen während der sensorischen Bewertung zu achten. Das sorgt für eine möglichst gleichbleibende Objektivität und ist der Grundstein für eine wissenschaftliche Herangehensweise bei der Geruchsbewertung.

Kunststoffrezyklate aus der Lebensmittelverpackungssammlung wie dem Gelben Sack sind geruchlich besonders auffällig und eignen sich daher optimal, »

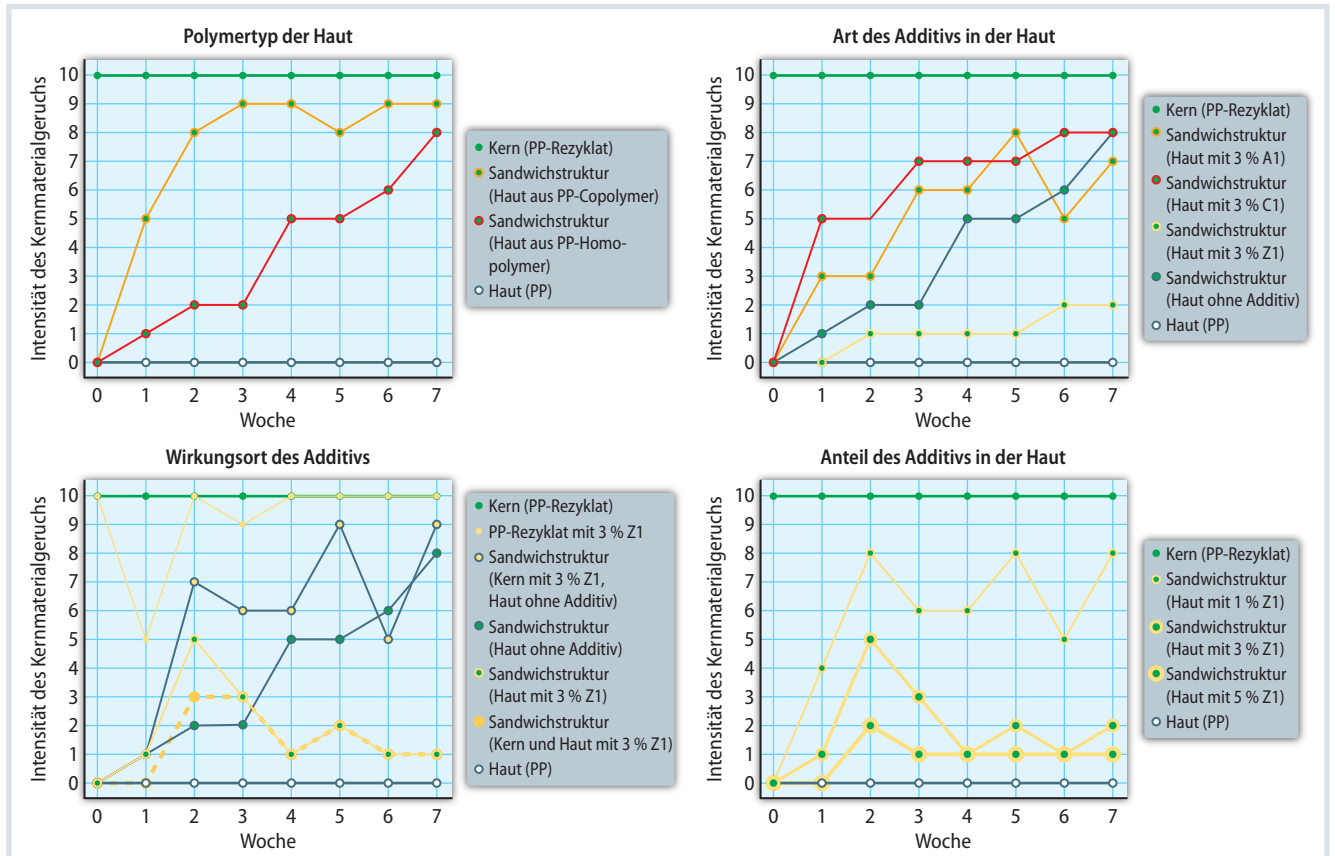


Bild 2. Sensorische Charakterisierung der Kernmaterialgeruchsfreisetzung von Sandwichprüfkörpern aus PP-Rezyklat mit Geruchssperrschicht (Lagerung bei 80°C): Gut zu sehen ist, dass die Geruchsreduzierung stark von dem Material und dem Additiv, seinem Einsatzort und der verwendeten Menge abhängt. Quelle: Fraunhofer ICT; Grafik: © Hanser

um mögliche Geruchsreduzierungen zu untersuchen. Durch eine Geruchssperrschicht lässt sich die Geruchsfreisetzung eines Polypropylen-Rezyklats (PP) aus dem Gelben Sack verhindern. Das zeigten im Projekt durchgeführte sensorische Analysen bei 80 °C (**Bild 2**). Vier Fragestellungen wurden dabei betrachtet:

Polymertyp der Haut: Eine Haut aus PP-Homopolymer wies eine deutlich verzögerte Geruchsfreisetzung gegenüber einer Haut aus PP-Copolymer auf. Das zeigte ein Vergleich mit Sandwichprüfkörpern mit additivfreier Haut. Da das PP-Copolymer die Migration der geruchsaktiven Stoffe weniger hemmt, wurde für alle weiteren Untersuchungen PP-Homopolymer als Hautmaterial verwendet.

Art des Additivs in der Haut: Der Vergleich von Geruchssperrschichten mit jeweils 3 % an unterschiedlichen Additiven zeigte, dass sowohl Cyclodextrine (C1) als auch Säurefänger (A1) die nachteilige Geruchsfreisetzung gegenüber einer Haut ohne Additiv sogar verstärkten. Von

den untersuchten Additiven verbessert nur Zeolith (Z1) die Wirkung der Geruchssperrschicht.

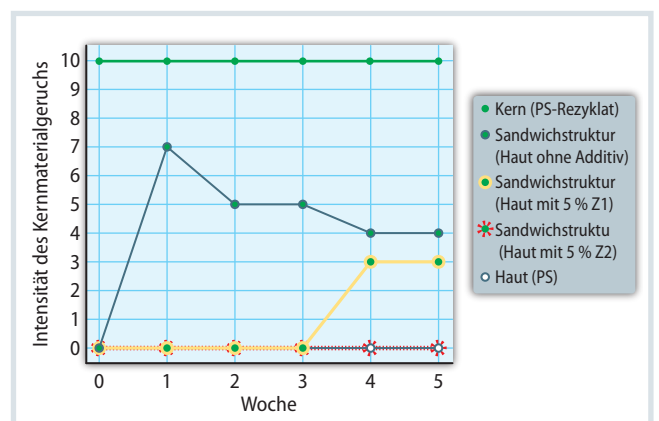
Wirkungsort des Additivs: Die direkte Einarbeitung von 3 % Zeolith in das PP-Rezyklat ohne Geruchssperrschicht ergibt keine Verbesserung gegenüber dem additivfreien Rezyklat. Auch 3 % Zeolith im Kernmaterial in Kombination mit einer Haut ohne Additiv zeigt gegenüber der additivfreien Kombination aus Rezyklatkern und Haut keine Geruchs-

verbesserung. Werden neben 3 % Zeolith in der Haut weitere 3 % des Additivs in den Kern eingearbeitet, ergibt sich bei der Geruchsfreisetzung in den ersten beiden Wochen der Lagerung bei 80 °C eine Verbesserung. Ab der dritten Woche weisen jedoch sowohl diese Kombination als auch Sandwichprüfkörper mit ausschließlich 3 % Zeolith in der Haut den gleichen geruchsverhindernden Effekt auf. Am effizientesten in Bezug auf Wirkung und Gesamtadditivmenge erweist

Bild 3. Geruchsfreisetzung von Sandwichprüfkörpern mit PS-Kernmaterial aus Fischereirezyklaten und Geruchssperrschicht (Lagerung bei 80 °C): Die beste Wirkung lässt sich mit hydrophilem Zeolith erzielen.

Quelle: Fraunhofer ICT;

Grafik: © Hanser



sich demnach der Einsatz des geruchsreduzierenden Additivs ausschließlich in der Haut.

Anteil des Additivs in der Haut:

1 % Zeolith in der Haut sind im Falle des untersuchten Rezyklats aus dem Gelben Sack nicht ausreichend für eine Geruchssperrschicht. Erst im Bereich von 3 bis 5 % wird eine deutlich reduzierte Geruchsfreisetzung wahrgenommen. Eine Haut mit 5 % Zeolith erzielt die besten Ergebnisse.

Polystyrol aus der Fischerei

Die Wirksamkeit der Geruchssperrschicht ist sowohl von der Kunststoffart des Kernmaterials als auch von den darin enthaltenen Geruchsstoffen abhängig. Neben PP aus dem Gelben Sack wurde daher auch Polystyrol-Rezyklat (PS) aus der Fischerei als eine weitere Kunststoffklasse und eine weitere Geruchsquelle untersucht (Bild 3). Das Sandwich mit einer Haut ohne Additiv setzt bereits nach einer Woche Lagerung bei 80 °C einen deutlichen Kernmaterialgeruch frei. Im Laufe der Lagerung über fünf Wochen nimmt die Intensität des wahrgenommenen Geruchs wieder ab. Bei Sandwichstrukturen mit Geruchssperrschichten aus zwei unterschiedlichen Zeolithen (Z1 mit hydrophobem Charakter und Z2 mit hydrophilem Charakter) ist hingegen in den ersten drei Wochen der Kernmaterialgeruch nicht wahrnehmbar. Die Bauteile weisen jedoch einen sehr schwachen Fremdgeruch auf: „medizinisch“ bei Z1 und „nach Leder“ bei Z2. Nach vier Wochen verliert die Geruchssperrschicht mit 5 % Z1 an Wirkung. Die Geruchssperrschicht mit 5 % Z2 weist hingegen auch nach fünf Wochen Lagerung bei

80 °C keinen wahrnehmbaren Kernmaterialgeruch auf.

Die Untersuchungen belegen die Übertragbarkeit des Konzepts der Geruchssperrschicht auf andere Kunststoffklassen. Die Wahl des verwendeten Additivs in der Haut muss jedoch an die Geruchsstoffe und den verwendeten Kunststoff angepasst werden.

Naturstoffhaltige Polyolefine

Die Untersuchungen belegen auch die Wirksamkeit der Geruchssperrschicht bei Verbundmaterialien mit dem Naturpolymer Lignin (Bild 4). Das im PP-Rezyklat effektivste Zeolith Z1 besitzt bei PE-Lignin eine deutlich geringere Wirksamkeit. Eine bessere Geruchssperrwirkung erzielt hingegen Z2. Im Gegensatz zu Z1 weist Z2 eine bessere Wechselwirkung mit den Geruchsstoffen des Lignins auf, was auf eine höhere Affinität dieses Zeoliths für hydrophile Verbindungen zurückzuführen ist. Das Beispiel verdeutlicht erneut, dass das geruchsreduzierende Additiv der Geruchssperrschicht gezielt an den jeweiligen Kunststoff und die Geruchsstoffe angepasst werden muss. Das beste Ergebnis wird im Falle des PE-Lignins mit 5 % Z2 erzielt. Auch nach fünf Wochen Lagerung bei 80 °C befindet sich der wahrnehmbare Geruch im unteren Intensitätsbereich. Im Vergleich dazu besitzt das Sandwich mit additivfreier Haut einen wesentlich stärkeren Ligningeruch, der nach fünf Wochen Lagerung bei 80 °C deutlich wahrzunehmen ist.

Ausblick

Für die Etablierung einer nachhaltigen und zirkulären Kunststoffwirtschaft

müssen aktuell herausfordernde Kunststoffströme, darunter geruchskontaminierte Rezyklate und naturstoffhaltige Kunststoffe, zunehmend in die Wertschöpfungsketten eingebunden werden. Die im Projekt durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass eine Geruchssperrschicht in der Bauteiloberfläche einen Lösungsansatz darstellt, um geruchsbelastete Kunststoffe in hochwertige Anwendungen zu bringen. ■

Info

Text

Dr. Carl-Christoph Höhne forscht seit 2014 in den Bereichen Polymeradditive, Flamm-, Brand- und Explosionsschutz und Ecodesign for aviation am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT in Pfnitztal;

carl-christoph.hoehne@ict.fraunhofer.de

Dipl.-Ing. Andreas Menrath ist Gruppenleiter Spritzgießen und Fließpressen im Produktbereich Polymer Engineering am Fraunhofer ICT;

andreas.menrath@ict.fraunhofer.de

Prof. Rudolf Pfaendner leitet den Bereich Kunststoffe im Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in Darmstadt;

rudolf.pfaendner@lbf.fraunhofer.de

Dr. Elke Metzsch-Zilligen ist Abteilungsleiterin Additivierung und Dauerhaftigkeit im Bereich Kunststoffe am Fraunhofer LBF;

elke.metzsch-zilligen@lbf.fraunhofer.de

Bianca Lok beschäftigt sich seit 2019 am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV in Freising mit der sensorischen und instrumentell-olfaktometrischen Analytik diverser Kunststoffe und anderer Non-food-Materialien;

bianca.lok@ivv.fraunhofer.de

Dank

Die vorliegenden Untersuchungen wurden innerhalb des Fraunhofer Cluster of Excellence Circular Plastics Economy CCPE (www.ccpe.fraunhofer.de) durchgeführt. Die Autoren bedanken sich für die Finanzierung.

Literatur & Digitalversion

Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter

www.kunststoffe.de/onlinearchiv

English Version

Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

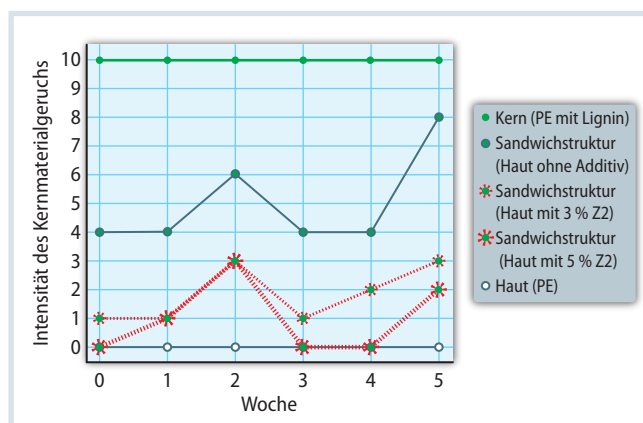


Bild 4. Charakterisierung der Geruchsfreisetzung von PE-Lignin-Sandwich-Prüfkörpern mit Geruchssperrschicht (Lagerung bei 80 °C): Hydrophiles Zeolith ist das Additiv der Wahl zur Reduzierung des Ligningeruchs.

Quelle: Fraunhofer ICT;

Grafik: © Hanser