

Lösungen von NETZSCH zur Identifizierung und Quantifizierung verschiedener Kunststoff-Zusammensetzungen im Recyclingkreislauf

Dr. Omeir Khalid und Dr. Natalie Rudolph

Einleitung

Kunststoffe sind auf vielfältige Art und Weise Teil unseres täglichen Lebens. Während technische Teile in der Regel über viele Jahre hinweg verwendet werden, ist die überwiegende Mehrheit von Verpackungen nur wenige Tage oder Wochen im Einsatz. Zugleich machen Verpackungsanwendungen rund 50 % der Kunststoffproduktion aus. Da Kunststoffe biologisch schwer abbaubar sind, sie jedoch auch nach ihrer Nutzungsdauer eine wertvolle Ressource darstellen, ist der Fokus auf mögliche Recyclingwege von größter Bedeutung [1].

Die Mehrzahl der in Verpackungen verwendeten Kunststoffe sind Polyolefine, beispielsweise PP sowie PE in den unterschiedlichen Dichten HDPE, LDPE und LLDPE. Daher ist in unseren Recyclingkreisläufen eine Kombination dieser Materialien zu finden. Dies stellt insofern ein Problem dar, da PE und PP sowohl im geschmolzenen als auch im festen Zustand weder mischbar noch kompatibel sind [2]. Die Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) und weitere Fraktionierungsmethoden (z.B. TREF, CRYSTAF, SSA) wurden erfolgreich eingesetzt, um den PE-Gehalt in seine Fraktionen aufzuteilen. Jedoch sind diese Methoden teuer (Zeit und Investition) und erfordern ein hohes Maß an Fachwissen. Das gebräuchlichste Werkzeug zur Identifizierung von Kunststoffen ist die einfach handzuhabende und schnell Ergebnisse liefernde Fourier-Infrarot-Methode (FT-IR). Aber auch diese Methode stößt an ihre Grenzen bei der Unterscheidung von ähnlichen Kunststoffen wie im Fall von HDPE, LDPE und LLDPE.

Die dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC) ist bekanntermaßen gut geeignet für die Analyse von gemischten Kunststoffabfällen und recycelten Polyolefinmischungen [3-6]. Sie nutzt den thermischen Fingerabdruck eines Materials, der unter anderem durch die Struktur des Rückgrats, das Molekulargewicht, die Seitengruppen und die Verzweigungen bestimmt wird. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Schmelztemperaturen der Materialien lassen sich die verschiedenen Komponenten eines Gemischs identifizieren, während ihr prozentualer Gewichtsanteil auf Basis der Schmelzenthalpie geschätzt wird. In vielen Fällen überschneiden sich die Peakflächen von PP und PE in diesen Mischungen, sodass die Peaks aufgetrennt werden müssen. Aus diesem Anlass wurde eine Studie über HDPE-PP-Mischungen in verschiedenen Anteilen mit Hilfe des Software Features *PeakSeparation* in der *Proteus®*-Software durchgeführt.

Zur eindeutigeren Bestimmung des Analysebereichs eines jeden überlappenden Peaks wurde zur Verfeinerung die Temperatur-modulierte DSC (TM-DSC) eingesetzt.

Experimenteller Teil

Material

Für diese Studie wurden handelsübliche HDPE und PP in unterschiedlichen Anteilen mit je einer Gesamtmasse von ca. 5 mg untersucht:

Tabelle 1. HDPE-Anteil der Proben

Probe	PP100	PE10	PE20	PE30	PE40	PE50	PE60	PE70	PE80	PE90	PE100
PP [mg]	5,059	4,575	4,065	3,517	4,043	2,577	2,032	1,439	1,408	0,503	-
PE [mg]	-	0,525	0,525	1,045	1,510	2,557	3,054	3,529	3,965	4,479	5,024
Gesamt [mg]	5,059	5,100	5,110	5,027	5,088	5,134	5,086	4,968	5,013	4,982	5,024
wt% PE	0	10,3	20,5	30,0	40,2	49,8	60,0	71,00	79,1	89,0	100

Nomenklatur: PE90 = 90 wt% HDPE → 10 wt% PP

APPLICATIONNOTE Lösungen von NETZSCH zur Identifizierung und Quantifizierung verschiedener Kunststoff-Zusammensetzungen im Recycling-Kreislauf

DSC

Die Messungen wurden mit einer DSC 214 *Polyma* unter Verwendung von *Concavus*-Tiegeln mit versiegelten, gelochten Deckeln durchgeführt. Weitere Geräte, wie beispielsweise die DSC 300 *Caliris*, können ebenfalls für diese Messungen eingesetzt werden. Das Zeit-Temperatur-Programm einschließlich der verwendeten Gase ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Die ersten Abkühl- und Aufheizsegmente dienen der Eliminierung der thermischen Vorgeschichte der Polymerproben. Das DSC-Signal während der zweiten dynamischen Aufheizstufe wird für die Analyse der Zusammensetzung herangezogen. Für die Festlegung des Analysebereichs wurde der TM-DSC-Messmodus gewählt. Zur Identifizierung und Quantifizierung wurden die Software-Funktion *PeakSeparation* sowie die Datenbank *Identify* verwendet.

PeakSeparation

Die NETZSCH *PeakSeparation* stellt die experimentellen Daten als additive Überlagerung von Peaks dar und ermöglicht die Auftrennung überlappender Peaks mit Hilfe verschiedener editierbarer Profiltypen:

- Gaussian
- Cauchy
- Pseudo-Voigt (weitere Mischung aus Gaussian und Cauchy)
- Frazer-Suzuki (asymmetrischer Gaussian)
- Modifizierter Labplace (beidseitig abgerundet)

Der Algorithmus sucht nach Peakparametern, die die beste minimale quadratische Anpassung zwischen simulierter und experimenteller Kurve ergeben.

In dieser Arbeit wurden die Schmelzpeaks von HDPE und PP mit Hilfe der Softwarefunktion *PeakSeparation* aufgetrennt, um ihre Anteile an der gesamten Probenmasse zu quantifizieren. Durch die jeweils richtige Wahl des Schmelztemperaturbereichs von HDPE und PP wurden die Schmelzenthalpien, die sich aus den Flächen zwischen DSC-Kurve und ihrer entsprechenden Basislinie ergeben, erzielt

Tabelle 2. Temperaturprogramm der DSC-Untersuchungen an HDPE-PP-Mischungen

Stufe	Temperatur	Heizrate/Verweilzeit	P2 + PG [ml]
1. Dynamische Abkühlen	30 °C ↘ -70 °C	10 K/min	40 + 60 N ₂
2. Isotherme Stufe	-70 °C	10 min	40 + 60 N ₂
3. Dynamisches Aufheizen	-70 °C ↗ 220 °C	10 K/min	40 + 60 N ₂
3 Dynamisches Abkühlen	220 °C ↘ -70 °C	10 K/min	40 + 60 N ₂
5. Isothermes Stufensegment	-70 °C	10 min	40 + 60 N ₂
6. Dynamisches Aufheizen	-70 °C ↗ 220 °C	10 K/min	40 + 60 N₂

Identify

Die in der *Proteus*-Software enthaltene Datenbank *Identify* ist ein einzigartiges Paket mit derzeit etwa 1300 Einträgen zu Keramiken, Metallen, metallischen Verbindungen, Polymeren sowie zu weiteren anorganischen und organischen Substanzen, die den Anwender bei der Identifizierung und Klassifizierung des gemessenen Materials mit wenigen Klicks unterstützen. Zusätzlich gibt es eine optionale Bibliothek mit DSC-Messungen an 1150 verschiedenen Polymer-Produkten (169 Polymer-Typen).

Hier wird die Datenbank *Identify* verwendet, um die mittels *PeakSeparation* ermittelten Peaks den in den untersuchten Polymerproben zuzuordnen, bevor im Anschluss ihre Quantifizierung stattfindet.

TM-DSC

Während einer TM-DSC-Messung wird eine periodische Temperaturmodulation auf die konventionellen linearen Aufheiz- und Abkühlrampen angewandt. Der gesamte Wärmefluss kann so in eine reversierende und nicht-reversierende Komponente getrennt werden. Die reversierende Komponente des gesamten Wärmeflusses hängt hauptsächlich mit der Wärmekapazität der Probe (als Materialeigenschaft) zusammen, während die nicht-reversierende Komponente des gesamten Wärmeflusses irreversible Phänomene wie Rekristallisation oder Nachkristallisation erfasst.

Da Schmelzvorgänge sowohl einen reversierenden als auch eine nicht-reversierenden Signalanteil aufweisen, wurden TM-DSC-Experimente an den reinen HDPE- und PP-Proben durchgeführt, um den Temperaturbereich zu ermitteln, in dem das Schmelzen tatsächlich auftritt.

Die TM-DSC-Untersuchungen an den Proben PP100 und PE100 wurden gemäß dem in Tabelle 2 aufgeführten Temperatur- und Gasprogramm für die Mischungen durchgeführt. Die Aufheizsegmente wurden durch Verwendung einer zusätzlichen Amplitude von 0,5 K und einer Frequenz von 0,05 Hz (20 s Periode) modifiziert, um so den periodischen Temperaturverlauf zu erzeugen.

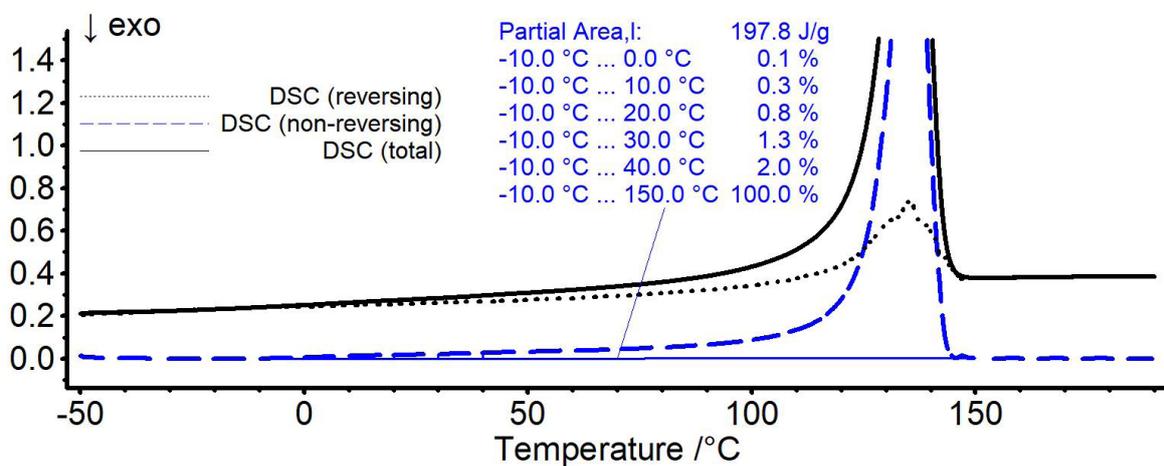
APPLICATIONNOTE Lösungen von NETZSCH zur Identifizierung und Quantifizierung verschiedener Kunststoff-Zusammensetzungen im Recycling-Kreislauf

Messergebnisse

Abbildung 1 zeigt die TM-DSC-Ergebnisse von reinem HDPE. Während die durchgezogene Linie das gesamte DSC-Signal darstellt, spiegeln die gepunkteten und gestrichelten Linien das reversierende bzw. nicht-reversierende Signal des gesamten Wärmeflusses wider. Bei der HDPE-Probe setzt das Schmelzen bereits bei ca. 0 °C ein, was bei dieser Temperatur an dem sich abzeichnenden nicht-reversierenden Signal (gestrichelte Linie) ersichtlich ist. Im Fall von PP (siehe Abbildung 2) tritt das nicht-reversierende Signal bei etwa 30 °C auf.

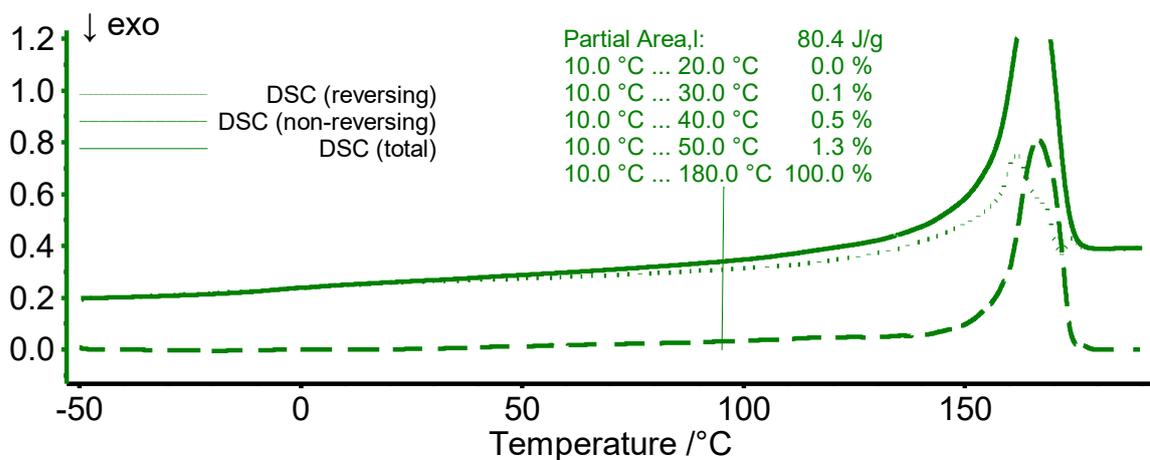
Basierend auf diesen TM-DSC-Messungen wird die untere Temperaturgrenze für den Schmelzbereich des HDPE/PP-Polymerblends für die anschließende Trennung der Peaks durch die *PeakSeparation* Funktion auf 30 °C definiert. Hier beginnt das nicht-reversierende Signal von HDPE etwa 1 % seines gesamten Integralwertes zu überschreiten, was auf ein signifikantes Schmelzen bei dieser Temperatur hindeutet.

DSC /(mW/mg)



1 TM-DSC-Ergebnisse für HDPE (Probe PE100) mit mittlerem DSC-Signal (durchgezogene schwarze Linie), reversierendem Signal des gesamten Wärmeflusses (schwarz gepunktete Linie) und nicht reversierendem Signal des gesamten Wärmeflusses (blau gestrichelte Linie).

DSC /(mW/mg)



2 TM-DSC-Ergebnisse für PP (Probe PP100) mit mittlerem DSC-Signal (grüne durchgezogene Linie), dem Anteil des reversierenden Signals (grün gepunktete Linie) und dem Anteil des nicht-reversierenden Signals (grün gestrichelte Linie).

APPLICATIONNOTE Lösungen von NETZSCH zur Identifizierung und Quantifizierung verschiedener Kunststoff-Zusammensetzungen im Recycling-Kreislauf

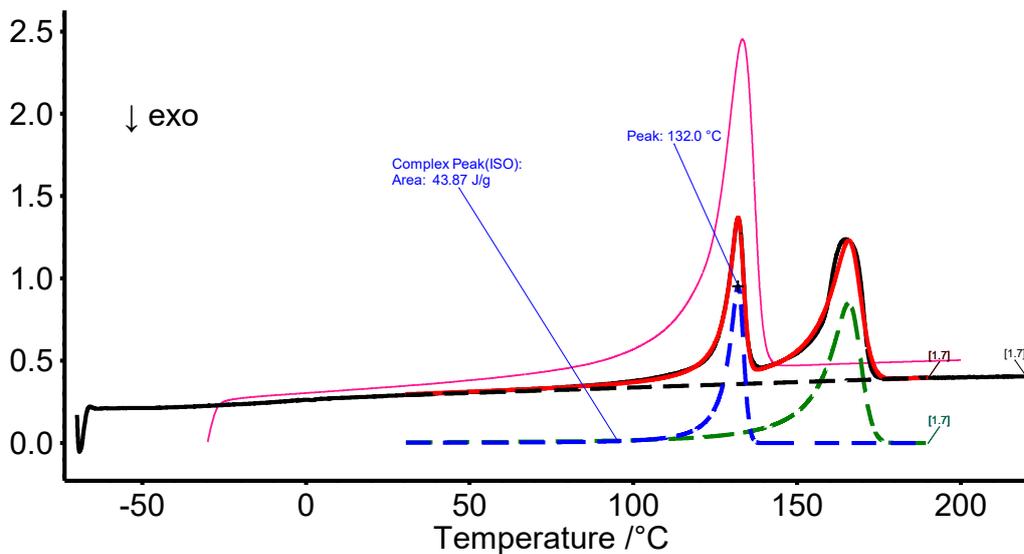
In Abbildung 3 ist die DSC-Messung an der PE20-Probe als durchgezogene schwarze Linie aufgezeichnet. Die *PeakSeparation* (30 °C bis 190 °C, lineare Basislinie, 2 Peaks mit asymmetrischer Form) wird zur Trennung der blauen Kurve (PE-Komponente) von der grünen Kurve bei höheren Temperaturen (PP-Komponente) herangezogen. Die rote Kurve zeigt die Überlagerung der blauen und grünen Kurve als Anpassungsfunktion an das tatsächlich gemessene DSC-Signal (schwarze Kurve).

An dieser Stelle können die neuen mathematisch erzeugten Peaks für den Vergleich mit Einträgen der *Identify*-Datenbank ausgewählt werden, wie in Abbildung 3 am Beispiel des linken blauen Peaks aufgeführt. Die Datenbank identifiziert die Komponente als HDPE und visualisiert die DSC-Kurve des HDPE-Datenbankeintrags zum direkten Vergleich in Pink (Abbildung 3). Obwohl in dieser Arbeit die Zusammensetzung der Polymerblends bekannt ist, kann der Anwender diese

Eigenschaften zur Identifizierung der individuellen Komponenten heranziehen, was für die folgende Quantifizierung der Zusammensetzung erforderlich ist.

Um die HDPE- und PP-Anteile in der PE20-Probe in einem ersten Schritt zu quantifizieren, wird die Fläche des linken blauen HDPE (erhalten mittels *PeakSeparation*) berechnet. Der erhaltene Wert (44,0 J/g) wird anschließend durch die spezifische Schmelzenthalpie der reinen HDPE-Proben geteilt werden. Letzterer Wert kann entweder gemessen, wenn die reine Probe verfügbar ist, oder der Literatur entnommen werden (bitte beachten, dass die Literaturwerte schwanken können). In dieser Arbeit wurden die HDPE/PP-Blends durch Mischen der handelsüblichen Reinsubstanzen hergestellt, sodass die spezifische Schmelzenthalpie an der reinen (100 %) HDPE-Probe direkt zu 221,7 J/g bestimmt werden konnte. Somit beläuft sich der berechnete HDPE-Anteil in der PE20-Probe auf 19,8 % (44,0/221,7). Tabelle 3 fasst alle HDPE-Anteile der in Tabelle 1 aufgeführten Blends zusammen.

DSC /(mW/mg)



- 3 Die rote Kurve ergibt sich aus der Überlagerung der grünen und blauen Kurven. Die pinkfarbene DSC-Kurve stellt den in der Datenbank *Identify* enthaltenen HDPE-Eintrag dar.

Tabelle 3. HDPE-Anteil für die weiteren in Tabelle 1 zusammengefassten Mischungszusammensetzungen

Sample	PE10	EPE20	PE30	PE40	PE50	PE60	PE70	PE80	PE90
% PE aktuell	10,3	20,5	30,0	40,2	49,8	60,0	71,0	79,1	89,9
% PE berechnet	9,7	19,8	29,2	39,4	49,3	57,3	70,5	79,5	88,0

Zusammenfassung

Mit Hilfe der *PeakSeparation* lassen sich überlagernde Effekte gut auftrennen, was eine genauere Bestimmung der einzelnen thermischen Effekte, z.B. Schmelzpeaks, erlaubt. Die verschiedenen zur Verfügung stehenden Kurvenprofile tragen dazu bei, ein geeignetes Kurvenprofil für die gemessene Kurve festzulegen. Dieses Software-Feature ist einfach anzuwenden und bietet einen Mehrwert der *Proteus*[®]-Analysensoftware. Die berechneten HDPE- und PP-Anteile, die mittels *PeakSeparation* mit zwei in Tabelle 2 zusammengefassten Peaks erhalten wurden und die Identifizierung mittels *Identify* weisen eine gute Übereinstimmung mit der tatsächlichen Zusammensetzung auf.

Die TM-DSC ist bestens bekannt für die Unterscheidung zwischen simultan auftretenden reversierenden und nicht-reversierenden Effekten (z.B. Glasübergang und Relaxation). In diesem Beispiel wird jedoch die Temperaturmodulation verwendet, um den Schmelzbeginn genau zu detektieren, der aufgrund der breiten Peaks mit ausgeprägten Schultern zu niedrigeren Temperaturen, wie sie häufig bei Polymeren zu beobachten sind, manchmal schwer visuell zu bestimmen ist. Dabei wurde gezeigt, dass die TM-DSC eine Möglichkeit zur Verbesserung der Vorhersagequalität durch eine feinere Festlegung des zu analysierenden Bereichs darstellt.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Rudolph, R. Kiesel, C. Aumnate, *Understanding Plastics Recycling*, 2nd edition, Carl Hanser Publishing, Munich (2020).
- [2] C. Aumnate, N. Rudolph, M. Sarmadi, Recycling of polypropylene/polyethylene blends: effect of chain structure on the crystallization behaviors, *Polymers* 11 (2019), <https://doi.org/10.3390/polym11091456>.
- [3] Å.G. Larsen, K. Olafsen, B. Alcock, Determining the PE fraction in recycled PP, *Polym. Test.* 96 (2021), 107058, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107058>.
- [4] M. Gall, P.J. Freudenthaler, J. Fischer, R.W. Lang, Characterization of composition and structure-property relationships of commercial post-consumer polyethylene and polypropylene recyclates, *Polymers* 13 (2021), <https://doi.org/10.3390/polym13101574>.
- [5] W. Camacho, S. Karlsson, NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste, *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 1626-1635.
- [6] A. Manivannan, M.S. Seehra, Identification and quantification of polymers in waste plastics using differential scanning calorimetry, *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* 42 (1997) 1028-1030.