



## Materialprüftechnik und infrarotspektroskopische Identifizierung von Kunststoffen im Recycling

Marion Egelkraut-Holtus<sup>1</sup>, Mirnes Hasanbasic<sup>1</sup>, Albert van Oyen<sup>2</sup>, Erwin Jansen<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Shimadzu Europa GmbH, <sup>2</sup>Carat GmbH

Kunststoffrecycling wird immer wichtiger – vor allem vor dem Hintergrund, dass der Polymerrohstoff Mineralöl langfristig nicht mehr in dem Volumen zur Verfügung stehen wird wie aktuell. Die Ressourcen der Erde und ihrer Atmosphäre sind endlich.

Aus dem natürlich vorkommenden Mineralöl wird unter anderem „frisches“ Polymer produziert. Je nach Verwendungszweck werden ihm für sein Produktleben unterschiedliche Additive hinzugegeben. Nach Ablauf der Lebenszeit endet der Kunststoff im Müllkreislauf. Unter guten Bedingungen wird das Polymer recycelt und in neue Formen mit

neuen Eigenschaften überführt, etwa wenn ein Kunststoff mit UV-Stabilisator und ein Kunststoff mit Weichmachern aufeinandertreffen. Nach dem Recyclingprozess sind beide Polymere verschmolzen und weisen neue Charakteristiken aus.

Eine komplexe Aufgabe für Recycling-Unternehmen ist es, den Kunststoffabfall zu analysieren, zu identifizieren und seine mechanischen Eigenschaften zu bestimmen. Anhand dieser Ergebnisse wird der Kunststoff in verschiedene Kategorien getrennt, um ihn dann gezielt weiterverarbeiten zu können.

Die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffs sind wichtig für das herzustellende Endprodukt. Als Vorgabe gilt für deren Prüfung die ISO 527-1/2 [1].

Am Beispiel des Polystyrols werden hier die Herausforderungen betrachtet. Diese Kunststoffgruppe gehört zur Familie der Styrol-Polymere.

### Analyse von Polystyrol

Polystyrol wird als GPPS (General Purpose Polystyrene) in dieser Veredelung betrachtet. Als Homopolymer ist es sehr spröde. Um die Sprödigkeit zu verringern, kann man kleine Mengen BR (Butyl Rubber) hinzufügen und es entsteht ein schlagfestes GPPS: HIPS (High Impact Polyesterene). Nachteil beider ist die geringe chemische Temperaturbeständigkeit.

Diese Eigenschaft lässt sich durch das Hinzufügen von Acrylnitril an GPPS verbessern. Es entsteht SAN, ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer. Acrylnitril beeinflusst auf die Festig-, Zähig- und Beständigkeit des Polystyrols.

Um die Eigenschaften von SAN wiederum zu verbessern, kann man Butadien zufügen und erhält ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer). ABS wird im Vergleich zu den Vorprodukten als schlagzäh eingestuft.

Im Recyclingbereich fallen Kunststoffe bereits mit entsprechenden Zuschlagstoffen und Co-Polymeren an. Hier ist für die weitere Veredelung wichtig zu wissen, was noch inhaltlich verbessert werden kann, um gewünschte Eigenschaften zu erreichen.

### Proben zur Prüfung nach ISO 527-1/2:

Die Prüfkörper wurden im Spritzgussverfahren hergestellt. In Abbildung 1

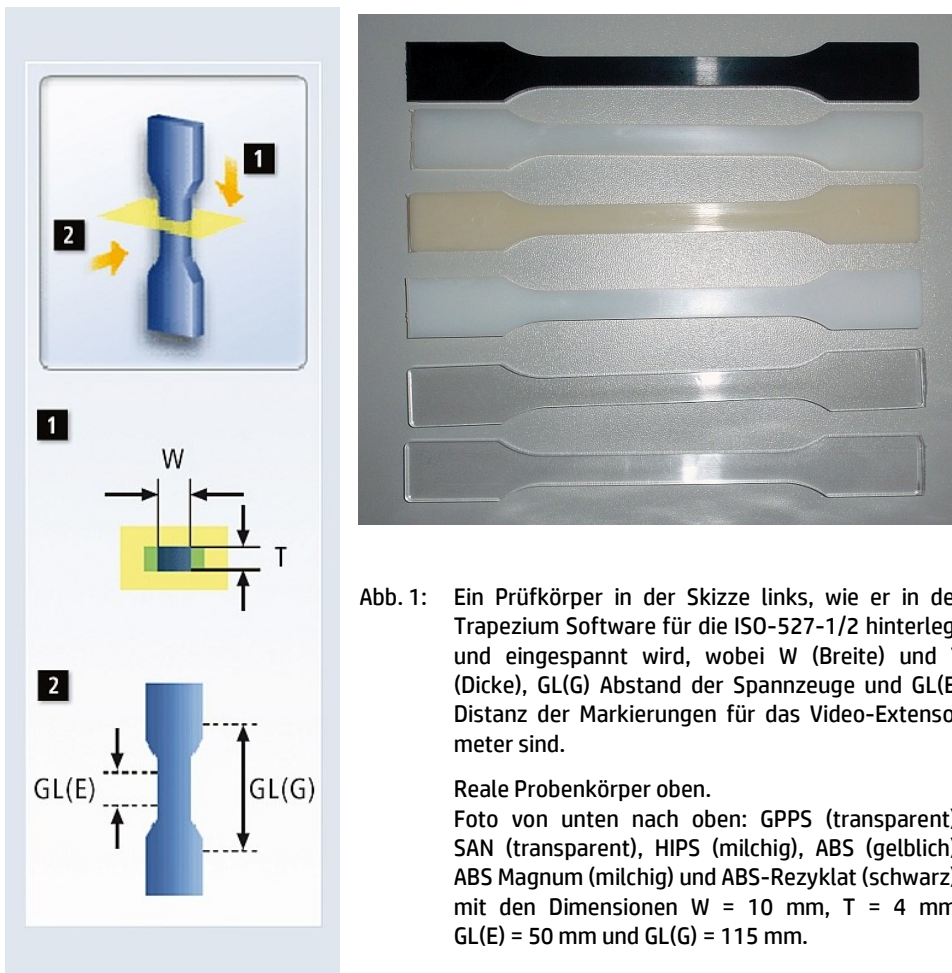


Abb. 1: Ein Prüfkörper in der Skizze links, wie er in der Trapezium Software für die ISO-527-1/2 hinterlegt und eingespannt wird, wobei W (Breite) und T (Dicke), GL(G) Abstand der Spannzeuge und GL(E) Distanz der Markierungen für das Video-Extensometer sind.

Reale Probenkörper oben.

Foto von unten nach oben: GPPS (transparent), SAN (transparent), HIPS (milchig), ABS (gelblich), ABS Magnum (milchig) und ABS-Rezyklat (schwarz) mit den Dimensionen W = 10 mm, T = 4 mm, GL(E) = 50 mm und GL(G) = 115 mm.

sind die Körper dargestellt, wobei links die Skizzen mit Erläuterung der Prüfpositionen im Einspannwerkzeug und rechts die Realproben zu sehen sind.

### Identifikation

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie kann man das Polymer mit einem schnellen Screening identifizieren. Die Messung erfolgt innerhalb von Sekunden mit Hilfe der ATR-Spektroskopie. Hierzu wurde ein FTIR-Instrument IRSpirit-T eingesetzt, ausgerüstet mit der integrierten QATR-S und Zubehörerkennung. Die gemessenen Spektren sind im Anhang abgebildet.

Der Prüfkörper wird in das ATR mit reproduzierbarem Druck eingespannt. Die Infrarotstrahlung kann nach den Regeln der abgeschwächten Totalreflexion in die Probenoberfläche eindringen. Diese reagiert auf die IR-Wärme mit Schwingungen, die charakteristisch für die Polymere sind.

Die Identifikation des Polymers wird durch die LabSolutionsIR Software in Kombination mit Bibliotheken unterstützt. Da die Styrolpolymere verwandte Spektren aufweisen, ist auf spezifische Schwingungen im Infrarotspektrum zu achten, die diese möglichen Mischvarianten differenzieren.

Zur Untersuchung gelangten verschiedene Varianten des Polystyrols. Um die Qualität der Oberfläche eines Prüfkörpers (Abbildung 1) zu prüfen, wurden diese mit einer 10-fach Bestimmung untersucht. Es wurden fünf Messpunkte jeweils auf den beiden flachen Seiten des Prüflings gemessen.

Mit diesem Wissen wurden ABS-Gemische analysiert – ein ABS-Rezyklat und eine als ABS mit BX deklarierte Probe. Nach dem Infrarotspektrum (Spektrum 2) handelt es sich bei ABS-Rezyklat um eine Mischung aus ABS mit hohem Anteil an Styrol, Polycarbonat und Methacrylat.

Das ABS mit der Kennzeichnung BX hingegen stellt eine Mischung aus ABS mit hohem Anteil an Styrol und Polypropylen glycol (PPG, Weichmacher) dar. Mit

Tab.1: Erläuterung der Kunststoffabkürzungen, chemische Strukturformeln und Eigenschaften der betrachteten Styrole

Abkürzung	Beschreibung	Chemische Struktur	Bemerkung
SAN	Styrol-Acrylnitril		Enthält ~20 % ACN
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol		Enthält ~20 - 25 % ACN, ~15 - 30 % Butadien
ACN	Acrylnitril		
GPPS	General Purpose Polystyrol		Glasklar, ohne Additive
HIPS	High Impact Polystyrol		Schlagfest, enthält 4 - 12 % BR, thermoplastisch
BR	Butadien Rubber (Kautschuk)		Eine der Erscheinungsformen von BR, cis-1,4-Polybutadien ist hier dargestellt
PC	Polycarbonat		PC ist mit ~40 - 70 % in ABS enthalten und wird zu PC-ABS
PPG	Polypropylen glycol		Additiv

Tab. 2: Differenzierung der Styrolpolymere anhand der IR-Schwingungen

Polymer	Analytische Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Molekülgruppe
GPPS	kein 2.237, niedrig 965	Reines Styrol
HIPS	965; 1.451,5	Butadien
SAN	2.237	Nitril
ABS	2.237; 965	Nitril-, und Butadien

Tab. 3: Qualitätskontrolle mittels FTIR an ausgewählten analytischen Wellenzahlen zur Bestimmung der Höhe der Nitril-Bande (2.230 cm<sup>-1</sup>) und Styrol/Butadien-Bande bei (965 cm<sup>-1</sup>), Mittelwert aus 50 Messungen pro Prüflös à fünf Prüfkörper, Standardabweichung und Varianz

Probe	Mittelwert Nitril [Abs]	Std.-Abweichung [Abs]	Varianz [%]	Mittelwert Styrol/Butadien [Abs]	Std.-Abweichung [Abs]	Varianz [%]
ABS + BX (1)	0,22698	0,00209091	2,44E-09	0,23032	0,00328504	7,68E-09
ABS + BX (2)	0,17364	0,00656943	3,40E-08	0,17755	0,00436416	1,22E-08
ABS Magnum (1)	0,28266	0,00310196	2,00E-08	0,25458	0,00415743	7,35E-08
ABS Magnum (2)	0,30668	0,00669716	4,00E-07	0,27317	0,00569431	2,15E-07
ABS + PC	0,32116	0,00525913	4,81E-08	0,41128	0,00315633	4,33E-09
ABS Re-0 (2)	0,26404	0,00954735	2,30E-07	0,36145	0,00562222	7,22E-08
ABS Re-0 (2)	0,26514	0,00644689	8,46E-08	0,36067	0,00494152	6,51E-08
ABS (1)	0,23802	0,01156123	5,02E-07	0,42917	0,0045808	3,04E-08
ABS (2)	0,23408	0,00751945	1,33E-07	0,43198	0,0035035	4,39E-08
GPPS (1)	0,13538	0,01630428	3,19E-06	0,13445	0,02193037	9,42E-06
GPPS (2)	0,11752	0,00346821	5,68E-08	0,12503	0,01270058	1,61E-06
HIPS (1)	0,10386	0,00227902	3,08E-09	0,21248	0,00279107	5,11E-09
HIPS (2)	0,10886	0,00230573	7,18E-09	0,21467	0,00471224	2,65E-08
SAN (1)	0,26648	0,00430523	2,09E-08	0,08418	0,00348568	1,52E-08
SAN (2)	0,26286	0,00159453	1,70E-09	0,08357	0,00220972	4,35E-09

Hilfe der Bibliothekssuche und der Subtraktionsspektroskopie konnten die unterschiedlichen Komponenten in den Mixturen gefunden werden.

Um die Qualität der Mixturen beurteilen zu können, wurden die Nitril und Styrol/Butadien-Bande in den IR-Spektren zur Analyse ausgewählt. Es wurden jeweils 50 Messungen (fünf Prüflinge à

zehn Messungen) ausgewertet. Die Standardabweichung der Mess-Ergebnisse im Maximum der Signalpositionen weist mit Werten um 0,00x hervorragende Qualität der Prüflinge an der Oberfläche aus (Tabelle 3).

## Mechanische Prüfung nach ISO 527-1/2

Mit der Infrarotspektroskopie konnte die Oberfläche der Proben untersucht werden – hinsichtlich der Identifizierung der Kunststoffe und Prüfung der Homogenität an der Oberfläche. Von den 4 mm dicken Prüfkörpern sind somit ca. 4 µm Schichtdicke von außen erfasst. Um ein Maß für die Homogenität bezüglich der ganzen Schichtdicke zu erhalten, kann eine mechanische Prüfung die FTIR-Mess-Ergebnisse ergänzen. Zum Vergleichen der Proben wurde die Elastizität der Polymere nach ISO 527-1/2 ausgewertet.

Die Elastizität wurde unter Einsatz eines berührungslosen Wegdehnungsaufnehmers (TRViewX Video-Extensometer) gemessen. Es kann mit hoher Genauigkeit die Streckgrenzen ermitteln. Mit der dazugehörigen TRAPEZIUM Software lassen sich die Messkonditionen und die Videobeobachtung einrichten.

Die Probe wurde mit einer Vorlast von 5 N eingespannt. Für die Videoüberwachung waren die Prüfkörper mit Markern versehen, die im Abstand von 5 cm angebracht wurden. Mit der Videokamera konnte der Prüfbereich erfasst werden, so dass der Mittelteil des Prüfkörpers in der digital vorgegeben Markierung eingerichtet werden konnte.

Die ISO schreibt mindestens fünf Prüfkörper vor und entsprechend wurden sie in dieser Testreihe gemessen. Die Polymere mit „weicher“ Charakteristik wurden mit einem Zug von 20 mm/min geprüft, die „spröden“ Proben (GPPS, HIPS) dagegen mit 2 mm/min.

In Abbildung 2 sind die typischen Kurven ‚Kraft in Newton‘ gegen ‚Weg in Millimeter‘ für die fünf Probenstücke aus einem Los wiedergegeben. Bis auf eine Teilprobe zeigen alle Prüfkörper eine gute Reproduzierbarkeit. Die Mess-Ergebnisse der anderen Lose sind reproduzierbar. Die ABS Magnum-Lose wiesen größere Abweichungen bei den Elastizitätsmessungen auf während die Kraft-Wegkurven reproduzierbar waren (Abbildung 2).

Tab.4: Eigenschaften [Z] ausgewählter Kunststoffe nach Kunststoffprüfung ISO 527-1/2

Kunststoff	Zug E Modul (MPa)	Zugfestigkeit/ Streckspannung (MPa)	Reißdehnung/ Streckdehnung (%)
SAN (d = 1,08)	3.600 - 3.900	70 - 85	5
ABS (d = 1,04 - 1,06)	1.300 - 2.700 (220 - 3.000)	32 - 45	15 - 30
PS (d = 1,05)	3.200 - 3.250	45 - 65	—
GPPS	—	—	—
HIPS (d = 1,04 - 1,08)	—	42	—
PC (d = 1,20)	2.100 - 2.400	56 - 67	100 - 130
ABS + PC (d = 1,08 - 1,17)	2.000 - 2.600	40 - 60	—

Tab.5: Mess-Ergebnisse aus den Messungen mit der AG-Xplus Universalprüfmaschine in Kombination mit TRViewX nach ISO-527-1/2 für die Kunststoffproben (Mittelwert aus fünf Prüfkörpern eines Loses)

Kunststoff	Zug E Modul (MPa)	Max. Kraft (N)	Streckspannung (MPa)	Streckdehnung (%) bezogen auf Extensometer
ABS Re-0 (1)	2.202,97	1.533,3	40,12	2,47
ABS Re-0 (2)	2.342,89	1.515,77	40,46	2,1
ABS (1)	2.108,68	1.621,78	42,43	2,61
ABS (2)	2.095,31	1.630,28	42,66	2,65
ABS+PC	2.219,21	1.903,5	49,8	3,78
ABS + BX (1)	2.918,66	1.826,29	47,78	1,42
ABS + BX (2)	2.464,77	1.841,14	48,17	2,52
HIPS (1)	1.328,97	868,12	22,71	62,34
HIPS (2)	1.391,93	864,74	22,62	61,96
GPPS (1)	—	1.359,59	35,57	—
GPPS (2)	—	1.337,93	35,01	—
SAN (1)	—	2.672	69,92	—
SAN (2)	—	2.550,41	66,73	—
ABS Magnum (1)	2.239,22	1.517,5	39,7	2,4
ABS Magnum (2)	1.603,43	1.506,95	39,43	5,69

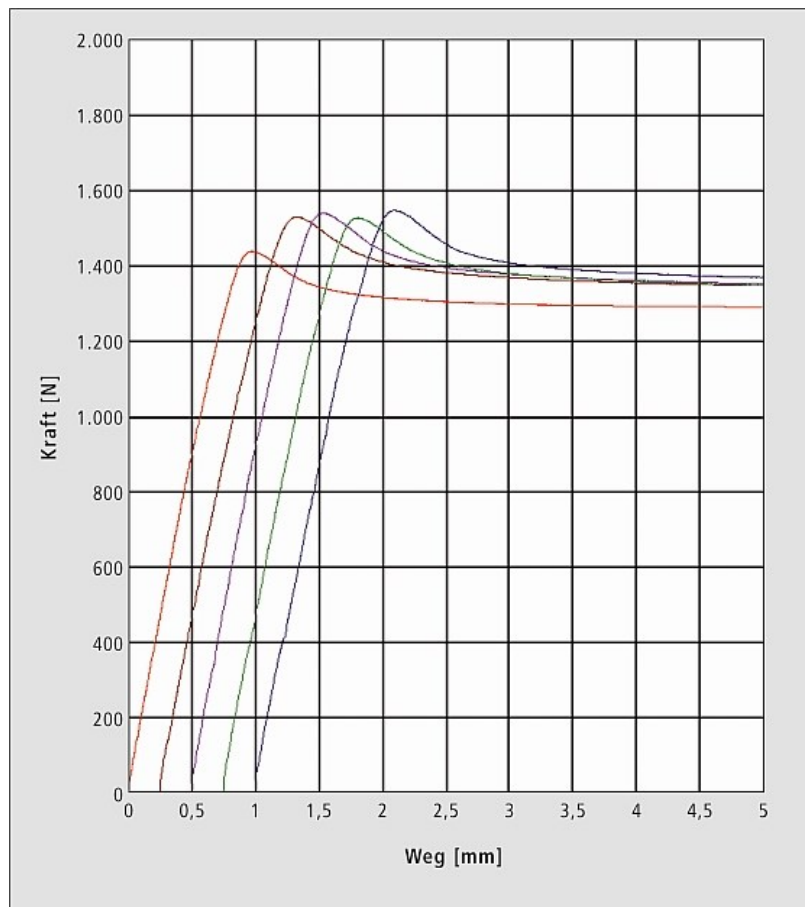


Abb. 2: Die 5 Kraft-Wegkurven der Probe ABS Re-0 (1) in der Darstellung ‚Kraft‘ gegen ‚Weg‘

**Fazit**

Mit der zerstörungsfreien Infrarotspektroskopie können Polymere in Form von Prüfkörpern (wie nach ISO 527-1/2) identifiziert und auf Homogenität an der Oberfläche geprüft werden. Standardabweichungen in der Größenordnung von kleiner 0,01 ABS Einheiten an ausgewählten Bandenlagen liegen im Rauschen der Geräte- und Zubehörkombination und deuten auf eine gute Reproduzierbarkeit der Prüfkörper hin.

Dies wird für die komplette Schichtdicke durch die Zugversuche (ISO-527-1/2) der Materialprüfung bestätigt. Für die Kunststoffrecycling-Industrie ist diese Analytik unentbehrlich, um die Eigenschaften der Kunststoffpolymere der Styrol-Familie zu bestimmen.

**Danksagung**

Vielen Dank an die Firma Carat GmbH (Bocholt) für die Anregung zum Thema und das zur Verfügung stellen der Kunststoffproben. Die Applikation wurde in Zusammenarbeit mit Erwin Jansen und Albert van Oyen (beide Carat GmbH) entwickelt.

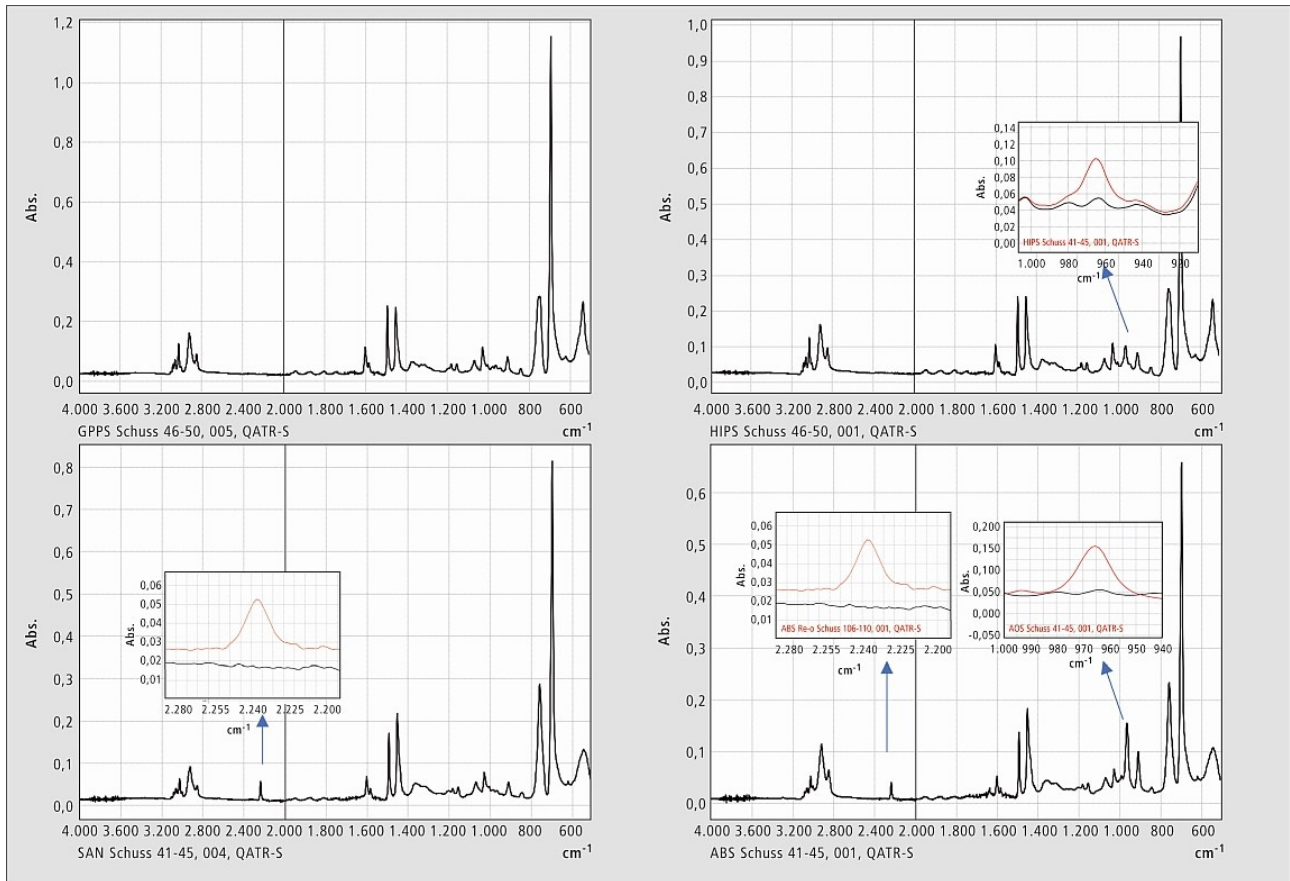
**Literatur**

[1] *Kunststoffe – Bestimmung der Zug-eigenschaften, DIN EN ISO 527-1*

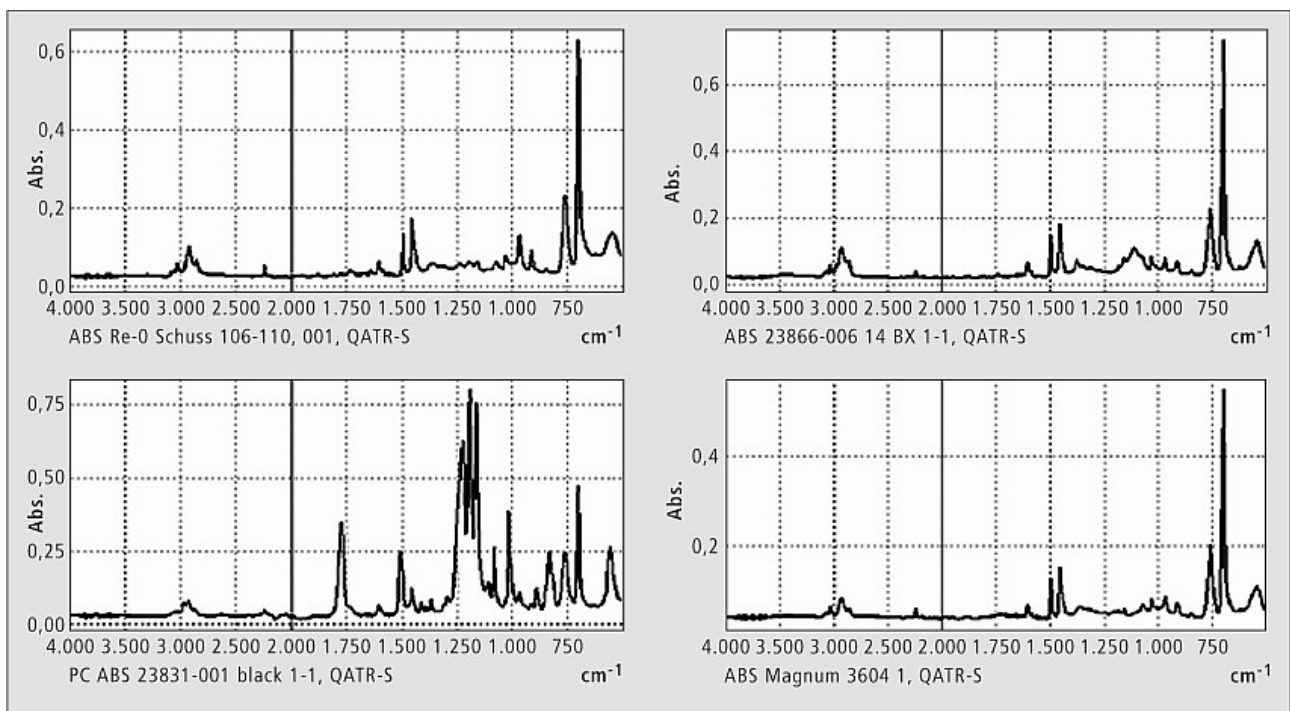
[2] *Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 31. Auflage, Hanser Verlag, 2013*



## Anhang: Infrarotspektren



**Spektrum 1:** Infrarotspektren der betrachteten Polystyrole und der Vergleich zum GPPS-Spektrum oben rechts HIPS mit 965  $\text{cm}^{-1}$  durch BR-Anteile, unten links SAN mit dem Nitril-Anteil bei 2.237  $\text{cm}^{-1}$  und unten rechts das Ziel ein ABS herzustellen, hier ist im Polystyrol-Spektrum bei 2.237  $\text{cm}^{-1}$  die Nitrilbande und bei 965  $\text{cm}^{-1}$  die Butadienbande sichtbar



**Spektrum 2:** Infrarotspektren von vier Proben, die nicht nur die Polymere der Tabelle 2 enthalten. Unten rechts ist ein ABS zu sehen, unten links liegt die Mischung PC und ABS vor, oben links ist ein Rezyklat mit ABS und Anteilen von PC (Struktur um 1.240  $\text{cm}^{-1}$ ). Oben rechts liegt ein ABS mit Anteilen an PPG (1.110  $\text{cm}^{-1}$ ) vor.