

# **THERMOLYSE NEUARTIGER KUNSTSTOFFE UND ÖKOTOXIKOLOGISCHE BEWERTUNG**

*G. Schmaus, B. Beck, G. Matuschek und A. Kettrup*

GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg GmbH, Institut für Ökologische Chemie, PF 1129, D-85758 Oberschleißheim, Deutschland

## **Abstract**

The products of thermal degradation of Polyethylvinylacetate (EVA) and Noryl® GTX in a BIS-Ofen in air- and nitrogen-atmosphere at temperatures of 400, 600 and 800°C have been identified and quantified with GC-MS and GC-FID. Through the modification of the BIS-Ofen the working method has been improved. Ecotoxicological tests with aquatic organisms like the Microtox-Test and test with daphnia have been performed with incineration condensates. In general the toxic potential can be compared with that obtained in incineration of wood.

**Keywords:** combustion, pyrolysis of EVA and Noryl® GTX, thermal degradation

## **Einleitung**

In den letzten Jahren haben verschiedenartigste Kunststoffe in allen Bereichen zunehmend Verwendung gefunden. Folglich stellt sich die Frage nach deren Recycling bzw. Entsorgung. Ein Beispiel für eine Neuentwicklung ist das Noryl GTX® der Firma General Electric Plastics, ein Hochtemperaturpolymerblend, bestehend aus Polyphenylenoxid und Polyamid. Es wird in der Automobilindustrie verwendet. Ein weiterer wichtiger Kunststoff ist EVA (Polyethylvinylacetat). Er ist nicht völlig neu, findet aber Anwendung als organische Kleberschicht in den Dünnschichtsolarzellen auf Basis von CdTe und CuInSe<sub>2</sub>. In der vorliegenden Arbeit wurde die qualitative und quantitative Zusammensetzung der thermischen Abbauprodukte und ihre ökotoxikologische Wirkung untersucht.

## **Methode**

Die thermische Zersetzung der Kunststoffe wurde in einer BIS-Verbrennungsapparatur bei 400, 600, 800°C in synth. Luft und Inertgas durchgeführt. Der Volumenstrom ist variabel. Die gasförmigen Produkte wurden bisher in einem Sammelröhrchen auf XAD-Harz adsorbiert. Die Kühlung der Grandgase erfolgte mittels einer wasserdurchströmten Kupferschlange. Ein Quarzkühler

ersetzt nun die Adsorptionseinheit. Der mit Adsorbens gefüllte Quarzkühler wird nach erfolgter Verbrennung auf ein passendes Kölbchen aufgesetzt. Das Adsorbens wird in das Kölbchen eingebracht und mit 3 ml Lösungsmittel vom oberen kleinen Schliff (NS 7,5) in das Kölbchen gespült.

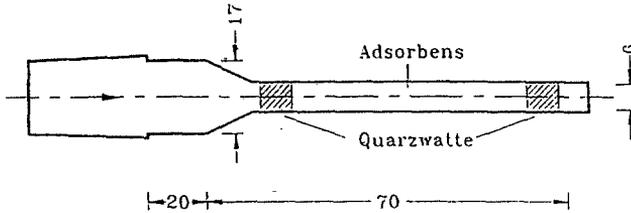


Abb. 1 Sammelröhrchen

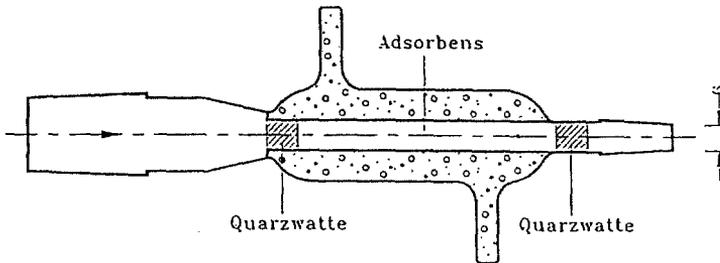


Abb. 2 Quarzkühler

Die neue Arbeitstechnik bietet den Vorteil, daß man während des Auskochens intensiver kühlen kann und somit wenig Lösungsmittel verliert. Darüberhinaus kann nun mit geringeren Lösungsmittelmengen, also konzentrierteren Lösungen gearbeitet werden ohne die Lösung vorher einzuengen. Dies erleichtert die Quantifizierung und erweitert die Möglichkeiten zur Identifizierung.

Eine umfassende Identifizierung der Zersetzungsprodukte bei thermischer Zersetzung in synth. Luft und Stickstoff wurde mit einem GC/MSD-System der Fa. Hewlett Packard (5890) mit direkter Kopplung durchgeführt. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der Massenspektren und Retentionszeiten mit Referenzsubstanzen. Es gelang, aus den thermischen Abbauprodukten von EVA bei 600 und 800°C die Alkane, Alkene und Diene mit einer Kettenlänge von C8 bis C26 zu identifizieren. Als weitere Pyrolyseprodukte wurden aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylole, Cumol und Alkylbenzole gefunden. Darüberhinaus konnten noch zahlreiche PAH's wie z.B. Biphenyl, 2-Vinylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, Acenaphthylen oder Pyren identifiziert werden. Die Zersetzung bei 400°C lieferte ausschließlich Essigsäure als Abbauprodukt.

Von den Zersetzungsprodukten des Noryl GTX® bei 600 und 800°C in synth. Luft und Stickstoff wurden als Hauptbestandteile Dimethylphenole, Kre-

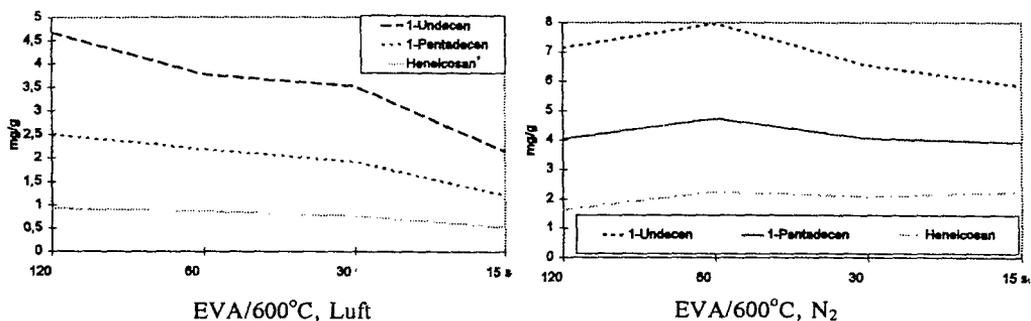
sole, Nitrile und PAH's wie z.B. Acenaphten, Fluoren, Phenanthren oder Fluoranthen identifiziert. Bei 400°C entstehen bei Pyrolyse in Stickstoff nur wenige Produkte, während in synth. Luft geringe Mengen an Kresolen, Dimethylphenolen und Nitrilen entstehen.

Die Quantifizierung erfolgte am GC-FID. Für Noryl GTX® wurde Hexan und für EVA Aceton als Lösungsmittel verwendet.

## Diskussion der Ergebnisse

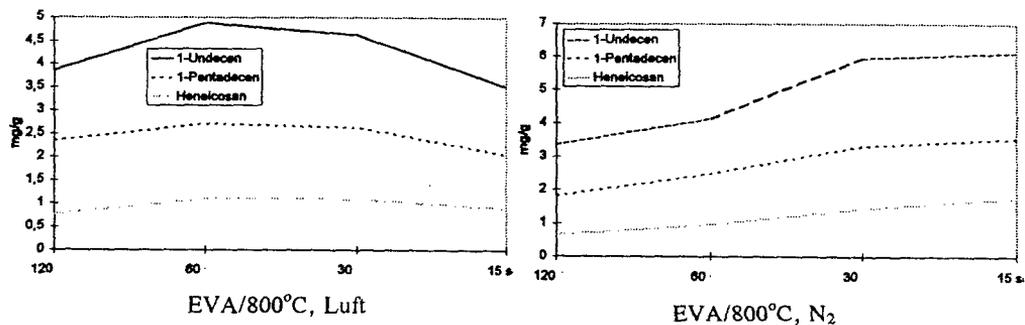
Noryl GTX® und EVA wurden jeweils bei Temperaturen von 800, 600, 400°C und Verweilzeiten von 15, 30, 60 und 120 s im BIS-Ofen in synth. Luft und Stickstoff thermisch zersetzt. Die Quantifizierung der Produkte erfolgte mittels GC-FID. Für jede Verweilzeit wurden drei Wiederholungen durchgeführt. Daraus errechnete sich der Mittelwert und die relative Standardabweichung.

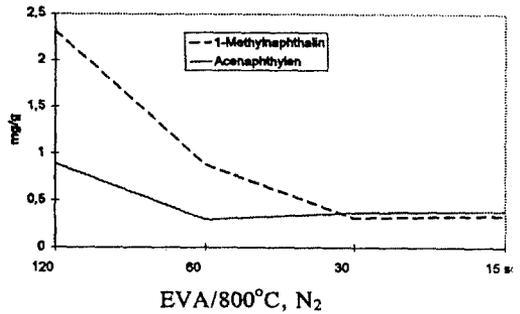
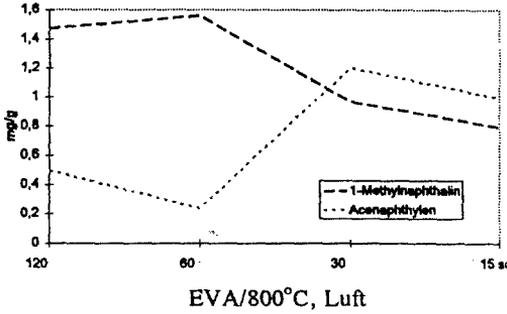
Die folgenden Diagramme zeigen einige Tendenzen der thermischen Zersetzung von EVA und Noryl GTX® bei 600 und 800°C in synth. Luft und Stickstoff bei unterschiedlichen Verweilzeiten.



Bei thermischer Zersetzung in Luft bei 600°C ist der Gewichtsanteil der Alkene geringer als in Stickstoff und sinkt generell mit steigender Kettenlänge.

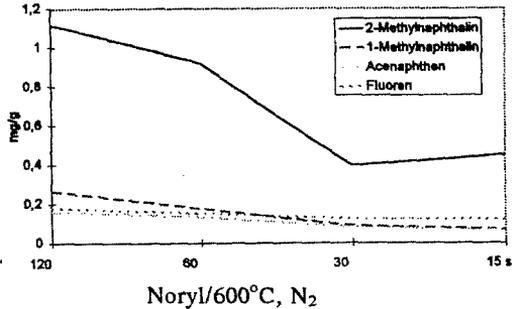
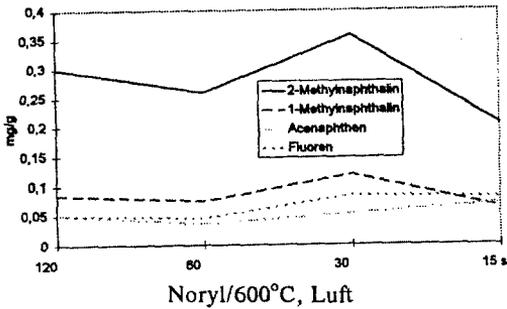
Bei thermischer Zersetzung bei 800°C zeigen sich keine so starken Unterschiede in der quantitativen Zusammensetzung der Alkene.



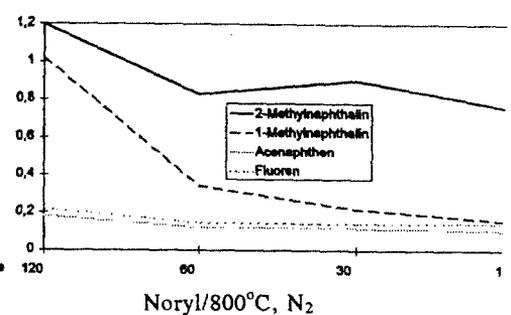
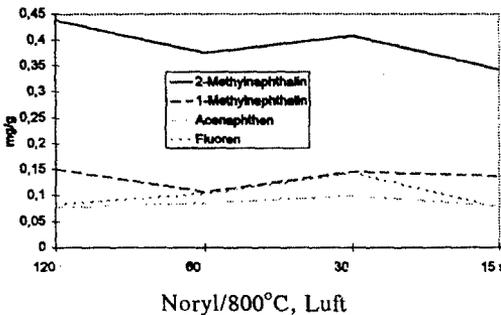


PAH's werden bei 800°C in synth. Luft und Stickstoff in größerer Anzahl gebildet als bei 600°C. In Stickstoff nimmt ihr Gewichtsanteil mit sinkender Verweilzeit ab.

Folgende Trends lassen sich für die Bildung von PAH's beim thermischen Abbau von Noryl GTX® beobachten.



Der Anteil der PAH's ist in synth. Luft bei 600°C geringer als in Stickstoff. In synth. Luft nimmt der Gewichtsanteil mit kürzerer Verweilzeit zu.



Bei 800°C in Stickstoff ergibt sich ein höherer Anteil an PAH's als in synth. Luft. Die Bildung der PAH's wird durch die Verweilzeit kaum beeinflusst.

Abschließend läßt sich sagen, daß bei der Quantifizierung eindeutige Trends abzulesen sind. Durch die Modifizierung der BIS-Verbrennungs-Apparatur

konnten in der Regel rel. Standardabweichungen von 5–10% erreicht werden. Durch Einsatz eines Quarkühlers kann die Durchflußrate leichter konstant gehalten werden und durch eine intensivere Kühlung kondensiert der Großteil der Pyrolyseprodukte bereits im Schliffansatz aus. Auf dem XAD-Harz ist genügend Kapazität für Adsorbentien vorhanden. Ein Durchbruch bei kurzen Verweilzeiten wird vermieden.

## Ökotoxikologische Bewertung

Die Kondensate der thermischen Zersetzung in synth. Luft von Noryl GTX® und EVA bei 400, 600 und 800°C wurden durch Leuchtbakterien-, Daphnien-, und Algentests auf ihre Toxizität hin untersucht. Als Vergleichswerte für die Toxizität wurden die Testwerte für verbranntes Buchenholz verwendet.

Der Leuchtbakterientest ist ein Biotest zur Bestimmung der Toxizität von wäßrigen Proben. Der Test wurde nach DIN 38412, L34 [1] durchgeführt. Als Testergebnis wird diejenige Konzentration der Testchemikalie angegeben, die die Leuchtintensität um 50% nach 15 bzw. 30 min hemmt ( $EC_{50}$ ). Die Ergebnisse des Leuchtbakterientests sind Tab. 1 zu entnehmen.

**Tabelle 1** Ergebnisse des akuten Leuchtbakterientests

Werkstoff	EC50 15 min/ mg l <sup>-1</sup>	Standardabw.	EC50 30 min/ mg l <sup>-1</sup>	Standardabw.
Noryl (400°C)	116.22	0.41	132.33	6.25
Noryl (600°C)	18.07	2.16	20.12	2.18
Noryl (800°C)	18.16	0.15	21.89	0.26
EVA (400°C)	53.09	1.06	39.64	4.19
EVA (600°C)	14.59	0.99	14.08	0.04
EVA (800°C)	20.62	7.42	22.54	7.29
Buchenholz (400°C)	42.04	1.47	25.98	0.67
Buchenholz (600°C)	47.98	2.82	30.96	2.16
Buchenholz (800°C)	44.45	2.97	28.76	1.74

Für den akuten Leuchtbakterientest waren die Kondensate der getesteten Kunststoffe im Vergleich zu den beiden höheren Temperaturen bei 400°C am wenigsten toxisch. Bei 600 und 800°C fand man im Vergleich zu den bei 400°C verbrannten Kunststoffen eine vergleichsweise erhöhte toxische Wirkung. Die Toxizitäten liegen in der gleichen Größenordnung wie die der Kondensate des verbrannten Buchenholzes.

Beim *Daphnia magna* gilt als Testparameter der Verlust der Schwimmfähigkeit. Als Testergebnis gilt die Konzentration der Prüfsubstanz, bei der in-

**Tabelle 2** Ergebnisse des akuten Daphnientestes

Werkstoff	EC50/ mg l <sup>-1</sup>	Vertrauensbereich (95%)	
Noryl (400°C)	92.00	78.40	108.00
Noryl (600°C)	22.35	19.70	25.30
Noryl (800°C)	23.90	21.10	27.20
EVA (400°C)	81.14	70.10	94.00
EVA (600°C)	18.60	15.40	22.60
EVA (800°C)	19.80	17.50	22.40
Buchenholz (400°C)	39.46	33.36	46.67
Buchenholz (600°C)	28.13	24.29	32.58
Buchenholz (800°C)	27.48	23.76	31.78

nerhalb von 24 Stunden 50% der eingesetzten Daphnien schwimmunfähig sind (24 h EC<sub>50</sub>). Die Tests wurden streng nach OECD guideline for testing of chemicals No. 202 [2] durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt.

Beim akuten Daphnientest (OECD 202) wurde bei 400°C bei beiden Kunststoffkondensaten eine im Vergleich zu den bei höherer Temperatur verbrannten Kunststoffen geringere Toxizität festgestellt. Bei Pyrolyse bei 600 und 800°C ist die Toxizität um ca. den Faktor 4 erhöht gegenüber den bei 400°C verbrannten Kunststoffen. In der Größenordnung sind die Toxizitäten mit denen pyrolysierten Buchenholzes vergleichbar.

Algen werden als biologische Indikatoren zur Beurteilung von Schädigungen des aquatischen Ökosystems durch Schadstoffe herangezogen. Als Testergebnis gilt die Konzentration der Prüfsubstanz, bei der während der Prüfzeit von 72 Stunden eine Hemmung der Zellvermehrung um 50% im Vergleich mit

**Tabelle 3** Ergebnisse des Algentests

Substanz	EC50/ mg l <sup>-1</sup>
EVA (400°C)	> 20.9
EVA (600°C)	> 20.7
EVA (800°C)	> 21.0
Noryl (400°C)	> 14.8
Noryl (600°C)	> 14.9
Noryl (800°C)	> 14.9
Buchenholz (400°C)	> 10.2
Buchenholz (600°C)	> 10.3
Buchenholz (800°C)	> 10.2

der Kontrolle eingetreten ist. Die Tests wurden streng nach OECD guideline for testing of chemicals Nr. 201 [3] durchgeführt. Es konnte aber bei den eingesetzten Konzentrationen keine toxische Wirkung festgestellt werden.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgern, daß im Brandfall nicht mit größeren Schäden als bei verbranntem Buchenholz zu rechnen ist, wenn Löschwasser in aquatische Ökosysteme gelangt. Diese Aussage trifft nur für die reinen Kunststoffe zu. Der Einfluß der aktiven Schicht der Solarzellen auf die Zusammensetzung der Brandgase wird noch untersucht.

## Literatur

- 1 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung DIN Entwurf 38412 Teil 341. Bestimmung der Hemmwirkung von Abwasser auf die Lichtemission von Photobakterium-phosphoreum-Leuchtbakterien-Abwassertest mit konservierten Bakterien. Erweiterung des Verfahrens. DEV 1993.
- 2 OECD Guideline for Testing of Chemicals, 202 Daphnia, Acute Immobilisation and 14-day Reproduction Test, OECD, 1983
- 3 OECD Guideline for Testing of Chemicals 201 Alga Growth Inhibition Test, OECD 1984.