

Dedicated to Prof. Antonius Kettrup on the occasion of his 60th birthday

ERSTE BETRÄGE THERMOANALYTISCHER UNTERSUCHUNGEN ZUM RECYCLING VON WEICH-PVC

W. Holley¹, T. Luck¹, A. Mäurer¹, U. Knauf¹, H. Utschick^{2*} und
C. Namendorf²

¹Fraunhofer-Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, Giggenhauser Straße 35
D-85354 Freising

²GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg GmbH
Institut für Ökologische Chemie, PF 1129, D-85758 Oberschleißheim, Deutschland

Abstract

Within a research project, a new process for the recycling of soft-PVC waste has been developed. Additionally to the economic significance, the material is predestined to serve as a model system for plastics with high additive contents.

Keywords: DTA, DTG, highly additivated plastics, MS, recycling, soft-PVC waste, TG

Einleitung

Polyvinylchlorid (PVC) ist nach wie vor ein Kunststoff von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung (Produktionsmenge 1995 in Deutschland 1.4 Mio t, in Westeuropa 5.5 Mio t). Dem Rückgang bei der Verwendung als Verpackungsmaterial steht ein Zuwachs im Bausektor gegenüber. Hauptanwendungsgebiete sind Rohre, Fenster und Fußbodenbeläge [1].

Die Bedeutung des Werkstoffs ist in den Eigenschaften dieses Kunststoffes begründet.

- die Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe, die verbunden mit dem kurzen und effizienten Syntheseweg einen niedrigen Preis erlauben,
- die technisch einfachen Verarbeitungsmöglichkeiten,
- das Spektrum an einstellbaren mechanischen Eigenschaften,
- die Stabilität/Anlehnigkeit.

* jetzt: TA Instruments GmbH, Siemensstr. 1, D-63755 Alzenau.

Die aufgrund des Chlorgehaltes in PVC aufgekommene umweltpolitische Diskussion wurde im Zuge einer Bewertung durch die Enquete-Kommission des Deutschen Bundestages "Schutz des Menschen und der Umwelt" sachlich geprüft. Als Ergebnis wurden keine Bedenken bei bestimmungsgemäßem Gebrauch erhoben und die Weiterentwicklung der Recyclingsaktivitäten empfohlen.

Derzeit stehen in Deutschland der Produktion von 1.4 Mio t PVC eine Erfassung von 137.000 t Alt-PVC gegenüber. Für großvolumige Bauteile, vor allem aus der Baubranche, stehen werkstoffliche Recyclingverfahren durch Regranulieren zur Verfügung. Aufgrund der thermischen Belastung kann es allerdings zur Dehydrochlorierung und damit zum Verlust bzw. zur Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften kommen. Derzeit werden ca. 30.000 t PVC recycelt, zumeist Hart-PVC. Der verbleibende Rest der erfaßten Mengen wird überwiegend deponiert.

Für die nähere Zukunft kann ein deutliches Ansteigen des Anfalls an Alt-PVC prognostiziert werden, da aufgrund von Renovierungsmaßnahmen im Bausektor zunehmend auch Alt-PVC-Bauteile anfallen. Neben den bekannten Wegen des Regranulieren für bestimmte Fraktionen (i.d.R. großvolumiges Hart-PVC) [2] müssen deshalb dringend Strategien für das restliche PVC (Weich-PVC und Rückstände aus Regranulieren von Hart-PVC) entwickelt werden, zumal durch das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz und TA-Siedlungsabfall auch die Deponierung nur noch temporäre Bedeutung hat.

Hier bieten sich Recyclingverfahren an, die durch das gezielte, selektive Auflösen des PVC mit anschließendem Ausfällen das Polymer ohne Beeinträchtigung der Molekülstruktur zurückgewinnen. Gleichzeitig kann bei dieser Verfahrensstrategie eine Abreicherung bzw. Entfernung von Störstoffen erfolgen (z.B. Fremdpolymere bei Verbundbauteilen, aber auch durch Extrusion verursachte Abbauprodukte im PVC). Als Produkt wird ein Recyclat mit Neuwarencharakter bezüglich molekularer und anwendungstechnischer Eigenschaften angestrebt.

Zielsetzung und Verfahrensbeschreibung

Ziel der Entwicklung ist ein Recyclingprozeß für PVC-Abfälle auf Basis des Prinzips der Selektiven Extraktion. Für das Modellsystem "Fußbodenbelag", das aus Weich-PVC besteht und große wirtschaftliche Bedeutung aufweist, wird ein Verfahren konzipiert und erprobt. Besonderes Augenmerk liegt auf der Gewinnung belastbarer Daten zur Verfahrensentwicklung:

- Massenströme
- Energieströme
- Recyclateigenschaften

- Verarbeitungseigenschaften (Schmelzflußindex MFI, Glasübergangstemperatur)
- mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit, Zähigkeit etc.) des Endprodukts
- Störstoffgehalt (toxikologisch, funktionell)
- optische Kenngrößen (Farbe, Einheitlichkeit)

Die Selektive Extraktion wird erst seit wenigen Jahren im Hinblick auf ein hochwertiges Recycling von Kunststoffen entwickelt. Bislang arbeiten nur wenige Pilotanlagen im Probebetrieb. Es handelt sich um ein ursprünglich analytisch genutztes Verfahren, das insbesondere bei einer gemischten Erfassung oder beim Recycling von Verbundmaterialien große Vorteile gegenüber konventionellen werkstofflichen Recyclingverfahren bietet.

Der Zielkunststoff geht durch Einstellen definierter Milieubedingungen (Lösemittel polar bzw. unpolar, pH-Wert, Temperatur etc.) in Lösung, wobei der Kunststoff in Form von einzelnen, in Lösung befindlichen Makromolekülen vorliegt. In der Auflösung bis auf die Molekülebene liegt das große Reinigungspotential dieses Verfahrens. Es können sowohl äußerlich anhaftende als auch – im Gegensatz zum Regranulieren – in der Kunststoffmatrix eingelagerte Störstoffe vom Kunststoff abgetrennt werden. Bei den eingelagerten Störstoffen kann es sich um Additive oder um einmigrierte Stoffe aus der Gebrauchs- oder Erfassungsphase handeln.

Die Störstoffe lassen sich bezüglich der Störwirkung in unterschiedliche Gruppen einteilen:

- Toxikologie (PAK's, Polychlorierte Aromaten, Schwermetalle)
Verarbeitung (MFI, Schmelztemperatur, Vernetzung)
- Recyclateigenschaften (Rheologie)
- Optik (Farbstoffe, Oxidationserscheinungen).

Problematisch gestaltet sich insbesondere die Farbanpassung des angestrebten Recyclatproduktes, da bereits Spuren von Verunreinigungen Farbschwankungen verursachen. Außerdem stören unverträgliche Stabilisatorsysteme. Es können Interreaktionen auftreten, deren Reaktionsprodukt eine bräunliche oder gelbe Farbe verursacht und zu einer verminderten Reststabilität führt. Ferner stören verschiedene Restverunreinigungen und Typenmischungen [1].

Nach dem Lösevorgang können die Störstoffe durch kombinierte Trennverfahren aus der Lösung entfernt werden, so daß eine gereinigte Polymerlösung vorliegt. Diese wird dann einem Fällaggregat zugeführt, der Kunststoff wird hier durch Herabsetzen der Löslichkeit ausgefällt. Das Herabsetzen der Löslichkeit erfolgt entweder durch eine Temperaturänderung oder durch die Zugabe eines Fällungsmittels.

Nachdem durch eine mechanische Trennung Hauptteile des Lösungs- und Fällungsmittels entfernt wurden, kann der Kunststoff getrocknet und erneut ex-

trudiert werden. Aufgrund des hohen Reinigungspotentials dieses Recyclingverfahrens ist oftmals ein Einsatz bis hin zum originären Anwendungsbereich möglich.

Zum Recycling von PVC haben sich als Lösemittel Tetrahydrofuran (THF) für Weich-PVC in Beschichtungen bzw. zyklische Ketone vielversprechend erwiesen [3]. Die Fällung wird jeweils durch Zugabe von Wasser erreicht.

Mit dem Arbeitsprogramm soll für folgende Verfahrensskizze (Abb. 1) eine belastbare Konzeption erstellt, apparatetechnisch spezifiziert und am Fraunhofer ILV in Form einer kontinuierlich arbeitenden Anlage realisiert werden

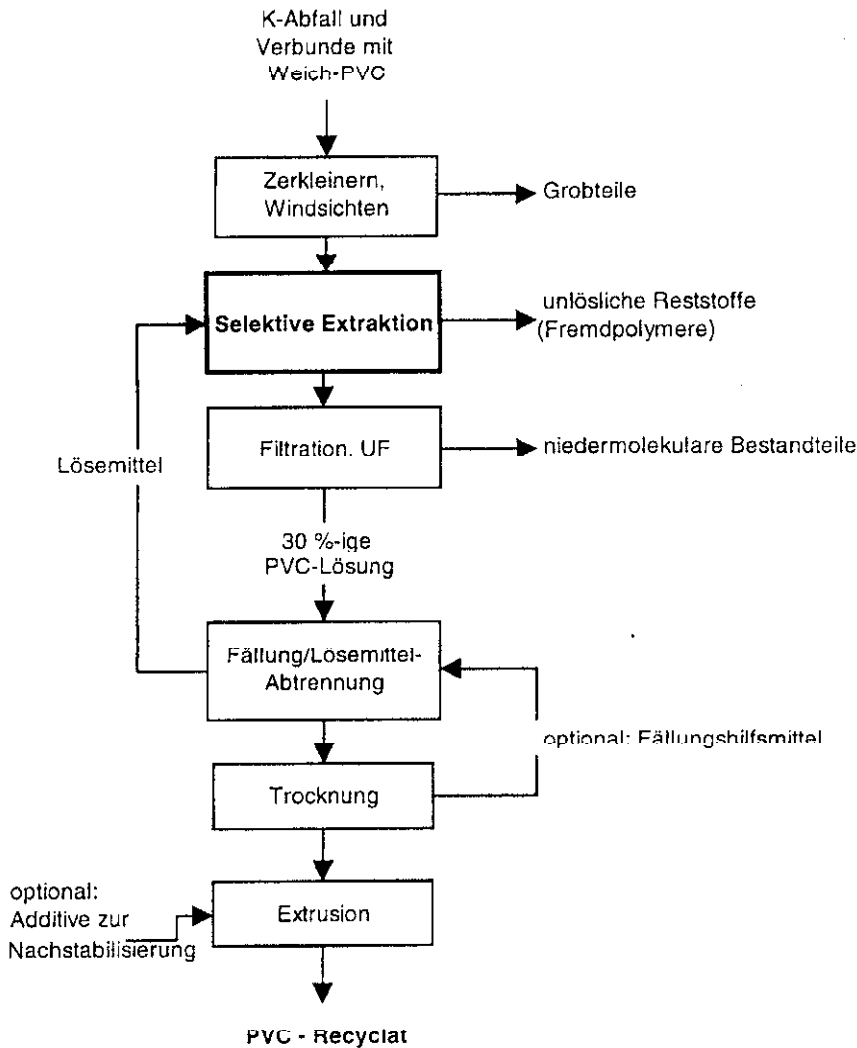


Abb. 1 Verfahrensschema zum Recycling von PVC mittels Selektiver Extraktion

(Durchsatz 20 kg d⁻¹). Damit werden die verfahrenstechnischen Kenngrößen für ein Scale-up zu einer Pilotanlage (300 t/a) ermittelt. Es wird nicht nur die Extraktion untersucht, sondern auf der Grundlage der Ergebnisse aus eigenen Vorversuchen und publizierten Daten [3] auch die Auslegung der Störstoffabtrennung, der PVC-Fällung (mit evtl. erforderlicher Nachstabilisierung) und der Trocknung.

Das Arbeitsprogramm ist dreistufig gegliedert:

1. Zuerst erfolgt die Abstimmung des Löse- bzw. Fällungsmittels auf den relevanten PVC-Abfall. Die Einflüsse technischer Parameter (z.B. PVC-Anteil im Abfall, Temperatur, Partikelgröße, Verweilzeit, Durchmischung) werden hier auf ihre prinzipielle Einflußmöglichkeit hin untersucht.

2. Anschließend werden im Labormaßstab einzelne Prozeßschritte untersucht und optimiert. Während in den grundlegenden Versuchen hauptsächlich qualitative Aussagen gemacht werden, entstehen hierbei bereits quantitative Ergebnisse.

3. Abschließend gibt der Aufbau einer Verfahrenslinie Aufschluß über eine sinnvolle Verschaltung der Einzelaggregate und dient auch für die Herstellung von Produktmustern, die mittels physikalisch-chemischer Analytik und werkstofflich charakterisiert werden.

Experimentelles

Bereits durch Zugabe von geringen Mengen Wasser sinkt die Löslichkeit des PVC in THF drastisch. Deshalb ist Wasser ein hervorragendes Fällmittel, zumal sich das dabei entstehende Wasser-THF-Gemisch destillativ vergleichsweise einfach auftrennen läßt [4]. Es wurden zwei alternative Fällungsmethoden untersucht, die sich hauptsächlich bezüglich ihrer Strömungsdynamik unterscheiden: Aufsprühen der Polymerlösung auf einen Wasserfilm und Vermischen der Polymerlösung in einer selbstansaugenden Injektordüse mit dem Treibmedium Wasser.

Beim Lösen eines klaren nicht-kreidegefüllten Hart-PVC-Abfalls mit 20% w/w in THF entsteht ein viskoses, leicht gelbliches PVC-Gel, das mit den angewendeten Fällprinzipien nicht gefällt werden kann. Erst nach Verdünnung auf ca 15% PVC-Gehalt war eine Fällung und Trocknung möglich.

Für die Extraktion des Fußbodenbelags kommt eine Apparatur zum Einsatz, die aus einem 2 l Dreihalskolben mit Thermometer, Intensivkühler, Dimrothkühler, Wasserbad und Magnetprüher besteht. Es wird ein Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1:4 eingestellt. Die resultierende Suspension läßt man sedimentieren (4 Stunden) und separiert anschließend vom Füllstoff Kreide. Die vorgereinigte PVC-Lösung wird gefällt, getrocknet und compoundiert. Zum Compoundieren werden die Flocken gemahlen und im Pflugschammischer agglomeriert, um die Befüllung des Extruders zu vereinfachen und den Durchsatz zu erhöhen.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Simultanen Thermischen Analysators STA 429 der Fa. Netzsch-Gerätebau GmbH im Temperaturbereich (25 bis 800°C) unter Stickstoffatmosphäre (100 ml min⁻¹) vorgenommen. Jeweils 25 mg der zu untersuchenden Substanz wurden in Aluminiumoxidkeramik-Tiegeln eingesetzt, als Vergleichssubstanz diente Aluminiumoxid-Pulver. Die bei der Aufheizung gebildeten und freigesetzten Zersetzungsprodukte sind mittels eines gekoppelten Massenspektrometers QMG 420 der Balzers AG simultan im Scan-Modus detektiert worden (38 Scans im Abstand von 20 K).

Neben dieser on-line-Analytik war auch off-line durch Adsorption an XAD 4-Harz, anschließender Elution und Gaschromatographie das Entstehen und die Freisetzung gasförmiger Zersetzungsprodukte gemessen.

Für die Untersuchungen mittels der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie wurde ein DSC, Type Pyris 1, der Fa. Perkin-Elmer im Temp.-Bereich (-50 bis 200°C) benutzt, ebenfalls mit Stickstoff als Spülgas. Die Proben-Einwaagen betragen um 10 mg. Um den Abzug verdampfender Probenanteile (Lösungsmittel usw.) zu gewährleisten, waren die Deckel der 50 µ-Aluminium-Standardtiegel mehrfach perforiert.

Ergebnisse

Das Löse- und Fällverhalten von PVC ist mit anderen in organischen Lösemitteln löslichen Thermoplasten vergleichbar. In den Laboruntersuchungen mit unterschiedlichen PVC-Qualitäten konnten Ausbeuten bis zu 95% erreicht werden. Wichtig ist dabei vor allem die Zusammensetzung der PVC-Abfallfraktion. Der Anteil an PVC sollte aus wirtschaftlichen Gründen möglichst hoch sein, bezüglich der Selektivität ist es entscheidend, daß keine anderen in THF löslichen Kunststoffe in der Abfallfraktion enthalten sind.

Zur Charakterisierung der Ausgangsprodukte erfolgten DSC- und simultane TA/MS-Untersuchungen an ausgewählten PVC-Proben. Es handelte sich unter anderem um schwach verzweigtes Hart-PVC, zwei Weich-PVC-Fußbodenbeläge, Neuware und kleberbehaftete Abfälle. Die erstgenannte PVC-Probe diente als Referenzmaterial.

Die beiden Fußbodenbeläge unterschieden sich in ihrer mechanischen Konsistenz: Fußbodenbelag 2 war deutlich weicher. Beide Proben waren offensichtlich hoch-additiviert, weisen aber einen unterschiedlichen Gehalt von Zusatzstoffen auf. Deutlich wird dies auch anhand der DSC-Messungen durch die Glasübergangstemperatur der Materialien. Hart-PVC: 82°C, Fußbodenbelag 1: 21°C, Fußbodenbelag 2 (höher additiviert): 3°C.

Die Referenzprobe Hart-PVC (Solvic® 265 RC) hat einen Chlorgehalt von 56,6 Mass.-% ($M_n = 50.000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w = 102.000 \text{ g mol}^{-1}$) und weist pro Molmasse von $100.000 \text{ g mol}^{-1}$ nur eine Verzweigung auf. Der thermische Abbau

verläuft typisch [5], im wesentlichen in zwei Stufen, die DTG-Kurve gibt in ihrem Verlauf den Hinweis, daß zwei weitere kleine Stufen in diesen größeren enthalten sind und von diesen aber kaum separiert werden können.

Der Gesamtmasseverlust beträgt 89,9 %. Die beiden größeren Masse-Verlust-Stufen werden durch die Temperaturen der Maxima der entsprechenden Peaks der DTG-Kurve charakterisiert. Diese liegen bei 269 bzw. 459°C.

Die MS-Scans in der Nähe dieser Temperaturen zeigen hauptsächlich die Bildung von Chlorwasserstoff (Dehydrochlorierung) und Benzol in der ersten Stufe. Im Verlauf der zweiten Stufe bestehen die gasförmigen Zersetzungsprodukte aus einer Vielzahl organischer Bruchstücke, aus denen das Tropylium ($m/z=91$), typisch für aromatische Verbindungen, besonders herausragt. In beiden Stufen entsteht in geringen Mengen Naphthalin.

Der Abbau der Weich-PVC-Fußbodenbeläge ist dagegen dreistufig. Den beiden PVC-typischen Abbaustufen schließt sich bei höherer Temperatur (um 700°C) eine dritte Stufe an, die offensichtlich von der Zersetzung des Füllstoffes Kreide verursacht wird (Abb. 2).

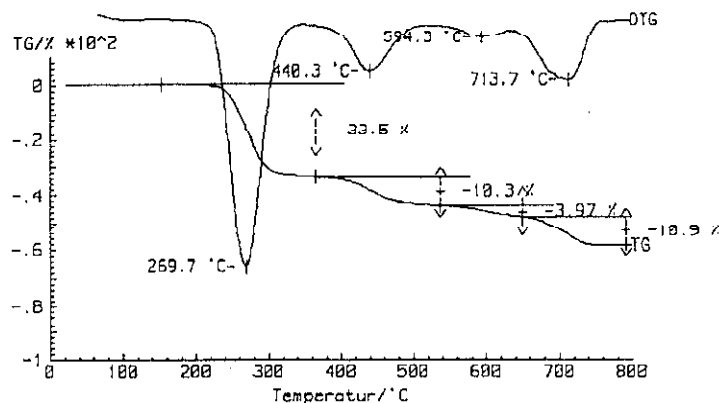


Abb. 2 TG- und DTG-Kurve der thermischen Zersetzung von PVC-Fußbodenbelag (25 mg; 10 K min⁻¹; Stickstoff)

Der Gesamtmasseverlust dieser Probe beträgt nur noch ca. 60%. Die einzelnen Abbaustufen werden bei dieser additivierten Probe vermutlich von der Zersetzung der Additive einerseits und auch von der HCl-Absorptionfähigkeit der Kreide beeinflusst.

Die Maxima der Peaks der DTG-Kurve sind für die erste Abbaustufe gegenüber reinem PVC deutlich erhöht. Gleichzeitig ist eine Verminderung der entsprechenden Temperatur für das Maximum des DTG-Peaks der zweiten Abbaustufe festzustellen. Die Temperaturmaxima der DTG-Peaks (°C) betragen für Hart-PVC: 269; 459; für Weich PVC 1:285; 438 und für Weich PVC 2:270; 440.

Auch im MS-Scan zeigen sich bei der Temperatur der ersten Abbaustufe deutliche Unterschiede durch die Zusatzstoffe: neben Chlorwasserstoff ($m/z=36$)

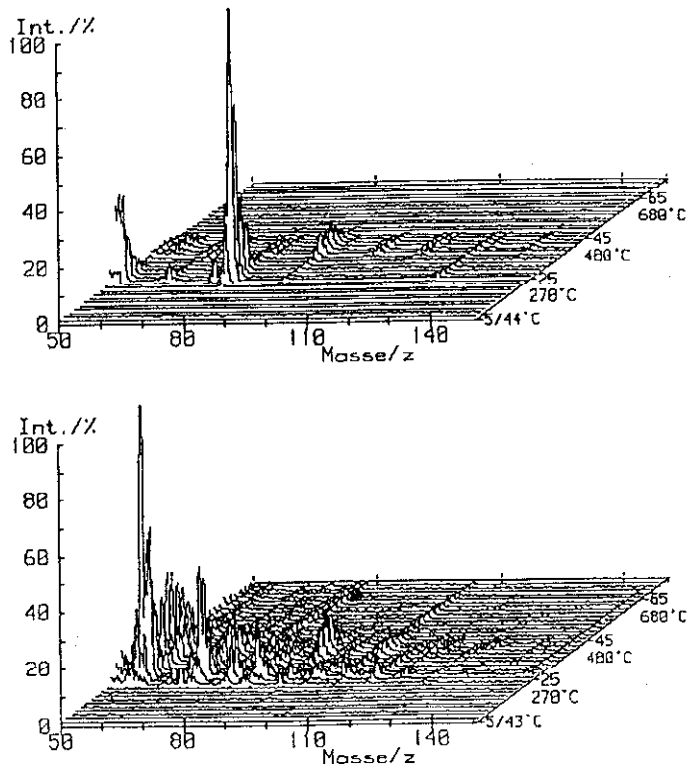


Abb. 3 Übersichtsscans im Massenbereich m/z =(50 bis 150) der simultan gewonnenen Massenspektren; oben: reines PVC; unten: PVC-Fußbodenbelag (Weich-PVC)

und Benzol ($m/z=78$) sind auch zahlreiche andere Bruchstücke zu beobachten (Abb. 3).

Ein Hinweis auf die Zusatzstoffe [6] sind ebenso die höheren Intensitäten der Massenzahlen 91 (Tropylum) und 44 (CO_2), die ganz besonders auch schon in der ersten Stufe auftreten (nicht PVC-typische organische Fragmente). Im Unterschied zum reinen PVC entstehen noch vor der Dehydrochlorierung Wasser, kurzkettige Kohlenwasserstoffe und Benzol, d.h. der Zersetzung von PVC geht die einiger Zusatzstoffe voraus (Scan bei 263°C) und neben Chlorwasserstoff und Benzol werden zahlreiche andere Produkte freigesetzt (Scan bei 283°C).

Die mittels adiabatischer Verbrennungskalorimetrie bestimmten Brennwerte geben den Hinweis, daß die thermische Entsorgung des hochgefüllten PVC-Fußbodenbelages ungünstig ist – abgesehen von evtl. umweltpolitischen Bedenken. Der Brennwert des Hart-PVC beträgt 20.9 MJ kg^{-1} , die Brennwerte der beiden Fußbodenbeläge dagegen 14.4 bzw. 12.1 MJ kg^{-1} . Sie liegen damit nur knapp oberhalb des Grenzwertes für eine energetische Verwertung laut Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz.

Nach Charakterisierung der Ausgangsprodukte erfolgte eine erste Untersuchung zu Effizienz und Selektivität diverser Lösungsmittel für Weich-PVC-Fußbodenbeläge mittels TG und simultanen TA/MS-Untersuchungen. Als Lösungsmittel wurden unter anderem Aceton, Methylethylketon (MEK), Ethylacetat und Tetrahydrofuran (THF) verwendet.

Mit Ausnahme des Tetrahydrofurans bewirkten die genannten Lösungsmittel nur eine Quellung und Schichttrennung der eingebrachten Fußbodenbelagstücke in eine dünne klare, transparente Schicht, eine dünne weiße Schicht, die offenbar das Muster des Belags trug, und eine dickere graue Schicht.

Vermutlich haften sie lediglich infolge des Kalenderdrucks bei der Herstellung aufeinander und werden durch eindringendes Lösungsmittel leicht separiert.

Die Untersuchung der Zusammensetzung dieser separierten Bestandteile und von aus verschiedenen THF-Lösungen hergestellten Proben ergab folgende Ergebnisse.

Klare, transparente Probenteile

Die gewonnenen Kurven entsprechen weitgehend denen eines reinen PVC. Der Masseverlust ist, wie für PVC typisch und üblich, zweistufig. Ebenso geben die Ergebnisse der Massenspektrometrie durch das Auftreten von Chlorwasserstoff, Benzol und Tropylium die PVC-Zersetzung wieder. Zusätzlich auftretende Fragmente (Scan bei 428°C) deuten darauf hin, daß das Material Stabilisatoren enthält. Dies könnte auch den geringeren Gesamtmasse-Verlust (78,9%) begründen, da die anorganischen Stabilisator-Bestandteile bis zu hohen Temperaturen beständig sind.

Weißer Probenteile

Der Gesamtmasseverlust von 58,7% ist dem der Original-Belag-Probe im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Die Befunde der Massenspektrometrie entsprechen dem ebenfalls. Bereits die Farbe der Probe deutet darauf hin, daß sie mit Kreide gefüllt ist. Entsprechend ist ihr Verhalten beim thermischen Abbau, der sich in vier Stufen vollzieht (ähnlich Gesamtprobe). Temperatur des DTG-Peak-Maximums (°C) (Masseverlust der zugehörigen Stufe (%)): 278 (31,8); 441 (10,2); 594 (5,1); 704 (11,6).

Die beiden erstgenannten Stufen entsprechen wieder der üblichen PVC-Zersetzung. Die letzte Stufe beinhaltet die Carbonat-Zersetzung unter CO₂-Bildung. Die vorletzte Stufe kann als von Hilfsstoffen herrührend vermutet werden.

Graue Probeteile (Trägerschicht)

Im Vergleich zu den anderen Proben ist dieser Teil der Gesamtprobe besonders hoch gefüllt, die letzte Abbaustufe zeigt einen Verlust von 14,3%, während die Originalprobe nur 10,5% aufweist.

Die typische Zersetzung des PVC dagegen wird wesentlich geringer als bei den anderen Proben wiedergegeben (Scan bei 266°C, Ionenstromkurven Chlorwasserstoff (36) und Benzol (78)), es dominieren offenbar die Zersetzungs Vorgänge der vielfältigen Additive. Wie vermutet, ist die Intensität des Kohlendioxid ($m/z=44$) sehr stark ausgeprägt, insbesondere im Temperatur-Bereich der Carbonat-Zersetzung (600 bis 720°C).

Folie aus einer 33%igen THF-Lösung

In 20 g THF wurden 10 g des Fußbodenbelags gelöst. Ein kleiner Teil der zunächst homogen wirkenden grauen, viskosen Lösung wurde in eine breite Petri-Schale dünn eingegossen. Durch Verdampfen des Lösungsmittels bildete sich eine dünne Folie.

Aus den TG- und MS-Ergebnissen lassen sich keine markanten Unterschiede gegenüber den Befunden der Ausgangsprobe erkennen. Das bedeutet, daß durch die Lösung in dieser Konzentration und Probennahme nach kurzer Zeit keine stoffliche Trennung eingetreten ist.

Folie aus einer 33%igen Lösung (Lösungstemperatur: 50°C)

Unter den gleichen Konzentrationsbedingungen wie bei Probe (IV), jedoch bei einer Temperatur von 50°C, wurde gleichfalls eine Lösung und anschließend eine Folie hergestellt. Unter der Wirkung besserer Lösungsbedingungen und der niedrigeren Viskosität der Lösung weist diese Folie gravierende Unterschiede auf. Die Zersetzung ist, abgesehen von einem kleinen Lösemittel-Verdampfungseffekt, nur noch zweistufig und enthält lediglich die Merkmale der Zersetzung des PVC und organischer Hilfsstoffe. Es fehlt jeder Hinweis auf die Zersetzung des Füllstoffes. Temperatur des DTG-Peak-Maximums (°C) (Masseverlust der zugehörigen Stufe (%)): 89 (2); 286 (68); 430 (19).

Folie aus einer 20%igen Lösung

Die Änderung der Konzentration (20%) führt auch bei Raumtemperatur zu einer Lösung, aus der sich rasch zwei Phasen bilden: eine klare niedrigviskose Lösung (PVC) und ein grauer pastöser Bodensatz (Kreide). Eine aus der Lösung hergestellte Folie weist das gleiche thermoanalytische und massenspektrometrische Bild auf wie die vorgenannte Probe (V).

Folie aus einer 20%igen Lösung (Lösungsmittel: THF-Wasser-Azeotrop)

In der technischen Recyclingpraxis würde das THF im Kreislauf geführt und damit ökonomisch mit dem Azeotrop (Mischung von 94.6 Mass.-% THF und 5.4 Mass.-% Wasser [7]) gearbeitet. Die Nutzung des Azeotrops als Lösungsmittel

bei Raumtemperatur führte bei einer 20%igen Lösung, zu den gleichen guten Ergebnissen.

Fällungsprodukt einer 33%igen THF-Lösung in Wasser

Die gewonnenen thermoanalytischen Kurven unterscheiden sich nur sehr geringfügig von denen der Ausgangsprobe. Die Anteile der PVC-Zersetzung und der Kreide-Zersetzung sind etwas größer – der Gesamtmasseverlust ist mit 61.9% ebenfalls höher. Lediglich der Anteil der Hilfsstoffe, die kleine Stufe um 590 bis 600°C verursachend, sinkt leicht. Damit scheint eine sinnvolle Verwendung der hohen Konzentration des Belages in THF im Sinne einer angestrebten Polymerraffination als fragwürdig. Dieser Schluß stimmt mit den Befunden an Probe (IV) überein.

Ein Vergleich der MS-Ergebnisse zwischen der diskutierten und der Ausgangsprobe bestätigt die Vermutung, daß die Konzentration der Hilfsstoffe etwas reduziert ist.

Die DSC-Untersuchungen dienten besonders zur Beurteilung des Trocknungsverhaltens der feuchten Proben bzw. zur Wirksamkeit der getrockneten Proben. Dabei werden auch Hinweise auf eingeschlossene Lösungsmittel und deren Auswirkung auf bestimmte Materialeigenschaften erhalten. Mit den gemessenen Verdampfungsenthalpien wurde das Vorliegen von reinen Rest-THF oder Wasser bzw. von Mischungen beurteilt.

Ans den Laborversuchen zu Recycling-Prozess wurden 24 Proben thermoanalytisch untersucht. Es handelt sich um feuchte und getrocknete Substanzen nach der Fällung der THF-Lösungen in Wasser, nach Filtration und nach Trocknung.

Die messende Verfolgung der Verdampfung größerer Probenanteile mittels DSC ist ein experimentelles Problem, das im Schatten von Bedingungen für eine Verdampfung im Sinne eines thermodynamischen Gleichgewichtes besteht. Dieses Problem führte auch im vorliegenden Fall dazu, daß mehrere Versuche mit der gleichen Probe nötig waren, wobei Einwaage und Lochdurchmesser variiert wurden. Zur Vervollständigung der durch das DSC gewonnenen Daten wurde bei den Proben eine Auswaage vorgenommen, um eine Information über den eingetretenen Masseverlust infolge Verdampfung zu erhalten. Bei hohen Masseverlusten kommt es infolge der starken Veränderung der spezifischen Wärmekapazität zur Verschiebung der Basislinie. Auftretende Peaks wurden daher mit einer sigmoidalen Basislinie ausgewertet.

Aus dem vielfältigen Untersuchungsmaterial sind folgende Schlüsse möglich:

– Das Fällungsmittel Wasser ist durch schonende Trocknung gut wieder aus dem Produkt zu entfernen. Eine geringe Restfeuchtigkeit stört nicht hinsichtlich der Materialeigenschaften, sie wirken nicht als Weichmacher.

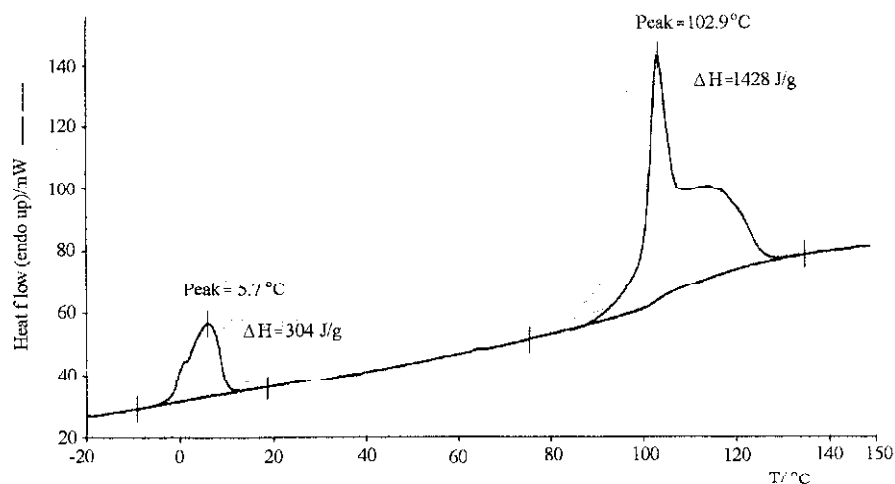


Abb. 4 DSC-Aufheizkurve eines aus Weich-PVC recycelten Produkts, Filterkuchen nach Lösung in Tetrahydrofuran und Fällung in Wasser (5.3 mg; 10 K min^{-1} ; Entalpiedifferenzen beziehen sich auf Masse des Verlustes zum Vergleich: Verdampfungswärme des Wassers nach [8]: 2259 J g^{-1})

– Dagegen ist das Lösungsmittel Tetrahydrofuran, auf das Abdampfen bezogen, in drei Formen gebunden. Sehr kleine Mengen haften offenbar nur an und verdampfen bei einer Temperatur, die in etwa dem Siedepunkt bei Normaldruck entspricht. Größere Anteile verdampfen zusammen mit vorhandenem Wasser bei erhöhten Temperaturen (Abb. 4). Dabei ist bei TG/MS-Messungen am gleichen Probenmaterial aus einigen MS-Scans zu entnehmen, daß innerhalb des gemeinsamen Verdampfungseffektes eine Selektion eintritt. THF ist nur anfangs enthalten. Kleine Mengen THF werden von der Polymermatrix eingeschlossen und verdampfen daraus erst bei Temperaturen, die weit oberhalb der normalen Siedetemperatur des THF liegen. In diesen Fällen tritt ein weichmachender Effekt auf, die Glasübergangstemperatur wird stark abgesenkt. Bei der Extrusion solcher Produkte entweichen die eingeschlossenen Lösungsmittelreste unvollständig.

– Bei der Lösung des reinen Hart-PVC in THF und der weiteren Verarbeitung ist bei geeigneter Verfahrenstechnik mit den angewendeten Methoden keine Eigenschaftsminderung meßbar.

– Bei der Lösung der Real-Probe, des Fußbodenbelags, ist mit einer Verteilung in Lösung und Sediment zu rechnen. Kleine Anteile des Polymeren werden auch noch im Sediment gefunden das einen Glasübergang bei 55°C aufweist. Aus der Änderung der spezifischen Wärmekapazität wird auf einen PVC-Anteil von etwa 5% geschlossen. Damit befindet sich der Hauptteil des PVC und der Additivs in der Lösung. Dies wird an den MS Scans deutlich: Eine Fülle von organischen Bruchstücken, die bei der thermischen Zersetzung von reinem PVC nicht auftreten, werden detektiert. Markant ist das Auftreten der Massenzahl

149, die typisch für Phthalate ist. Dieser Befund erklärt auch das Ausbleiben eines Glasübergangs in der DSC-Aufheizkurve.

* * *

Wir bedanken uns bei der Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, für die freundliche Unterstützung im Applikationslabor Bodenseewerk und die Gelegenheit, dort unsere Messungen durchzuführen, sowie bei der Fa. IKA Analysetechnik GmbH, Heitersheim, Herrn Reichert, für die Durchführung der verbrennungskalorimetrischen Messungen.

Literatur

1. J. Brandrup, M. Bittner, W. Michaeli und G. Menges, die Wiederverwertung von Kunststoffen, Hanser Verlag, München 1995.
2. Anon, PVC-Recycling im Überblick, Arbeitsgemeinschaft PVC & Umwelt, Bonn 1995.
3. A. Thiele, Materialrecycling von Thermoplasten über Lösen. Wirtschaftlichkeit und hohe Materialqualität durch Integration und Einsparung von Verfahrensschritten Kunststoff + Recycling 10, Berlin 1994.
4. W. Hayduck, H. Laudie und O. H. Smith, J. Chem. and Eng. Data, 18 (1973) 373.
5. H. Utschick, M. Ritz, H.-I. Mallon, M. Arnold, W. Ludwig, A. Kettrup, G. Matuschek und J. Cyris, Thermochim. Acta, 234 (1994) 139.
6. J. Ewender, L. Gruber, C. Krebs, G. Wolz und P. A. Bautista, Thermische Belastung von PVC mit Organozinnstabilisatoren, Verpackungs-Rundschau 9 (1995) pp. 80–82.
7. E. Bartholomä u. a. (Herausgeber), Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie Weinheim, New York 1976.
8. E. Lax und C. Synowietz (Herausgeber), D'Ans-Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin - Heidelberg - New York 1967