



Andreas Oesterreicher

Untersuchung von C3 und C4 Poly(ethern) im
Hinblick auf das chemische Recycling von
Polyurethanen

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs
der Studienrichtung Technische Chemie
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Dipl.-Chem. Univ. Ass. Dr. rer.nat. Frank Wiesbrock
Institut für Chemische Technologie von Materialien
Technische Universität Graz

Mai 2011

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	3
3	Bisheriger Kenntnisstand	5
3.1	Chemie der Polyurethane	5
3.1.1	Katalysatoren	6
3.1.2	Treibreaktionen	6
3.1.3	Nebenreaktionen	7
3.1.4	Rohstoffe	10
3.2	Recycling von PUR Produkten	15
3.2.1	Hydrolyse	17
3.2.2	Acidolyse und alkalische Spaltung von Polyurethanen	18
3.2.3	Alkoholyse	19
3.2.4	Glycolyse	19
3.2.5	Aminolyse	24
3.2.6	Kombination von Glycolyse und Aminolyse	24
3.2.7	Glycolyse der Firma Getzner Werkstoffe GmbH	25
3.2.8	Polyolyse	27
4	Ergebnisse und Diskussion	30
4.1	Vorversuch mit 1,4-Butandiol (BDO)	30
4.2	Polyol A: difunktioneller PTHF-basierender C4-Poly(ether)	32
4.2.1	Ermittlung der Viskosität für Granulate hohen Raumgewichts	32
4.2.2	Visuelle Beurteilung des Recyclats	34
4.2.3	GPC-Ergebnisse	35
4.2.4	MDA Analyse	38
4.2.5	Einfluss des leichten Raumgewichts auf Viskosität und MDA	40
4.2.6	¹ H-NMR Analyse	43
4.2.7	Interpretation der Reaktionskinetik von Polyol A	48
4.2.8	2D- ¹ H-NMR	49
4.2.9	Verfahrenstechnischer Einfluss des Reaktors auf die Polyolyse	52
4.2.10	Rheologische Untersuchung des Recyclats	55
4.2.11	Hydroxyl- und Aminzahl des Recyclats	56
4.2.12	Zusammenfassung Polyol A	56
4.2.13	Ausblick – Katalyse durch Harnstoff	57
4.3	Trifunktionelles PPG-basierendes C3-Poly(ether)polyol: Polyol B	61
4.3.1	Ermittlung der Viskosität für Granulat hohen Raumgewichts	61
4.3.2	Einfluss des leichten Raumgewichts	62
4.3.3	Ermittlung der idealen Aufschlusstemperatur	63
4.3.4	MDA Messung	64
4.3.5	Visuelle Betrachtung des Recyclats	65

4.3.6	Rheologische Untersuchung des Recyclats	65
4.3.7	¹ H-NMR Analyse	66
4.3.8	Hydroxyl- und Aminzahl des Recyclats	67
4.3.9	Zusammenfassung Polyol B	67
4.4	Difunktionelles PPG-basierendes C3-Poly(ether)polyol: Polyol C	68
4.4.1	Ermittlung der Viskosität für Granulat hohen Raumgewichts	68
4.4.2	Visuelle Betrachtung des Recyclats	69
4.4.3	Einfluss des leichten Raumgewichts	70
4.4.4	Steigerung des Recyclinganteils	71
4.4.5	MDA Analyse	72
4.4.6	Analytische Untersuchung der Flocken	73
4.4.7	FTIR-Analyse	73
4.4.8	¹ H-NMR Untersuchung der Flocken des leichten Raumgewichts....	77
4.4.9	Analytische Untersuchung des Recyclats	80
4.4.10	¹ H-NMR Untersuchung des Recyclats	80
4.4.11	Hydroxyl- und Aminzahl des Recyclats	80
4.4.12	Rheologische Untersuchung des Recyclats	80
4.4.13	Zusammenfassung Polyol C	81
4.4.14	Ausblick: Dispergieren der Flocken	82
5	Zusammenfassung	86
6	Abstract	88
7	Danksagung	90
8	Experimentalteil	92
8.1	Allgemeine Durchführung	92
8.2	Analysenmethoden	93
8.2.1	Rheologie	93
8.2.2	MDA-Analytik	96
8.2.3	IR-Spektroskopie	97
8.2.4	¹ H-NMR Spektroskopie	98
8.2.5	Gelpermeationschromatographie	98
8.2.6	Aminzahl	99
8.2.7	Hydroxylzahl (OH-Zahl)	99
8.3	Chemikalien	100
9	Anhang	101
10	Referenzen	106

1 Einleitung

Polyurethane (PUR) sind Kunststoffe, welche sich in unserem alltäglichen Leben etabliert haben und nicht mehr daraus wegzudenken sind. Hauptanwendungsbereiche sind die Bau- und Dämmindustrie, die Fahrzeug-, Luft- und Raumfahrtindustrie, sowie der Möbel- und Matratzensektor. Diese Bereiche machen zusammen etwa 70 % des Verbrauchs der PUR-Gesamtproduktion aus. Weitere Anwendungen findet man in der Farben- und Lackindustrie, sowie im Schuhproduktionssektor, Sport- und Freizeitbereich. Außerdem werden sie für Verpackungsmaterialien, Vergussmassen in der Elektroindustrie oder für Bekleidungen mit Kunstlederoptik eingesetzt.[1], [2] Die Verteilung von PUR nach Branchen in den 27 EU Staaten aus dem Jahr 2009 ist in Abbildung 1 dargestellt. Die weltweite Produktion von PUR im Jahr 2007 betrug 15,9 Millionen Tonnen. Bis zum Jahr 2012 wird eine Produktionssteigerung auf 18,7 Millionen Tonnen prognostiziert.[3] Trotz dieser Zahlen machen PUR-Produkte derzeit nur 3-4% der weltweiten Kunststoffproduktion aus, in Europa sind es 7%.[2]

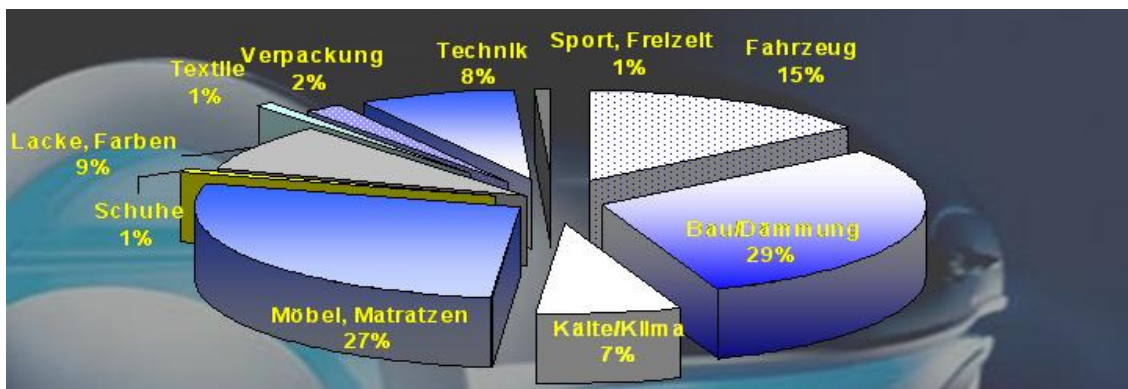


Abbildung 1: Branchenaufteilung von PUR in den EU-27 Staaten im Jahr 2009.[1]

Aufgrund der stetig steigenden Produktionsmengen und den damit anfallenden chemisch hochwertigen Abfällen ist es sinnvoll, sich mit der Thematik PUR-Recycling zu beschäftigen. Die Gründe dafür sind wirtschaftliche und umwelttechnische Aspekte. Zum einen sind es steigende Rohstoffkosten, die sich aus der Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen ergeben, zum anderen der Aspekt der ökologisch sinnvollen Nachhaltigkeit. Da die derzeit verwendeten fossilen

Energieträger nicht in unerschöpflichem Ausmaß vorhanden sind, ist die Welt zu einem sorgsameren Umgang mit ihren Ressourcen verpflichtet.

Durch eine effektivere (mehrfache) Nutzung der verfügbaren Materialien werden nicht nur Ressourcen gespart, sondern auch CO₂-Emissionen reduziert, die maßgeblich an der globalen Erderwärmung und dem daraus resultierenden Klimawandel beteiligt sind.

Die PUR Recyclingmethoden können grob in physikalisches, chemisches und thermisches Recycling unterteilt werden. Während bei physikalischem Recycling die Zusammensetzung des PUR nicht verändert wird, werden beim chemischen Recycling Produkte in Form von definierten Rohstoffen wieder gewonnen. Thermisches Recycling beinhaltet die Gewinnung von chemischen Basisrohstoffen sowie die kontrollierte Verbrennung von PUR unter Nutzung der dabei entstehenden thermischen Energien. (Energier recycling). PUR Materialien nach Erfüllen ihres Verwendungszwecks auf Deponien zu lagern ist jedoch, gerade aufgrund ihres hohen Raumbedarfs, aus ökonomischer und ökologischer Sicht sicherlich die schlechteste Form der Entsorgung.

Der Polyurethanmarkt unterteilt sich in flexible Weichschäume (Blockschaum und Formschaum), Hartschäume, Elastomere, Thermoplaste, Beschichtungen, Bindemittel, Adhäsiva, Dichtungsmittel, sowie RIM (Reaction-Injection-Moldings). Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem Recycling mikrozellulärer PUR-Elastomere der Firma Getzner Werkstoffe GmbH. Elastomere machen nur einen kleinen Teil der weltweit eingesetzten PUR Systeme aus. So waren es im Jahr 2008 nur 5,5% des weltweiten Verbrauchs.[4] Trotzdem ist gerade hier Recycling sinnvoll, da meist hochwertige und teure Rohstoffe eingesetzt werden.

Die Firma Getzner Werkstoffe GmbH stellt seit 1975 hochelastische Werkstoffe zur Dämmung und Isolierung von Schwingungen (Masse-Feder-Systeme) her. Mit einer PUR-Produktpalette basierend auf den beiden am Weltmarkt führenden Werkstoffen Sylomer® und Sylodyn® bietet die Firma Getzner Werkstoffe GmbH Lösungen zur Schwingisolierung vorwiegend in den Sektoren Bahn, Bau und Industrie an. Dabei entstehen entsprechend große Mengen an Produktionsabfällen, die einem Recyclingprozess zugeführt werden sollen.

2 Aufgabenstellung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem chemischen Recycling von mikrozellularen PUR-Elastomeren der Firma Getzner Werkstoffe GmbH. Die Firma Getzner Werkstoffe GmbH betreibt seit Mitte der 80er Jahre eine Recyclinganlage, bei der interne Produktionsabfälle der Produktpalette Sylomer® auf chemischer Basis recycelt werden. Produktionsabfälle des Werkstoffs Sylodyn® werden derzeit noch nicht wiederverwertet und verursachen somit nicht zu vernachlässigende Entsorgungskosten. Aufgrund der in den letzten Jahren steigenden Produktionsmenge des Werkstoff Sylodyn® und aufgrund der darin im Vergleich zu Sylomer® teureren Rohstoffkomponenten steht in Planung, die Produktionsabfälle des Werkstoffs Sylodyn® ebenso wiederzuverwerten. Dazu soll die bereits bestehende Recyclinganlage verwendet werden.

Angesichts der vorliegenden Situation ist es Ziel dieser Arbeit, verschiedene Polyole im Hinblick auf deren Einsatzmöglichkeit als Aufschlusskomponenten im chemischen Recycling zu testen. Es soll dabei die Polyolyse (Alkoholyse) des Werkstoffes Sylodyn® untersucht werden. Eingesetzt werden verschiedene poly(propylenoxid)-basierte Polyole (Polyol B und Polyol C) und ein poly(tetramethylenglycol)-basiertes Polyol (Polyol A). Die Polyolyse wird am bereits zerkleinerten Sylodyn®-Granulat durchgeführt werden. Dabei wird das Granulat bei hohen Temperaturen mit einem Poly(ether)polyol, der Aufschlusskomponente, zur Reaktion gebracht. Dadurch wird eine Depolymerisation des PURs erreicht. Das daraus erhaltene Recyclat wird durch die zunehmende Degradierung des Polymers in seiner Viskosität verringert. Somit kann es anschließend wiederum in den firmeninternen Produktionskreislauf rückgeführt werden.

Aus verfahrenstechnischen Gründen wird eine dynamische Viskosität von weniger als 10'000 mPa·s gefordert. Die Durchführung der Arbeit verläuft vorerst im Labormaßstab.

Durch die während des Recyclingprozesses ablaufenden Nebenreaktionen kann es zur Bildung verschiedener Nebenprodukte kommen. Eines dieser Nebenprodukte ist das dem eingesetzten Diisocyanat MDI (Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat) analoge primäre Amin MDA (4,4'-Diaminodiphenylmethan). Dieses ist als toxisch eingestuft und steht im Verdacht, für den Menschen krebserregend zu sein.[5] Eine weitere Vorgabe dieser Arbeit ist daher die Einhaltung des erlaubten MDA-Grenzwertes von 0,1%. Wird dieser überschritten, so sind die hergestellten Recyclate deklarierungspflichtig und bedürfen eines erhöhten sicherheitstechnischen Aufwands bei ihrer Lagerung.

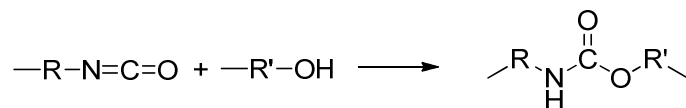
Das bisherige Recyclingverfahren bedient sich der Glycolyse von Sylomer®-Granulaten. Als Spaltalkohol wird die niedermolekulare Verbindung 1,4-Butandiol (BDO) eingesetzt. Nachteilig beim Einsatz von BDO ist die hohe OH-Zahl des entstehenden Recyclats. Diese reduziert den möglichen prozentuellen Recyclat-Anteil in Recyclingprodukten, da bei zu hohen BDO Anteilen im Produkt dessen Qualität stark eingeschränkt wird. In ersten Vorversuchen konnten mit BDO bei Sylodyn® außerdem aufgrund von nicht-newton'schem Fließverhalten des Recyclats keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden, weshalb nach anderen Methoden gesucht wird.

Da die gewünschten Eigenschaften der PUR-Produkte sehr von den eingesetzten Rohstoffen abhängen, wird die Auswahl der in Frage kommenden Aufschlussreagentien stark eingeschränkt. Es liegt daher nahe, auf Reaktionskomponenten zurückzugreifen, die bereits in der Rezeptur des PUR-Produkts enthalten sind. Somit fällt die Wahl auf die Gruppe der oben genannten Polyole. Auch wenn diese aufgrund ihrer geringen OH-Funktionalitäten für den chemischen Aufschluss in größerer Menge eingesetzt werden müssen als ihre analogen niedermolekularen Komponenten, haben sie den Vorteil, dass die erhaltenen Recyclate geringe OH-Zahlen aufweisen. Somit ist auch bei höheren Recyclinganteilen im Produkt nicht mit qualitativen Verschlechterungen zu rechnen.

3 Bisheriger Kenntnisstand

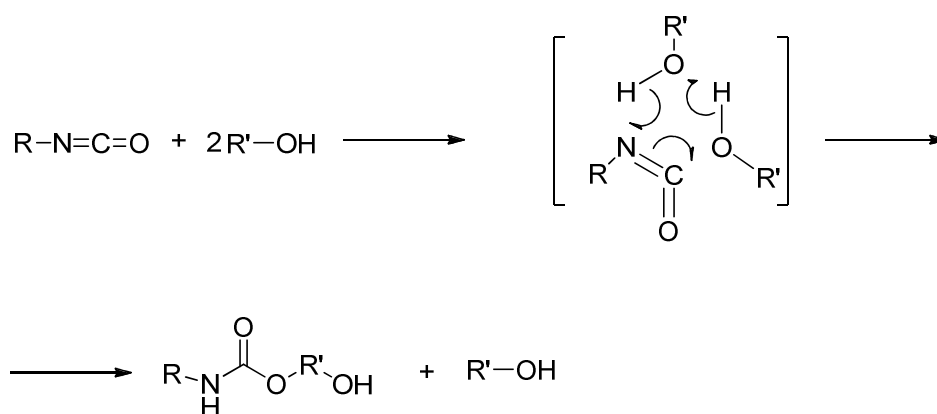
3.1 Chemie der Polyurethane

Im Jahr 1937 wurde die PUR Synthese von Otto Bayer *et al.* entdeckt.[6] Es handelt sich dabei um eine Polyadditionsreaktion einer Verbindung mit mindestens zwei Hydroxyl-Gruppen und einer Verbindung mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen. Dadurch kommt zur Bildung der charakteristischen Urethanbindung (-NH-CO-O-) (Schema 1).



Schema 1: Bildung der Urethanbindung aus einem Isocyanat und einem Alkohol.

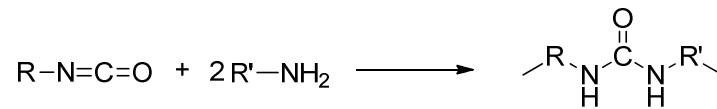
Es kommt zu einem nukleophilen Angriff der Hydroxy-Gruppe an das elektrophile C-Atom der Isocyanat-Gruppe. Die Reaktion verläuft dabei über einen sechsgliedrigen Übergangszustand und Verschiebung eines Protons der H-aktiven Komponente (R-OH) zur Stickstoffbindung des Isocyanats (Schema 2).[7]



Schema 2: Mechanismus der Bildung der Urethanbindung.

Werden Monomere mit nur zwei Funktionalitäten eingesetzt, führt dies zu linearen Polymeren. Durch den Einsatz von mehrfach funktionellen Monomeren (z.B.:

Glycerin) kommt es zu räumlich vernetzten Strukturen.[2] Die Reaktion der Isocyanate ist nicht nur auf Alkohole und Phenole beschränkt. So reagieren beispielsweise sekundäre und primäre Amine aufgrund ihrer höheren Nucleophilie noch schneller unter der Bildung von Harnstoffen (Schema 3).[8]



Schema 3: Bildung von Harnstoffen.

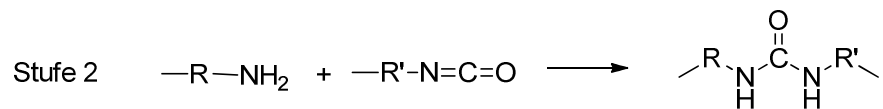
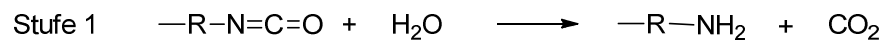
3.1.1 Katalysatoren

Die PUR-Reaktion ist exotherm und kann entweder autokatalytisch (beispielsweise über das freie Elektronenpaar des Urethan-Stickstoffs) oder über Katalysatoren gesteuert werden. Saure Verbindungen verzögern die Reaktion, basische beschleunigen sie.[8] Die am häufigsten verwendeten Katalysatoren sind stickstoffhaltige Verbindungen, die über einen tertiären Stickstoff, eine organometallische Komponente oder eine Lewis Säure verfügen.[9] Gängige, in der Produktion von hochelastischen Schäumen verwendete Katalysatoren sind N,N'-Dimethylcyclohexylamin, N,N'-Dimethylpiperazin, Diazabicyclooctan, N,N'-Dimethylethanolamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, Zinndioctanoat, Dibutyl-Zinndilaurat, sowie organische Verbindungen in Kombination mit Titan, Blei und Bismut.[10] In neueren Anwendungen werden verstärkt organometallische Katalysatoren aus andern Kunststoffzweigen eingesetzt. Diese umfassen vorwiegend die Metalle Zink, Zirkonium und Eisen.[11]

3.1.2 Treibreaktionen

Neben der eigentlichen PUR-Reaktion ist eine weitere Reaktion für die Herstellung von Schäumen von großer Bedeutung. Durch Anwesenheit von Wasser läuft parallel zur Polyurethanreaktion die in Schema 4 dargestellte zweistufige Reaktion ab. Es wird in der ersten Stufe das dem Isocyanat analoge Amin sowie

Kohlendioxid gebildet. Das Amin setzt sich in der zweiten Stufe mit sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit mit einem weiteren Diisocyanat um. Dadurch wird eine Harnstoffbindung geformt. Stufe 2 verläuft analog zu Schema 4.



Schema 4: Zweistufige Reaktion von Isocyanaten und Wasser.

Diese Reaktion kann gezielt als Treibreaktion genutzt werden. Durch das entstehende Kohlendioxid wird der Schäumungsprozess induziert. Wasser gilt somit als chemisches Treibmittel. Diese Reaktion stellt eine Alternative zu den früher eingesetzten FCKWs dar. Diese wurden aufgrund ihrer starken negativen Auswirkungen auf die globale Ozonschicht weltweit für industrielle Zwecke verboten (Montreal Protokoll, 1989).[4] Für die Herstellung von mikrozellularen Elastomeren ist die Treibreaktion durch Wasser entscheidend. Da der Wassergehalt oft sehr gering ist, ist eine genaue Dosierung notwendig.

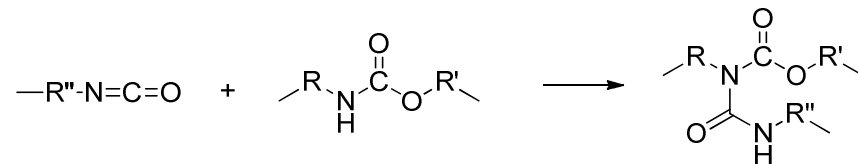
Wasser ist jedoch nicht immer als Treibmittel verwendbar. Deswegen werden zur PUR Herstellung auch physikalische Treibmittel eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, die durch die entstehende Reaktionswärme verdampfen. Beispiele dafür sind flüssiges CO₂, HCFCs, HFCs, Pentan, Aceton, Cyclopentan, Methylal, Methylformiat u.a.[2], [4], [7]

3.1.3 Nebenreaktionen

Um den Prozess des chemischen Recyclings von PUR Werkstoffen zu verstehen, ist es hilfreich, die wichtigsten chemischen Reaktionen zu kennen, die neben der Urethan-Reaktion ablaufen können. Es handelt sich dabei um chemische Gleichgewichte, welche stark von den entstehenden Reaktionstemperaturen

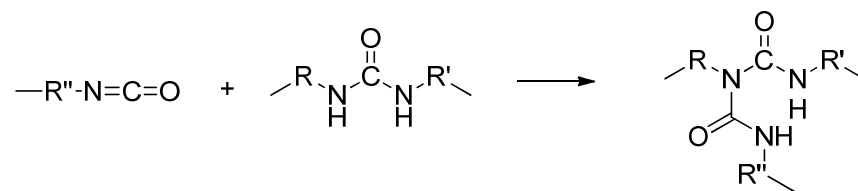
abhängig sind. Neben der Bildung von Harnstoffen und der Reaktion von Isocyanaten mit Wasser können folgende Nebenreaktionen auftreten:[7], [8]

- Die Reaktion von Isocyanaten mit einer bestehenden Urethangruppe. Dies führt zur Bildung von Allophanaten und damit zu Verzweigungen im Polymer (Schema 5).



Schema 5: Bildung von Allophanaten.

- Die Reaktion von Isocyanaten mit bestehenden Harnstoffgruppen. Dies führt zur Bildung von Biureten (Schema 6). Auch Biurete verursachen Verzweigungen im Polymer.



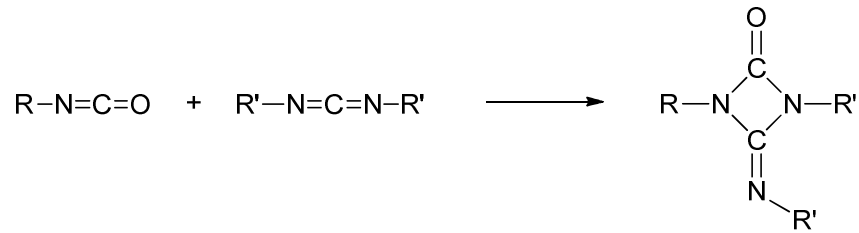
Schema 6: Bildung von Biureten.

- Zwei Isocyanate können unter Abspaltung von CO₂ mit sich selbst zu Carbodiimiden reagieren (Schema 7). Diese sind stets linear und bilden steife Gruppen.



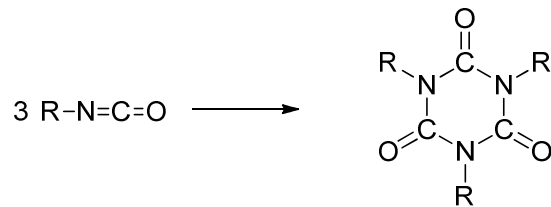
Schema 7: Bildung von Carbodiimiden.

- Gebildete Carbodiimide sind reaktiv und können beispielsweise mit Isocyanat weiter zu Ureton-iminen (Schema 8) reagieren.



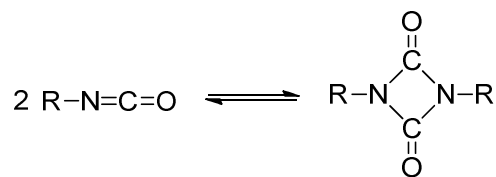
Schema 8: Bildung von Ureton-aminen.

- Trimerisierung von Isocyanaten zu 1,3,5-Triazinonen (Isocyanuraten) (Schema 9). Diese Reaktion verläuft exotherm und startet bereits bei niedrigen Temperaturen. Die Bildung von Isocyanuraten kann gezielt katalysiert werden und wird zum Aufbau harter Schaumstoffe eingesetzt.



Schema 9: Bildung von 1,3,5-Triazinonen.

- Dimerisierung von zwei Isocyanaten zu Uret-2,4-dionen (Schema 10). Aufgrund der leichten Rückspaltung ist diese Reaktion technisch von nur geringer Bedeutung.



Schema 10: Bildung von Uretdionen.

3.1.4 Rohstoffe

Die Auswahl der eingesetzten Rohstoffe und deren Kombination spielen bei der Formulierung von PUR die entscheidende Rolle und tragen wesentlich zu Struktur, Eigenschaften und Qualität des Produktes bei. Schlüsselemente bilden dabei die verwendeten Diisocyanate sowie die eingesetzten Polyole.

3.1.4.1 Diisocyanate

Bei der PUR Synthese werden die beiden aromatischen Diisocyanate MDI (4,4'-Diphenylmethandiisocyanat) und TDI (Toluol-2,4-diisocyanat) am häufigsten verwendet (Abbildung 2).

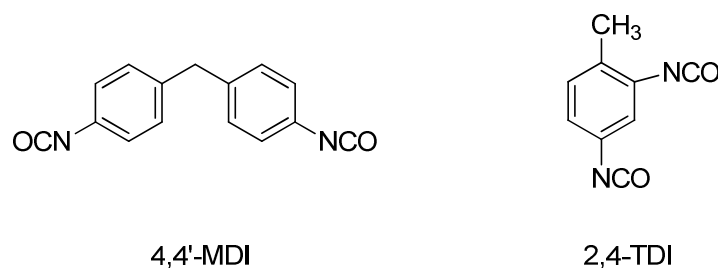


Abbildung 2: Die beiden am häufigsten eingesetzten Diisocyanate 4,4'-MDI und 2,4-TDI.

Die gängigsten aliphatischen Diisocyanate sind 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) und Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI). Diese werden aufgrund erhöhter Lichtstabilität und Wetterresistenz vor allem in Beschichtungssystemen eingesetzt. Im Jahr 2005 machten sie weltweit jedoch nur rund 3,4 % aller verbrauchten Diisocyanate aus.[4]

MDI wird durch Phosgenierung aus seinem analogen Amin (MDA) hergestellt. Es wird zwischen monomerem MDI (MMDI) und polymerem MDI (PMDI) unterschieden. Das dicyclische MMDI kommt vorwiegend in der isomeren Form 4,4'-MDI vor. Das andere Isomer bildet das 2,4'-MDI. Das 2,2'-Isomer ist praktisch nicht existent. Das MDI Rohprodukt ist eine Mischung aus dem dicyclischen MMDI und dem mehrfach-cyclischen MDI, dem so genannten polymerem MDI (PMDI) (

Abbildung 3). Die verschiedenen Basisstrukturen ergeben sich bei der Herstellung der Amine über das Anilin/Formaldehydverhältnis. Eine typische MDI Rohmischung enthält rund 50% MMDI und rund 50% PMDI Homologen (vorwiegend 3-Ring, 4-Ring, 5-Ring Strukturen). MMDI muss dabei von PMDI destillativ abgetrennt werden. Eine großtechnische Auftrennung in seine Isomere erfolgt ebenfalls destillativ oder durch fraktionierte Kristallisation.[4]

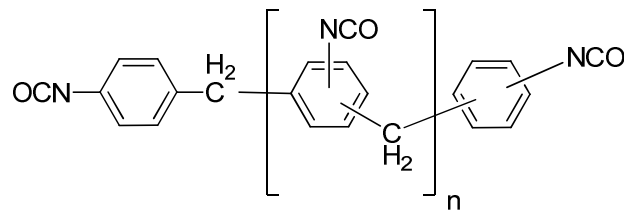


Abbildung 3: Mehrfachcyclisches MDI (PMDI).

Isocyanate werden über deren prozentuellen Gehalt ihrer funktionellen Gruppe (%NCO), bezogen auf deren Molekulargewicht und Funktionalität charakterisiert (Formel 1).

Formel 1: Berechnung des %NCO- Gehalts.

$$\%NCO = f \cdot \frac{42 \cdot 100}{M_w}$$

M_w Molekulargewicht des Isocyanats

f Funktionalität

Der Faktor 42 ergibt sich dabei aus dem Molekulargewicht der NCO Gruppe.

Reines MMDI hat somit einen %NCO-Gehalt von 33,6%.[4] Es ist hochreaktiv und darum für die Herstellung von Schäumen nur bedingt geeignet. Darum wird in der PUR Industrie oft dessen Präpolymer oder Mischungen aus Präpolymeren und reinem MDI verwendet. Dazu reagiert ein Polyol mit einem Überschuss an MMDI kontrolliert ab. Durch diese Vorpolymerisation sinkt der %NCO-Gehalt und es kann der Dampfdruck des Rohstoffs und dessen Reaktivität reduziert werden. Dadurch ist dessen Handhabung gesundheitstechnisch unproblematischer und die

Eigenschaften des Werkstoffes sind besser steuerbar. Zusätzlich wird dadurch Kristallisation und Dimerisierung verhindert.[12]

3.1.4.2 Polyole

Polyole sind polymere Materialien mit einem Molekulargewicht von 200 bis 12'000 Da, die mindestens zwei Hydroxyl-Gruppen (-OH) besitzen. Charakterisiert werden sie über die OH-Zahl. Diese spiegelt das Äquivalentgewicht des Polyols wieder (Formel 2). Die OHZ ist somit die Menge an Milligramm KOH, die ein Gramm Polyol neutralisiert.

Formel 2: Berechnung der OH-Zahl.

$$\text{OHZ} = f \cdot \frac{56,1 \cdot 1000}{M_w} [\text{mg KOH/g}]$$

M_w Molekulargewicht des Isocyanats

f Funktionalität

56,1 ergibt sich aus dem Molekulargewicht von KOH.

Die PUR-Branche wird von den beiden Polyoltypen Polyether (78%) und Polyester (20%) dominiert. Nur einen geringen Teil (2%) machen andere Polyoltypen aus.[4] Erwähnenswert sind hierbei Biopolymere, die auf natürlichen Pflanzenölen basieren und zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Die Wahl zwischen Poly(ether)polyolen und Poly(ester)polyolen richtet sich nach den gewünschten Werkstoffeigenschaften. Die Verwendung von Polyethern führt zu guten dynamischen Federeigenschaften, gutem Tieftemperaturverhalten, kleinen Druckverformungsresten, hoher Hydrolysestabilität und Resistenz gegen mikrobiellen Befall. Außerdem verfügen sie in der Regel über eine im Vergleich zu Poly(ester)polyolen geringere Viskosität.[4] Nachteilig ist deren geringere Oxidationsstabilität.[13] Polyester führen hingegen zu erhöhter Festigkeit,

Reißfestigkeit, und Gleitverschleiß sowie erhöhter Ölresistenz und Alterungsbeständigkeit im Zusammenhang mit erhöhten Temperaturen.[4]

Für die in dieser Arbeit relevanten Elastomere erfüllen Polyether die nötigen Voraussetzungen, da Hydrolysestabilität und dynamisches Verhalten zu den wichtigsten Werkstoffeigenschaften zählen. Somit wird diese Gruppe von Polyolen im Detail genauer betrachtet.

Poly(ether)polyole werden in vier Typen unterteilt:[4]

- Poly(tetramethylenglycol)-Polyole (PTHF oder PTMEG): C4-Poly(ether)polyole, welche auf THF basieren.
- Poly(propylenglycol) Polyole (PPG): C3-Poly(ether)polyole
 - 1. Generation: basierend auf der Polymerisation von Propylenoxid (PO)
 - 2. Generation: basierend auf einer Copolymerisation von PO und Ethylenoxid (EO)
 - 3. Generation auf PO und EO basierend mit geringem Monolgehalt durch spezielle DMC (Double Metal Cyanide) Katalyse
- Polymermodifizierte Polyole – Ppropfcopolymere mit SAN (Styrol Acetonitril), PHD (Poly(harnstoff) Dispersionen) und PIPA (Poly Isocyanate Polyadditions Product)
- Jeffamine – Aminterminierte Polyole; im eigentlichen Sinn keine Polyole, sondern Poly(amine)

Für diese Arbeit relevant sind PPG und PTHF-Polyole.

PPG-Polyole [4]

PPG-Polyole sind in Molekulargewichten von 100 bis 6000 Da kommerziell verfügbar. Sie werden über basenkatalysierte Polymerisation von PO und EO gebildet. Die Funktionalität des Polyols ergibt sich aus der Struktur des Starterpolymers. Diole als Starter führen zu difunktionellen PPGs, Triole als Starterreagenz (bsp. Glycerin) führen zu trifunktionellen PPGs, usw.

Wird PO polymerisiert, so entstehen zum größten Teil sekundäre hydroxyliche Endgruppen. Diese weisen gegenüber primären Endgruppen eine deutlich niedrigere Reaktivität auf. Wird EO polymerisiert, so bilden sich vorwiegend primäre Endgruppen. Durch die Zugabe von EO nach abgeschlossener PO Polymerisation kann somit der Gehalt an primären Endgruppen stark gesteigert werden. Es entsteht ein sogenanntes „capped“ Polyol (Abbildung 4).

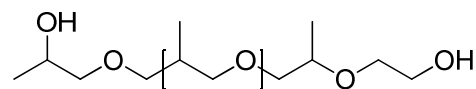
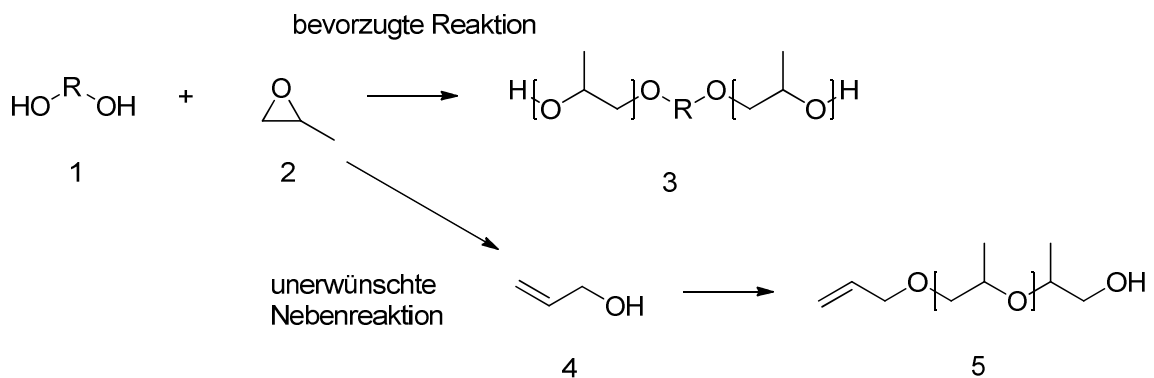


Abbildung 4: PPG-Polyol - rechtsseitig aufgrund von EO als "capped" Polyol vorliegend.

PPG-Polyole haben eher schmale Molekulargewichtsverteilungen und liegen bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten vor (Fließgrenze ~ -33 °C).[4]

Ausschlaggebend für die Qualität des Polyols ist dessen Monolgehalt. Durch die basenkatalysierte Polymerisation von PO (Schema 11) kann als unerwünschte Nebenreaktion die Isomerisierung von PO (2) zu einem Allylalkohol (4) auftreten ((3) zeigt in Schema 11 das Produkt der erwünschten Polymerreaktion, (1) das Starterdiol). Dieser reagiert mit einer bestehenden Kette zu einem Allylether Monol (5). Es kommt dadurch zu verfrühtem Kettenabbruch. Dadurch wird das mittlere Molekulargewicht (M_w) limitiert. Ein hoher Monolgehalt führt zu deutlichen Verschlechterungen der PUR Eigenschaften. Die Produkte werden weicher, haben ein niedrigeres Molekulargewicht und neigen zu Wasser- und Lösungsmittelabsorption.



Schema 11: Monolbildung als unerwünschte Nebenreaktion. PO (2) isomerisiert zum Allylalkohol (4). Dieser reagiert mit einer bestehenden Kette zum Allylether Monol (5). Die erwünschte Reaktion ist die Polymerisation von PO (2) zum entsprechenden Polyol (3).

PTHF-Polyole[4]

PTHF-Polyole werden über ringöffnende Polymerisation aus THF hergestellt. Dabei entstehen lineare Diole (Abbildung 5). PTHF-Polyole weisen einen hohen Gehalt an primären OH-Endgruppen auf. Ihre Molekulargewichtsverteilungen sind im Vergleich zu PPG-Polyolen breiter. Bei Raumtemperatur liegen sie in kristallisierter Form (wachsartig) vor. Deren Schmelzpunkte liegen im Bereich 28-40 °C. Aufgrund ihrer Struktur sind PTHF-Polyole hydrophober als PPG-Polyole und verfügen über hohe Hydrolysestabilitäten, hohe mikrobielle Resistenz und gutes Tieftemperaturverhalten.

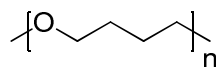


Abbildung 5: Repetiereinheit eines PTHF-Polyols.

3.2 Recycling von PUR Produkten

PURs sind aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften für eine Vielzahl von Recyclingmethoden zugänglich. Es wird zwischen physikalischem, thermischem

und chemischen Recycling unterschieden. Nicht alle Recyclingverfahren sind wirtschaftlich und ökologisch sinnvoll. Darum müssen vorliegende Entsorgungsszenarien immer eigenständig bewertet werden. Auch wenn in der ersten Hälfte der 90er Jahre ein starker Impuls, ausgehend von den Firmen BASF, Bayer, Höchst, Dow und ICI zu verstärkter Aktivität hinsichtlich PUR Recycling führte, so ist die Entwicklung neuer Recyclingmethoden auch heute noch aktuell. Verschiedenste Recyclingmethoden wurden bisher ausführlich bearbeitet. Oft scheiterte es jedoch an der technischen Umsetzung.[16]

Physikalisches Recycling von PUR wird seit vielen Jahren weltweit erfolgreich in ökologisch und ökonomischer Weise durchgeführt. Die chemische Struktur des Polymers wird dabei nicht verändert. Viele verschiedene Aufbereitungsverfahren von PUR konnten sich dabei etablieren. Zu erwähnen sind hier beispielsweise Flockenverbunde von Weichschäumen, wie sie in den USA beispielsweise häufig zur Herstellung von Teppichunterlagen verwendet werden.[14] Weitere häufig verwendete Methoden sind Pressverfahren vor allem von Hartschäumen, welche sich für nicht sortenreine PUR aus beispielsweise der Automobilindustrie eignen. Die Thematik „physikalisches Recycling“ wird in dem Buch „Recycling von Polyurethan-Kunststoffen“ von Werner Rasshofer ausführlich behandelt.[15]

Eine weitere Form des Recyclings bietet die thermische Verwertung. Dies umfasst die Verschwelung bzw. Vergasung von PUR unter Gewinnung von Ölen oder Gasen. Erwähnenswert ist hierbei die Herstellung von Methanol aus Synthesegas. Ebenso kann PUR als Reduktionsmittel in Hochöfen verwendet werden.[23] Eine andere Form der thermischen Verwertung ist die Verbrennung unter thermischer Nutzung der Energie.[16] Aufgrund moderner Rauchgaswäsche gilt die Verbrennung von PUR in modernen Anlagen als unkritisch und ökologisch vertretbar. In manchen Entsorgungsszenarien (stark verunreinigte Stoffströme wie beispielsweise Produkte der Bauindustrie oder die Shredder Leichtfraktion der Automobilindustrie) ist sie dem stofflichen Recycling vorzuziehen.[3]

Aufgrund der chemischen Struktur von PUR eröffnet sich die Möglichkeit, diese auch chemisch unter Veränderung der polymeren Struktur abzubauen. Das daraus entstehende Recyclat kann wieder mit Isocyanaten zu neuen PUR Werkstoffen umgesetzt werden. Zur Thematik des chemischen Recyclings finden sich in der

Literatur zahlreiche Veröffentlichungen und Patente. Die beschriebenen Verfahren konnten sich jedoch nicht umfassend durchsetzen. Die Gründe dafür liegen in vielen Fällen an der Tatsache, dass die erstellten Recyclingprodukte den geforderten Qualitäten nicht gerecht werden konnten. Oft werden physikalische Verfahren dem chemischen Recycling vorgezogen. Chemisches Recycling ist nur sinnvoll durchführbar, wenn die nötigen Voraussetzungen dafür gegeben sind:[3]

- Vorliegen gleichmäßiger Stoffströme
- Vorliegen ausreichend großer Stoffströme
- Von mechanischen und physikalischen Verunreinigungen freie Stoffströme
- Chemisch einheitliche Stoffströme

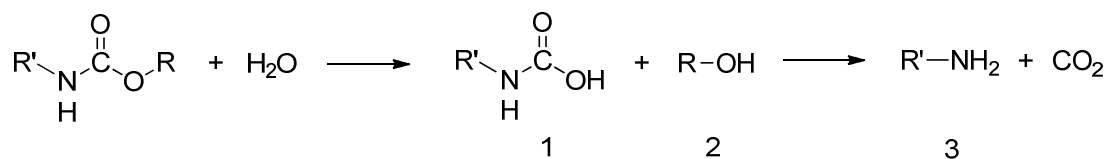
Diese Punkte werden bei Produktionsabfällen meist erfüllt. Bei vielen Firmen wird das chemische Recycling jedoch durch das Vorhandensein verschiedenster Formulierungen deutlich verkompliziert.[7] Die Produktionsabfälle der Firma Getzner Werkstoffe GmbH weisen die oben genannten Kriterien auf.

Schon seit den 40er Jahren wurden verschiedenste Versuche unternommen, auf chemischem Weg Rohstoffe aus PUR zurück zu gewinnen. Die meisten dieser Verfahren basieren auf der Reaktionsfähigkeit der Urethangruppe. Chemisch gesehen ist die Urethangruppe ein Ester der Carbaminsäure. Aufbauend auf dessen Reaktivität wurden die folgenden Konzepte entwickelt.

3.2.1 Hydrolyse

Die Hydrolyse ist das älteste chemische Aufbereitungsverfahren.[16] Die diesem Verfahren zugrunde liegende Reaktion ist die hydrolytische Spaltung der Polyurethangruppe. Die Reaktion wird entweder mit Wasser oder mit Dampf bei hohen Temperaturen geführt. Es kommt zur Spaltung der Urethangruppe und damit zur Freisetzung des Alkohols (2) (Schema 12). Die weiters entstehende Carbaminsäure (1) lagert sich unter Abspaltung von Kohlendioxid zum Amin (3) um. Ford Motors Co. verwendete diesen Prozess bereits in den 60er Jahren.[18]

Die Reaktion wurde bei 300 °C unter 15 atm Druck geführt. Spätere Versuche liefen unter noch drastischeren Bedingungen von 450 °C und 50 atm Druck ab.[19] Es wurden ebenso Konzepte für einen kontinuierlichen Hydrolyseprozess entwickelt, mit dem Hintergedanken, diese Methode des Recyclings ökonomischer zu gestalten.[20], [21] Die entstehenden Amine sollten von den Polyolen im Anschluss abgetrennt und dem Phosgenierungsprozess zugeführt werden. Eine solche Trennung mit der für die Phosgenierung nötigen Reinheit konnte jedoch nie entwickelt werden, weshalb dieses Verfahren an Bedeutung verlor und nicht mehr angewandt wird.[16], [26]



Schema 12: Hydrolyse der Urethanbindung. Die dabei entstehende Carbaminsäure (1) lagert sich unter Abspaltung von CO₂ zum Amin (3) um.

3.2.2 Acidolyse und alkalische Spaltung von Polyurethanen

Die Acidolyse beschreibt die Spaltung der Urethangruppe mittels anorganischen oder organischen Säuren. Werden anorganische Säuren eingesetzt, so entstehen als Spaltprodukte Amin-Salze, Polyole, sowie CO₂. Diese Reaktion findet in dieser Form nur zu Analysezwecken Anwendung.[7]

Werden organische Dicarbonsäuren verwendet, so kann PUR zu Estern, Amiden und Kohlendioxid gespalten werden. Bei der Reaktion kommt es zur Phasenseparation zwischen Reaktionsmedium und den Abbauprodukten. Diese kann durch den Einsatz spezieller modifizierter, als Dispersionsmittel agierender Poly(ether)polyole verhindert werden. Die mit diesem Recyclat hergestellten Weichschaumstoffe zeigten keine relevanten Veränderungen der mechanischen Eigenschaften der Produkte. In Deutschland sind derzeit zwei Anlagen existent, die mit diesem Prozess arbeiten.[24]

Die alkalische Spaltung von PUR verläuft nach demselben Spaltungsprinzip wie die Acidolyse. Als Spaltungsprodukte entstehen Amine, Polyole, sowie Kohlendioxid. Amine lassen sich destillativ abtrennen oder über organische Verbindungen (Hexadecan) extrahieren.[25] Dabei werden reine Polyole erhalten, die mindestens zu 50 % in neue Formulierungen eingearbeitet werden können. Über die Verwertung der Aminphase liegen jedoch keine Informationen vor. In einem weiteren Patent wird die alkalische Spaltung von PUR in einem Gemisch einer wässrigen Base und DMSO beschrieben.[22] Dabei wird das freigesetzte Polyol extraktiv entfernt. Über die Verwertung des Rückstands wird jedoch auch hier keine Aussage getroffen.

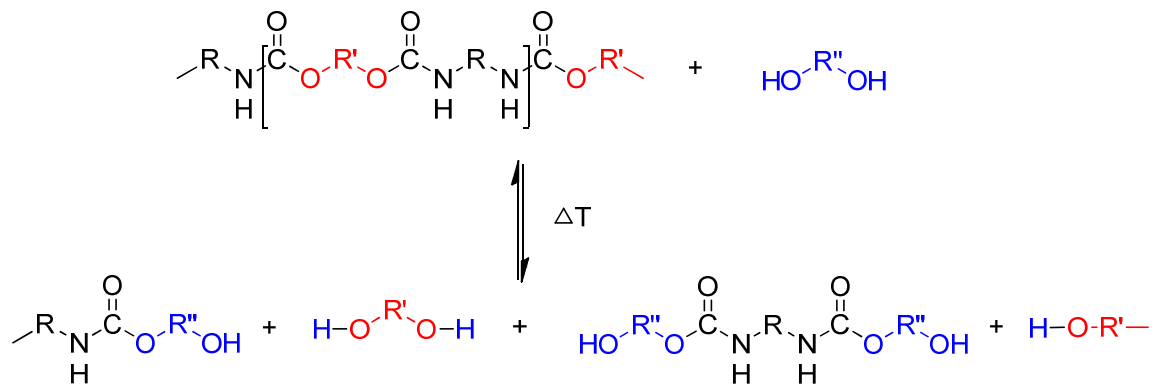
3.2.3 Alkoholyse

Alkohole können wie Wasser als Spaltreagentien fungieren. Der Versuch, mit Methanol bei hohen Temperaturen und Drucken eine bessere Trennung der Amine und Polyole zu erhalten, scheiterte. Es musste zusätzlich Energie aufgewendet werden, um das Methanol zu verdampfen. Obwohl eine Vielzahl Patente verfasst wurden, kam es nie zu einem technischen Up-scaling der Verfahren.[16]

3.2.4 Glycolyse

Die Glycolyse kann theoretisch auch als Alkoholyse verstanden werden. Sie beschreibt jedoch die Spaltung der Urethangruppe durch den Einsatz von mehrwertigen, in der Regel zweiwertigen, kurzkettigen Alkoholen (Glykolen). Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Umesterung (Schema 13). Die Glycolyse ist prinzipiell für alle Typen von PUR einsetzbar.[16] Problematisch sind jedoch PUR Produkte, die bestimmte Füllstoffe enthalten. So können beispielsweise Flammschutzmittel toxische Stoffgemische bilden und den Recyclingprozess verkomplizieren.[26], [31] Durch die Spaltung des PUR kommt es zur Bildung oligomerer Kettenbruchstücke bzw. auch monomerer Urethane. Die Größe der Kettenbruchstücke ist dabei abhängig vom Abbaugrad. Durch zunehmenden Kettenabbau wird ein Recyclat mit verringerter Viskosität erhalten.[32] Dieses kann

aufgrund der erhalten gebliebenen OH-Funktionalitäten der entstehenden Fragmente mit Isocyanaten zu neuen Produkten umgesetzt werden. Die bei der Glycolyse ablaufenden Spaltungsprozesse sind Gleichgewichtsreaktionen. Es müssen somit nicht alle Urethangruppen zwangsläufig an der Umesterungsreaktion teilnehmen.[31]



R entspricht dem Gerüst des eingesetzten Diisocyanats (z.B.: MDA, TDA, u.a.)

R' entspricht dem eingesetzten Diol (z.B.: PPG, PTHF, u.a.)

R'' entspricht dem für die Glycolyse eingesetzten Glykol

Schema 13: Glycolyse - Ein zweiwertiger Alkohol (Glykol) reagiert mit den bestehenden Urethangruppen im Sinne einer Umesterung. Es kommt zu einem Abbau der PUR Kette.[31]

Sind Spuren von Verunreinigungen im Glycolyseprozess, die unter Abgabe von Protonen dissoziieren können, so erweist sich die Glycolyse als problematisch. Viele Glykole sind durch saure Katalyse in der Lage, cyclische Ether zu bilden. So ist die Bildung von leicht entzündlichem THF aus 1,4-Butandiol (BDO) oder von Dioxan aus Diethylenglykol (DEG) während der Glycolyse bekannt.[31]

Bei der Glycolyse handelt es sich um ein älteres Verfahren, zu dem eine Vielzahl von Patenten existiert. Die dabei am häufigsten eingesetzten Glykole sind Ethylenglykol (EG), 1,2-Propylenglykol (PG), Diethylenglykol (DEG) und Dipropylenglykol (DPG), sowie 1,4-Butandiol (BDO) und Triethylenglykol. [15], [28], [29], [30], [32], [33], [34], [27] Die Reaktion wird bevorzugt im drucklosen, diskontinuierlichen Betrieb in einem Temperaturbereich von 200 bis 270 °C durchgeführt.[34], [26] Dadurch kann der apparative Aufwand gering gehalten werden. Die Glycolyse kann ohne den Einsatz von Katalysatoren oder in

katalysierter Form durchgeführt werden. Die dafür eingesetzten Katalysatoren umfassen tertiäre Amine, Hydroxide, Alkoxide, Carboxylate, Lewissäuren und Organo-Zinnverbindungen.[15], [7]

Ein spezieller Fall der diskontinuierlichen Glycolyse ist die zweiphasige Glycolyse. Diese beschreibt ein Verfahren, bei dem speziell PUR Weichschäume, aber auch Elastomere, umgesetzt werden können. Bei der Umsetzung mit DEG oder auch Diethanolamin entsteht eine Leichtphase, die Weichschaumpolyole enthält.[16], [32] In der Schwerphase sind Harnstoffe, Amine und kurzkettige Urethane enthalten. Während die Polyole wiederverwertet werden können, wird die Schwerphase durch Verbrennung entsorgt. Die zweiphasige Glycolyse konnte sich jedoch nicht durchsetzen. Eine in Großbritannien gebaute Pilotanlage wurde wieder stillgelegt.[16], [31]

Die Glycolyse kann auch in kontinuierlicher Weise geführt werden. Einsatz finden hierbei spezielle Scherreaktoren oder Extruder.[35], [36], [37]

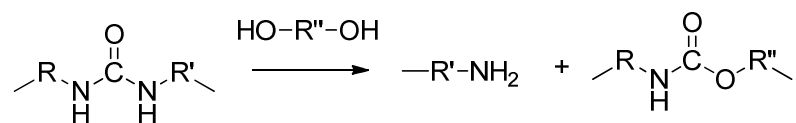
Ein Patent beschreibt die Glycolyse unter Verwendung einer Mikrowelle.[38] Diese Möglichkeit ließ sich jedoch bisher noch nicht großtechnisch realisieren.

Auch die einphasige Glycolyse fand nur geringe technische Umsetzung. Bereits Ende der 80er Jahre wurde Recycling basierend auf der Glycolyse betrieben.[17] Derzeit findet sie europaweit lediglich in Dänemark (Firma Lögstör Rör, Lögstör), Deutschland (Rampf Ecosystems, Pirmasens) und Österreich (Getzner Werkstoffe, Bludenz) großtechnische Anwendung. Gründe für die geringe Popularität chemischer Recyclingverfahren waren bislang mangelnde Reproduzierbarkeit, mangelnde Homogenität und hohe Prozesskosten, die aufgrund der daraus geringeren Preise resultierten. Seit den 90er Jahren sind diese Problematiken großteils gelöst.[39] Ein weiterer bedeutender prozesstechnischer Nachteil lag jedoch auch an den im Glycolyse-Prozess gebildeten primären aromatischen Aminen. Diese stehen im Verdacht, für den Menschen krebserregend zu sein. Somit sind gesetzliche Grenzwerte einzuhalten.[5], [16], [23], [35] Die Bildung primärer aromatischer Amine wird im Anschluss kurz erläutert. Doch auch diese Problematik wurde mittlerweile gelöst. (siehe unten, Kapitel „Methoden zur Entaminierung im Rahmen der Glycolyse“)

3.2.4.1 Nebenreaktionen bei der Glycolyse

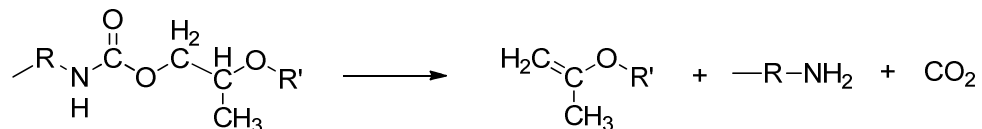
Neben der eigentlichen Spaltreaktion treten verschiedenste Nebenreaktionen auf. Eine davon ist die Hydrolyse. PUR enthalten aufgrund ihrer Polarität immer einen absorbierten Anteil an Wasser, dieser variiert je nach Art und Raumgewicht zwischen 0,5 % bis 5 %.[7] Die bei der Glycolyse als Nebenreaktion nach Schema 14 ablaufende hydrolytische Spaltung von PUR führt zur Bildung der den eingesetzten Diisocyanaten analogen primären aromatischen Amine (z.B.: MDA, TDA). Doch nicht nur die Hydrolyse allein fördert die Entstehung dieser Amine. Auch andere bei den vorliegenden hohen Temperaturen (> 180 °C) ablaufende Gleichgewichtsreaktionen können primäre Amine ausbilden (Schema 15,16).[7]

- Umesterung von Harnstoffen mit OH-aktiven Spezies (z.B.: Spaltglykol).



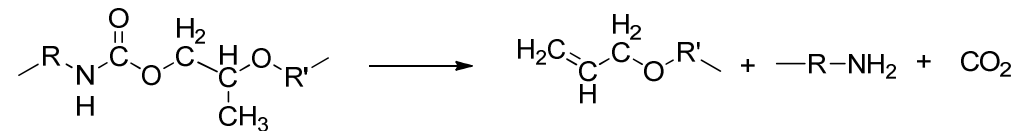
Schema 14: Umesterung einer Harnstoffgruppe mittels Diol.

- Thermische Degradierung der Urethanbindung unter Bildung primärer Amine.



Schema 15: Thermische Spaltung einer Urethangruppe unter Abspaltung von CO₂.

- Thermische Reorganisation der Isopropyl-Gruppe und Isomerisierung zu Allylether Monol. Diese Reaktion führt zusätzlich zu einer reduzierten OH-Funktionalität des Recyclats, was sich wiederum auf die Eigenschaften der daraus hergestellten Produkte niederschlägt.

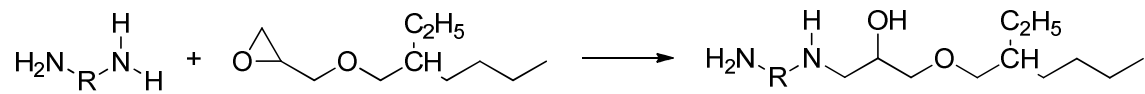


Schema 16: Thermische Umlagerung der Isopropyl-Gruppe zu einem Allylether Monol.

3.2.4.2 Methoden zur Entaminierung im Rahmen der Glycolyse

Die entstehenden primären aromatischen Amine werden als krebserregend eingestuft und müssen auf einen Gehalt von 0,1% reduziert werden. Ein weiterer Grund, die primären aromatischen Amine aus dem Recyclat zu entfernen, ist verfahrenstechnischer Art. Schon bei geringen Mengen an MDA bzw. TDA im Recyclat kommt es bei der Vermischung mit Isocyanaten aufgrund deren hohen Reaktivität zu stark thixotropem Verhalten der Mischung. Aromatische Amine sind im Stande sich selbst zu katalysieren. Dadurch werden nicht nur die Fließeigenschaften der Mischung deutlich verschlechtert. Auch die Reaktionsführung wird durch dieses inhomogene Verhalten erschwert.[7], [27], [40], [41] Um den Gehalt an primären aromatischen Aminen zu senken finden sich in der Literatur verschiedene Ansätze. Prinzipiell erfolgt dabei die Zugabe einer reaktiven Verbindung nach Abschluss der eigentlichen Glycolyse. Zum einen werden olefinische Epoxidverbindungen eingesetzt.[42], [43] Eine andere Erfindung schlägt die Reaktion des, aminhaltigen Recyclats mit einer niedermolekularen Carbaminsäure bzw. mit einem niedermolekularen Harnstoff vor.[44] Eine weitere Patentschrift empfiehlt die Verwendung von cyclischen Carbonaten. Diese setzen jedoch den Einsatz von Katalysatoren voraus.[45] Auch der Einsatz von dialkyischen Dicarbonaten (1,3-Dicarbonaten) soll zu geringeren Amingehalten führen.[46] Auch der Einsatz langkettiger ungesättigter sowie gesättigter Fettsäuren soll zu niedrigen MDA-Gehalten führen und zusätzlich die Viskosität drastisch reduzieren.[47] Technisch durchsetzen konnte sich bisher jedoch nur die Methode der Zugabe monofunktionaler Glycidether. Diese Form der Entaminierung wird bei der Firma Lögstör Rör, Dänemark und der Firma Getzner Werkstoffe GmbH, Österreich angewandt.[7], [31] Bei der Entaminierung kommt es zur Bildung weniger toxischer Aminoalkohole. Das primäre Amin wird dabei zu einem sekundären umgewandelt. Dadurch sinkt seine Toxizität.[7], [16],

[48] Die ablaufende Reaktion ist beispielhaft an einem 2-Ethyl-Hexylglycidether in Schema 17 dargestellt.



Schema 17: Umsetzung eines primären Amins mit einem 2-Ethyl-Hexylglycidether. Es entsteht ein sekundäres Amin mit geringerer Toxizität.

3.2.5 Aminolyse

Die Aminolyse verläuft nach einem zur Glycolyse analogen Umesterungsprozess. Es werden dabei sekundäre und tertiäre Amine verwendet. Dadurch kommt es zur Bildung sekundärer bzw. tertiärer Harnstoffe.[49] Auch Versuche mit Alkanolaminen sind bekannt.[50] Formell wird aufgrund wesentlich höherer Reaktivität des Amins die Umesterungsreaktion gegenüber den meisten Nebenreaktionen bevorzugt. Die thermische Spaltung der Urethanbindung findet jedoch unter realen Bedingungen trotzdem statt, was wiederum zum Entstehen primärer aromatischer Amine führt.[7] Die Aminolyse wurde bereits im Jahr 1964 beschrieben.[49] Aussagen über die Entwicklung des Verfahrens zur technischen Reife sind jedoch widersprüchlich.[3], [16], [31]

3.2.6 Kombination von Glycolyse und Aminolyse

Aus der Literatur sind einige Abwandlungen der Glycolyse bekannt. So wird die Glycolyse in vielen Fällen in Kombination mit der Aminolyse durchgeführt. Diese Methode wird vorwiegend für Weichschäume und halbhartes Integral- und Hartschaumstoffe eingesetzt. Die erhaltenen Recyclate besitzen einen hohen Anteil dispergierter Harnstoffe, die den Recyclingprodukten besondere Eigenschaften verleihen.[31] Die Kombination beider Verfahren nutzt die gegenüber Glykolen wesentlich schnellere Reaktionskinetik primärer oder sekundärer Amine. Dadurch wird die nukleophile Spaltung der Harnstoffgruppe durch Glykole (Schema 14) verhindert.[51] Es entstehen somit vorwiegend

sekundäre Amine. Der Gehalt an primären aromatischen Aminen bleibt gering. Ein zusätzlicher Entaminierungsschritt ist somit nicht nötig.[52] Verfahren zu Kombinationen von Glycolyse und Aminolyse sind seit längerem bekannt.[53], [54] Auch die Kombination von Ammoniak oder Ammoniumhydroxid mit Glykolen wurde getestet.[55] Neueste Ansätze konnten unter Verwendung sekundärer aliphatischer Amine in Kombination mit Glykolen zur Techniksreife entwickelt werden. Durch den Einsatz der Amine konnten zwischen 20 und 50 % an Glykolen eingespart werden. Der Verbrauch an Aminen blieb im Verhältnis aufgrund deren höheren Reaktivität gegenüber Glykolen gering. So wird in Deutschland eine Pilotanlage betrieben, deren Recyclate bisher in Hartschaumstoffen, halbhartem Schaumstoffen, Elastomeren, Duromeren, Klebstoffen, Beschichtungen und Bindemitteln eingesetzt werden können.[51], [52]

3.2.7 Glycolyse der Firma Getzner Werkstoffe GmbH

Die bei der Firma Getzner Werkstoffe GmbH hergestellten mikrozellularen PUR-Elastomere verfügen über eine molekulare Struktur, die für die Qualität und Eigenschaften der hergestellten Produkte entscheidend ist. Bei der Herstellung der PUR-Elastomere kommt es während der Reaktion zur Ausbildung zweier segmentierter Phasen im Polymer. Diese bestehen aus einer Weichphase, die sich durch den Einsatz langkettiger Polyole ergibt, und aus einer Hartphase, die aus dem verwendeten Isocyanat und einem Kettenverlängerer (kurzkettiges Diol) gebildet wird. Je ausgeprägter die Segmentierung im Polymer stattfindet, desto besser sind dessen dynamische Eigenschaften. Somit ist die Formulierung dieser Produkte auf eine bestimmte Auswahl von Rohstoffen beschränkt.

Ursprünglich wurde die Glycolyse bei Getzner Werkstoffe GmbH mittels Diethylenglykol (DEG) durchgeführt. Dies führte jedoch zu einer deutlichen Verschlechterung der Qualität der daraus hergestellten Produkte. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Struktur des eingesetzten Glykols den Aufbau der Hartphase direkt beeinflusst. So führen Diol-Kettenverlängerer mit einer geradzahigen Kohlenstoffkette zwischen den funktionellen Gruppen (z.B. 1,2-Ethandiol (EDO), 1,4-Butandiol (BDO)) zu einer deutlich besseren

Hartphasensegmentierung als Diole mit ungeradzahligem Kohlenstoffkette (DEG, PG, DPG, u.a.).[27]

Aufgrund dieser Kenntnisse wurde der Glycolyseprozess der Firma Getzner Werkstoffe GmbH von DEG auf BDO umgestellt. Die Reaktion wird unter Stickstoffatmosphäre geführt. Unter erhöhtem Stickstoffstrom lässt sich ein Großteil des Wassers während des Einbringens des PUR-Granulats entfernen. Durch diese Maßnahme ist es möglich, den MDA-Gehalt von 2,3% auf 0,08% zu senken. Als Entaminierungsmittel werden zusätzlich Glycidether verwendet. Dadurch wird die Viskosität des Recyclats zusätzlich verringert. Die Zusammensetzung des Recyclats umfasst somit die ursprünglich verwendeten Polyole, die entsprechende Menge an zugesetztem BDO, Polyole der präpolymerisierten Isocyanate, sowie OH-Gruppen enthaltende aromatische Amine, die sich aus der Umsetzung mit Glycidethern ergeben. Die Recyclingprodukte werden aus rund 20% Recyclingpolyol und 80% Frischpolyol hergestellt. Die daraus gefertigten Produkte weisen schließlich einen Recyclinganteil von etwas mehr als 10% auf.

Der höhere aromatische Anteil führt im Recyclingprodukt im Vergleich zur Neuware zur Eigenschaftsveränderung. Vorteilhaft ist eine höhere Thermostabilität. Außerdem sind etwas verbesserte Kriechwerte zu verzeichnen. Die statischen und dynamischen Eigenschaften unterscheiden sich nicht von der Neuware. Auch wird die Wasseraufnahme innerhalb der molekularen Struktur reduziert. Nachteilig ist jedoch die hohe Reaktivität der aromatischen Amine auch in ihrer entaminierten Form. Dies führt zu einer erschwerten Steuerung des Schaumprozesses. Die aromatischen Amine reagieren autokatalytisch. Dadurch wird während des Schaumprozesses die Entstehung der Zellstruktur gestört. Außerdem kommt es zu einer Festigkeitsabnahme von bis zu 20% gegenüber der Neuware und einer geringfügig geringeren Reißdehnung. Bei tiefen Temperaturen ergibt sich eine erhöhte Versteifung der Recyclingprodukte. [31]

3.2.8 Polyolyse

Die Polyolyse funktioniert nach demselben Prinzip wie die Glycolyse (Schema 13) und wird auch in der Literatur oft als solche bezeichnet. Anstatt kurzkettiger Glykole kommen langkettige Poly(ether)- und Poly(ester)alkohole zum Einsatz. Aufgrund der geringeren OH-Zahlen von Polyolen im Vergleich zu kurzkettigen Alkoholen (Glykolen) bleiben auch die OH-Zahlen der Recyclate entsprechend geringer. Somit ergibt sich für Recyclate aus der Polyolyse ein breiteres Anwendungsspektrum.[56] Der Abbau der PUR-Polymerkette erfolgt aufgrund der geringeren Funktionalität der Polyole nicht in gleichem Ausmaß. Somit ist in der Regel mit entsprechend höheren Viskositäten zu rechnen.

Eine Patentschrift aus dem Jahr 1960 beschreibt die Polyolyse flexibler Elastomere. In den darin beschriebenen Ausführungsbeispielen werden flexible Elastomerschäume in Poly(ester)polyolen bei Temperaturen bis 250 °C in ungefähr 2 h gelöst. Dabei kommt es zu Verfärbungen des Recyclats. Diese konnte durch eine Prozessführung im Vakuum verhindert werden. Es konnten mit dieser Methode bis zu 50% an PUR Verschnitt in Lösung gebracht werden. Empfohlen werden jedoch nur 10%. Die Patentschrift weist darauf hin, dass Poly(ester)- als auch Poly(ether)polyole mit mittleren Molekularmassen von 1'000 bis 5'000 Da verwendet werden können. Aussagen über erhaltene Viskositäten und den Amingehalt der Recyclate sind nicht vorhanden.[57]

Eine spätere Patentschrift der Bridgestone Tire Company aus dem Jahr 1975 beschreibt die Polyolyse flexibler TDI-basierter Schäume mittels aliphatischer Diolen eines Molekulargewichts von 400-3'000 Da in Gegenwart halogener Phosphorsäureester. Dabei kam es zur Phasentrennung. Für die weitere Schaumherstellung wurde nur die obere Phase (Polyol) verwendet. Über die Verwendung der unteren Phase, sowie über den Gehalt an primären aromatischen Aminen wird keine Aussage getroffen.[57]

Zwei weitere Erfindungen beschreiben die Umsetzung von PUR Schäumen mit kurzkettigen Diolen (Glykolen) im Sinne der klassischen Glycolyse. Der Überschuss an nicht-reagierten Glykolen wird anschließend destillativ entfernt. Das Recyclat wird anschließend in einem Polyol suspendiert.[58], [59] Da hierbei

keine wirkliche chemische Umsetzung mit dem Polyol stattfindet, entsprechen diese Erfindungen nicht der typischen Polyolyse.

Eine weitere Patentschrift beschreibt die Umsetzung von PUR bzw. PUR-Harnstoffabfällen mit aliphatischen Diolen bzw. Polyolen (mittlere Molekularmasse von 50-1'000 Da). Nach vollständiger Umsetzung wird das erhaltene Recyclat noch heiß in einem Poly(ether)- bzw. Poly(ester)polyol (mittlere Molekularmasse bis 6'000 Da) suspendiert bzw. wird das Polyol noch während der ablaufenden Reaktion zugegeben. Es entstehen dabei milchig-trübe Suspensionen mit dispersem Charakter.[56] Es kommt weder zur Phasentrennung noch zur Koagulation. Dieses Verfahren eignet sich vor allem für RIM-PUR. Es können laut Patentschrift sogar glasfaserhaltige PUR-Abfälle eingesetzt werden. Die Glasfasern sollen dabei in der vorliegenden Dispersion in stabilisierter Form im Recyclat vorliegen und sich auch nach längeren Zeiten nicht absetzen. Die Spaltungsreaktion mittels Glykolen bzw. Polyolen findet bei Temperaturen unter 250 °C für 1 bis 2 h statt. Die Aufschlussreagentien werden im Verhältnis 1:3 bis 1:10 bezogen auf das Gewicht des PUR-Abfalls eingesetzt. Der Gehalt entstehender primärer aromatischer Amine wird durch die Zugabe einer ungesättigten Carbonsäure bzw. deren Anhydrid gesenkt. Das Verfahren kann im Sinne der Erfindung auch im kontinuierlichen Betrieb geführt werden.[56]

Eine weitere Erfindung beschreibt ein Verfahren zum chemischen Recycling von PUR-Reststoffen, die mit Thermoplasten verunreinigt sind. Angewandt wird ein Verfahren, das sich der Glycolyse und der Polyolyse zugleich bedient. Laut Patentschrift werden niedermolekulare difunktionelle Alkohole mit einem mittleren Molekulargewicht von 62 bis 400 Da eingesetzt. Als Polyole dienen dieselben Arten von Poly(ether)polyolen, die bereits in der Rezeptur des PUR-Reststoffs verwendet wurden. Der Prozess findet im diskontinuierlichen Rührkessel bei 180-235 °C für 2-3 h statt. Nach Abkühlen des Recyclats können die thermoplastischen Verunreinigungen mittels Filtration entfernt werden. Um den Gehalt primärer aromatischer Amine im Recyclat zu senken, nutzt sich dieser Prozess den Einsatz von Glycidethern nach Schema 17. Die in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Recyclate hatten OH-Zahlen zwischen 93 und 580 mg KOH·g⁻¹ und Viskositäten von 1'202 bis 11'680 mPa·s bei 25 °C.[60]

Die Polyolyse wird von der Firma REGRA Ecosystems GmbH in Pirmasens, Deutschland großtechnisch angewendet. Die dabei einsetzbaren Reststoffe können Schüttgewichte von $60\text{-}600\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ aufweisen.[61] Genauer beschrieben wird die Polyolyse im Rahmen des Recyclings von Integralschäumen für Lenkräder. Über den genauen Prozess und die dafür eingesetzten Polyole sind keine Informationen vorhanden. Das für Lenkräder eingesetzte Recyclingpolyol, welches vermutlich aus der Polyolyse entstammt, läuft unter dem Namen Recypol A. Dafür spricht dessen OH-Zahl von $43\text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ und eine Viskosität von $9'200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 25 °C . Es handelt sich dabei um ein Produkt schwarzer Farbe.[39]

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorversuch mit 1,4-Butandiol (BDO)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand von Vorversuchen getestet, ob BDO für die Glykolyse der Produktlinie Sylodyn® geeignet ist. Es konnten im Rahmen dieser Vorversuche keine positiven Ergebnisse erzielt werden. Das Recyclat zeigte bei 40 °C trotz entsprechend geringer Viskosität nur schwache bis keine Fließfähigkeit. Durch eine genauere Betrachtung der rheologischen Eigenschaften einer mittels BDO aufgeschlossenen Probe konnte festgestellt werden, dass die Probe ein strukturviskoses Fließverhalten aufweist. Dazu wurde die Viskosität bei steigenden und sinkenden Schergeschwindigkeiten ermittelt. Eine Auftragung der gemessenen Fließkurven eines mittels BDO aufgeschlossenen Recyclats, sowie die eines mittels Polyol B und zwei mittels Polyol C aufgeschlossener Recyclate („Polyol C“ und „Polyol C strukturviskos.“) sind in Abbildung 6 dargestellt. Der Unterschied des Fließverhaltens der strukturviskosen BDO Probe im Vergleich zu den Recyclaten der Polyole, die Newton'sches Fließverhalten aufweisen („Polyol B“, „Polyol C“) ist in der Grafik deutlich erkennbar. Somit werden bei steigender Scherrate Wechselwirkungen im mit BDO aufgeschlossenem Recyclat gestört, wodurch die gemessene Viskosität absinkt. Dies bedeutet, dass sich die Viskosität proportional zur aufgebrauchten Schergeschwindigkeit ändert. Dies ist im Fall eines Newton'schen Fließverhaltens nicht der Fall. Hier bleibt die Viskosität trotz Änderung der Schergeschwindigkeit konstant.

Bei der Probe „Polyol C str.visk.“ wurde ebenso strukturviskoses Verhalten festgestellt. So ist eine leichte Absenkung der Viskosität bei hohen Scherraten zu verzeichnen. Dies ist in Abbildung 6 aufgrund der logarithmischen Auftragung jedoch nicht erkennbar. Eine nicht-logarithmische Auftragung von „Polyol C str.visk.“ findet sich mit der Bezeichnung „3a“ in Abbildung 25. Hierbei ist dessen strukturviskoses Verhalten erkennbar. Die logarithmische Art der Auftragung in Abbildung 6 wird gewählt, um die Fließkurve von BDO darstellen zu können.

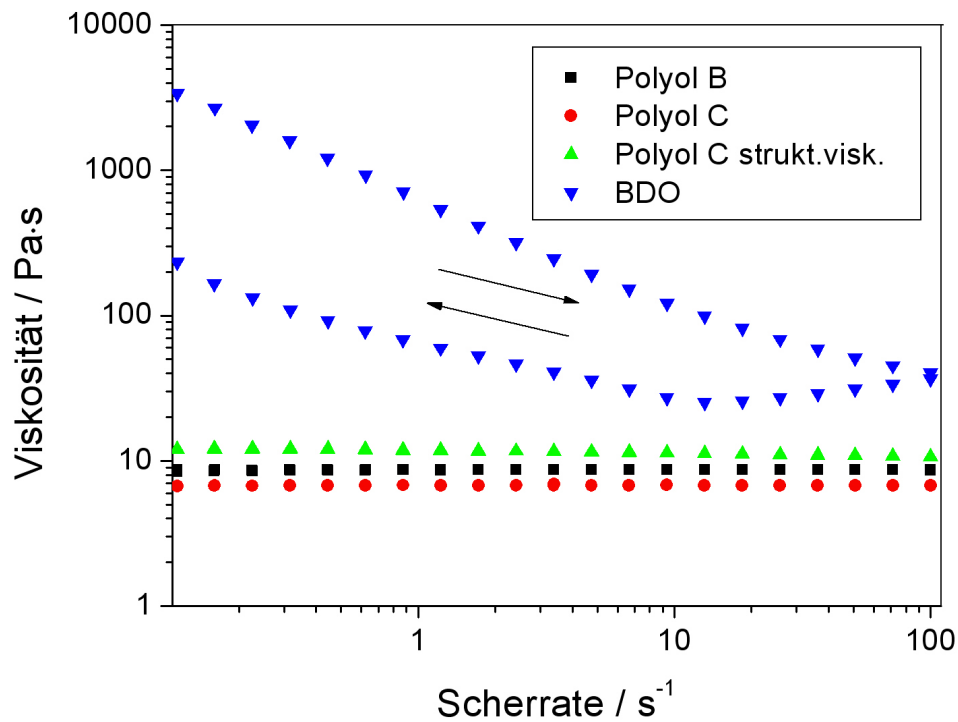


Abbildung 6: Rheologisches Fließverhalten eines mit BDO aufgeschlossenen Syldyn®-Granulats im Vergleich mit Recyclaten von Polyol B und C.

Die vorliegende Strukturviskosität der mittels BDO aufgeschlossenen Probe ist vermutlich auf die erhöhte Polarität von BDO zurückzuführen. Diese resultiert in einer schlechten gegenseitigen Mischbarkeit mit den deutlich hydrophoberen PTHF-basierenden Polyolen.

Ebenso nachteilig erwiesen sich die hohen Hydroxylzahlen des resultierenden Recyclats, die sich durch den Einsatz von BDO ($\text{OHZ}_{\text{BDO}} = 1241 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$) ergeben.

4.2 Polyol A: difunktionaler PTHF-basierender C4-Poly(ether)

4.2.1 Ermittlung der Viskosität für Granulate hohen Raumgewichts

In einer ersten Versuchsreihe wurde Polyol A als Aufschlusspolyol eingesetzt, um Recyclate bei verschiedenen Temperaturen herzustellen und deren Viskosität bei verschiedenen Aufschlusszeiten zu ermitteln. Die Versuche wurden vorerst mit einem Recyclinganteil von 30% durchgeführt. Da die Produktlinie Sylodyn® Werkstoffe verschiedener Raumgewichte umfasst, wurde in diesen Versuchsreihen vorerst sortenreines PUR-Granulat eines Werkstoffs hohen Raumgewichts (Sylodyn® NE) untersucht. Das Ziel der ersten Versuchsreihe war, Informationen über die Reaktionskinetik im Hinblick auf eine möglichst geringe Viskosität zu erhalten. Außerdem sollten Reaktionsparameter, die den MDA-Gehalt der Recyclate beeinflussen, ermittelt werden.

Die gemessenen Viskositäten der Recyclate wurden gegen die Reaktionszeit für die jeweiligen Reaktionstemperaturen aufgetragen. Abbildung 7 zeigt die Viskositäts-Zeit-Verläufe für einen Temperaturbereich von 205-225 °C.

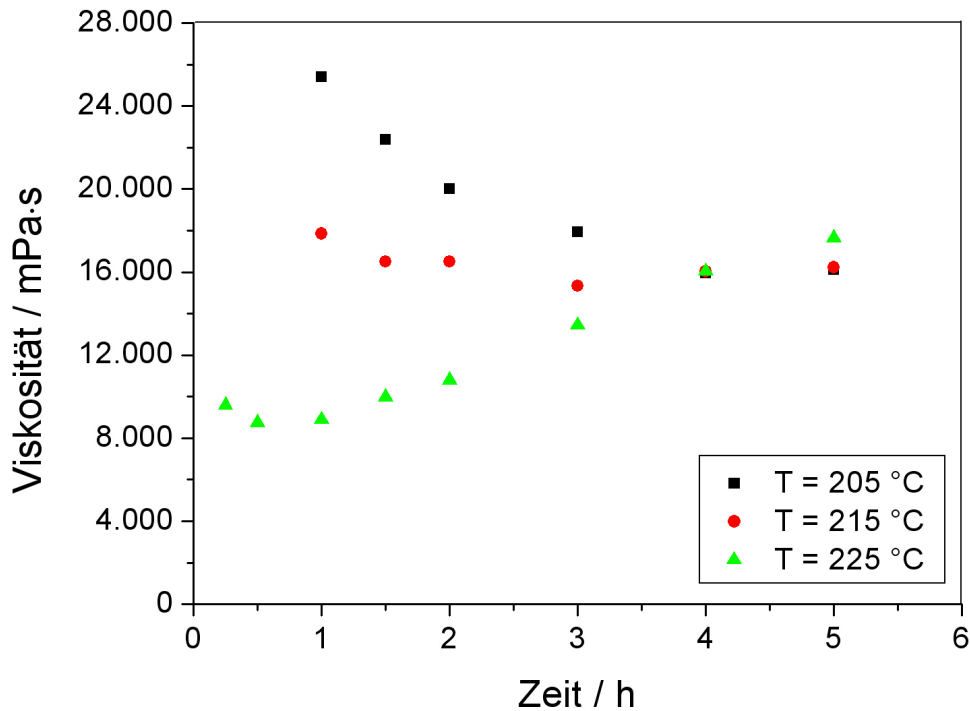


Abbildung 7: Viskositäts-Zeit-Verläufe der Recyclate von Polyol A für Temperaturen von $T = 205$ - 225 °C.

Bei den beiden niedrigeren Temperaturen ($T = 205$ °C und $T = 215$ °C) lässt sich eine Viskositätsabnahme feststellen. Durch die entsprechend höhere Temperatur im Fall von 215 °C beschleunigt sich diese Abnahme, sodass sich nach etwa 3 h ein Gleichgewichtszustand einstellt. Dabei nähert sich die Viskosität einem konstanten Wert im Bereich um $16'000$ mPa·s an.

Wird die Temperatur jedoch weiter gesteigert ($T = 225$ °C), so sinkt die Viskosität überraschender Weise zu Beginn bis auf $8'500$ mPa·s ab. In weiterer Folge ist dann ein annähernd linearer Anstieg der Viskosität zu verzeichnen, sodass am Ende der Messzeit bei 5 h eine Viskosität von $17'500$ mPa·s erreicht wird.

Betrachte man die Viskositäts-Zeit-Verläufe für noch höhere Temperaturen von $T = 235$ - 255 °C (Abbildung 8), so wird ersichtlich, dass die Anfangsviskositäten auf annähernd $7'000$ mPa·s abfallen, dann jedoch, einen mit zunehmender Temperatur, einen immer steileren Anstieg aufweisen. Bei $T = 235$ °C ist der Anstieg im Zeitraum der Reaktion bis 5 h annähernd linear. Ab einer Temperatur

von $T = 245 \text{ °C}$ durchläuft die Viskosität ein Maximum bei einer Reaktionszeit von etwa 1,5 h. Die darauf folgende Viskositätsabnahme verläuft wiederum annähernd linear. Bei $T = 255 \text{ °C}$ ist der Viskositätsabfall im Vergleich zu $T = 245 \text{ °C}$ deutlich steiler. So wird nach einer Reaktionszeit von 5 h annähernd der Wert der Anfangsviskosität erreicht.

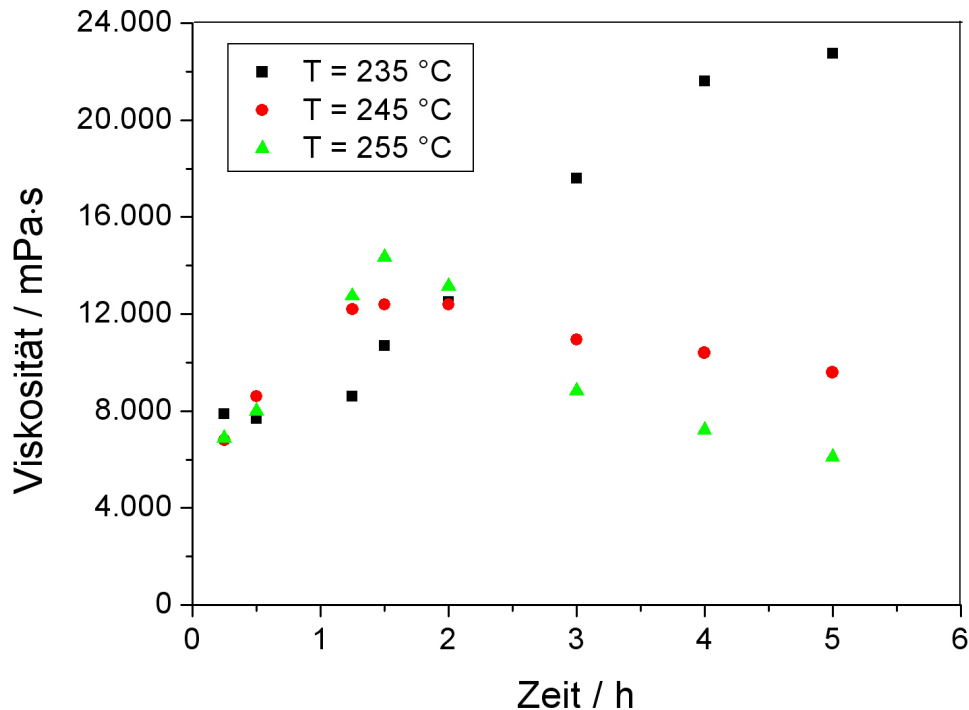


Abbildung 8: Viskositäts-Zeit-Verläufe der Recyclate von Polyol A für Temperaturen von $T = 235$ - 255 °C .

4.2.2 Visuelle Beurteilung des Recyclats

Die mittels Polyol A aufgeschlossenen Recyclate erscheinen bei $T = 40 \text{ °C}$ als klare Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur, ähnlich wie ihre Aufschlusspolyole, nach längerer Zeit zu wachsartigen Substanzen erhärten. Die Recyclate sind frei von Feststoffen und weisen keine Flockenbildung auf.

Betrachtet man das Recyclat des schweren Raumgewichts, so ist dessen Erscheinungsbild anfangs eine klare, blaue Flüssigkeit. Dessen Farbton ist auf die

Pigmentierung des eingesetzten Granulats zurückzuführen. Abbildung 9 zeigt beispielhaft das Recyclat von Polyol A, wie es den Reaktor verlässt.



Abbildung 9: Recyclat von Polyol A beim Auslauf aus dem Reaktor.

Mit gesteigerter Temperatur und bei längeren Reaktionszeiten verfärbt sich das Recyclat zunehmend grün. Dieses Phänomen der Verfärbung wird in der Literatur beschrieben und ist unter anderem auf Oxidationseffekte durch Luftsauerstoff bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Diese Aussage stützt sich auf das in der Literatur erwähnte Phänomen, dass sich dieser Verfärbungseffekt bei niedrigen Temperaturen reduzieren und durch eine Reaktionsführung unter Vakuum deutlich vermindern lässt.[34]

4.2.3 GPC-Ergebnisse

Polyol A reagiert bei hohen Temperaturen mit einer unerwarteten Reaktionskinetik. Mittels Gelpermeations-Chromatographie (Größenausschluss-Chromatographie) wurde der Zusammenhang zwischen Viskosität und mittlerer Molmasse für drei verschiedene Aufschlusstemperaturen ($T = 205 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 235 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 255 \text{ }^\circ\text{C}$) untersucht.

Abbildung 10 zeigt den Zusammenhang zwischen Viskosität und dem massenmittleren Molekulargewicht (M_w) für eine Reaktionstemperatur von $T = 205$ °C. Die Abnahme von M_w ist schwach ausgeprägt; M_w sinkt von 19,9 auf 18,4 kDa. Der Polydispersitätsindex (PDI), der ein Maß für die Breite der Molekulargewichtsverteilung ist, ändert sich nur schwach von 2,6 bei $t = 1$ h auf 2,4 bei $t = 5$ h. Die Polymerdegradierung findet somit nur in sehr geringem Ausmaß statt. Trotzdem ist eine erhebliche Absenkung der Viskosität beobachtbar. Somit ist anzunehmen, dass die vorliegende Temperatur aufgrund der thermodynamischen Eigenschaften der Reaktion zu niedrig im betrachteten Zeitfenster ist, um eine chemische Spaltung der Urethangruppe zu bewirken. Vielmehr wird das Polymer nach dessen Aufschmelzen mit dem Aufschlusspolyol dispergiert. Diesen Verdünnungseffekt macht sich ein in der Literatur beschriebenes Verfahren zu nutze.[56] Eine chemische Reaktion tritt vermutlich erst ab $T = 225$ °C ein: Hier sinkt die Viskosität um etwa 9'000 mPa·s während des Aufschlusses.

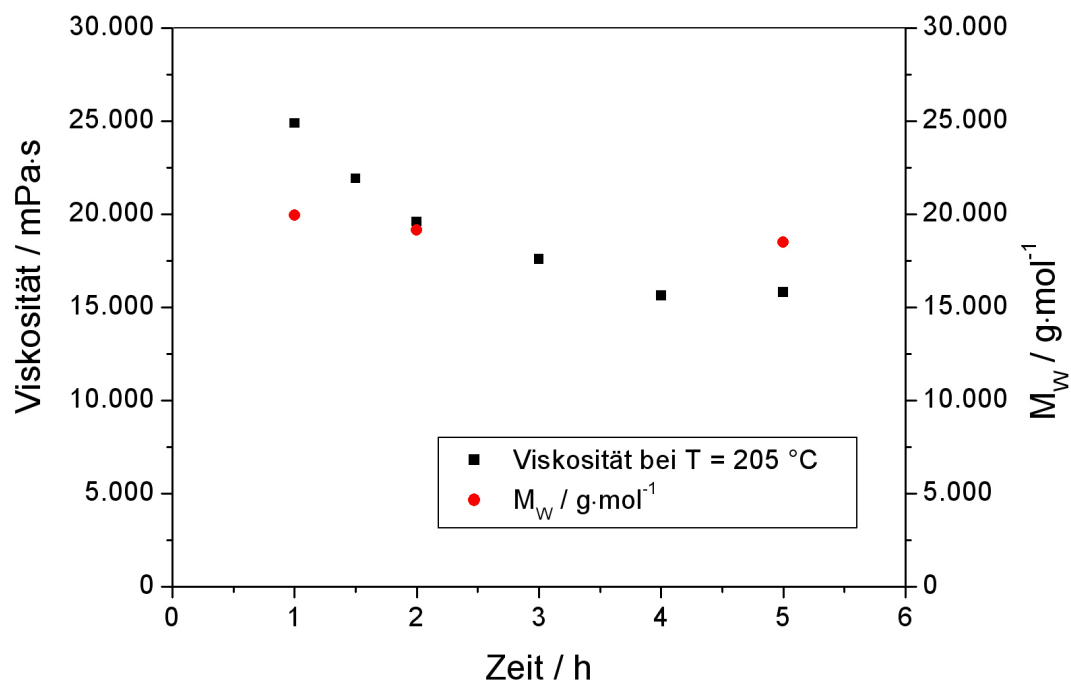


Abbildung 10: Molekulargewicht und Viskosität des mittels Polyol A aufgeschlossenen Recyclats bei $T = 205$ °C.

Eine Betrachtung der höheren Reaktionstemperaturen zeigt einen noch deutlicheren Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht. Die Auftragung von Viskosität und M_w für eine Reaktionstemperatur von $T = 235 \text{ °C}$ zeigt Abbildung 11.

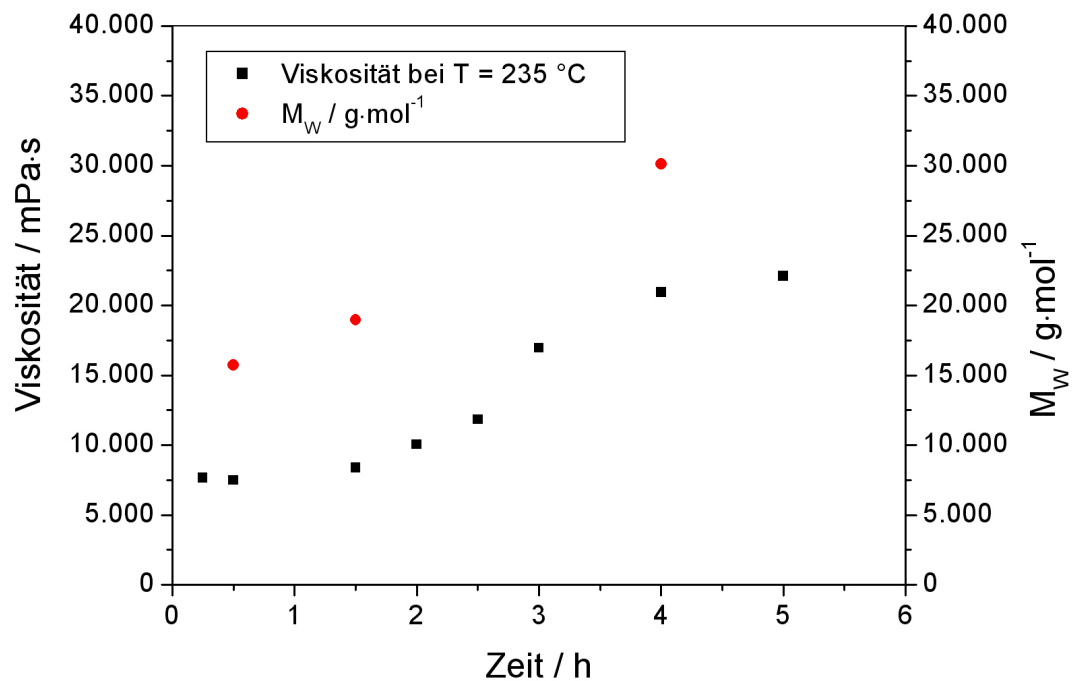


Abbildung 11: Molekulargewicht und Viskosität des mittels Polyol A aufgeschlossenen Recyclats bei $T = 235 \text{ °C}$.

Bereits bei der ersten Messung liegt das Polymer in degradiertem Zustand vor. Schließlich erfolgt jedoch eine Zunahme des Molekulargewichts. Von $t = 0,5 \text{ h}$ bis $t = 4 \text{ h}$ erfolgt eine Verdopplung des Molekulargewichts von 15,7 kDa auf 30,1 kDa. Der PDI steigt dabei von 2,5 auf 3,2 an. Es findet nach dem schnellen Aufschluss zu Beginn der Reaktion offensichtlich eine Polymerisation statt.

Bei der noch höheren Reaktionstemperatur von $T = 255 \text{ °C}$ ist ebenso ein klarer Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht ersichtlich (Abbildung 12). Das Molekulargewicht steigt zunächst von 18,5 kDa auf 26,8 kDa und fällt bei $t = 4 \text{ h}$ wiederum auf 20,1 kDa ab. Der PDI ändert sich dabei während des Kurvenverlaufs von 2,7 bei $t = 0,5 \text{ h}$ zu 3,4 am Maximum bei $t = 1,5 \text{ h}$. Bei $t = 4 \text{ h}$

sinkt der PDI wiederum auf 3,0 ab. Es findet somit zu Beginn analog zu einer Temperatur von $T = 235 \text{ }^\circ\text{C}$ ein schneller Aufschluss statt. Das Recyclat beginnt anschließend zu polymerisieren. Ein Maximum der Viskosität bzw. des Molekulargewichts ergibt sich aus einer darauf folgenden Depolymerisation.

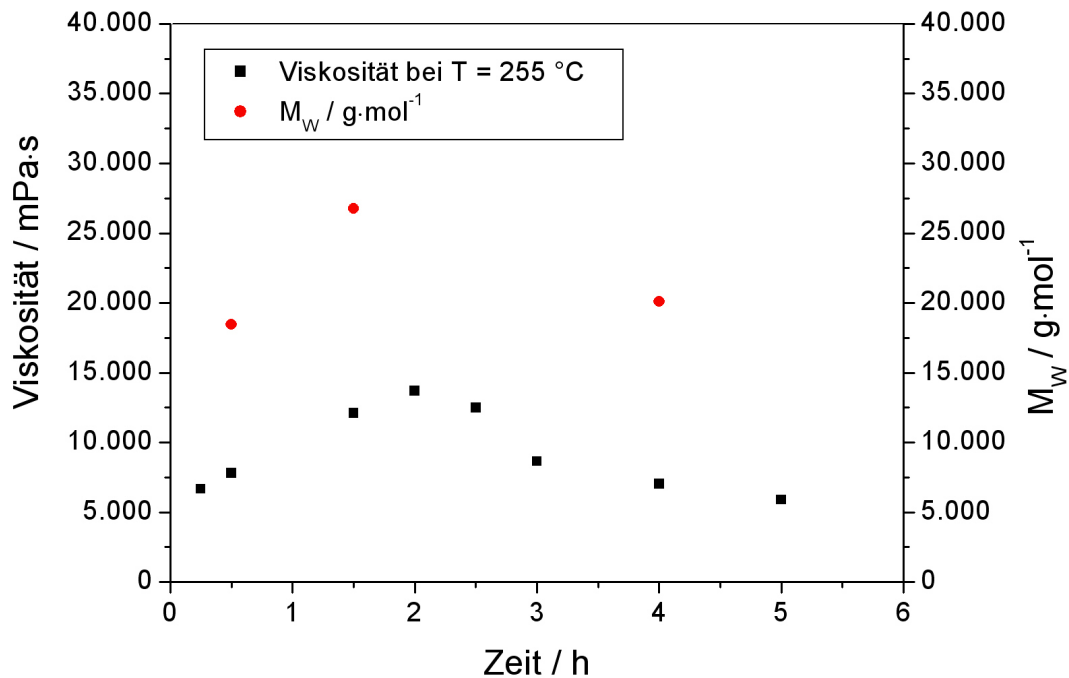


Abbildung 12: Molekulargewicht und Viskosität des mittels Polyol A aufgeschlossenen Recyclats bei $T = 255 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.4 MDA Analyse

Bis zu einer Temperatur von $T = 235 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte bei keiner der untersuchten Proben, sofern keine Verunreinigungen durch Harnstoff vorlagen, ein erhöhter MDA-Gehalt festgestellt werden. Die Werte lagen unterhalb des kalibrierten Bereichs und somit unter 20 ppm.

Ab einer Temperatur von $T = 245 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte MDA jedoch ab einer Reaktionszeit von $t = 3 \text{ h}$ in erhöhten Mengen detektiert werden. Es konnte festgestellt werden, dass zwischen der Bildung von MDA und der Depolymerisation und somit der Ausbildung eines Maximums der Viskosität ein Zusammenhang besteht.

Abbildung 13 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen dem zeitlichen Auftreten von MDA im Recyclat und der Viskosität bei einer Reaktionstemperatur von $T = 255 \text{ }^\circ\text{C}$ beim Einsatz des Granulats des hohen Raumgewichts. So ist ersichtlich, dass nach einer Reaktionszeit von $t = 1 \text{ h}$ der MDA-Gehalt null beträgt. Nach $t = 2 \text{ h}$ ist MDA kurz nach dem Auftreten des Viskositätsmaximums in einer geringen Menge von knapp $0,005\%$ messbar. Bei $t = 3 \text{ h}$ ist eine erhebliche Steigerung von MDA auf einen Wert von $0,17\%$ erkennbar, sodass der gesetzliche Grenzwert (rot gestrichelte Linie) bereits überschritten wird. Bei $t = 5 \text{ h}$ beträgt der MDA-Gehalt $0,33\%$.

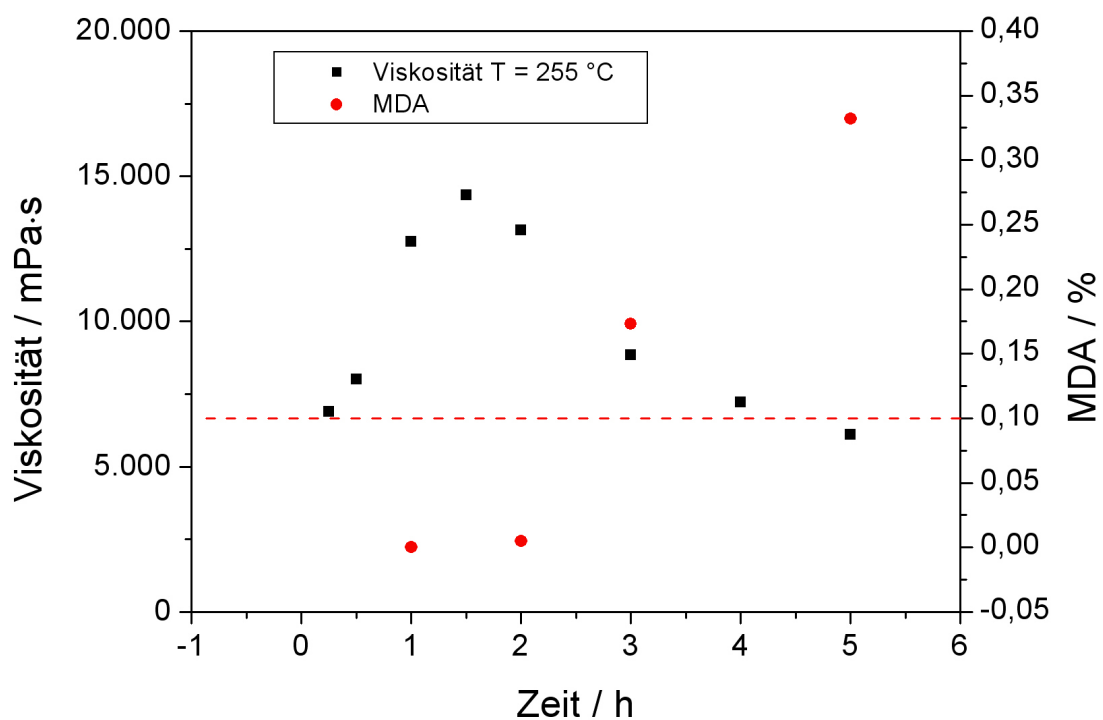


Abbildung 13: Viskositätsverlauf und MDA-Gehalt des mittels Polyol A aufgeschlossenen Recyclats bei $T = 255 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei der um $10 \text{ }^\circ\text{C}$ niedrigeren Reaktionstemperatur ($T = 245 \text{ }^\circ\text{C}$) ist eine ähnliche Tendenz erkennbar. Hierbei entstehen jedoch insgesamt geringere Mengen MDA. Allerdings beträgt der Gehalt an MDA nach $t = 5 \text{ h}$ auch hier $0,17\%$.

Obwohl die Recyclate bei längeren Reaktionszeiten Viskositäten unter dem geforderten Wert aufweisen, sind diese aufgrund ihrer erhöhten MDA-Gehalte für

den Recyclingprozess unbrauchbar und müssen somit nach herkömmlichen Entaminierungsverfahren behandelt werden (Kapitel 3.2.4.2).

Auffällig ist, dass MDA erst nach dem Maximum der Viskosität nachweisbar wird. Eine Betrachtung mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie verdeutlicht, dass nicht nur reines MDA im Reaktionsgemisch entsteht, sondern auch oligomere bzw. polymere Bestandteile des PUR mit endständigen Aminogruppen durch statistische Spaltung der Urethangruppe gebildet werden (Kapitel 4.2.6). Die Anwesenheit dieser Aminogruppen findet sich auch in der Aminzahl. So wird nach $t = 5$ h eine Aminzahl von $11,2 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt. Würde sich diese ausschließlich durch MDA ergeben, so würde dies einem theoretischen Maximalgehalt von 1,97% MDA entsprechen.

Bei einer kurzen Reaktionszeit von $t = 0,25\text{-}0,5$ h wird bei $T = 255$ °C noch kein MDA nachgewiesen; die Viskosität des Recyclats ist mit $7'500\text{-}8'000$ mPa·s deutlich unter dem geforderten Höchstwert. Bei $T = 245$ °C weist die Viskosität ähnlich niedrige Werte auf. Es empfiehlt sich somit, die Polyolyse mittels Polyol A in diesem Parameterfenster durchzuführen. Bei $T = 235$ °C und $T = 225$ °C hat die Viskosität mit $8'000$ bis $8'500$ mPa·s geringfügig höhere Werte, doch ist der Viskositätsanstieg zeitlich verzögert, sodass das Reaktionszeitfenster etwas größer ist. Bei den genannten Viskositäten ist zu beachten, dass sich die Viskositätswerte auf das hohe Raumgewicht beziehen. Durch den Einsatz des leichten Raumgewichts könnten sich diese verändern (Kapitel 4.2.5).

4.2.5 Einfluss des leichten Raumgewichts auf Viskosität und MDA-Gehalt

Die zwei Reaktionen in Abbildung 14 zeigen den zeitlichen Verlauf der Viskosität der Polyolyse des leichten Raumgewichts. Diese wurden in einem anderen Reaktordesign bei einer Temperatur von $T = 225$ °C durchgeführt. Wegen des anderen Reaktordesigns sind die dargestellten Viskositätsverläufe nicht direkt mit den Daten der vorigen Messungen vergleichbar. Ein Vergleich der Verläufe untereinander ist jedoch zulässig. Im Folgenden wird dieses Reaktordesign als „Reaktor 1“ bezeichnet; der vorige Reaktor wird als „Reaktor 2“ angeführt.

Es lässt sich anhand von Abbildung 14 erkennen, dass ein deutlicher Unterschied durch den Einsatz der Granulate verschiedener Raumgewichte gegeben ist. So steigt die Viskosität beim leichten Raumgewicht nach $t = 2$ h auf einen Wert von 22'000 mPa·s an, während die Viskosität beim hohen Raumgewicht nach derselben Reaktionszeit einen Wert von 15'000 mPa·s aufweist.

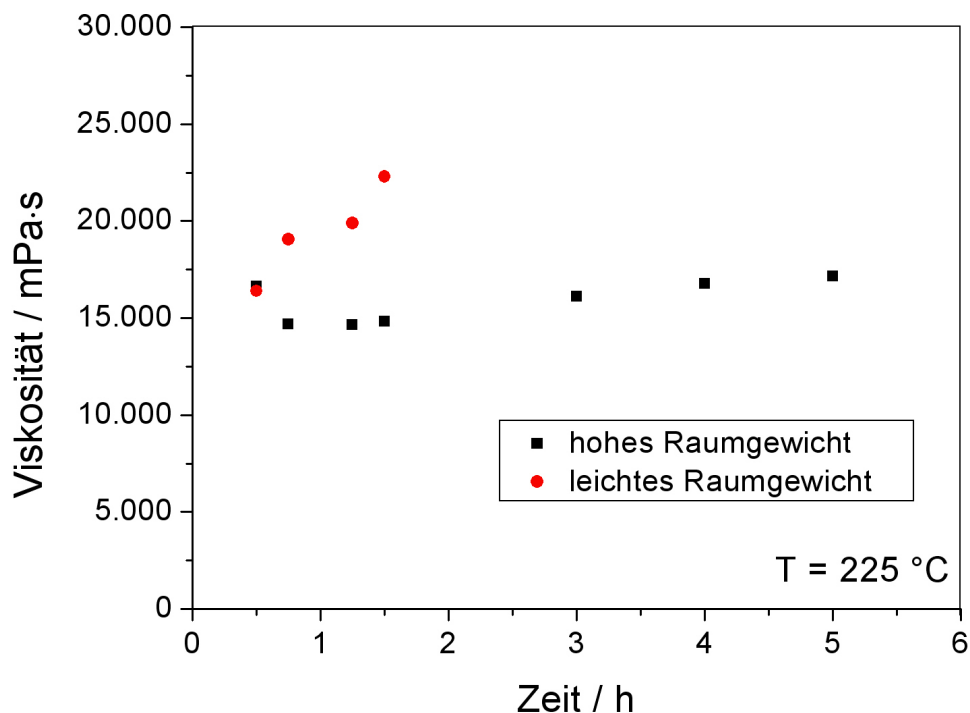


Abbildung 14: Vergleich unterschiedlicher Raumgewichte bei der Polyolyse mittels Polyol A bei $T = 225$ °C, durchgeführt in Reaktor 1.

Abbildung 15 zeigt den Einfluss des leichten Raumgewichts auf die Polyolyse bei einer Temperatur von $T = 255$ °C. Diese Reaktion wurde in Reaktor 2 durchgeführt. Die Zugabezeit des Granulats betrug nur 10 min. In der Grafik ist ersichtlich, dass der Verlauf der Polyolyse des leichten Raumgewichts im Vergleich zu dem des hohen Raumgewichts eine schnellere Kinetik aufweist. Der Anstieg erfolgt früher, und der Viskositätsabfall ist wesentlich steiler. Die Maxima beider Verläufe befinden sich auf ähnlichem Zeitniveau.

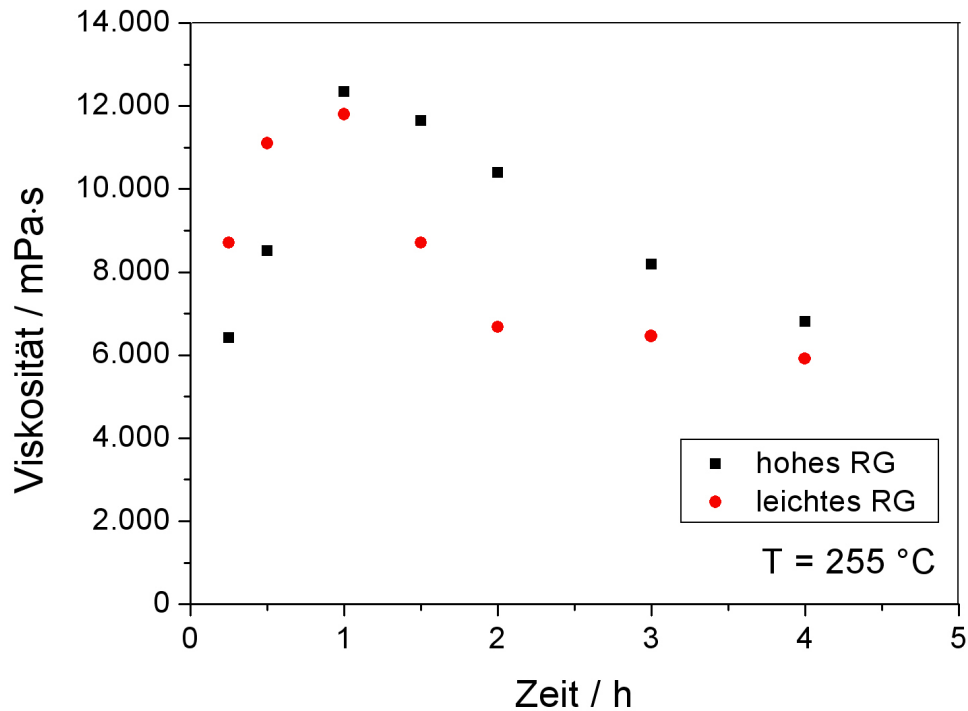


Abbildung 15: Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Raumgewichte auf die Zeitabhängigkeit der Viskosität des Recyclats bei $T = 255\text{ °C}$ bei Polyolyse mit Polyol A.

Betrachtet man die gemessenen MDA-Werte beider Kurven in Abbildung 16, so ist ersichtlich, dass der MDA-Gehalt bei Recyclaten des leichten Raumgewichts einen steileren Anstieg verzeichnet und somit deutlich größere Mengen an MDA gebildet werden. Somit wird der zulässige Grenzwert (rote Linie) wesentlich früher überschritten.

Schäume leichten Raumgewichts weisen aufgrund der Treibreaktion anteilmäßig mehr Polyharnstoffgruppen auf als Schäume hohen Raumgewichts (Kapitel 3.1.2). Unter der Annahme, dass diese bei hohen Temperaturen durch eine Umesterung (Schema 14) gespalten werden, ist beim leichten Raumgewicht der beobachtete höhere MDA-Gehalt erklärbar.

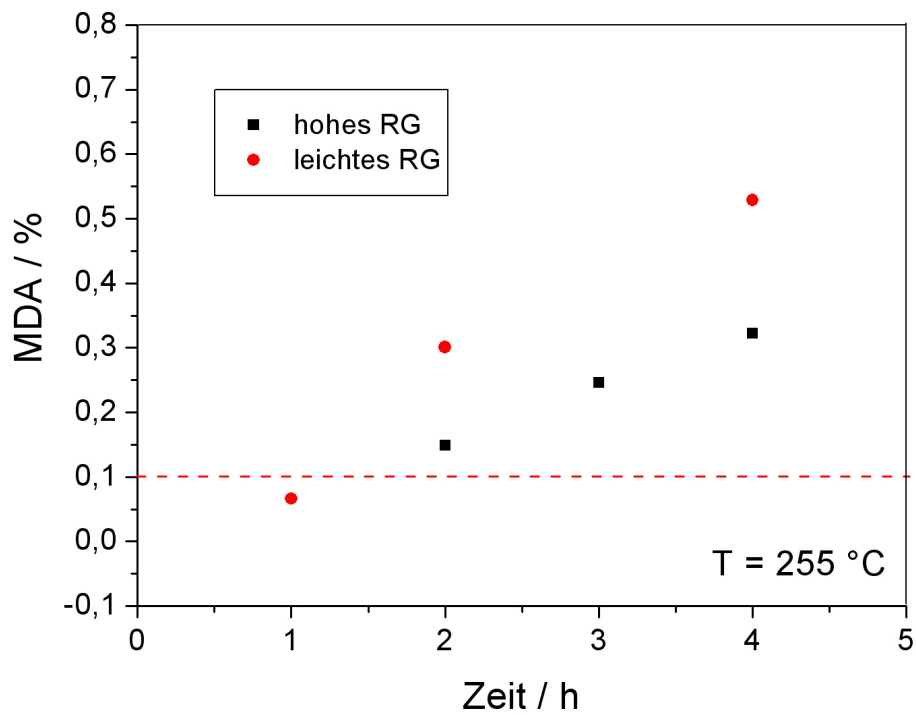


Abbildung 16: Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Raumgewichte auf den MDA-Gehalt des Recyclats bei $T = 255 \text{ °C}$ bei Polyolyse mit Polyol A.

4.2.6 $^1\text{H-NMR}$ Analyse

Abbildung 17 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des in Abbildung 13 dargestellten Recyclats bei einer Reaktionszeit von $t = 4 \text{ h}$. Darunter ist eine Auflistung aller charakteristischen Signale angeführt.

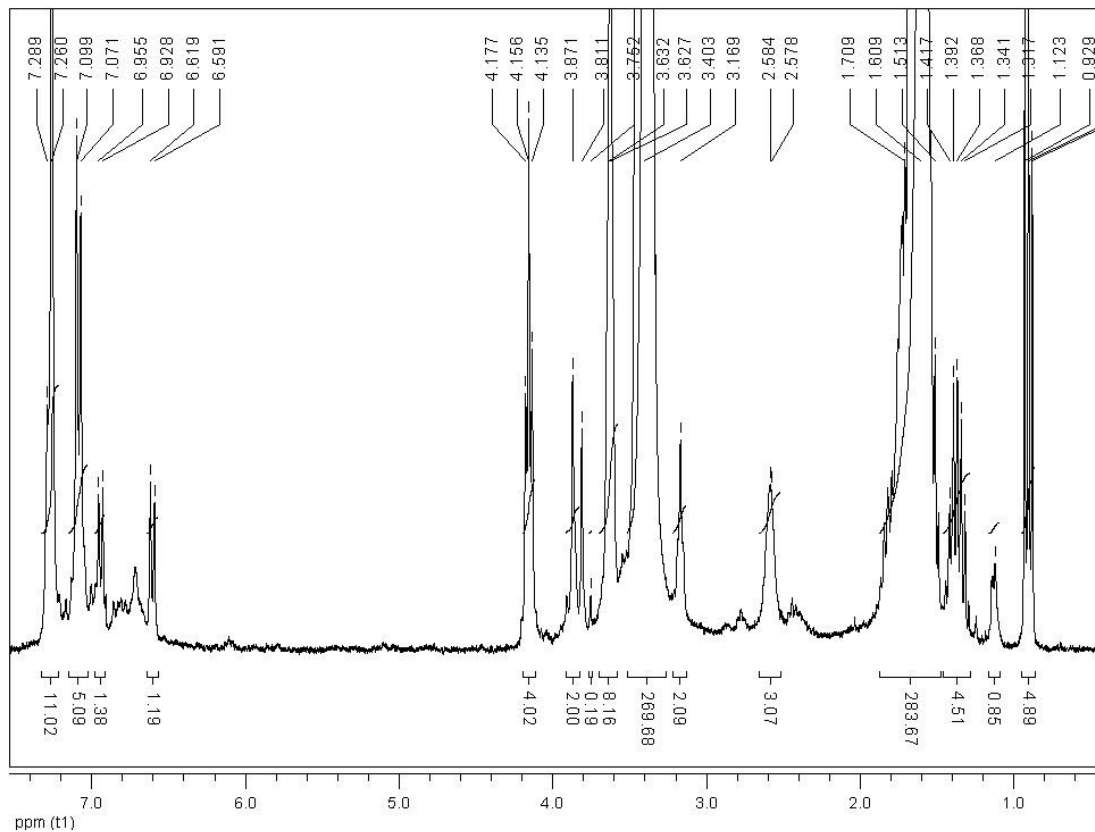
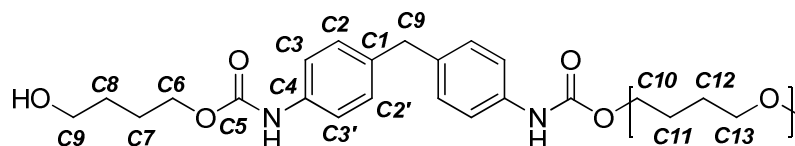


Abbildung 17: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des mittels Polyol A aufgeschlossenen Recyclats bei $T = 255\text{ }^\circ\text{C}$ und $t = 4\text{ h}$.

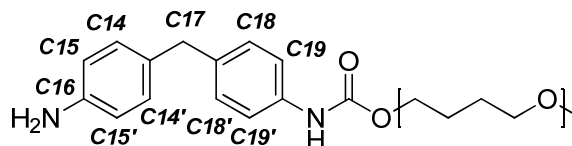
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta =$
 0,86-0,93 (4,89; t, 3 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9\text{ Hz}$, CH_3 ; Butylether-Fragment (Kapitel 4.2.8))
 1,09-1,16 (0,85; m),
 1,29-1,46 (4,51; m, 2 H, CH_2 ; Butylether-Fragment),
 1,48-1,87 (283,67; m, **H7, H8, H10, H12**; überlagert),
 2,58 (3,07; H azid; **OH**-Gruppe der Polyole),
 3,17 (2,09; m, vermutlich Satellitenpeak von 3,26-3,51 ppm),
 3,26-3,51 (269,66; m, **C10, C13**; an Poly(ether)polyolen),
 3,58-3,70 (8,16; m, **C9**; an Endgruppe des Polyols; vermutlich mit zweitem Satellitenpeak von 3,26-3,51 ppm überlagert),
 3,75 (0,19; s, aliph. CH_2 , **C17** bei reinem MDA),
 3,80 (0,96; s, aliph. CH_2 , **C17**; an endständiges Amin gebunden),
 3,87 (2,00; Normierung, s, aliph. CH_2 , **C9**; beidseitig urethanegebunden),
 4,11-4,18 (4,02; m, **C6, C10**; direkt an Urethanbindung),
 6,57-6,62 (1,19; d, $^2J_{\text{H,H}} = 8,4\text{ Hz}$, **C14, C14'**; an endständiges Amin gebunden),

6,72 (s, azides H; **NH**- der Urethangruppe),
 6,93-6,98 (1,38; d, $^2J_{H,H} = 8,2$ Hz, **C15**, **C15'**; an Amin gebunden),
 7,03-7,15 (5,09; d, $^2J_{H,H} = 8,3$ Hz, **C2**, **C2'**; an Urethan gebunden),
 7,22-7,32 (11,02; d, **C3**, **C3'**; an Urethan gebunden – überlagert mit LM-Signal).

Anhand des Spektrums in Abbildung 17 lassen sich die zwei in Schema 18 und Schema 19 dargestellten Strukturen nachweisen. (Die Schemata stellen eine grobe Zusammensetzung von Einzelstrukturen dar und müssen nicht in genau dieser Form im Recyclat vorliegen.) Außerdem sind im Spektrum geringe Mengen an MDA erkennbar (Integral von 0,19 bei 3,75ppm).



Schema 18: Schematische Darstellung der im Recyclat A vorkommenden PUR- und Polyol-Strukturen.



Schema 19: Schematische Darstellung der im Recyclat A vorkommenden Strukturen mit endständigen Aminogruppen.

Anhand des Spektrums in Abbildung 17 sind die Duplett-Signale der aromatischen Protonen bei 6,57-6,62 ppm und 6,93-6,98 ppm erkennbar, die sich aus der Anwesenheit einer endständigen Anilingruppe ergeben (Schema 19). Zusätzlich erkennbar ist eine Aufspaltung der aliphatischen CH_2 -Gruppe im Diisocyanatgerüst in drei unterschiedlich intensive Signale zwischen 3,75-3,87 ppm. Diese Aufspaltung ergibt sich durch die Substitution der Aromaten mit entweder zwei Urethangruppen (3,87 ppm), einer Urethangruppe und einer primären Aminogruppe (3,80 ppm) oder zwei primären Aminogruppen im Fall von MDA (3,75 ppm).

Auffällig im Spektrum ist ein Triplet bei 0,86–0,93 ppm, das vermutlich aufgrund seiner chemischen Verschiebung eine endständige Methylgruppe darstellt. Ein weiteres Multipllett ist bei 1,29–1,46 ppm erkennbar. Eine detaillierte Interpretation dieser Signale ist in Kapitel 4.2.8 angegeben.

Um die Bildung der aromatischen Amine zu verfolgen wurden $^1\text{H-NMR}$ Spektren zu verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommen. Abbildung 18 zeigt die Ausschnitte der chemischen Verschiebung von 3,50–4,25 ppm der $^1\text{H-NMR}$ Spektren des in Abbildung 17 dargestellten Recyclats zu den Reaktionszeiten $t = 0,5$ h (links), $t = 1,5$ h (Mitte) und $t = 4$ h (rechts).

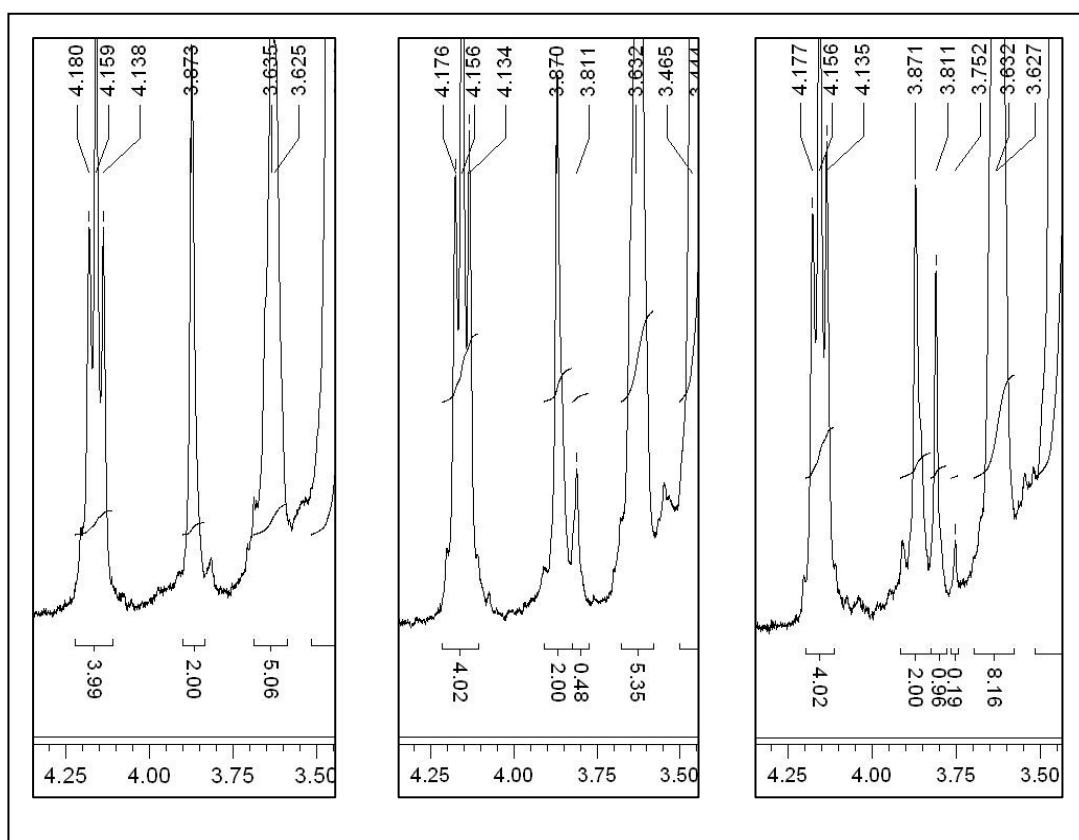


Abbildung 18: Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Recyclats bei Reaktionszeiten $t = 0,5$ (links), $t = 1,5$ (Mitte) und $t = 4$ h (rechts) von 3,50–4,25 ppm.

Das Integral der aliphatischen CH_2 -Gruppe des Diisocyanatgerüsts bei 3,87 ppm (**H9** in Schema 18) diente der Normierung und wurde mit einem Wert von 2,00 festgelegt. Eine Übereinstimmung der an die Urethanbindung gebundenen aliphatischen CH_2 -Gruppe bei 4,11–4,18 ppm ist durch das Integral von 4,00 gegeben.

Bei 3,81 ppm ist im zeitlichen Verlauf ein signifikanter Signalzuwachs erkennbar. Das bei $t = 0,5$ h noch schwache Signal steigert seine Intensität bei $t = 1,5$ h um einen wesentlichen Beitrag mit einem Integral von 0,48. Nach einer Reaktionszeit von $t = 4$ h weist dessen Integral eine Fläche von 0,96 auf. Dass es sich bei diesem Signal nicht um MDA handelt, ergibt sich aus der chemischen Verschiebung beim Vergleich mit einem Spektrum von reinem MDA (Abbildung 48). So wird deutlich, dass MDA erst ab $t = 4$ h im Spektrum bei 3,75 ppm als kleines Signal erkennbar ist. Es kann also gesagt werden, dass aromatische Amine bereits vor der Bildung von reinem MDA im Reaktionsgemisch gebildet werden und die Reaktion beeinflussen können.

Eine Bestätigung dieser Beobachtungen ergibt sich bei Betrachtung der Signale des aromatischen Bereichs (Abbildung 19). Hierbei ist deutlich der Zuwachs zweier Dupletts bei 6,57-6,62 ppm und 6,93-6,98 ppm erkennbar. Diese ergeben sich durch die Kopplung der aromatischen Wasserstoffe am aminosubstituierten Aromaten. Am urethansubstituierten Aromaten ist keine bedeutende Verschiebung der Signale erkennbar. Dies lässt sich am Integral des Signals bei 7,03-7,15 ppm erkennen, welches scheinbar um den Betrag des Integrals der Signale der aminosubstituierten aromatischen Signale zunimmt. Dies ergibt sich aus der Normierung des Integrals bei 3,87 ppm, welches sich auf den urethangebundenen Anteil des Diisocyanatgerüsts bezieht. Aufgrund der Aminbildung nimmt der gesamte urethangebundene Anteil ab. Das Integral wird jedoch weiterhin als 2,00 definiert. Die Menge der urethangebundenen aromatischen Protonen in der Nachbarschaft des aminosubstituierten Aromaten bleibt konstant, was sich in der relativen Zunahme des entsprechenden Integrals äußert.

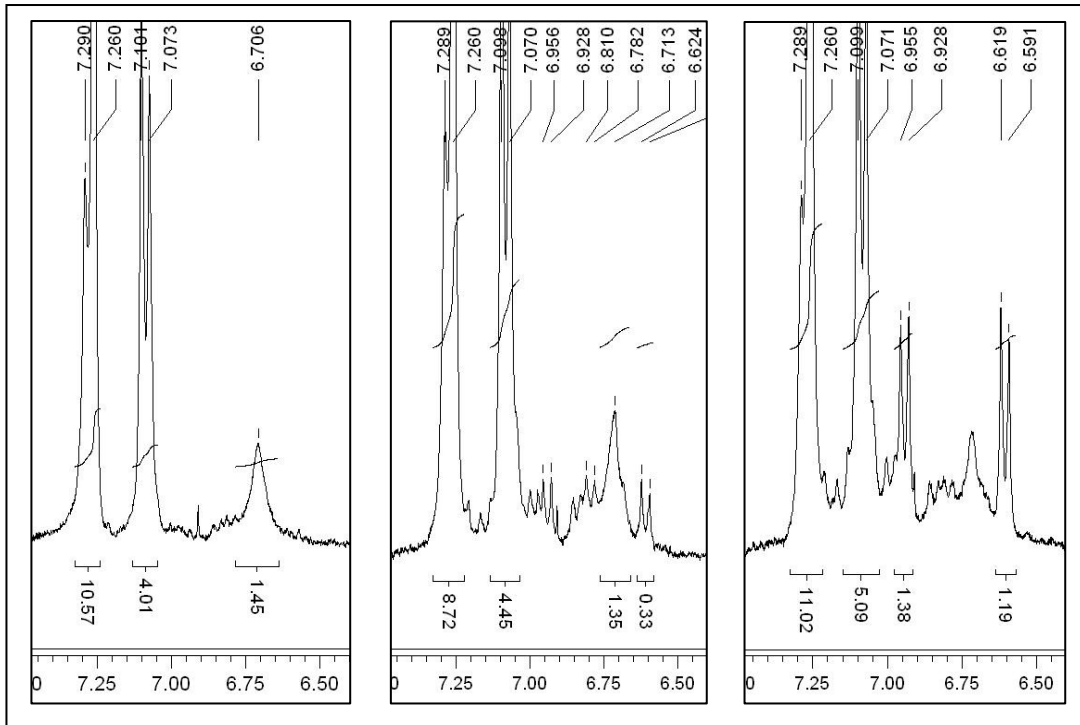


Abbildung 19: Ausschnitt der ¹H-NMR Spektren des Recyclats bei Reaktionszeiten t = 0,5 (links), t = 1,5 (Mitte) und t = 4 h (rechts) im aromatischen Bereich von 5,80-7,50 ppm.

4.2.7 Interpretation der Reaktionskinetik von Polyol A

Da MDA erst nach einer Reaktionszeit von t = 2 h gebildet wird, kann dessen Bildung angesichts der hohen Reaktionstemperaturen nicht über einen Hydrolysemechanismus (Schema 12) erklärt werden. Vielmehr sind thermische Spaltungsmechanismen (Schema 15, Schema 16) oder thermodynamische Begünstigungen von beispielsweise der Umesterung von Polyharnstoffen (Schema 14) wahrscheinlich.

Durch die gewonnenen Informationen aus der MDA-Messung, sowie der Erkenntnis, dass endständige, primäre, aromatische Aminogruppen bereits vor der Bildung größerer MDA-Mengen im Recyclat vorhanden sind, lässt sich der anomale Viskositätsverlauf von Polyol A bei hohen Temperaturen (> T = 225 °C) erklären:

Zu Reaktionsbeginn erfolgt ein schneller chemischer Aufschluss, der durch die kinetische Begünstigung der Umesterungsreaktion der Urethangruppe (Schema 13) bevorzugt wird. Bei längeren Reaktionszeiten erfolgt eine thermodynamische

Begünstigung der Polymerisation und es kommt zum Anstieg der Viskosität. Die Umesterungsreaktion von Harnstoffen erfolgt grundsätzlich langsamer als die an der Urethanbindung.[62] Trotzdem kommt es während der Phase des Viskositätsanstiegs zur statistischen Bildung aromatischer Amine in Form von polymeren Endgruppen. Diese sind imstande, Spaltungsreaktionen katalytisch zu beeinflussen. Dies erklärt die dem Maximum folgende Depolymerisation.

Aus der Beobachtung, dass sowohl der Gehalt an aromatischen Aminen als auch der Gehalt an MDA stark ansteigen, kann geschlossen werden, dass nicht nur die Spaltungsreaktion der Urethangruppe, sondern auch die der Harnstoffgruppen katalysiert wird. Dass die Umesterungsreaktion von Polyharnstoffen maßgeblich für den hohen Amingehalt verantwortlich ist, lässt sich aus der Beobachtung schließen, dass bei leichten Raumgewichten ein höherer MDA-Gehalt beobachtet werden konnte.

4.2.8 2D-¹H-NMR

Mittels 2D-¹H-NMR (COSY) wurde das Triplett Signal bei 0,86-0,93 ppm genauer untersucht, um Informationen über die Nachbargruppen dieses Signals zu erhalten. Das Signal konnte einem Butylether-Fragment (Schema 20) zugeordnet werden. Es konnte ermittelt werden, dass sich durch die thermische Behandlung von Polyol A eine niedermolekulare Verbindung bildet, die jenes Fragment aufweist.

Abbildung 20 zeigt den Ausschnitt des 2D-Spektrums des Recyclats bei T = 260 °C und t = 4 h. Das Triplett der CH₃-Gruppe bei 0,86-0,93 ppm ist eingerahmt dargestellt. Anhand des Konturdiagramms ist erkennbar, dass eine Kopplung mit dem Multipllett bei 1,29-1,46 ppm gegeben ist. Dies bedeutet, dass beide Signale miteinander wechselwirken.

Eine etwas schwächere Interferenz ist mit dem Multipllett bei 1,48-1,87 ppm erkennbar. Hierbei handelt es sich um eine Methylgruppe in Nachbarschaft zu einer ethergebundenen CH₂-Gruppe.

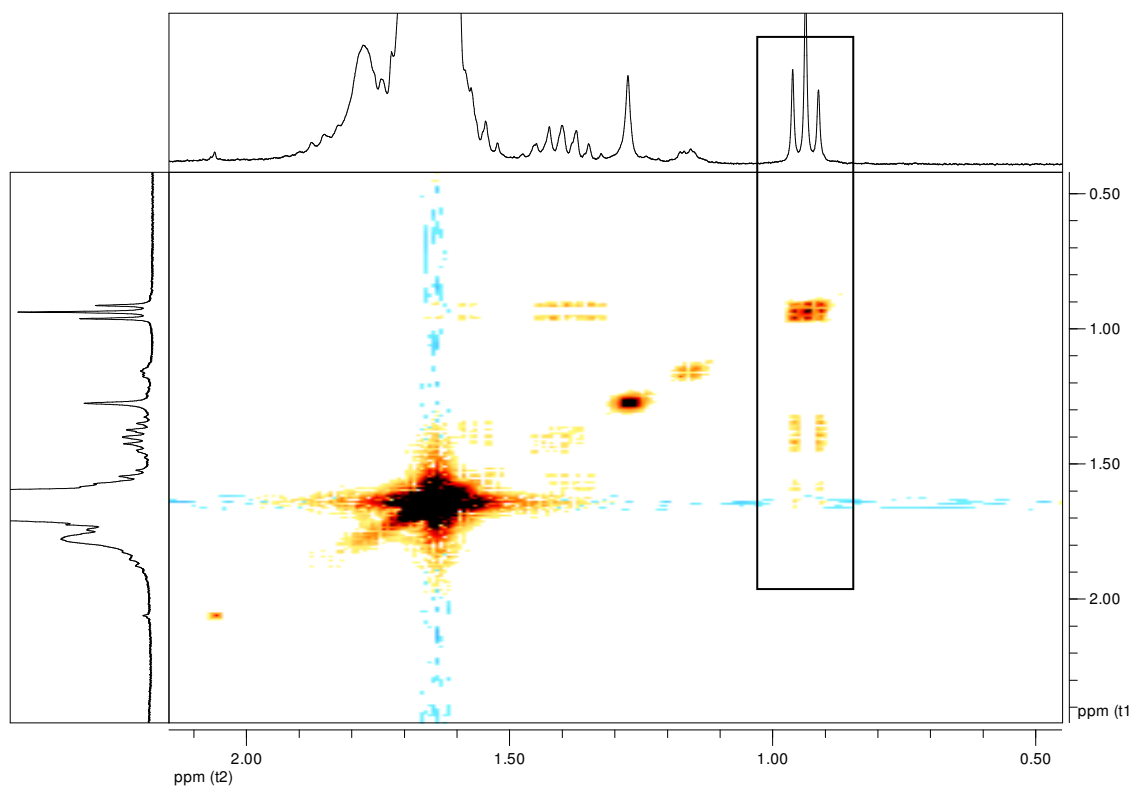


Abbildung 20: Ausschnitt des 2D- ^1H -NMR Spektrums des Recyclats, das bei $T = 255\text{ }^\circ\text{C}$ und $t = 4\text{ h}$ aufgeschlossen wurde.

Abbildung 21 zeigt einen auf der horizontalen Achse vergrößerten Ausschnitt des eingerahmten Signals bei 1,29-1,46 ppm. Im Bereich 3,26-3,51 ppm lässt sich sehr schwach ein Interferenzsignal erkennen.

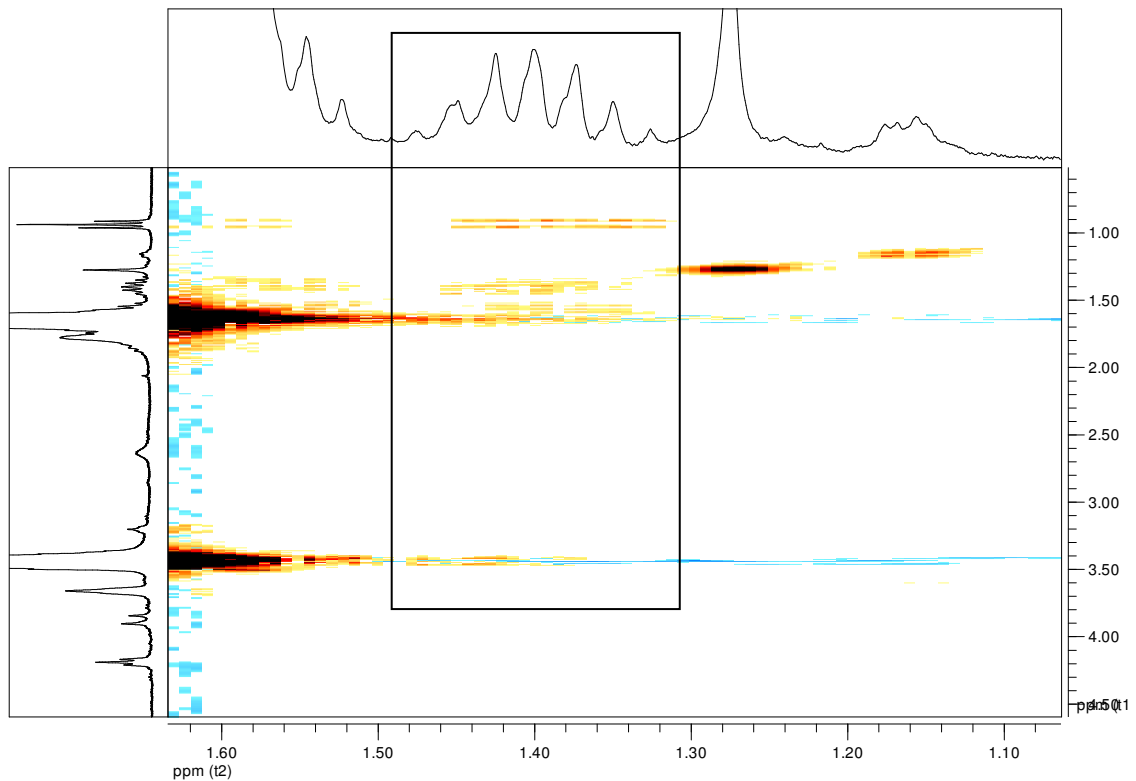
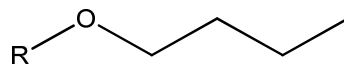


Abbildung 21: Vergrößerter Ausschnitt des 2D- ^1H -NMR Spektrums des Recyclats, das bei $T = 255\text{ °C}$ und $t = 4\text{ h}$ aufgeschlossen wurde.

Anhand der 2D- ^1H -NMR Daten lässt sich die Struktur des Fragments bestimmen (Schema 20). Es handelt sich um ein Butylether-Fragment, das mit hoher Wahrscheinlichkeit an einen oligomeren/niedermolekularen Rest substituiert vorliegt. Würde es sich um ein monomeres Produkt handeln, so läge es aufgrund seiner Flüchtigkeit bei den vorliegenden hohen Reaktionstemperaturen nicht im Reaktionsgemisch vor. Eine Polymerstruktur kann aufgrund der klaren Aufspaltung der Signale ausgeschlossen werden.



Schema 20: Mittels 2D- ^1H -NMR identifiziertes Butylether-Fragment.

Das Fragment wird vermutlich durch die thermische Behandlung des PTHF-basierenden Polyols gebildet. Dafür spricht auch das ^1H -NMR Spektrum eines bei $T = 255\text{ °C}$ und $t = 2\text{ h}$ erhitzten Polyols, in dem sich dasselbe Fragment wieder findet (Abbildung 50). ^1H -NMR Spektren von Recyclaten niedrigerer

Aufschlusstemperaturen zeigten tendenziell geringere Mengen dieses Butylether-Fragments.

Es wird vermutet, dass durch die hohen Temperaturen eine Spaltung des Polyols unter Umlagerung zum obigen Fragment stattfindet. Diese Möglichkeit wäre aufgrund der eingesetzten PTHF-basierenden Polyole denkbar. Eine genaue Untersuchung des Mechanismus wurde nicht durchgeführt. Ob sich das Fragment auf die Qualität neuer Produkte auswirkt, muss durch Umsetzung des Recyclats zu neuen PUR-Werkstoffen ermittelt werden.

4.2.9 Verfahrenstechnischer Einfluss des Reaktors auf die Polyolyse

Die drei in Abbildung 22, Abbildung 23 und Abbildung 24 dargestellten Versuche wurden sowohl in Reaktor 1 wie auch in Reaktor 2 durchgeführt. Es handelte sich dabei um Versuche mit dem Granulat des hohen Raumgewicht bei den Reaktionstemperaturen $T = 215 \text{ °C}$, $T = 225 \text{ °C}$ und $T = 235 \text{ °C}$. Da außer den unterschiedlichen Reaktoren dieselben Rahmenbedingungen gegeben waren, konnte ein verfahrenstechnischer Einfluss auf das Reaktionsverhalten festgestellt werden.

Abbildung 22, Abbildung 23 zeigen die Unterschiede der Viskositätsverläufe anhand der bei Reaktionstemperaturen von $T = 225 \text{ °C}$ und $T = 235 \text{ °C}$ umgesetzten Recyclate. Es ist ersichtlich, dass sich die Viskositätsverläufe für beide Reaktionen aufgrund der unterschiedlichen Reaktoren deutlich voneinander unterscheiden. So ist die Anfangsviskosität in Abbildung 22 bei $t = 0,5 \text{ h}$ und $T = 225 \text{ °C}$ bei Reaktor 2 um $8'000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ geringer. Der darauf folgende Anstieg ist deutlich steiler. Bei $T = 235 \text{ °C}$ in Abbildung 23 unterscheidet sich die Anfangsviskosität um $5'000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Auch der weitere Verlauf ist deutlich verschieden. Während bei Reaktor 2 die Viskosität zunimmt, ist bei Reaktor 1 eine Plateaubildung erkennbar.

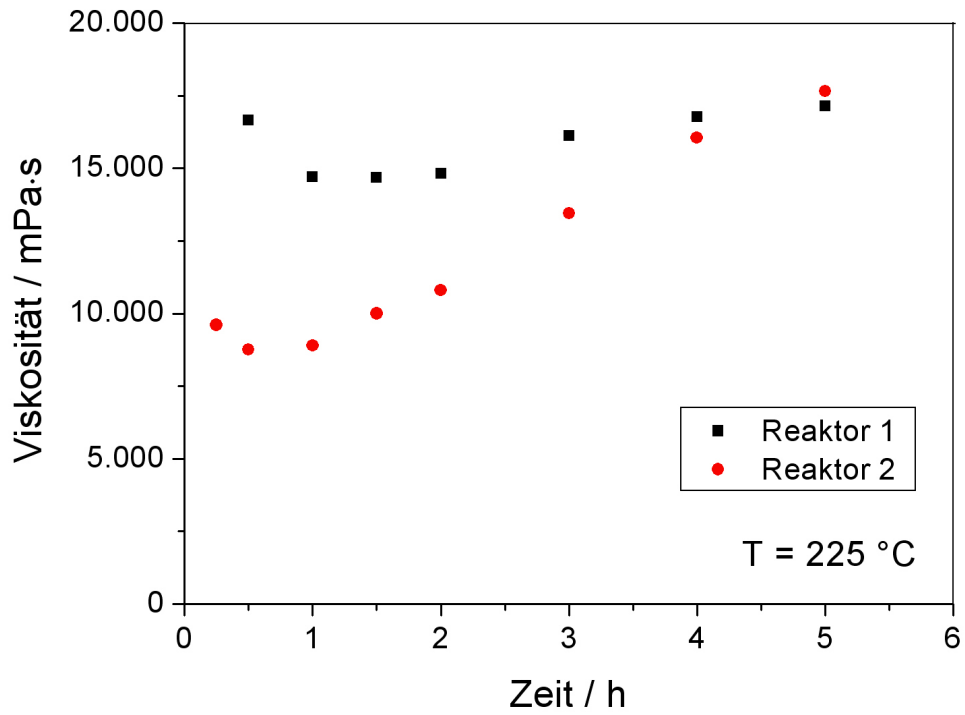


Abbildung 22: Viskositätsverhalten bei unterschiedlichen Reaktoren für T = 225 °C.

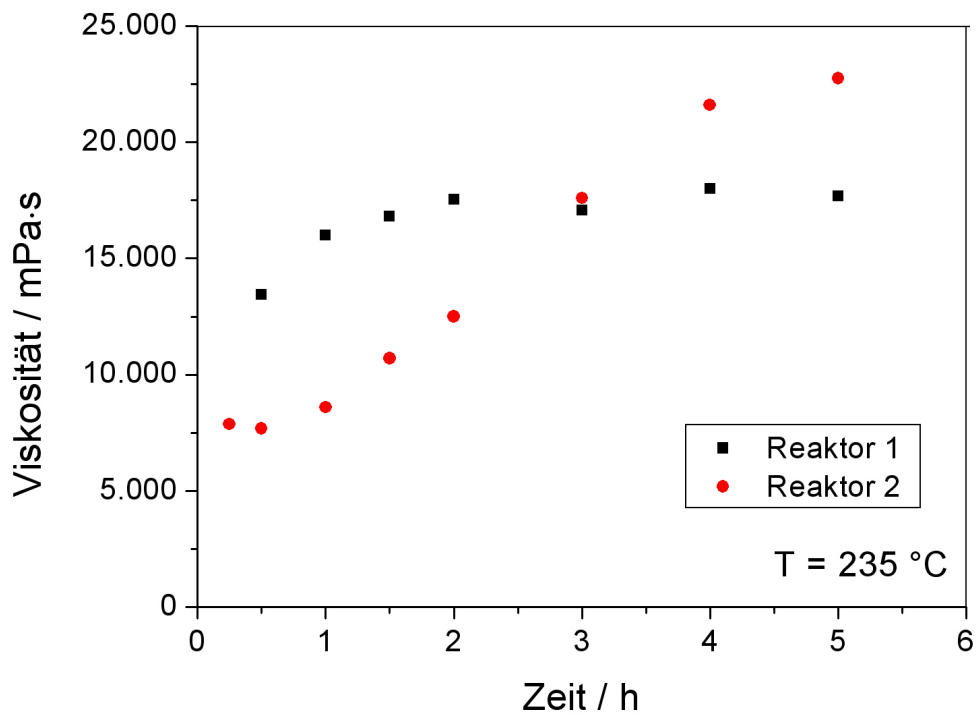


Abbildung 23: Viskositätsverhalten bei unterschiedlichen Reaktoren für T = 235 °C.

Bei $T = 215 \text{ °C}$ in Abbildung 24 war bei Reaktor 1 derselbe Verlauf der Viskosität wie bei Reaktor 2 zu erkennen. Dies bestätigt die Annahme, dass bei dieser Reaktionszeit noch keine chemische Umsetzung des Produkts stattfand (Kapitel 4.2.3)

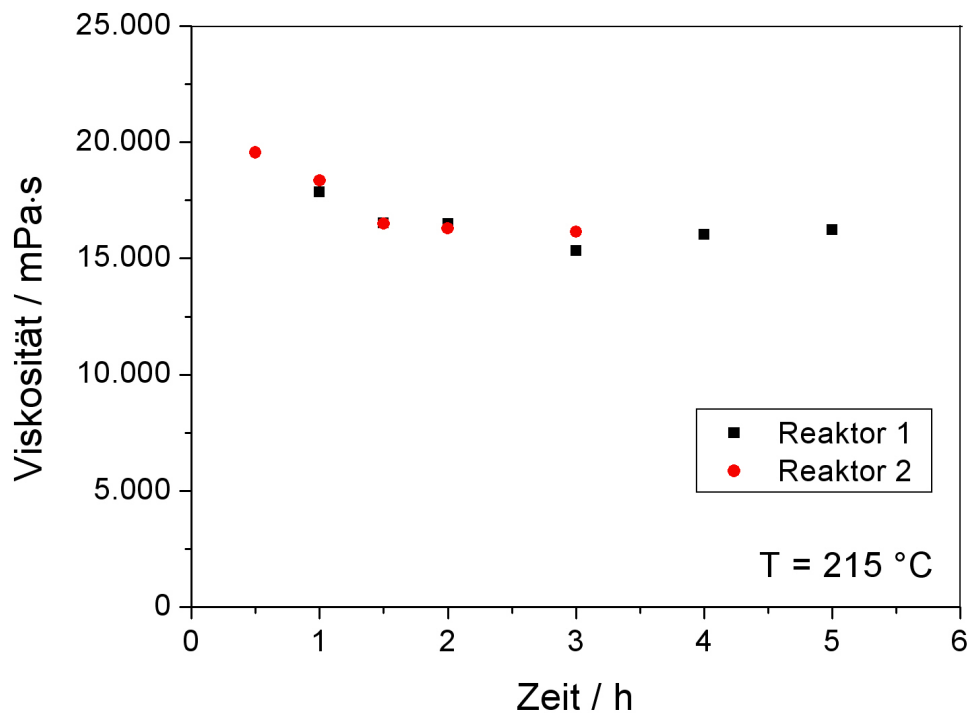


Abbildung 24: Viskositätsverhalten bei unterschiedlichen Reaktoren für $T = 215 \text{ °C}$.

Reaktor 1 wies im Vergleich zu Reaktor 2 eine andere Bauart auf. So war dessen geheizte Oberfläche beispielsweise kleiner als bei Reaktor 2. Dies äußerte sich in längeren Aufheizzeiten. Außerdem war ein schlechterer Wärmedurchgang bemerkbar, da die Differenz zwischen Heizbadtemperatur und Reaktorinnentemperatur bei Reaktor 1 um etwa 4 K höher war als bei Reaktor 2. Diese Faktoren könnten zu unterschiedlichen Temperaturverteilungen im Reaktor oder unterschiedlichen Oberflächenreaktionen geführt haben. Da verfahrenstechnische Einflüsse sehr komplex sind, ist zur Ermittlung der Ursache der unterschiedlichen Kinetiken eine detaillierte Untersuchung nötig.

4.2.10 Rheologische Untersuchung des Recyclats

Durch eine Untersuchung der rheologischen Eigenschaften bei steigenden und sinkenden Schergeschwindigkeiten konnte für annähernd alle untersuchten Recyclate ein Newton'sches Fließverhalten nachgewiesen werden. Abbildung 25 zeigt die Fließkurven einer ausgewählten Stichprobe von mittels Polyol A aufgeschlossenen Recyclaten. Es ist ersichtlich, dass bis auf Probe 1e die Viskositäten aller Messungen bei Änderung der Schergeschwindigkeit linear (konstant) bleiben.

Bei Probe 1e handelt es sich um das bei einem Recyclinganteil von 50% aufgeschlossene Mischgranulat bei $T = 255 \text{ °C}$ (Abbildung 27). Das leicht strukturviskose Verhalten könnte mit dem hohen Recyclinganteil und dem hohen Gehalt an MDA in Verbindung stehen. Alle weiteren gemessenen Recyclate von Polyol A zeichnen sich durch Newton'sches Fließverhalten aus und liefern dadurch einen prozesstechnischen Vorteil.

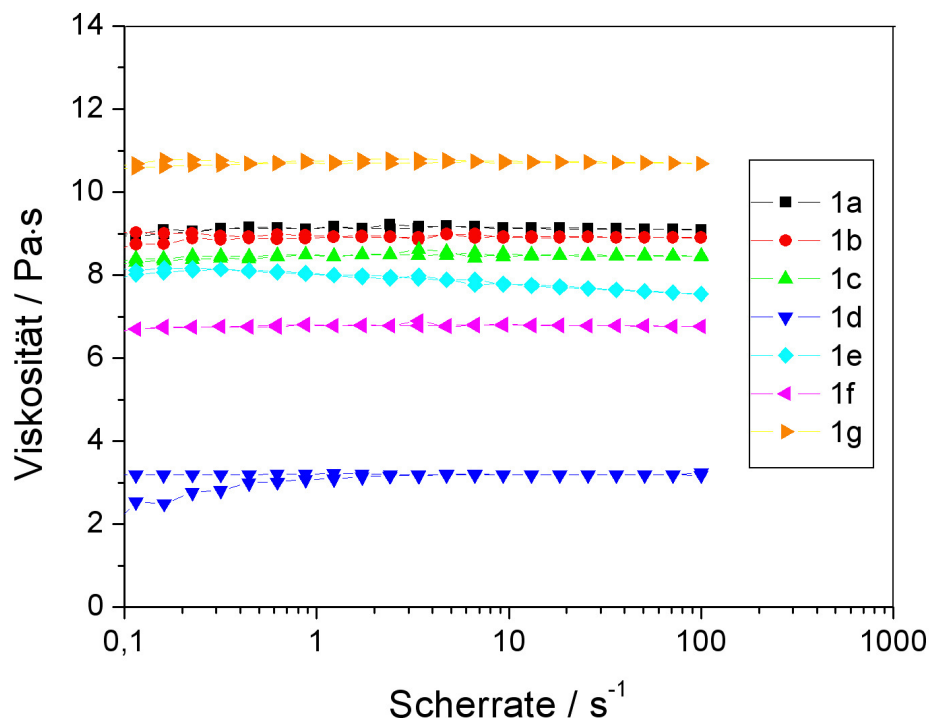


Abbildung 25: Fließkurven einer ausgewählten Stichprobe der mittels Polyol A aufgeschlossenen Recyclate (1a: $T = 245 \text{ °C}$, $t = 0,5\text{h}$; 1b: $T = 255 \text{ °C}$, $t = 0,5 \text{ h}$; 1c: $T = 255 \text{ °C}$, $t = 0,5 \text{ h}$, katalysiert; 1d: $T = 255 \text{ °C}$, $t = 4 \text{ h}$, katalysiert; 1e: $T = 255 \text{ °C}$, $t = 3 \text{ h}$, 50% Rec-Anteil, katalysiert; 1f: $T = 255 \text{ °C}$, $t = 2\text{h}$).

4.2.11 Hydroxyl- und Aminzahl des Recyclats

Die Hydroxylzahl wurde bei einem mittels Polyol A aufgeschlossenem Recyclat des Granulats hohen Raumgewichts bei einer Reaktionstemperatur von $T = 255$ °C und einer Reaktionszeit von $t = 0,5$ h bestimmt. Es wurde ein Wert von $\text{OHZ} = 41 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt. Dieser entsprach der erwarteten, theoretisch berechneten Hydroxylzahl von $38 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Aminzahl betrug null.

4.2.12 Zusammenfassung Polyol A

Für die chemische Umsetzung mittels Polyol A war eine Mindesttemperatur von $T = 225$ °C nötig. Bei tieferen Temperaturen war nur Solvolyse des aufgeschmolzenen PUR-Granulats im Polyol zu beobachten. Ab $T = 225$ °C reagierte Polyol A durch schnelle chemische Spaltung der Urethangruppe unter Ausbildung geringer Viskositäten um $8'000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und MDA-Gehalten unter 20 ppm . Bei längeren Reaktionszeiten trat Polymerisation auf, die bei noch weiter gesteigerter Temperatur nach Durchlaufen eines Viskositätsmaximums von einer Depolymerisation überlagert wurde. Parallel zur Ausbildung des Maximums stieg der MDA-Gehalt sprunghaft an. Dieser unerwartete Reaktionsverlauf konnte über die Bildung primärer aromatischer Amine erklärt werden. Diese sind im Stande Spaltungsreaktionen zu katalysieren, unter anderem die Umesterungsreaktion der Polyharnstoffgruppe.

Wird die Polyolyse mittels Polyol A in einem Zeitfenster von $0,25$ - $0,5$ h bei Temperaturen von $T = 245$ °C bzw. $T = 255$ °C durchgeführt, so kann ein Recyclat mit geringer Viskosität ($7'500$ - $8'500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) und einem MDA-Gehalt, der unterhalb des Kalibrationsbereichs von 20 ppm liegt, hergestellt werden. Dieses weist Newton'sches Fließverhalten auf. Zu berücksichtigen ist jedoch der Einfluss des Raumgewichts auf die Viskosität, der für dieses Zeitfenster nicht untersucht wurde. Durch die thermische Behandlung von Polyol A kommt es zur Ausbildung eines Butylether-Fragments, welches die Endgruppe eines kurzkettigen niedermolekularen Bestandteils des Recyclats darstellt. Dieses Fragment könnte die Qualität der mittels Polyol A hergestellten Recyclingprodukte beeinflussen.

Es konnte außerdem beobachtet werden, dass die Wahl des Reaktors einen entscheidenden Einfluss auf die Polyolyse mit Polyol A hat.

4.2.13 Ausblick – Katalyse durch Harnstoff

4.2.13.1 Verunreinigungen durch Harnstoff

Es konnte beobachtet werden, dass sich die mittels Polyol A durchgeführte Polyolyse durch Spuren von Harnstoff katalytisch beeinflussen lässt. Ob dabei Harnstoff selbst oder ein Derivat für die Katalyse verantwortlich ist, wurde nicht genauer untersucht.

Abbildung 26 zeigt die Viskositätsverläufe zweier bei identischen Reaktionsbedingungen durchgeführten Reaktionen des Granulats des hohen Raumgewichts bei $T = 255 \text{ °C}$. In einem Fall wurde zuvor Harnstoff in den Reaktor eingetragen. Trotz zweifacher standardmäßiger Reinigung ist dadurch eine offensichtliche Beeinflussung der Reaktionskinetik, dargestellt in Abbildung 26, erkennbar. So sind bei der durch Harnstoff beeinflussten Reaktion deutlich geringere Viskositäten zu beobachten. Das Maximum des Verlaufs wird zu geringeren Reaktionszeiten verschoben. Dies lässt vermuten, dass durch Harnstoff eine katalytische Beeinflussung der Reaktion gegeben ist.

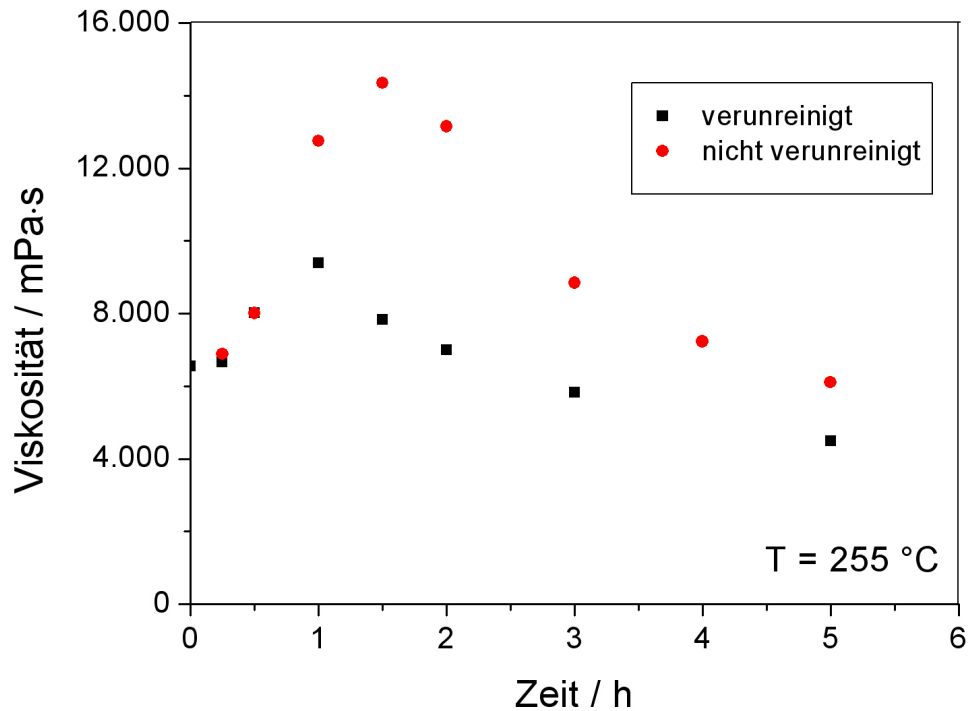


Abbildung 26: Viskositätsverläufe zweier Recyclate hohen Raumgewichts bei $T = 255 \text{ °C}$. Vergleich des Einflusses eines mit Harnstoff verunreinigten Reaktors mit einem sauberen Reaktor.

4.2.13.2 Steigerung des Recyclinganteils durch Katalyse

Aufgrund der beobachteten katalytischen Eigenschaften von Harnstoff wurden Versuche unternommen, diese Katalyse zu nützen, um den Recyclinganteil zu steigern.

Abbildung 27 zeigt die Viskositätsverläufe der mit 0,15 % Harnstoff katalysierten Recyclate verschiedener Recyclinganteile von 33% („33% Mix“), 40% („40% Mix“) und 50 % („50% Mix“), die bei $T = 255 \text{ °C}$ umgesetzt wurden. Außerdem dargestellt sind die Viskositätsverläufe eines nicht-katalysierten Prozesses des leichten Raumgewichts („33% unkatalysiert“). Die Reaktionstemperatur betrug $T = 255 \text{ °C}$. Die Zugabe des Granulats erfolgte in diesem Fall innerhalb von 5 min. Dies ist bei dem in der Grafik dargestellten Zeitpunkt $t = 0$ zu berücksichtigen.

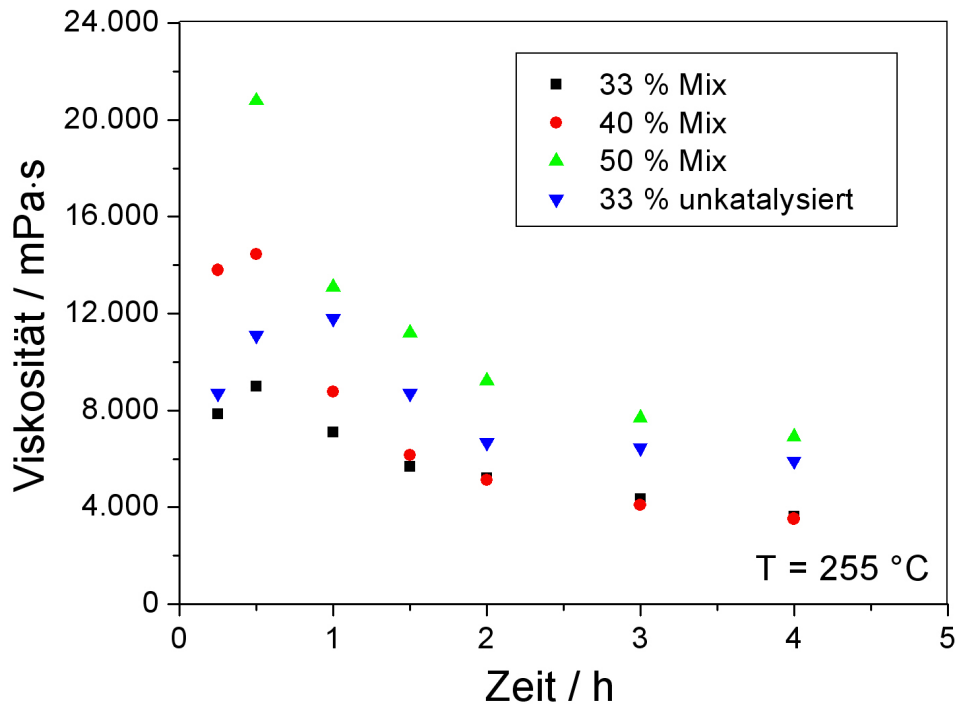


Abbildung 27: Katalyse - Vergleich unterschiedlicher Recyclinganteile bei $T = 255 \text{ °C}$.

In Abbildung 27 ist erkennbar, dass die Kinetik der Reaktion aufgrund der Harnstoffzugabe bei einem Recyclinganteil von 33% im Vergleich zur unkat. Reaktion deutlich beschleunigt wird, sodass nach $t = 4 \text{ h}$ eine Viskosität um $3'500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ erreicht wird. Die Viskosität der unkat. Reaktion betrug zu dieser Zeit $6'000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Bei einem Recyclinganteil von 40% ist die Anfangsviskosität um etwa $4'500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ höher als bei der katalysierten Reaktion des 33%igen Recyclinganteils. Nach $t = 2 \text{ h}$ nimmt die Viskosität denselben Verlauf an. Bei 50% Recyclinganteil stieg die Anfangsviskosität erwartungsgemäß noch wesentlich weiter an. Nach einem starken Viskositätsabfall war nach $t = 4 \text{ h}$ eine Viskosität von etwa $7'000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ herstellbar.

Problematisch erwiesen sich jedoch die MDA-Gehalte der Recyclate der katalysierten Reaktionen bei längeren Reaktionszeiten. Ein Vergleich der MDA-Gehalte der in Abbildung 27 dargestellten Viskositätsverläufe zeigt Abbildung 28. Darin ist erkennbar, dass diese den erlaubten Grenzwert von 0,1% (rote Linie) nach $t = 2 \text{ h}$ bereits um ein Vielfaches überschritten hatten. Hierbei wird angemerkt, dass der Kalibrationsbereich der MDA-Messung zwischen 20-3'300

ppm lag. Somit stellen alle Messergebnisse über 0,33 % nur Richtwerte dar und können nur zur Veranschaulichung der Tendenz miteinbezogen werden.

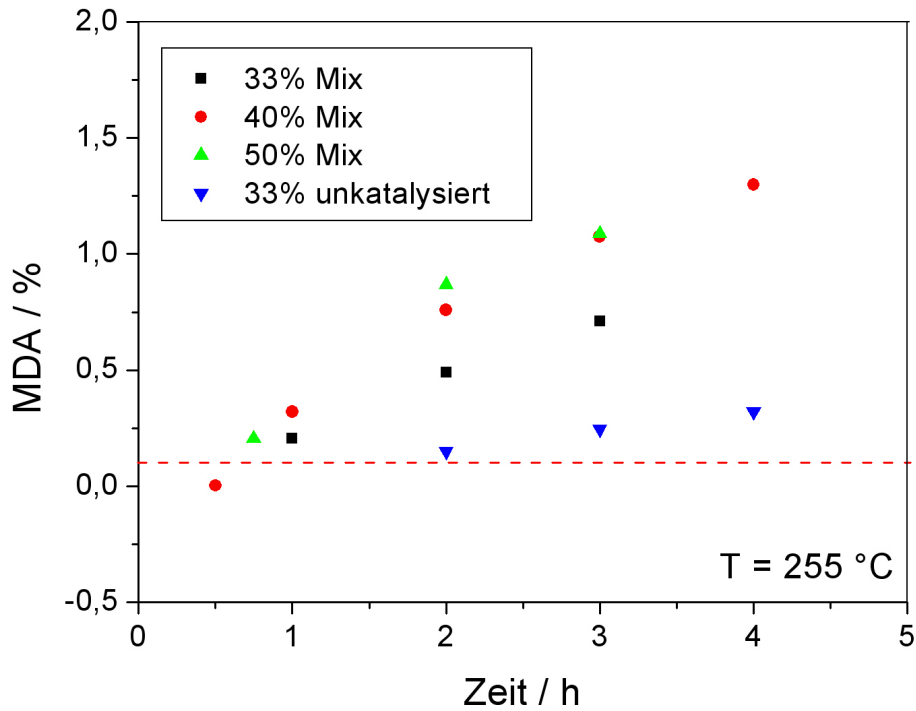


Abbildung 28: Katalyse durch Harnstoff - Vergleich der MDA-Gehalte unterschiedlicher Recyclinganteile.

Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass es möglich ist, den Recyclinganteil beim Einsatz von Polyol A durch die Zugabe von geringen Mengen an Harnstoff zu steigern. Durch die entstehenden, hohen MDA-Werte bedürfen die hergestellten Recyclate allerdings einer anschließenden Entaminierung nach herkömmlichen Verfahren.

4.3 Trifunktionelles PPG-basierendes C3-Poly(ether)polyol: Polyol B

4.3.1 Ermittlung der Viskosität für Granulat hohen Raumgewichts

Nach analoger Vorgehensweise wie Kapitel 4.2.1 wurden Recyclate mittels des trifunktionellen PPG-basierenden Poly(ether)polyols, Polyol B, hergestellt. Die ermittelten Viskositäten bei verschiedenen Aufschlussstemperaturen und Aufschlusszeiten sind in Abbildung 29 dargestellt. Es wurde wiederum PUR-Granulat des Werkstoffs Sylodyn® NE (hohes Raumgewicht) eingesetzt. Der Recyclinganteil betrug 33%.

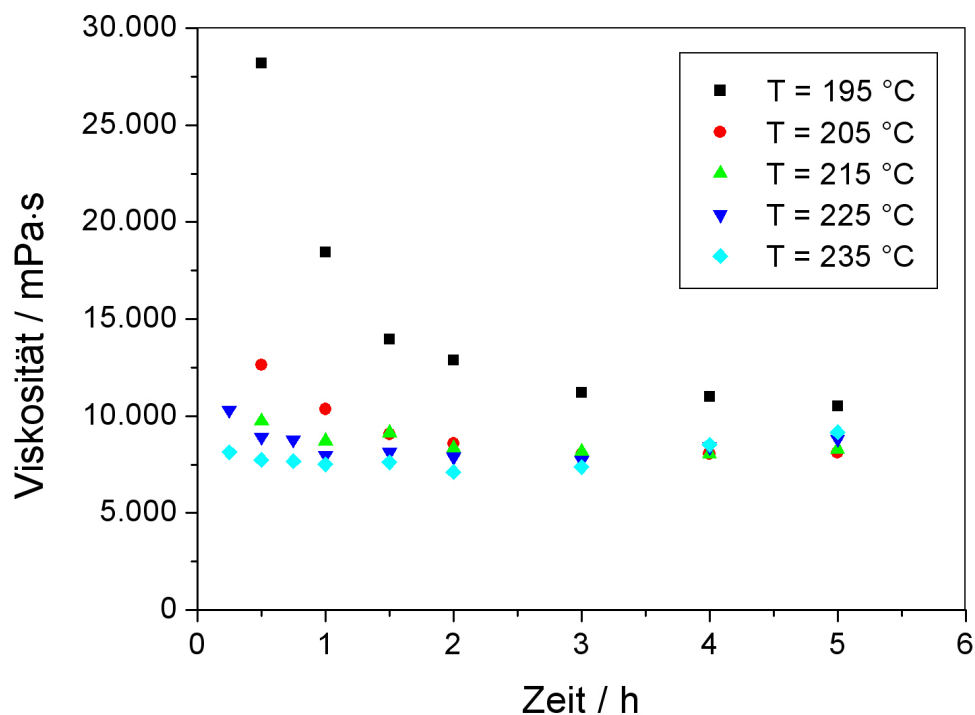


Abbildung 29: Viskositäts-Zeit-Verläufe der Recyclate von Polyol B für Temperaturen von T = 195-235 °C.

Die in Abbildung 29 dargestellten Kurven zeigen den für einen polymeren Abbau typischen Verlauf. Durch statistische Spaltung der Polymerketten verringert sich die Viskosität mit zunehmender Reaktionszeit, bis sich die Viskosität einem Plateau-Wert annähert und sich im gemessenen Zeitraum ein Gleichgewichtszustand einstellt. Mit steigender Temperatur geht der Abbau schneller von statten, sodass auch der Plateau-Wert früher erreicht wird.

Für Temperaturen höher als $T = 215 \text{ °C}$ wird der Plateau-Wert bereits nach einer Aufschlusszeit von $t = 1 \text{ h}$ erreicht. So beträgt für $T = 215 \text{ °C}$ die Viskosität nach dieser Reaktionszeit etwa $8'500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und erfüllt damit die geforderte Mindestviskosität. Die Viskosität für $T = 225 \text{ °C}$ ist mit einem Wert von $8'000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ nach $t = 1 \text{ h}$ nur unwesentlich geringer. Tendenziell ist hierbei jedoch ein schwach ausgeprägter zeitlicher Anstieg der Viskosität erkennbar. Somit bleibt der Plateau-Wert nicht konstant, sondern erhöht sich im Laufe der dargestellten Reaktionszeit um etwa $1'000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Bei einer Temperatur von $T = 235 \text{ °C}$ ist die Tendenz des zeitlichen Anstiegs etwas stärker ausgeprägt. Es ändert sich die Viskosität von $7'500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei $t = 1 \text{ h}$ auf $9'000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ nach $t = 5 \text{ h}$. Diese Tendenzen sind jedoch aufgrund der Messungenauigkeit der Viskositätsmessung zu gering, als dass sie klare Indizien über einen möglichen Anstieg liefern. Für eine genaue Untersuchung dieses Phänomens wären bedeutend längere Reaktionszeiten nötig. Eine Steigerung des Recyclinganteils erscheint aufgrund der vorliegenden Viskosität für Polyol B nicht sinnvoll.

4.3.2 Einfluss des leichten Raumgewichts

Es wurde eine Reaktionstemperatur von $T = 225 \text{ °C}$ gewählt, um den Einfluss des Granulats des Werkstoffs des leichten Raumgewichts auf die Viskosität zu beurteilen. Als Reaktionszeit wurden aufgrund der Daten des hohen Raumgewichts aus Kapitel 4.3.1 ein Zeitraum von $t = 0$ bis $t = 3 \text{ h}$ gewählt. Einen Vergleich der Viskositäten von hohem und leichtem Raumgewicht, sowie des Mischgranulats zeigt Abbildung 30. Es ist anhand der gemessenen Viskositäten erkennbar, dass das leichte Raumgewicht im Rahmen der gemessenen Reaktionszeit nur unwesentlichen Einfluss auf die Viskosität hat. In Abbildung 30 ist ein leichter Anstieg der Viskosität aufgrund des leichten Raumgewichts

erkennbar. So ist die Viskosität bei einer Reaktionszeit von $t = 3$ h beim leichten Raumgewicht sowie beim Mischgranulat um 1'000 mPa·s höher als beim hohen Raumgewicht.

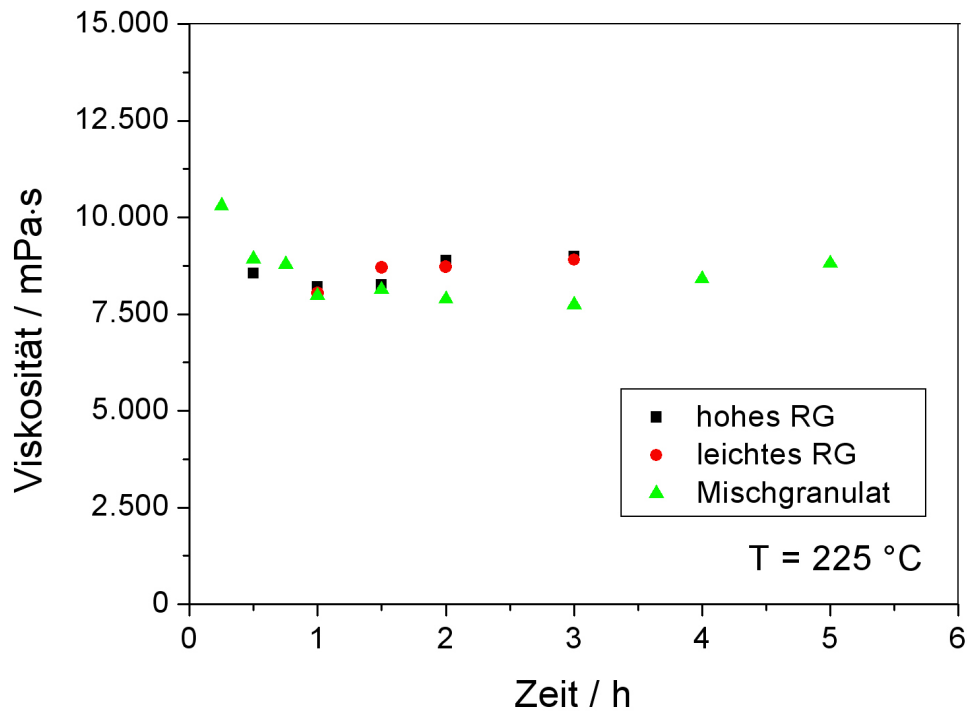


Abbildung 30: Einfluss unterschiedlicher Raumgewichte auf den Viskositätsverlauf der Recyclate von Polyol B bei $T = 225$ °C.

4.3.3 Ermittlung der idealen Aufschlusstemperatur

Um die ideale Aufschlusstemperatur für Polyol B zu ermitteln, wurde die um 10 °C niedrigere Reaktionstemperatur von $T = 215$ °C genauer betrachtet und die beiden Viskositätsverläufe der beiden Temperaturen verglichen. Abbildung 31 zeigt die erhaltenen Viskositätswerte des eingesetzten Mischgranulats für eine Reaktionstemperatur von $T = 215$ °C. Zum Vergleich ist der Viskositätsverlauf des Recyclats des Mischgranulats bei $T = 225$ °C dargestellt.

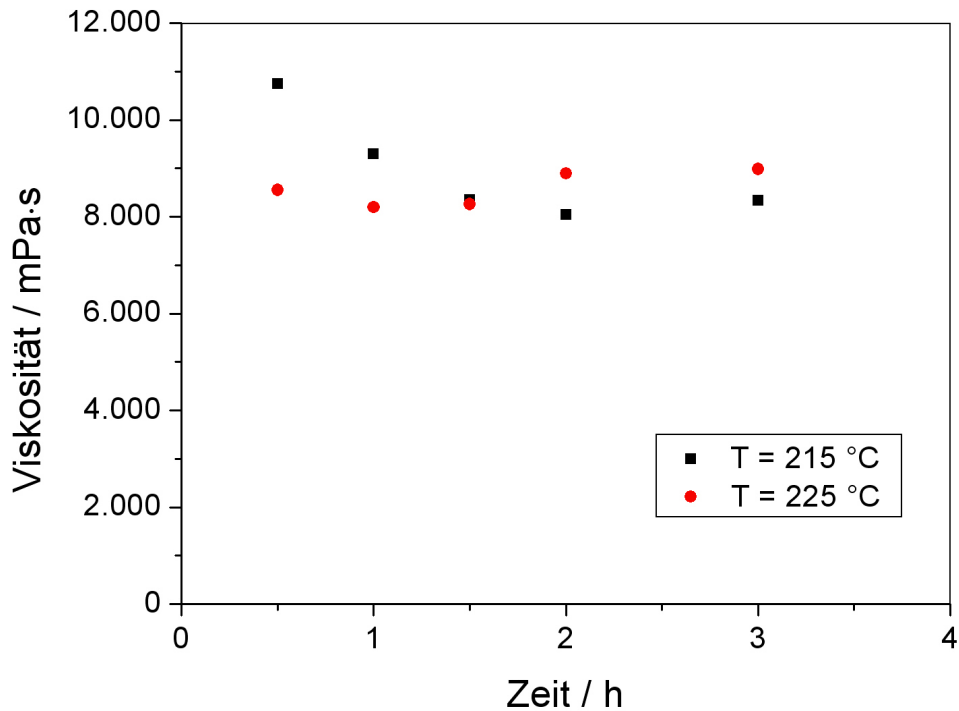


Abbildung 31: Vergleich der zwei Aufschlusstemperaturen $T = 215 \text{ °C}$ und $T = 225 \text{ °C}$ für Mischgranulat-Recyclate von Polyol B.

Tendenziell ist der Viskositätsanstieg bei $T = 215 \text{ °C}$ geringer. Es ist somit sinnvoll, die Reaktion bei geringerer Reaktionstemperatur durchzuführen, da bei längeren Reaktionszeiten mit einem konstanteren Viskositätsverlauf zu rechnen ist.

4.3.4 MDA Messung

Die MDA Werte aller mittels Polyol B aufgeschlossenen Recyclate waren auch nach einer Reaktionszeit von $t = 4 \text{ h}$ unter dem kalibrierten Messbereich von 20 ppm und somit weit unter dem zulässigen Grenzwert.

4.3.5 Visuelle Betrachtung des Recyclats

Visuell betrachtet erscheint das mittels Polyol B aufgeschlossene Recyclat als trübe Flüssigkeit mit dem Charakter einer Dispersion. Auch bei Raumtemperatur bleibt das Recyclat flüssig. Bei mehrwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur verdickt sich das Recyclat. Vermutlich tritt eine teilweise Entmischung auf, wobei die aufgrund der Umesterung abgespaltenen PTHF-Polyole (des Sylodyn®-Granulats) auskristallisieren. Wird das Recyclat auf über $T = 40 \text{ °C}$ erwärmt, so verschwindet dieser Kristallisationseffekt und man erhält die ursprüngliche Dispersion.

Das Recyclat eines bei $T = 215 \text{ °C}$ aufgeschlossenen Mischgranulats nach einer Reaktionszeit von $t = 2 \text{ h}$ zeigt Abbildung 32. Diese wird in weiterer Folge als Recyclat B bezeichnet. Es ist ersichtlich, dass das Recyclat frei von Feststoffen und Flockenbildung ist. Analog zu Polyol A treten die in Kapitel 4.2.2 beschriebenen thermischen Verfärbungen auf.



Abbildung 32: Bei $T = 215 \text{ °C}$ und $t = 2 \text{ h}$ mit Polyol B aufgeschlossenes Recyclat.

4.3.6 Rheologische Untersuchung des Recyclats

Die Recyclate zeigten Newton'sches Fließverhalten des Recyclats. Abbildung 33 zeigt die Fließkurven einer ausgewählten Stichprobe mittels Polyol B aufgeschlossener Recyclate. Es ist ersichtlich, dass die Viskositäten über den gesamten Messbereich linear und konstant bleiben.

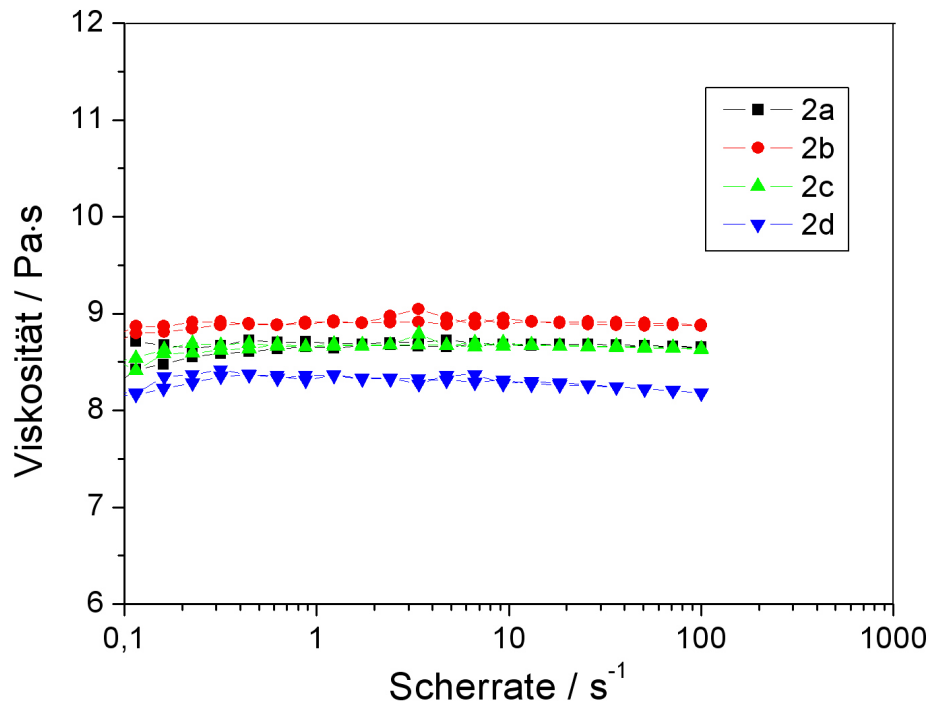


Abbildung 33: Ermittelte Fließkurven von Recyclaten, die mittels Polyol B aufgeschlossen wurden (2a: T = 225 °C, t = 2 h, leichtes RG; 2b: T = 225 °C, t = 3 h, leichtes RG; 2c: T = 225 °C, t = 2 h, Mischgranulat; 2d: T = 215 °C, t = 2 h, Mischgranulat).

4.3.7 ¹H-NMR Analyse

Das ¹H-NMR Spektrum von Recyclat B mit Zuordnung der charakteristischen Signale ist in Abbildung 51 dargestellt. Im Bereich der urethanegebundenen Aliphaten sind im Spektrum drei Signale erkennbar. Bei 4,13-4,22 ppm handelt es sich um die CH₂-Gruppe eines urethanegebundenen PTHF-Polyols des Typs Polyol A. Dieses kommt im Sylodyn®-Granulat vor. Bei 4,24-4,32 ppm ist die urethanegebundene CH₂-Gruppe einer EO-capped PPG-Endgruppe erkennbar. Bei 4,95-5,06 ppm ist die CH-Gruppe eines PPG-Polyols (vermutlich Präpolymer), das über eine sekundäre alkoholische Endgruppe an die Urethanbindung gebunden ist, erkennbar. Somit ist zusätzlich bestätigt, dass eine Umesterung an der Urethanbindung stattgefunden hat.

4.3.8 Hydroxyl- und Aminzahl des Recyclats

Die Hydroxyl-Zahl von Recyclat B betrug $\text{OHZ} = 39 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ und entsprach somit der berechneten $\text{OHZ} = 38 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$. Die nach herkömmlichen Verfahren gemessene Aminzahl betrug null. Die geringe Hydroxylzahl, sowie die Abwesenheit von Aminen bringen den großen Vorteil mit sich, dass das Recyclat in hohen prozentuellen Anteilen für neue Formulierungen eingesetzt werden kann.

4.3.9 Zusammenfassung Polyol B

Polyol B erwies sich für die Polyolyse von Sylodyn als sehr gut geeignet. Bei einem Recyclinganteil von 33% konnte eine Viskosität um $8'000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ erzielt werden. Dabei blieb der MDA-Gehalt unter 20 ppm und somit weit unter dem erlaubten Grenzwert. Das Raumgewicht des Granulats wirkte sich dabei nur unwesentlich auf die Viskosität aus. Angesichts der vorliegenden Ergebnisse empfiehlt es sich, die Polyolyse bei einer Aufschlusstemperatur von $T = 215 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Aufschlusszeit von 1,5 bis 2 h durchzuführen. Somit lässt sich ein Recyclat herstellen, das bei einer Hydroxylzahl von $39 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ und einer Aminzahl von null in hohen prozentuellen Anteilen in neue Formulierungen eingearbeitet werden kann.

4.4 Difunktionelles PPG-basierendes C3-Poly(ether)polyol: Polyol C

4.4.1 Ermittlung der Viskosität für Granulat hohen Raumgewichts

Nach analoger Vorgehensweise wie in Kapitel 4.2.1 wurden Recyclate mittels difunktionellem PPG-basierendem Poly(ether)polyol, Polyol C, unter Verwendung des Granulats von Syldyn NE bei einem Recyclinganteil von 33% hergestellt. Die ermittelten Viskositätsverläufe in Abhängigkeit der Reaktionstemperaturen und -zeiten finden sich in Abbildung 34.

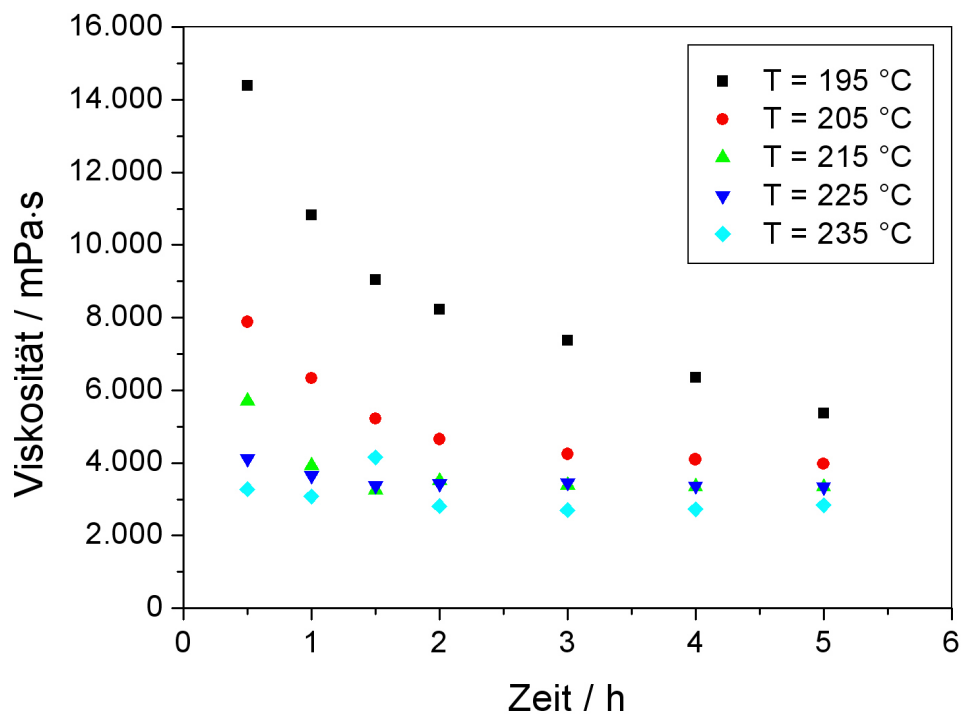


Abbildung 34: Viskositäts-Zeit-Verläufe der Recyclate von Polyol C für Temperaturen von T = 195-235 °C.

Die gemessenen Viskositäten der Recyclate zeigen einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie die mittels Polyol B aufgeschlossenen Recyclate in Kapitel

4.3.1. Mit zunehmendem Abbau der Polymerkette sinkt die Viskosität, bis sich ein Plateau-Wert einstellt. Der Abbau wird durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt. Tendenziell verschiebt sich auch das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen auf die Seite der Abbauprodukte. Dies äußert sich in einer geringfügig niedrigeren Plateau-Viskosität bei hohen Temperaturen.

Als großer Unterschied zu Polyol B werden bei Einsatz von Polyol C wesentlich geringere Viskositäten erzielt. So werden im Fall von Polyol C Viskositäten von etwa 3'000-3'500 mPa·s erreicht. Ein Grund dafür könnte die geringere Ausgangsviskosität des Polyol C (325 mPa·s bei $T = 25\text{ °C}$) im Vergleich zu Polyol B (500 mPa·s bei $T = 25\text{ °C}$) sein. Es wird jedoch angenommen, dass Funktionalität eine weitaus tragkräftigere Rolle spielt. So können im Fall von Polyol B aufgrund seiner Trifunktionalität Vernetzungen auftreten. Vernetzte Anteile im Recyclat erklären die höheren Viskositäten.

4.4.2 Visuelle Betrachtung des Recyclats

Das Recyclat erscheint wie jenes von Polyol B etwas trüb und dispersionsartig. Auffällig ist jedoch, dass das Recyclat Feststoffanteile in Form von Flocken enthält. Bereits nach 0,25 h sind Flocken im Recyclat erkennbar. Die Größe der Partikel ist kleiner als ein Millimeter. Nach langen Reaktionszeiten bei höheren Temperaturen nimmt die Flockenbildung geringfügig ab. Allerdings sind nach einer Reaktionszeit von $t = 5\text{ h}$ bei $T = 235\text{ °C}$ immer noch deutliche Flocken im Recyclat erkennbar.

Im heißen Recyclat sedimentieren die größeren Flocken bereits nach einigen Minuten. Feinere Anteile hingegen bleiben auch nach mehrtägiger Lagerung im Recyclat stabilisiert. Die Flocken scheinen einen hohen Pigmentanteil zu haben. Sie erwiesen sich als größtenteils unlöslich in Aceton, Isopropanol und Chloroform. Flocken nach Reaktionszeiten von $t = 0,5\text{ h}$ konnten teilweise in DMSO gelöst werden. Ob sich die Flocken quantitativ filtrieren lassen, wurde nicht weiter untersucht. Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der Flocken ist in Kapitel 4.4.6 angegeben.

4.4.3 Einfluss des leichten Raumgewichts

Anhand der vorliegenden Ergebnisse des untersuchten hohen Raumgewichts wurde eine Temperatur von $T = 215 \text{ °C}$ als ideale Aufschlusstemperatur gewählt und der Einfluss des leichten Raumgewichts auf die Viskosität untersucht. Die Verläufe der Viskositäten von hohem und leichtem Raumgewicht sowie eines Mischgranulats zeigt Abbildung 35.

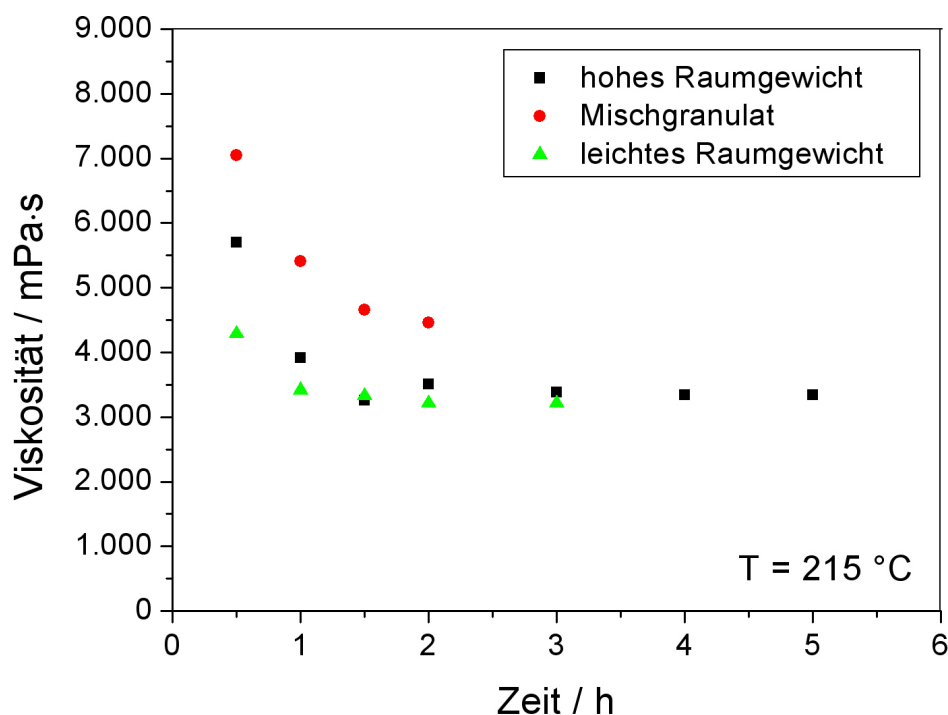


Abbildung 35: Einfluss des Raumgewichts auf die Viskosität der mittels Polyol C bei $T = 215 \text{ °C}$ aufgeschlossenen Recyclate.

Es ist erkennbar, dass sich das Recyclat des leichten Raumgewichts kaum von dem des hohen Raumgewichts unterscheidet. Lediglich bei $t = 0,5 \text{ h}$ ist die Viskosität des hohen Raumgewichts um $1'500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ höher. Danach nehmen die Viskositätswerte der unterschiedlichen Raumgewichte annähernd denselben Kurvenverlauf an. Der Viskositätsverlauf des Mischgranulats erscheint jedoch insgesamt um etwa $1'000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ erhöht, was angesichts der Messtoleranzen gering ist. Hierbei muss zusätzlich erwähnt werden, dass die Reaktion der beiden unterschiedlichen Raumgewichte in Reaktor 1 geführt wurde. Die Reaktion des

Mischgranulats hingegen wurde in Reaktor 2 durchgeführt. Die daraus möglichen verfahrenstechnische Differenzen wurden in Kapitel 4.2.9 für Polyol A diskutiert. Diese können auch Einfluss auf Polyol C haben und somit ein Grund für die leicht höheren Viskositäten des Mischgranulats sein.

Der Einfluss auf die Viskosität des Recyclats ist bei dieser Reaktionstemperatur somit vernachlässigbar. Einen entscheidenden Einfluss hat das leichte Raumgewicht jedoch auf die Flockenbildung. So sind beim Aufschluss von Sylodyn NB wesentlich größere (bis etwa 2 mm) und tendenziell mehr Flocken zu beobachten.

4.4.4 Steigerung des Recyclinganteils

Aufgrund der geringen resultierenden Viskositäten erschien es sinnvoll, den Granulatanteil und somit den Recyclinganteil zu steigern. Eine Auftragung der Viskositäten bei gesteigerten Recyclinganteilen für das hohe Raumgewicht bei einer Aufschlusstemperatur von $T = 215 \text{ °C}$ zeigt Abbildung 36. Aus den vorliegenden Abbildung ist ersichtlich, dass sich der Recyclinganteil um 7% auf einen Gesamtanteil von 40% steigern lässt, ohne dass die geforderte Maximalviskosität von 10'000 mPa·s überschritten wird. Dabei wird ein Recyclat mit einer Viskosität von 7'500-8'000 mPa·s erhalten. Eine weitere Steigerung auf 50% führt zu sehr hohen Viskositäten jenseits der relevanten Anforderungen.

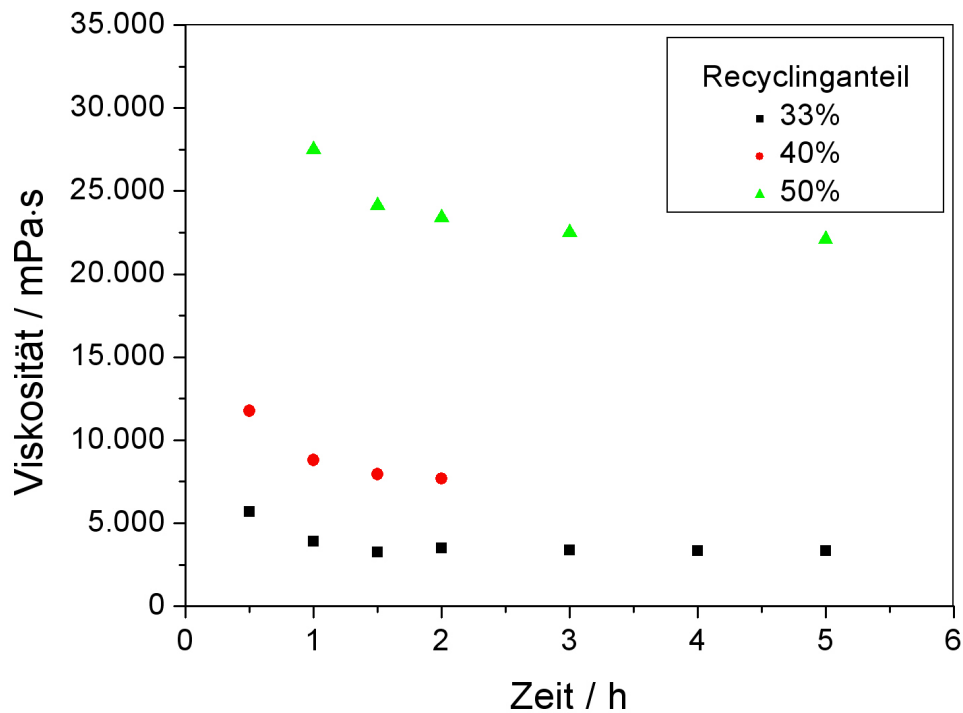


Abbildung 36: Viskositätsverläufe von Recyclaten bei Aufschluss mit Polyol C bei $T = 215 \text{ °C}$ und gesteigerten Recyclinganteilen.

Die Steigerung des Recyclinganteils hatte zur Konsequenz, dass auch die Flockenbildung zunahm.

4.4.5 MDA Analyse

Bei der Polyolyse mittels Polyol C blieb der MDA-Gehalt wie bei Polyol B bei allen untersuchten Reaktionstemperaturen über den gesamten Reaktionszeitraum unter 20 ppm und somit unter dem zulässigen Wert von 0,1%. Somit ist auch für diesen Prozess keine Entaminierung nötig, was einen entscheidenden Vorteil dieses Polyols darstellt.

4.4.6 Analytische Untersuchung der Flocken

Um die chemische Zusammensetzung der Flocken zu ermitteln, erfolgten Untersuchungen mittels FTIR-Spektroskopie (Kapitel 4.4.7) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Kapitel 4.4.8). Durch die Kombination beider Methoden konnte belegt werden, dass die Flocken des leichten Raumgewichts einen hohen Anteil an Polyharnstoffen aufweisen. Über die Bildung von substituierten, dispergierten bzw. gelösten Polyharnstoffen während der Glykolyse wurde in der Literatur bereits berichtet.[52] Bei den Flocken des hohen Raumgewichts handelt es sich vermutlich um nicht vollständig aufgeschlossenes PUR-Granulat.

4.4.7 FTIR-Analyse

Die FTIR Spektren der aus dem Recyclat des leichten Raumgewichts extrahierten Flocken sind in Abbildung 37 dargestellt. Es handelt sich dabei um die Spektren von Flocken, die bei den Reaktionszeiten $t = 0,5$ h, $t = 1$ h und $t = 2$ h extrahiert wurden.

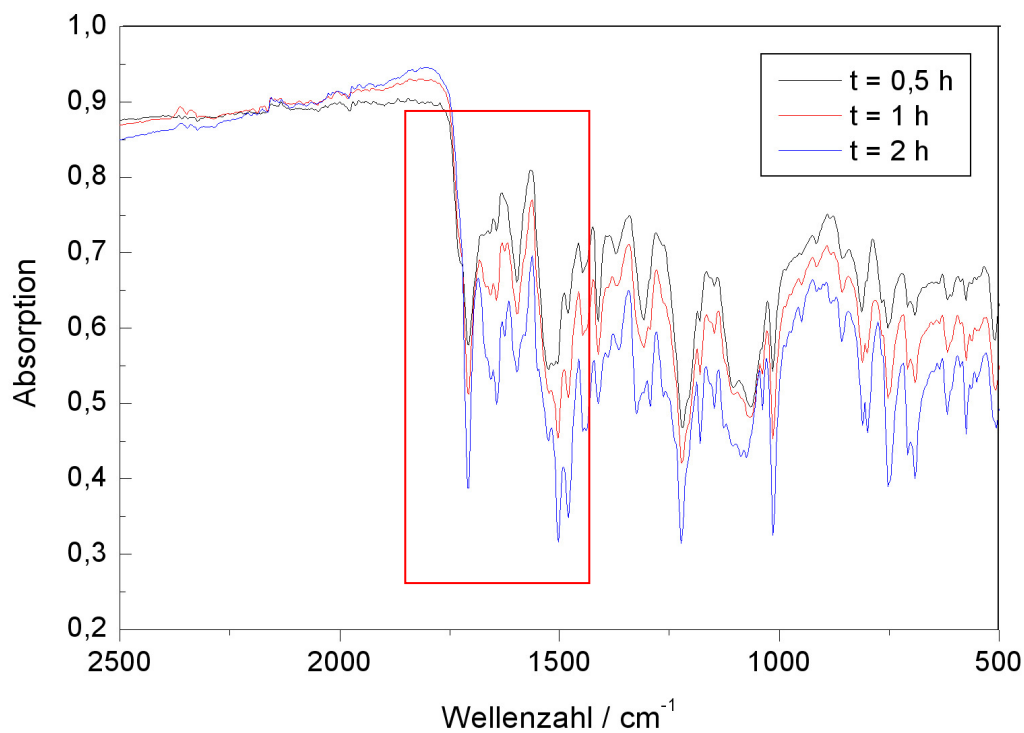


Abbildung 37: FTIR Spektrum der Flocken leichten Raumgewichts nach t = 0,5, 1 und 2 h.

FTIR - Zuordnung der wichtigsten Absorptionsbanden (cm^{-1}):

- 1700 – 1730 (str. Carbonyl Urethane, aromatisch u. aliphatisch substituiert),
- 1630 – 1650 (str. Carbonyl Harnstoffe, beidseitig aromatisch substituiert),
- 1600 (str. aromatische C=C),
- 1530 – 1640 (def. NH- Urethane; aromatisch u. aliphatisch substituiert),
- 1500 - 1510 (def. NH- Harnstoffe; beidseitig aromatisch substituiert),
- 1070 – 1110 (str. C-O-C Polyether).

Bei der Interpretation des Spektrums liegt der besondere Fokus auf dem in Abbildung 37 rot eingerahmten Bereich. Hier findet sich unter anderen die Absorptionsbande der C=O Streckschwingung aromatisch substituierter Harnstoffe ($1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$). Es ist erkennbar, dass die Intensität dieser Bande über den Reaktionsverlauf von 0,5 h bis 2 h deutlich zunimmt. Auch die Intensität der Absorptionsbande der NH-Deformationsschwingung der Harnstoffe bei 1500 cm^{-1}

zeigt im Vergleich zur NH-Deformationsschwingung der Urethane bei 1530 cm^{-1} eine Zunahme.[63] Somit wird vermutet, dass der Anteil an Polyharnstoffen in den Flocken über den Reaktionsverlauf ansteigt. Eine grobe Abschätzung der Flächen liefert eine annähernde Verdreifachung des Gehalts an Polyharnstoffen von $t = 0,5\text{ h}$ auf $t = 2\text{ h}$.

Abbildung 38 zeigt einen Vergleich des IR-Spektrums der Flocken bei $t = 1,5\text{ h}$ mit dem IR-Spektrum des Recyclats zur selben Reaktionszeit. Dargestellt wird ein vergrößerter Ausschnitt von $1400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$. Es ist ersichtlich, dass sich die beiden typischen Absorptionsbanden der Polyharnstoffe ($1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ sowie 1500 cm^{-1}) nicht im Spektrum des Recyclats wieder finden lassen. Im Gegensatz dazu sind die typischen Urethan-Banden wesentlich deutlicher ausgeprägt. Dies bestätigt die Vermutung hoher Polyharnstoffanteile in den Flocken des leichten Raumgewichts.

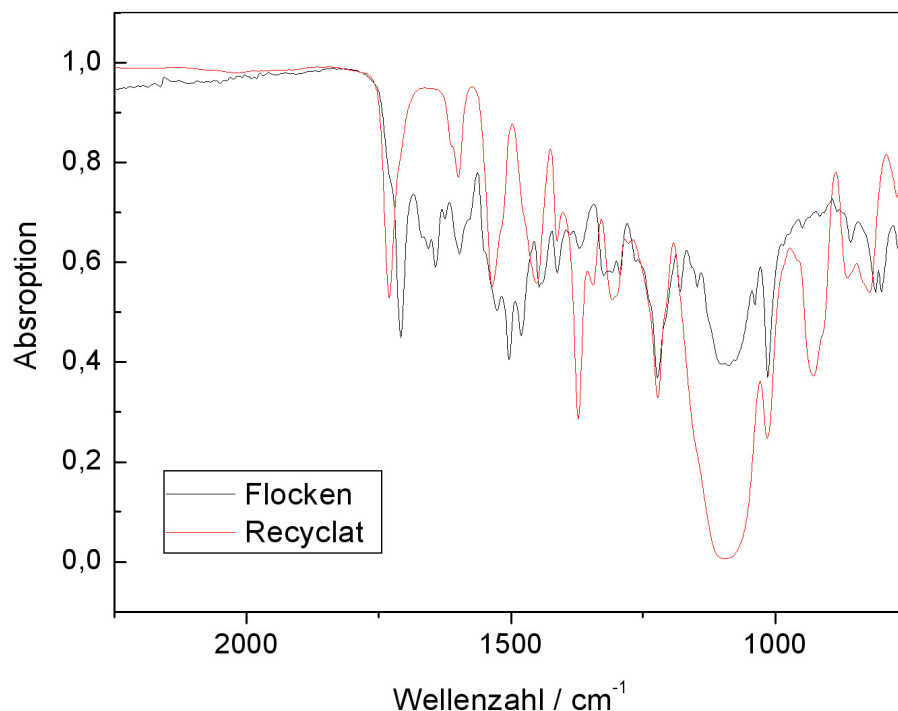


Abbildung 38: FTIR-Spektren von Flocken und Recyclat des leichten Raumgewichts bei $t = 1,5\text{ h}$.

Betrachtet man das FTIR-Spektrum der Flocken des hohen Raumgewichts bei $t = 1,5\text{ h}$ im Vergleich mit dem Spektrum des Recyclats (Abbildung 39), so ist keine

Absorptionsbande im Wellenzahlenbereich der Harnstoffe ($1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ sowie 1500 cm^{-1}) erkennbar. Das Absorptionsmuster sieht dem des Recyclats zur selben Reaktionszeit sehr ähnlich. Dies weist darauf hin, dass die Flocken des hohen Raumgewichts vorwiegend aus nicht vollständig aufgeschlossenem PUR-Granulat bestehen und sich somit in ihrer Zusammensetzung von den Flocken des leichten Raumgewichts unterscheiden.

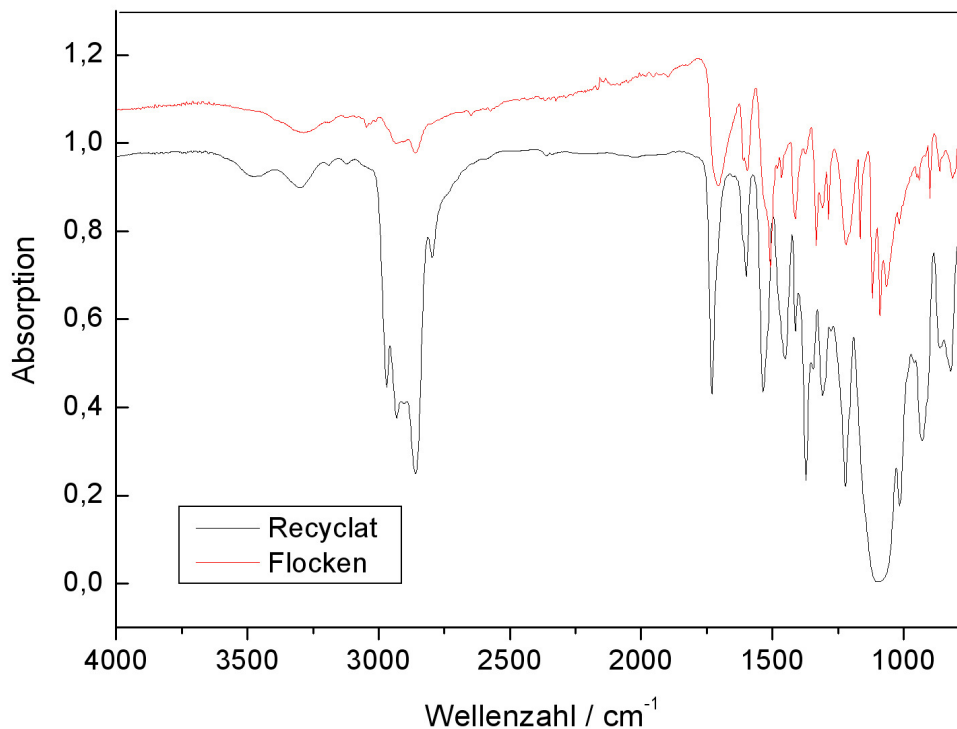


Abbildung 39: FTIR-Spektren von Recyclat und Flocken des hohen Raumgewichts bei $t = 1,5\text{ h}$.

In Abbildung 39 ist der gesamte gemessene Wellenzahlenbereich dargestellt. Somit sind außerdem die aliphatischen Streckschwingungen der Polyole bei 2970 cm^{-1} (str. CH_3 - aliph., PPG-Polyol) und $2800\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ (str. CH_2 - aliph., Polyole) erkennbar.[64]

Aufgrund der unterschiedlichen Polyharnstoffgehalte der unterschiedlichen Raumgewichte erscheint die Beobachtung der unterschiedlichen Flockenzusammensetzung nicht widersprüchlich. Dies erklärt auch, dass sich beim Aufschluss des leichten Raumgewichts wesentlich größere und tendenziell mehr Flocken ausbilden.

4.4.8 $^1\text{H-NMR}$ Untersuchung der Flocken des leichten Raumgewichts

Aufgrund der teilweisen Löslichkeit der Flocken bei $t = 0,5$ h war es möglich, eine Charakterisierung über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie durchzuführen. Abbildung 40 zeigt das Spektrum jener Messung. Beigefügt ist eine Auflistung der charakteristischen Signale. Schema 21 und Schema 22 zeigen die daraus interpretierten Strukturen.

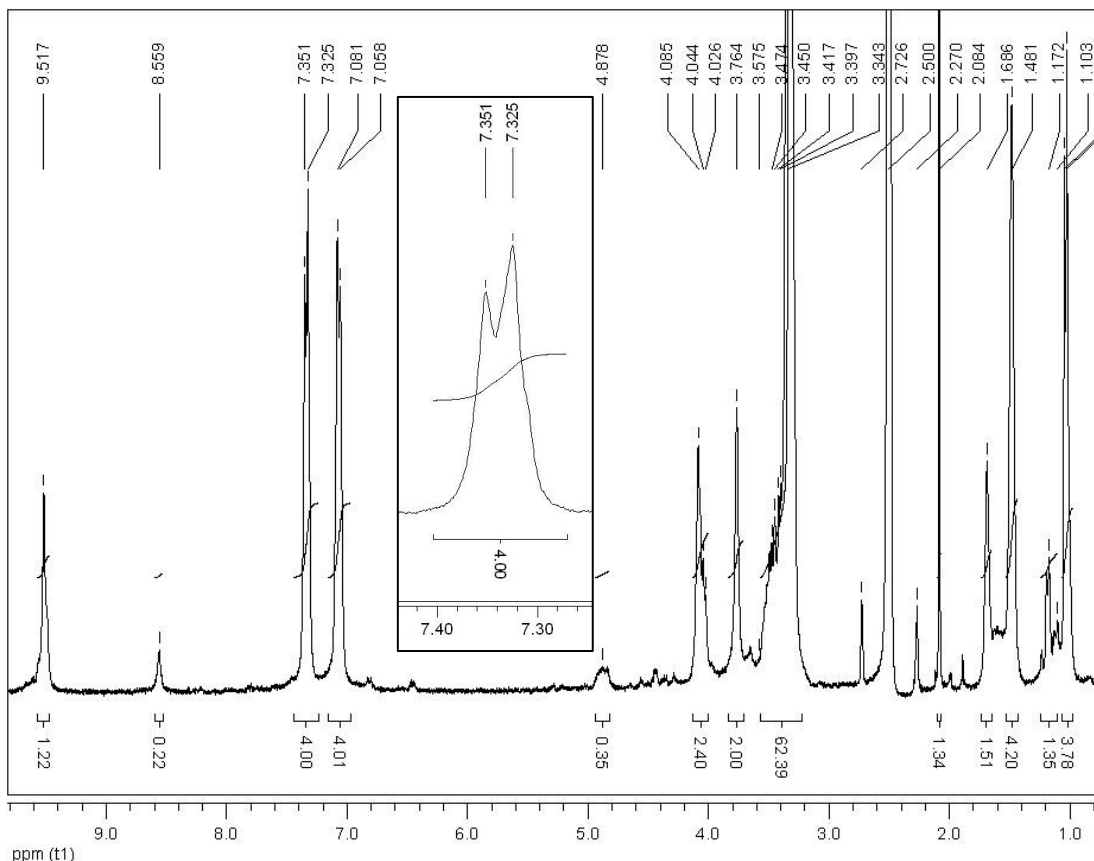


Abbildung 40: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Partikel des leichten Raumgewichts bei $t = 0,5$ h.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta =$

0,99-1,04 (3,95; m, 3 H, **H8**),

1,17 (1,41; d, 3 H, $J_{\text{H,H}} = 6,2$ Hz, **H8** an Urethanbindung),

1,48 (4,4; s, 2 H, **H11**, **H12** überlagert),

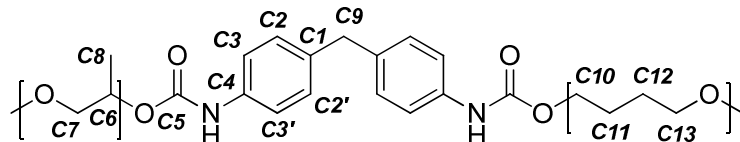
1,68 (1,58; s, 2 H, **H11** an Urethanbindung),

2,08 (s, Aceton),

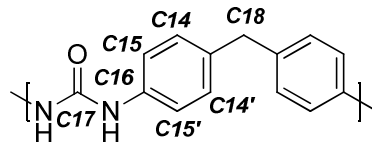
3,22-3,56 (65,29; m, **H6**, **H7**, **H10**, **H13** im Polyol, überlagert),

3,76 (2,00; s, 2 H, **H9**, **H18** überlagert),

4,00-4,09 (2,53; m, 4 H, **H10**, an Urethanbindung eventuell überlagert),
 4,82-4,95 (0,35, m, 1 H, **H6** an Urethanbindung)
 7,06-7,08 (4,00; d, 4 H, $J_{H,H} = 6,9$ Hz, **H2**, **H2'** doppelt überlagert),
 7,33-7,35 (4,00; d, 4 H, $J_{H,H} = 8,0$ Hz, **H3**, **H3'** doppelt überlagert),
 8,56 (0,23; s, 1 H, H azid aus Harnstoff),
 9,52 ppm (1,28; s, 1 H azid).



Schema 21: Schematische Struktur von Polyurethan.



Schema 22: Schematische Struktur erwarteter Polyharnstoffe.

Auf den ersten Blick erscheint das Spektrum wie das eines typischen Polyurethans. Betrachtet man die Integrale der Signale des ursprünglichen Diisocyanatgerüsts, so ist eine Übereinstimmung zwischen den aromatischen Wasserstoffen bei 7,06-7,08 ppm und 7,33-7,35 ppm (Integral von 4,00) und dem aliphatischen CH_2 bei 3,76 ppm (Integral von 2,00) gegeben. Die jeweiligen Integrale von 4,00 der Aromaten ergeben sich durch 4 vorhandene Wasserstoffe, von denen je zwei symmetrische Positionen in beiden Aromaten annehmen.

Das Integral bei 4,00-4,09 ppm repräsentiert die aliphatische CH_2 -Gruppe (**H10**), die direkt an die Urethangruppe gebunden ist. Es handelt sich dabei vermutlich um die Endgruppe eines PTHF-Polyols. Dafür spricht die chemische Verschiebung beim Vergleich mit dem Spektrum des mit Polyol A aufgeschlossenen Recyclats aus Abbildung 17. Bei 4,82-4,95 ppm zeigt sich schwach der Wasserstoff einer über den methylsubstituierten Teil an die Urethanbindung gebundenen CH -Gruppe des PPG-Polyols (**H6**). Wird dessen Integral mit zwei multipliziert und somit auf die Wertigkeit einer CH_2 -Gruppe erhöht, so kann dies mit dem Integral der

aliphatischen CH₂-Gruppe (bei 4,00-4,09 ppm) summiert werden. Dadurch erhält man das theoretische Integral aller an eine Urethangruppe gebundenen CH₂-Gruppen. Würden im vorliegenden System ausschließlich Polyurethane vorliegen, so wäre bei diesem Integral ein Wert von 4,00 zu erwarten.

Das summierte Integral weist jedoch nur einen Wert von 3,10 auf. Im Falle vorliegender Polyharnstoffe fallen die Signale des aromatischen Systems mit jenen der Polyurethane zusammen. Die Abwesenheit des an die Urethangruppe gebundenen Polyols macht sich jedoch bei jenem summierten Integral bemerkbar. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den fehlenden urethanegebundenen Gruppen um die mittels FTIR Spektroskopie bereits detektierten Polyharnstoffgruppen handelt.

Durch die nur geringfügige Verschiebung der Polyharnstoffe zu Polyurethanen ist eine Verbreiterung der Signale nur schwach erkennbar. Erkennbar ist dies am vergrößerten Signal bei 7,33-7,35 ppm in Abbildung 40.

Ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein von Polyharnstoffen ist das Signal azider Protonen bei 8,56 ppm. Diese erscheinen nur im Fall von Harnstoffen und nicht bei Urethanen. Vergleichsspektren ähnlicher aromatischer Harnstoffverbindungen (¹H-NMR Spektrum von 1,3-Diphenylharnstoff, Ethylcarbanilat) aus der Literatur bestätigen diese Vermutung.[65]

In Abbildung 52 dargestellt ist das ¹H-NMR-Spektrum eines Gemischs aus Diisocyanat und Wasser. Der darin befindliche geringe Polyolanteil ergibt sich aus dem Präpolymer des Diisocyanats. Der Großteil des Diisocyanats reagiert jedoch unter Bildung von Polyharnstoffen. Das Spektrum stellt somit einen Extremfall der zu untersuchenden Verbindung dar und diente zur Interpretation des Spektrums in Abbildung 40. Anmerkungen dazu finden sich im Anhang.

Das ¹H-NMR Spektrum der Flocken des leichten Raumgewichts bei t = 0,5 h liefert somit eine Bestätigung der mittels FTIR identifizierten Polyharnstoffe. Eine Analyse mittels ¹H-NMR Spektroskopie war bei Flocken längerer Reaktionszeiten aufgrund mangelnder Löslichkeit nicht möglich.

4.4.9 Analytische Untersuchung des Recyclats

Für die folgenden analytischen Untersuchungen wurden Recyclate bei einer Reaktionstemperatur von $T = 215 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Reaktionszeit von $t = 2 \text{ h}$ hergestellt. Dieses wird in weiterer Folge als Recyclat C bezeichnet.

4.4.10 $^1\text{H-NMR}$ Untersuchung des Recyclats

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Recyclat C ist in Abbildung 53 dargestellt. Die Signale unterscheiden sich nur unwesentlich von jenen der $^1\text{H-NMR}$ der Flocken des leichten Raumgewichts in Abbildung 40. Nur der Anteil an polyolischen Endgruppen ist erwartungsgemäß höher. Im Bereich 4,24-4,32 ppm ist kein Signal wie beim Spektrum des mit Polyol B aufgeschlossenen Recyclats erkennbar. Dies könnte darauf hinweisen, dass Polyol C nicht als ein EO-capped Polyol produziert wurde.

4.4.11 Hydroxyl- und Aminzahl des Recyclats

Die gemessene Hydroxylzahl des Recyclat C betrug $\text{OHZ} = 46 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Aminzahl betrug $2 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$. Diese ist angesichts des hohen Recyclinganteils höher als erwartet. Es wurde eine theoretische OHZ von $33 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ berechnet. Die Gründe für die erhöhte Hydroxylzahl konnten nicht ermittelt werden.

4.4.12 Rheologische Untersuchung des Recyclats

Durch eine Untersuchung der rheologischen Eigenschaften bei steigenden und sinkenden Schergeschwindigkeiten konnte für zwei der untersuchten Recyclate ein Newton'sches Fließverhalten nachgewiesen werden. Bei zwei Recyclaten zeigte sich ein schwach strukturviskoses Verhalten.

Abbildung 41 zeigt die Fließkurven einer ausgewählten Stichprobe mittels Polyol C aufgeschlossener Recyclate. Die Abweichung in Höhe von etwa 1,5 Pa·s geringerer Viskosität bei höheren Scherraten ist in der Grafik deutlich erkennbar. Die Feststoffanteile könnten mit dem gemessenen strukturviskosen Verhalten in Zusammenhang stehen. Die Kurven der anderen gemessenen Recyclate zeigten ein lineares Fließverhalten.

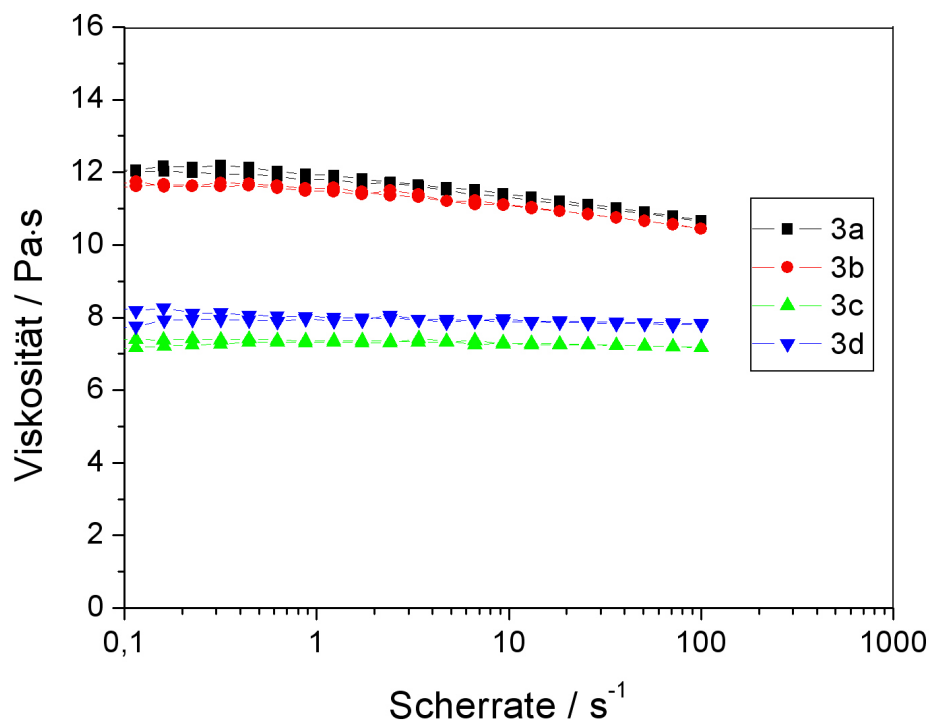


Abbildung 41: Fließkurven verschiedener mittels Polyol C aufgeschlossener Recyclate (3a: T = 215 °C, t = 2 h, Mischgranulat, 3% Poly(ester)polyol; 3b: T = 215 °C, t = 2 h, Mischgranulat; 3c: T = 215 °C, t = 2 h, Mischgranulat, 0,15% Harnstoff; 3d: T = 215 °C, t = 2 h, hohes RG).

4.4.13 Zusammenfassung Polyol C

Recyclate, die mittels Polyol C hergestellt wurden, zeichnen sich durch eine geringe Viskosität aus, weshalb der Recyclinganteil von 33 auf 40 % gesteigert werden konnte. Als ideale Reaktionstemperatur wurden T = 215 °C mit einer Reaktionszeit von t = 2 h bestimmt. Dadurch konnte ein Recyclat mit einer Hydroxylzahl von OHZ = 44 mg KOH·g⁻¹ und einer Aminzahl von 2 mg KOH·g⁻¹ hergestellt werden. Unterschiedliche Raumgewichte zeigten dabei keinen

erwähnenswerten Einfluss auf die Viskosität. Der MDA-Gehalt blieb für alle untersuchten Recyclate weit unter dem erlaubten Wert von 0,1%. Somit ist wie für Polyol B auch hier keine Entaminierung notwendig.

Als störend erwiesen sich Feststoffe im Recyclat. Bei den Flocken, die bei Recyclaten des Granulats des leichten Raumgewichts entstanden, konnte mittels FTIR und $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie nachgewiesen werden, dass diese einen wesentlichen Anteil an Polyharnstoffen enthalten, der mit der Reaktionszeit zunimmt. Bei den Flocken des hohen Raumgewichts handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um nicht vollständig aufgeschlossenes PUR Granulat.

4.4.14 Ausblick: Dispergieren der Flocken

Durch Zugabe eines Polyesterpolyols oder durch Zugabe von Harnstoff können die bei der Polyolyse mittels Polyol C entstandenen Flocken in ihrer Größe reduziert und dispergiert werden. Diese beiden Ansätze werden in den folgenden Kapiteln 4.4.14.1 und 4.4.14.1.2 erläutert.

4.4.14.1 Zugabe eines Polyesterpolyols

Im untersuchten Ansatz wurde Polyol C durch verschiedene Teile eines Polyesterpolyols ersetzt. So wurden Recyclate mit 1%, 2% sowie 3% Polyesterpolyolanteil bezogen auf die Gesamtmasse des Recyclats hergestellt. Abbildung 42 zeigen die Recyclate unterschiedlicher Polyesterpolyolgehalte von 0% und 1%, Abbildung 43 die Gehalte von 2% und 3%.

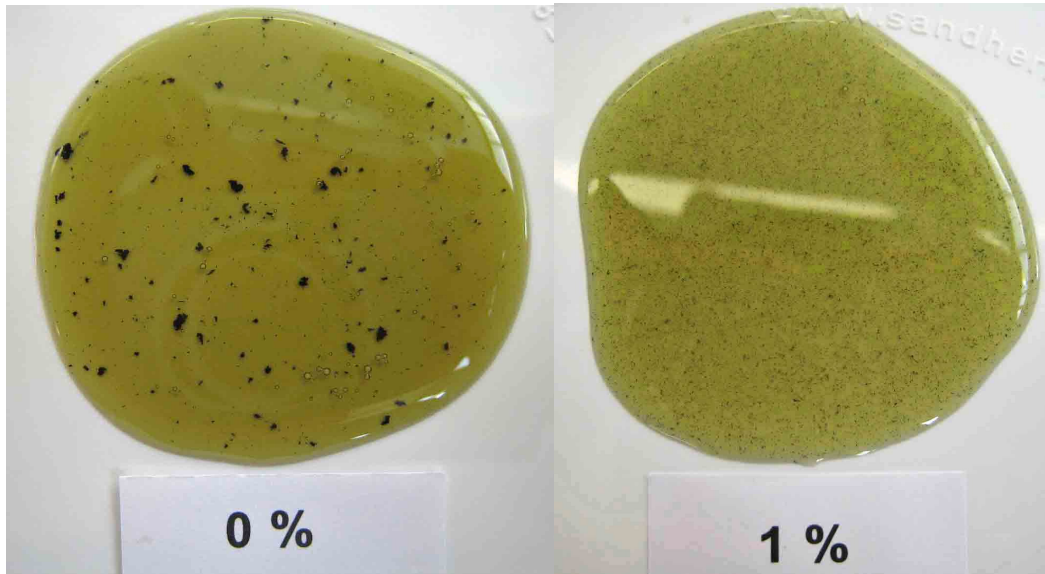


Abbildung 42: Recyclat von Polyol C mit 0% (links) und 1% (rechts) Polyesterpolyol nach Aufschluss bei $T = 215\text{ °C}$.

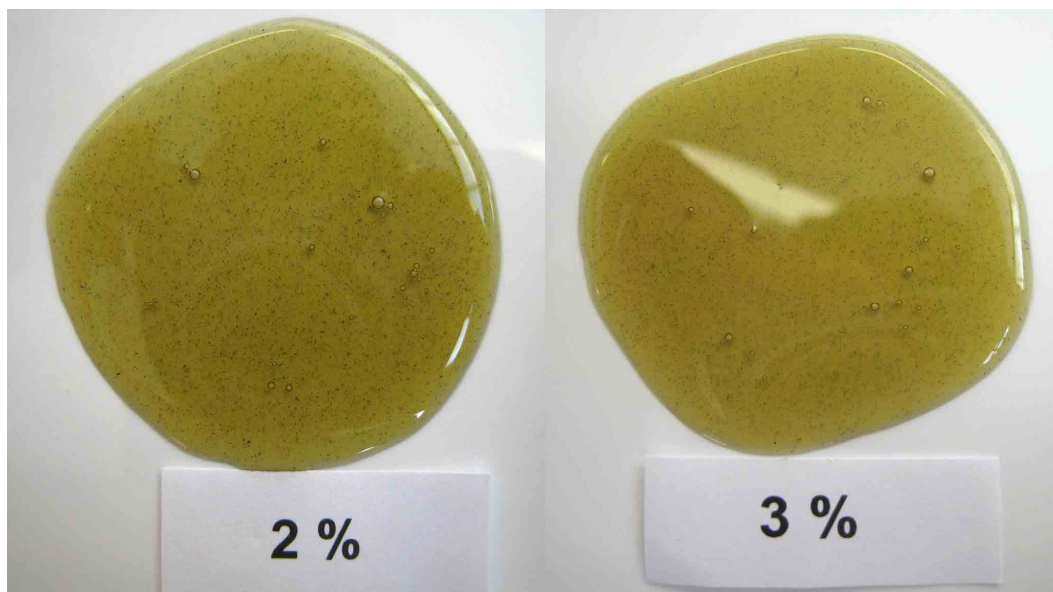


Abbildung 43: Recyclat von Polyol C mit 2% (links) und 3% (rechts) Polyesterpolyol nach Aufschluss bei $T = 215\text{ °C}$.

Es ist anhand der Abbildungen ersichtlich, dass bereits bei einem Poly(ester)polyolanteil von 1% eine deutliche Verkleinerung der Flocken beobachtet werden kann. Ab 3% waren die Feststoffanteile zwar noch mit freiem Auge sichtbar, doch sehr klein und fein verteilt.

4.4.14.1.1 Einfluss auf die Viskosität

Abbildung 44 zeigt den Einfluss der Menge des Polyesterpolyols auf die Viskosität. Von 0% bis 3% Poly(ester)polyolanteilen kommt es zu einer Zunahme der Viskosität um annähernd 2'000 mPa·s. Aufgrund der wesentlich höheren Ausgangsviskosität des Polyesterpolyols ist diese Zunahme plausibel.

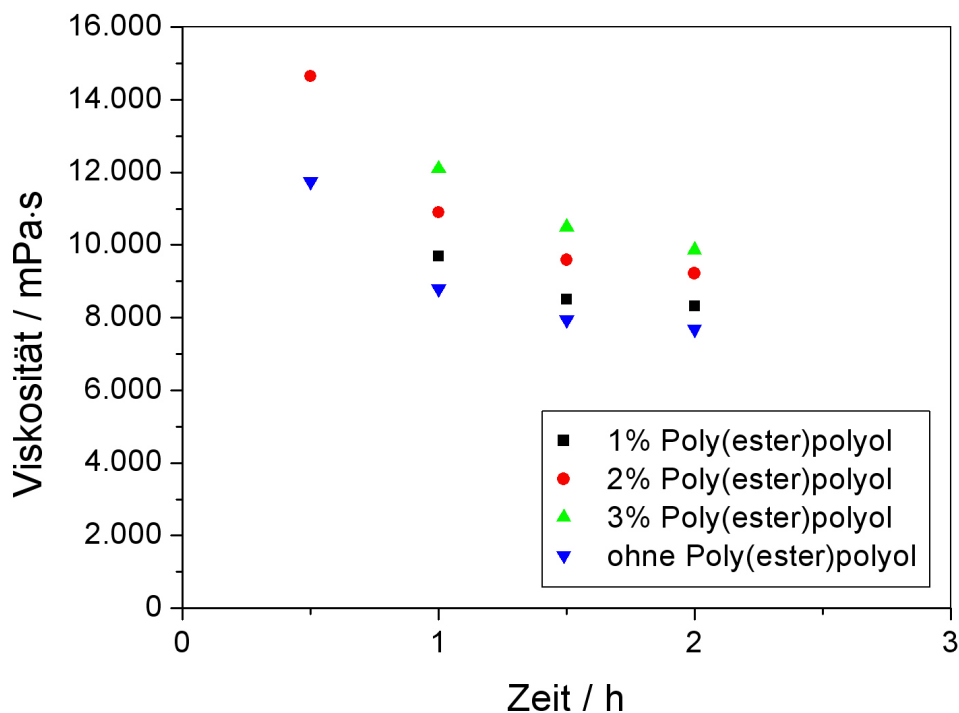


Abbildung 44: Vergleich der Viskositätsverläufe des Recyclats von Polyol C bei verschiedenen Poly(ester)polyolanteilen nach Aufschluss bei $T = 215 \text{ }^\circ\text{C}$.

Um die Dispergierung der Feststoffe im Recyclat zu optimieren, ist eine genauere Untersuchung der Polyolyse von Polyol C im Zusammenhang mit Polyesterpolyolen notwendig.

4.4.14.1.2 Zugabe von Harnstoff

Ein weiterer untersuchter Ansatz war die Dispergierung der Flocken durch die Zugabe von Harnstoff. Abbildung 45 zeigt das Recyclat ohne die Zugabe von

Harnstoff und mit 0,15% Harnstoff bezogen auf die Gesamtmasse. Deutlich erkennbar ist, dass die Flockengröße durch Harnstoffzugabe abnimmt. Eine Auswirkung von Harnstoff auf die Viskosität wurde untersucht und zeigte keine signifikanten Unterschiede.

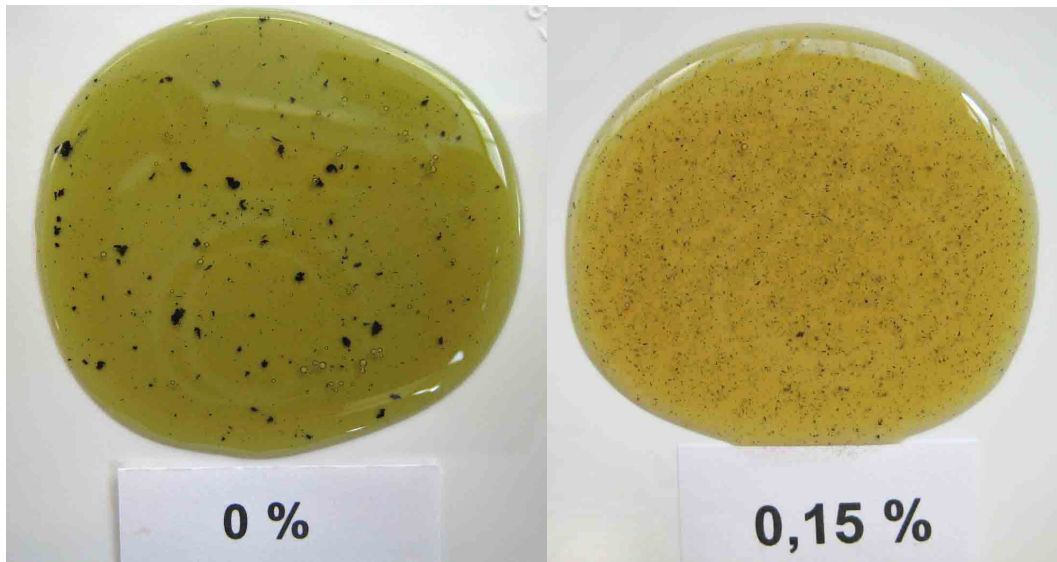


Abbildung 45: Dispergierung der Flocken durch Harnstoffzugabe. Dargestellt ohne Harnstoff (links) und mit 0,15 % Harnstoff (rechts).

5 Zusammenfassung

Beim chemischen Recycling von Polyurethanen (PUR) bedient man sich der Reaktivität der Urethangruppe, um die Polymerkette zu spalten. Dabei handelt es sich formell um eine Umesterung. Durch entsprechende Aufschlussreagentien wird ein flüssiges Recyclat erhalten, das sich vorzugsweise in seiner Viskosität mit zunehmendem Grad der Polymerdegradierung verringert. Dieses Recyclat lässt sich wiederum mit Diisocyanat zu neuen PUR Werkstoffen umsetzen. Großtechnisch realisierte Recyclingverfahren sind die Glykolyse, die Aminolyse sowie die Polyolyse. Durch unerwünschte Nebenreaktionen kommt es zur Bildung des toxischen Nebenprodukts, MDA (4,4'-Diaminodiphenylmethan), dessen Gehalt im Recyclat den gesetzlichen Grenzwert von 0,1% nicht überschreiten darf, weshalb in den meisten Fällen eine zusätzliche Entaminierung nötig ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Polyolyse mikrozellulärer PUR-Elastomere der Produktlinie Sylodyn® der Firma Getzner Werkstoffe GmbH untersucht, mit dem Ziel, Recyclate mit einer Viskosität unter 10'000 mPa·s und einem MDA-Gehalt unter dem erlaubten Grenzwert zu erhalten.

Die Polyolyse von Sylodyn® mittels der drei verschiedenen untersuchten Polyole lieferte Produktmischungen, aus denen Recyclate mit Recyclinganteilen bis 40% hergestellt wurden, die Viskositäten unter der geforderten Maximalviskosität aufwiesen. Diese zeichneten sich durch sehr geringe MDA-Gehalte aus, die weit unter dem gesetzlich erlaubten Grenzwert lagen. Somit konnte auf den Verfahrensschritt einer zusätzlichen Entaminierung verzichtet werden. Weitere Vorteile stellten die geringen Hydroxylzahlen des Recyclats dar. Diese lagen zwischen 39 bis 46 mg KOH·g⁻¹ und bieten somit die Möglichkeit, einen hohen Recyclinganteil in neue Produkte unter Erhalt hoher Qualität einzuarbeiten. Außerdem zeigten die meisten untersuchten Recyclate Newton'sches Fließverhalten. Diese Eigenschaft ist vorteilhaft bei der Prozessführung.

Die untersuchten Polyole unterschieden sich deutlich in ihren Eigenschaften. Polyol A reagierte erst ab einer definierten Mindesttemperatur, doch dann mit einer schnellen chemischen Spaltung der Urethangruppe unter Ausbildung geringer Viskositäten um 8'000 mPa·s und MDA-Gehalten unter 20 ppm. Bei längeren Reaktionszeiten trat eine Polymerisation ein, die bei noch weiter gesteigerter

Temperatur nach Durchlaufen eines Viskositätsmaximums in einer Depolymerisation endete. Proportional zur Ausbildung des Maximums stieg der MDA-Gehalt sprunghaft an. Dieser unerwartete Reaktionsverlauf konnte über die Bildung primärer aromatischer Amine erklärt werden. Diese katalysieren Spaltungsreaktionen, unter anderem die Umesterungsreaktion der Polyharnstoffgruppe. Durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie konnte belegt werden, dass nicht nur MDA, sondern auch aromatische Amine in Form von polymeren Endgruppen für die Katalyse verantwortlich sind. Aufgrund der hohen MDA-Gehalte sind nur die Recyclate von Polyol A aus einem Reaktionszeitfenster von 0,25-0,5 h verwendbar. Über 2D- ^1H -Spektroskopie ließ sich im Recyclat außerdem ein Butylether-Fragment identifizieren, das sich durch die thermische Behandlung von Polyol A ausbildet.

Mittels Polyol B ließen sich bei einem Recyclinganteil von 33% feststofffreie Recyclate mit MDA-Gehalten unter 20 ppm herstellen, die Viskositäten um 8'000 mPa·s aufwiesen. Als ideale Aufschlusstemperatur erwies sich $T = 215\text{ °C}$ bei einer Reaktionszeit von $t = 1,5$ bis 2 h.

Die mittels Polyol C aufgeschlossenen Recyclate wiesen eine geringe Viskosität auf, weshalb eine Steigerung des Recyclinganteils auf 40% möglich war. Die Recyclate zeigten ebenso geringe MDA-Gehalte wie die Recyclate von Polyol B. Problematisch erwiesen sich flockenartige Feststoffe, die als Störfaktor im Recyclat gebildet wurden. Die gebildeten Flocken unterschieden sich in Gestalt und chemischer Zusammensetzung abhängig vom Raumgewicht des Granulats. Mittels FTIR-Spektroskopie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte belegt werden, dass die Flocken des leichten Raumgewichts einen hohen Anteil an Polyharnstoffen aufwiesen. Bei den Flocken des hohen Raumgewichts handelte es sich um nicht vollständig aufgeschlossenes PUR Granulat.

Im Rahmen dieser Masterarbeit ist es gelungen, drei viel versprechende Ansätze für das chemische Recycling von Sylodyn® durch Polyolyse darzulegen. Aufgrund der positiven Eigenschaften der Recyclate eröffnen diese die Möglichkeit, bei der Firma Getzner Werkstoffe GmbH neue Recyclingprodukte mit hoher Qualität herzustellen.

6 Abstract

Chemical recycling of PUR can be realized by transesterification reactions of the urethane bonds. The use of special cleavage agents leads to depolymerization yielding in a liquid recyclate, the viscosity of which is reduced with increasing degree of depolymerisation. This recyclate can be reacted with diisocyanates to yield new PUR materials. Industrially realized recycling methods are glycolysis, aminolysis and polyolysis. In these processes, an unfavoured side reaction forms the toxic by-product MDA (4,4'-diaminodiphenylmethane). Its total amount in the recyclate must not exceed the legal threshold of 0.1%. Hence, in most cases an additional deamination step is necessary.

This thesis dealt with the polyolysis of microcellular PUR elastomers of the product line Sylodyn® of the company Getzner Werkstoffe GmbH with the aim to produce recyclates that had viscosities below 10'000 mPa·s and MDA contents below the legal threshold.

The polyolysis of Sylodyn® with three polyols yielded recyclates with recycling contents of up to 40% exhibiting viscosities below the targeted limit. These recyclates showed very low amine contents, far below the legal threshold, rendering deamination unnecessary. Further benefits were low hydroxyl numbers of the recyclates between 39 and 46 mg KOH·g⁻¹. These offer the opportunity to produce PURs with high recycling contents maintaining high quality. Most recyclates showed Newtonian fluid behaviour, a favoured property that results in good handling during processing.

The polyols differed in their chemical behaviour. Polyolysis with Polyol A needed a certain minimum temperature to then react with fast depolymerisation leading to low viscosities around 8'000 mPa·s and MDA values below 20 ppm. At longer reaction times, polymerisation occurred, exhibiting a maximum of viscosity around $t = 1.5$ h as a result of subsequent depolymerisation. An abrupt increase of the MDA content could be observed with the maximum of viscosity. This unexpected reaction process could be explained by the formation of primary aromatic amines. These are able to catalyse cleavage reactions, for example the transesterification of polyurea groups. It was proven by ¹H-NMR spectroscopy that not only MDA, but also aromatic amines from polymer end groups were responsible for catalysis. Due

to high amine contents at longer reaction times, recyclates of Polyol A were recommended to be produced in a time frame of 0.25-0.5 h. By 2D-¹H-NMR spectroscopy, the fragment of a butylether component could be identified. This fragment resulted from thermal treatment of Polyol A.

Polyol B yielded particle-free recyclates with recycling contents of 33% and MDA-values below 20 ppm. Viscosities were around 8'000 mPa·s. As ideal reaction parameters, a temperature of $T = 215\text{ °C}$ and a reaction time of $t = 1.5\text{ h}$ to 2 h could be identified.

Polyol C showed low viscosities of the recyclates. Hence, the recycling content could be increased to 40%. The MDA values were in the same range as those of Polyol B. In the Recyclate, unfavoured particles were found. These particles differed in size and chemical composition, depending on the PURs volumetric weight. Analysis by FTIR and ¹H-NMR spectroscopy revealed that the particles of the low volumetric weight PUR showed high contents of polyurea groups, whereas particles of high volumetric weight PUR could be identified as partially only degraded PUR granulate.

This thesis elaborated three different promising approaches for chemical recycling of Sylodyn® through polyolysis. These recyclates offer the opportunity to produce new high quality recycling products at the company Getzner Werkstoffe GmbH.

7 Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit wurde bei der Firma Getzner Werkstoffe GmbH in der Abteilung für Forschung & Entwicklung unter der Leitung von Dipl.-Ing (FH) Martin Dietrich in Kooperation mit dem Institut für Chemische Technologie von Materialien an der Technischen Universität Graz unter der Leitung von Dipl.-Chem. Univ. Ass. Dr. rer. nat. Frank Wiesbrock durchgeführt.

Ich möchte mich besonders bei Herrn Wiesbrock für seine kompetente Betreuung, seine fachlichen Anregungen und Hilfestellungen, sowie für sein besonderes Engagement bedanken, als er sich sofort bereit erklärte, diese Masterarbeit zu betreuen.

Bei Herrn Dietrich bedanke ich mich für seine Ratschläge und weitergegebenen Erfahrungen, nicht nur aus dem Bereich der Polyurethanchemie, sondern auch aus Bereichen allgemeiner chemischer Theorie und Praxis. Dank ihm war es mir möglich, meine Forschungen bei der Firma Getzner Werkstoffe GmbH durchzuführen.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Franz Stelzer danke ich für die Bewilligung der Kooperation zwischen dem Institut für Chemische Technologie von Materialien mit der Firma Getzner Werkstoffe GmbH, die es mir ermöglichte, meine Masterarbeit zu verfassen.

Mein bester Dank gilt Herrn Univ.Prof. Dr. Thomas Bechtold vom Institut für Textilchemie und Textilphysik der Universität Innsbruck, der es mir auf schnelle und unkomplizierte Art ermöglichte, rheologische Messungen an seinem Institut durchzuführen.

Weiters bedanke ich mich beim Team der Abteilung für Forschung & Entwicklung der Firma Getzner Werkstoffe GmbH. Besonderer Dank gilt hier meinem Kollegen Dipl.-Chem. Sven Müller, der meine Masterarbeit seitens der Firma Getzner Werkstoffe GmbH mit sehr hohem Engagement und Einsatz betreute. Vielen Dank

für die großartige Unterstützung und moralische Motivation. Mein weiterer Dank gilt meinem Kollegen Dipl.-Ing. Dr. Stefan Kopeinig der stets für fachliche Diskussionen bereitstand.

Außerdem bedanke ich mich bei meinen Kollegen und Kolleginnen des Instituts für Chemische Technologie von Materialien an der Technischen Universität Graz für ihre Hilfsbereitschaft vor Ort.

Bei Frau Ing. Josefine Hobisch vom Institut für Chemische Technologie von Materialien an der Technischen Universität Graz bedanke ich mich für die rasche und kompetente Durchführung der GPC-Analysen.

Mein Dank gilt Herrn a.o. Prof. Dr. Volker Ribitsch vom Institut für Chemie der Uni Graz und Frau Helga Reischl für die äußerst kompetente Durchführung der rheologischen Messungen.

Einen großen Dank möchte ich meiner Familie aussprechen, besonderes meinen Eltern, die mich während der gesamten Zeit meines Studiums vertrauensvoll unterstützen und motivierten. Mein Dank gilt auch meinen beiden Omas, die die Aufregung vor Prüfungen mit mir teilten und mir stets die Daumen drückten. Besonders bedanke ich mich auch bei meinem Bruder, mit dem ich in treuer Begleitung viele gemeinsame Taten, Erlebnisse und Freizeitaktivitäten in den Grazer Wäldern, Hügeln (und Flüssen) während meiner Studienzeit verbinde.

Mein bester Dank gilt außerdem meiner Freundin Charlotte für die liebevolle Unterstützung, Motivation und Hilfsbereitschaft und die schöne, gemeinsam erlebte Studienzeit in Canada und Österreich.

Ohne Studienkollegen, WG-Kollegen und Freunde wäre die Studienzeit wahrscheinlich nicht so ereignisreich gewesen, wie ich sie erlebte. Darum bedanke ich mich bei allen herzlich für die Unterstützung, die Freundschaft und die zusammen verbrachten Erlebnisse.

8 Experimentaltteil

8.1 Allgemeine Durchführung

Die Durchführung der Versuchsreihen aus Abbildung 29, Abbildung 34, der Versuch des hohen Raumgewichts bei $T = 210 \text{ °C}$ aus Abbildung 7, sowie wenn im Text zusätzlich vermerkt, erfolgte in einem 6 L Doppelmantelglasreaktor mit 5-Halsdeckel und Rückflusskühler. Dieser wird in dieser Arbeit als „Reaktor 1“ bezeichnet. Alle weiteren Versuche wurden in einem 10 L Doppelmantelglasreaktor „Reaktor 2“ mit derselben Ausstattung durchgeführt. Zur Rührung diente ein Hackenrührer. Für alle Versuche wurde die entsprechende Menge an Polyol im Reaktor vorgelegt und auf die geforderte Temperatur gebracht. Das Erreichen der Temperatur wurde mittels eines an einer Lanze befestigten Thermofühlers überprüft. Die Granulatzugabe erfolgte über einen Trichter ab Erreichen der Temperatur, wenn nicht anders vermerkt, innerhalb eines Zeitraums von 30 min. Aufgrund der verschiedenen Reaktionstemperaturen wurde dieser relativ lange Zeitraum gewählt, da bei niedrigeren Temperaturen bzw. bei geringeren Polyolmengen das Granulat langsamer schmilzt und verflüssigt und somit bei zu schneller Granulatzugabe der Rührwiderstand zu stark ansteigt. Erfahrungsgemäß sollte die Innentemperatur des Reaktors während der Granulatzugabe $T = 185 \text{ °C}$ nicht wesentlich unterschreiten.

Der Zeitpunkt am Ende der Granulatzugabe wurde in dieser Arbeit als $t = 0$ definiert. Hierbei ist zu beachten, dass die Reaktion bereits während der Granulatzugabe startete. Die ermittelten Viskositäts-Zeit Diagramme beziehen ihren Nullpunkt gemäß obiger Definition.

Die Probennahme während der Reaktion erfolgte über den Reaktorauslauf. Die Recyclate wurden hierbei in PE-Weithalsschraubflaschen transferiert. Diese wurden in einem Wasserbad gekühlt.

Alle Versuche beziehen sich auf eine Einwaage von 500 g Granulat. Lediglich der Vorversuch (4.1) wurde mittels 1000 g Granulat durchgeführt. Dies ist auf die wesentlich geringere Menge an Aufschlusskomponente zurückzuführen. Die

Polyolmenge variierte je nach Versuch und Recyclinganteil zwischen 1000 g (Recyclinganteil = 33%) bis 500 g (Recyclinganteil = 50%).

Die Zugabe von Harnstoff erfolgte mit der Granulatzugabe. Das Poly(ester)polyol wurde in entsprechender Konzentration mit dem Aufschlusspolyol im Reaktor vorgelegt.

Die beim Aufschluss mittels Polyol C gebildeten Flocken wurden bei entsprechender Größe mittels eines Laborsiebs und Filtergewebe aus dem noch heißen Recyclat abgetrennt. Die Flocken wurden mehrmals mittels Aceton gereinigt. Die Trocknung erfolgte im Vakuumtrockenschrank.

Der in Kapitel 4.4.8 aus Diisocyanat und Wasser hergestellte Schaum, der als Interpretationshilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abbildung 52) diente, wurde aus 5 Teilen Wasser und 100 Teilen Diisocyanat hergestellt.

8.2 Analysenmethoden

8.2.1 Rheologie

Die rheologischen Messungen zur Bestimmung der Viskosität erfolgten an zwei verschiedenen Geräten.

8.2.1.1 Rheometer der Firma Getzner Werkstoffe GmbH

Die Messung der Viskosität erfolgte vorerst bei der Firma Getzner Werkstoffe GmbH an einem CSR-10 Rheometer der Firma Bohlin. Es wurde ein Kegel-Platte System verwendet mit einem Durchmesser von 60 mm und einem Winkel von $\alpha = 2^\circ$. Die dynamische Viskosität bei 40 °C wurde schubspannungsgesteuert (bei 44 Pa Schubspannung) ermittelt. Die Thermostatisierung erfolgte mittels Heizbad. Die Proben wurden vor der Messung im Trockenschrank auf 40 °C vorgewärmt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mittels interner Gerätesoftware.

Zur Kontrolle der Messwerte wurden stichprobenartige Messungen am Institut für Physikalische Chemie an der Universität Graz durchgeführt. Es konnte dadurch

festgestellt werden, dass ein systematischer Fehler bei den Messungen der Firma Getzner Werkstoffe GmbH vorlag. Dieser Fehler betraf die Versuche, die in Reaktor 1 durchgeführt wurden (Kapitel 8.1). Zur Korrektur der Ergebnisse wurden die firmenintern gemessenen Werte gegen die an der Universität Graz ermittelten Werte aufgetragen (Abbildung 46). Somit konnte eine Korrekturfunktion mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,988$ ermittelt werden. Also erwies sich der Fehler als systematisch. Aus der ermittelten Steigung ergab sich der Korrekturfaktor, mit einem Wert von 1,203. Die fehlerhaften Messwerte wurden mittels dieses Faktors korrigiert.

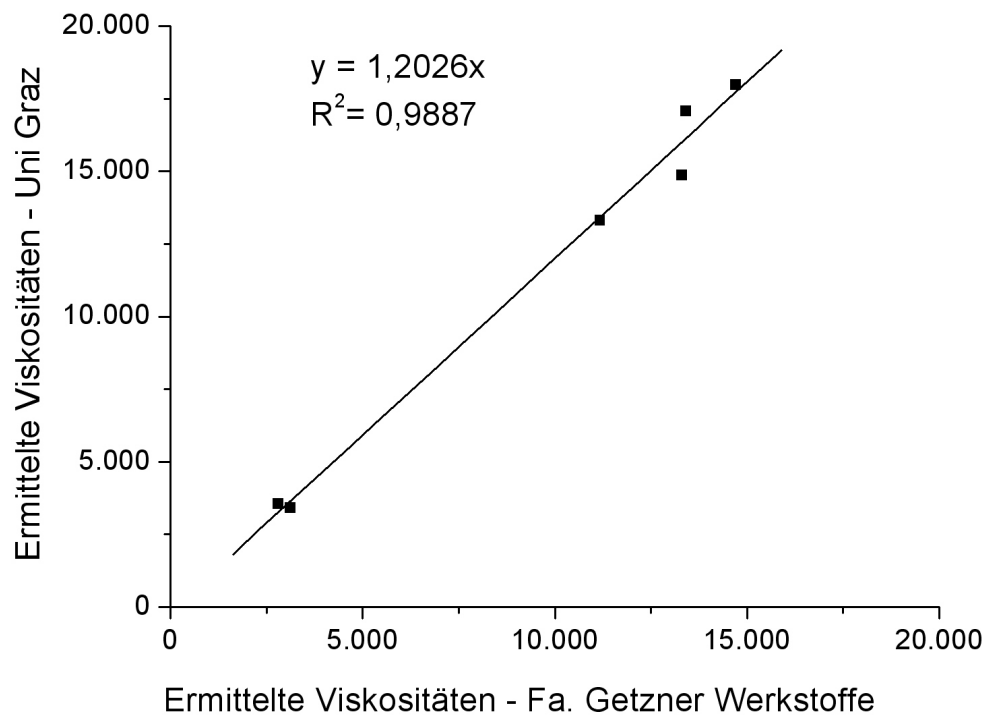


Abbildung 46: Korrelation der gemessenen Viskositäten an zwei verschiedenen Rheometern.

Daher erfolgten alle anderen Messungen an einem Gerät des Instituts für Textilchemie und Textilphysik der Universität Innsbruck.

8.2.1.2 Rheometer des Instituts für Textilchemie und Textilphysik der Universität Innsbruck

Die Viskositätsmessungen am Institut für Textilchemie und Textilphysik der Universität Innsbruck wurden mit einem Viscotester VT500 der Firma Haake durchgeführt. Es wurde ein Kegel-Platte System mit einem Durchmesser von 14 mm und einem Winkel von $\alpha = 1^\circ$ verwendet. Das System wurde über ein Heizbad auf $T = 40^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Die Proben wurden im Trockenschrank auf 40°C vorgewärmt. Die Messung erfolgte bei einer vorgegebenen Rotationsgeschwindigkeit von 23,2 rpm (Stufe 4, Programm 28). Bei Werten über 10'000 mPa·s wurde ein zweiter Messwert bei einer niedrigeren Drehzahl von 8,3 rpm (Stufe 2, Programm 28) gemessen. Nach jeder zehnten Probe wurde eine Referenzprobe gemessen, um die Konstanz der Messserie zu überprüfen. Bei einer willkürlichen Auswahl einiger Proben erfolgte eine Zweitmessung. Diese korrelierte in allen Fällen im Rahmen einer akzeptierten Abweichung mit der ersten Messung.

Um die Richtigkeit der obigen Messmethode zu überprüfen wurden aus allen Messserien Stichproben ausgewählt, die an der Uni Graz zur Überprüfung vermessen wurden. Die Vergleiche mit den Werten der Stichproben unterschieden sich um bis zu ± 680 mPa·s für alle ermittelten Proben eines Newton'schen Fließverhaltens.

8.2.1.2.1 Rheometer des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Graz

Die Konstant-Messung und Fließkurven-Viskositätsmessungen bei steigenden und sinkenden Deformationsgeschwindigkeiten wurden mit einem Rotations-Viskosimeter der Firma Paar (Physica) durchgeführt. Für die Messungen wurde ein Kegel-Platte System mit 50 mm Durchmesser und einen Winkel von 2° verwendet. Die Messung erfolgte bei 40°C . Die Proben wurden dazu im Trockenschrank auf 40°C vortemperiert und anschließend mittels Löffel blasenfrei auf die Platte aufgetragen.

8.2.2 MDA-Analytik

Die MDA-Gehalte der Proben wurden mittels eines HP 1100 Flüssigchromatograph der Firma Hewlett Packard bestimmt. Die Kalibration erfolgte mittels eines analytischen Standards aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA). Als Säulen diente eine Vorsäule (Zorbax XDB-C18; 5 µm Partikelgröße, 4-4 mm der Firma Hewlett Packard) und eine Hauptsäule (Zorbax XDB-C18; 5 µm Partikelgröße, l = 250 mm, Innendurchmesser d = 4,6 mm der Firma Hewlett Packard). Die Detektion erfolgte über einen HP 1100 DAD bei einer Detektionswellenlänge von $\lambda = 222$ nm. Zur Messung wurden die Proben in Methanol gelöst.

Geräteeinstellungen der HPLC:

Injektionsvolumen: 10 µL

Fluss: 1,5 ml·min⁻¹

Laufmittel A: Wasser / Ammoniumacetat; pH = 6

Laufmittel B: Methanol

Temperatur Säule = 40 °C

Druck Säule = 220 bar

Tabelle 1: Einstellung des HPLC Gradienten.

Programm:	Zeitpunkt t / min	Laufmittel A	Laufmittel B
Start	0	50	50
	3	20	80
	5	10	90
	7	30	70
Ende	10	50	50

Der Kalibrationsbereich der Messung betrug 20- 350 ppm. Abbildung 47 zeigt die ermittelte Kalibrierfunktion und den Korrelationskoeffizienten. Bei Messwerten außerhalb des Kalibrationsbereichs wurde die Messung nach erfolgter Verdünnung (1:10) wiederholt.

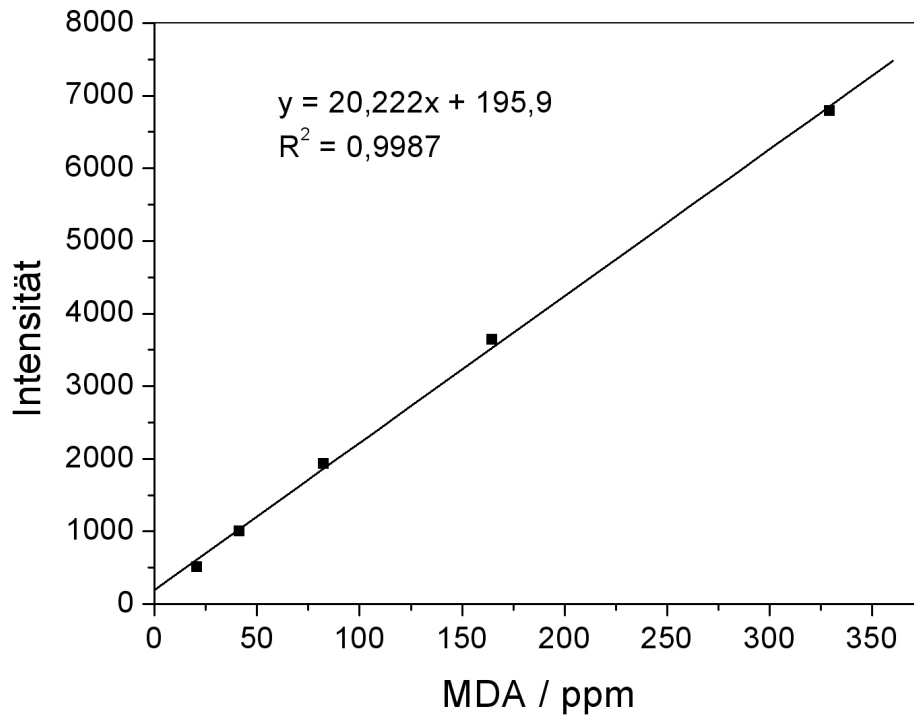


Abbildung 47: Darstellung der Kalibrationsgeraden.

Tabelle 2 zeigt die ermittelten Werte der MDA-Messungen. Alle weiteren als Stichproben durchgeführten Messungen zeigten einen Wert unter 20 ppm.

Tabelle 2: Ermittelte MDA-Werte - grün hinterlegten Werte befinden sich außerhalb des Kalibrationsbereichs.

Granulatzugabe = 0,5 h			Granulatzugabe = 5 min, T = 255 °C					
t / h	T = 245 °C	T = 255 °C	t / h	hohes RG	leichtes RG	katalysiert, Mischgranulat		
Rec.Anteil	33%	33%		33%	33%	33%	40%	50%
0,5	-	-	0,5	0	-	0	0,0029	-
1	-	0	0,75	-	-	-	-	0,253
2	-	0,0049	1	0	0,066	0,206	0,32	-
3	0,0046	0,173	2	0,149	0,301	0,489	0,758	0,869
4	-	-	3	0,246	-	0,71	1,075	1,088
5	0,167	0,332	4	0,322	0,529	-	1,299	-

8.2.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Messungen erfolgten an einem Bruker Tensor 27 der Firma Bruker Optics. Die Feststoffproben wurden mittels ATR-Aufsatz Specac Golden Gate-Diamond

ATR / KRS5 Lens gemessen. Die Umwandlung in FTIR Signale erfolgte mittels interner Software.

8.2.4 $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie

Die Messungen der $^1\text{H-NMR}$ Spektren erfolgte an einem Bruker Avance III 300 MHz Spektrometer. Die jeweiligen Proben wurden dazu je nach Lösungsverhalten in deuteriertem Chloroform bzw. DMSO gelöst; das Restsignal des Lösungsmittel diente zur Referenzierung.

8.2.5 Gelpermeationschromatographie

Die Ermittlung der mittleren Molekulargewichtsverteilungen erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Die Proben der Recyclate wurden dazu in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus CHCl_3 / Et_3N / $^{\text{iso}}\text{PrOH}$ (94 / 4 / 2) gelöst. Die Durchführung der Messungen erfolgte an einem Gerät der Firma Merck Hitachi L-6000A pump. Als Trennsäule diente ein Polymer Standard Service, 8 x 300 mm STV linear XL 5 μm . Detektion erfolgte über ein differentielles Refraktometer Waters 410. Die Kalibration erfolgte über einen Polystyrol-Standard. Tabelle 3 zeigt die ermittelten Daten der GPC-Messung für mittels Polyol A aufgeschlossene Recyclate.

Tabelle 3: Ermittelte M_N , M_W und PDI der GPC-Messung für Polyol A.

Polyol A	T = 205 °C			T = 235 °C			T = 255 °C		
	t / h	1	2	5	0,5	1,5	4	0,5	1,5
M_N / kDa	7,65	7,82	7,63	6,31	7,22	9,33	6,83	7,80	6,62
M_W / kDa	19,95	19,15	18,49	15,72	18,95	30,12	18,45	26,76	20,10
PDI	2,6	2,45	2,423	2,49	2,63	3,23	2,7	3,43	3,04

8.2.6 Aminzahl

Die Bestimmung der Aminzahl erfolgt über die Umsetzung der zu untersuchenden Probe mit Essigsäure. Anschließend erfolgt die titrimetrische Bestimmung mittels einer 0,1 M Perchlorsäure und Kristallviolett als Indikator. Der Aminzahl wird in $\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ angegeben.

8.2.7 Hydroxylzahl (OH-Zahl)

Die Bestimmung der OH-Zahl erfolgt nach prozessinternem Verfahren über eine Veresterung mittels Phthalsäureanhydrid. Dazu wird eine definierte Probenmenge in einem 250 mL Erlenmeyer Kolben eingewogen und mittels einer bestimmten, überschüssigen Menge an Phthalsäureanhydrid-Pyridin Lösung versetzt. Die anschließende Veresterung erfolgt unter Rückfluss bei einer Reaktionszeit von einer Stunde. Das nicht umgesetzte Phthalsäureanhydrid wird anschließend mit Wasser innerhalb von 10 min zur Phthalsäure hydrolysiert. Die anschließende Titration erfolgt mittels Kalilauge. Aus deren Verbrauch lässt sich die Anzahl veresterbarer Gruppen bestimmen. Der erhaltene Wert wird in $\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ Probe angegeben.

Bei dieser Methode werden nicht nur Hydroxyl-Gruppen erfasst, sondern auch andere veresterbare Gruppen. So werden vorhandene primäre und sekundäre Amine nach derselben Weise mitbestimmt. Diese Methode beschreibt somit nicht die reine OH-Zahl, sondern die Gesamt-Acetylierbarkeit des Mediums.[66] Diese Methode wird geläufig als eine Methode zur Bestimmung der OH-Zahl verstanden. Da in reinen Polyolen in den meisten Fällen nicht mit anderen Spezies außer Hydroxylgruppen zu rechnen ist, ist diese Sichtweise auch zulässig. Treten jedoch weiter veresterbare Gruppen auf, so sind diese zum Erhalt der reinen OH-Zahl vom nach obiger Methode bestimmten Wert abzuziehen.

8.3 Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Aufschlusspolyole (Polyol A, Polyol B und Polyol C), sowie der verwendete Polyester (Polyesterol 90320) wurden von der Firma BASF geliefert. Bei Polyol A handelt es sich um einen PTHF-basierendes Polyol. 1,4-Butandiol (BDO) entstammt der Firma ISP. Die Produkte wurden von der Firma Getzner Werkstoffe GmbH zur Verfügung gestellt. Die Rohstoffe wurden aus Gebinden bzw. aus dem Tanklager der Firma Getzner Werkstoffe GmbH bezogen. Harnstoff (Reinheit 99,6 %) wurde von der Firma Carl Roth GmbH bezogen. Vor der Verwendung der Chemikalien erfolgten keine besondere Behandlungen bzw. Reinigungsschritte.

Bei den Werkstoffen, die dem Recyclingprozess unterzogen wurden, handelte es sich um Sylodyn® NB (pink), leichtes Raumgewicht ($RG = 350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) und Sylodyn® NE (blau), hohes Raumgewicht ($RG = 760 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) der Firma Getzner Werkstoffe GmbH. Diese wurden mittels Granuliermühle in Granulate mit ca. 5 mm Granulatdurchmesser verwandelt. Als „Mischgranulat“ wird in dieser Arbeit ein Granulatgemisch äquivalenter Gewichtsteile von Sylodyn® NE und Sylodyn® NB bezeichnet.

Auflistung Rohstoffspezifischer Daten:

Polyol A: OHZ = 54,7-57,5 mg KOH·g⁻¹, Viskosität (T = 40 °C) = 1450 mPa·s, $M_w = 2,0 \text{ kDa}$.

Polyol B: OHZ = 55 mg KOH·g⁻¹, Viskosität (T = 25 °C) = 500 mPa·s, $M_w = 3,1 \text{ kDa}$.

Polyol C: OHZ = 55 mg KOH·g⁻¹; Viskosität (T = 25 °C) = 325 mPa·s, $M_w = 2,0 \text{ kDa}$.

Polyesterol 90320 (ZM 86), OHZ = 50-60 mg KOH·g⁻¹.

9 Anhang

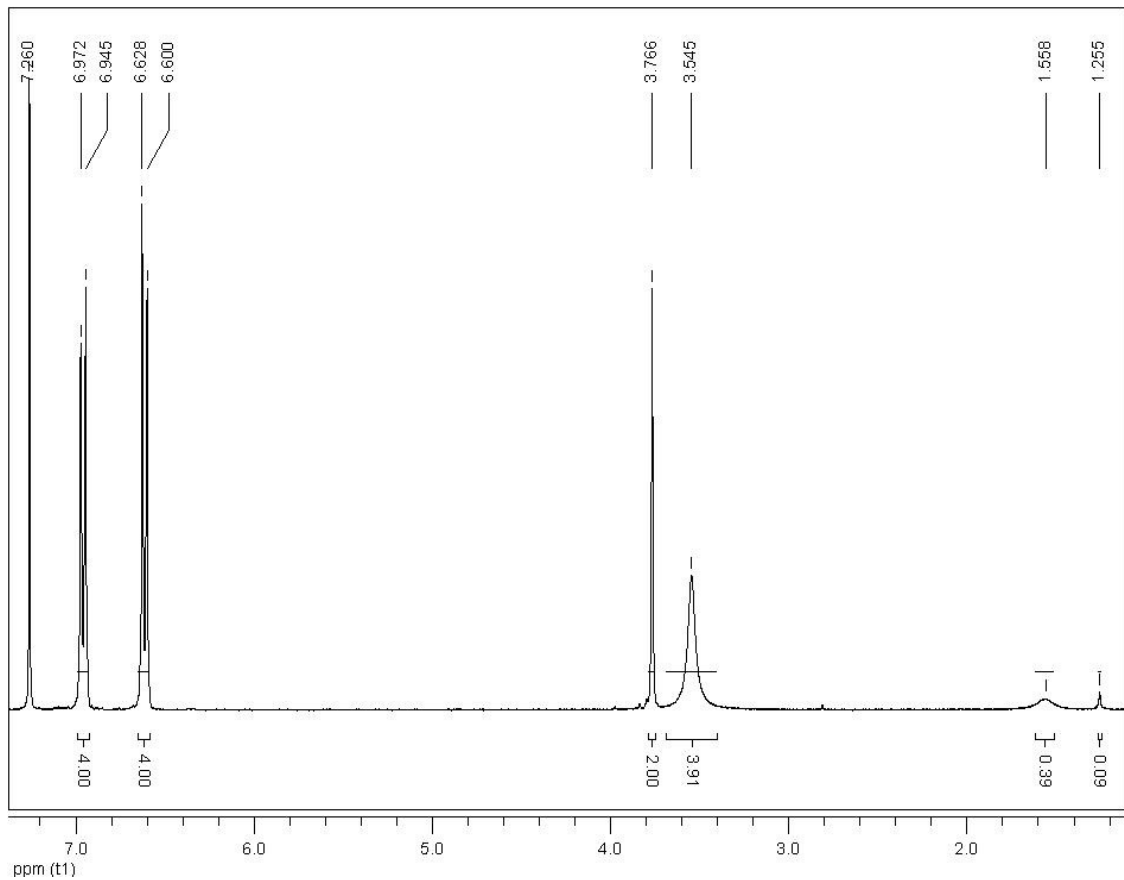


Abbildung 48: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von reinem MDA.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta =$

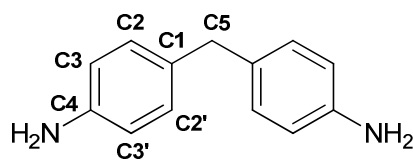
1,56 (0,39, s, Wasser),

3,55 (3,91, s, azide H der NH_2 -Gruppe),

3,77 (2,00, s, 2 H; **H5**),

6,60-6,64 (4,00, d, 4 H, $^2J_{\text{H,H}} = 8,4$ Hz; **C2, C2'**),

6,94-6,97 (4,00, d, 4 H, $^2J_{\text{H,H}} = 8,4$ Hz; **C3, C3'**).



Schema 23: Darstellung von MDA.

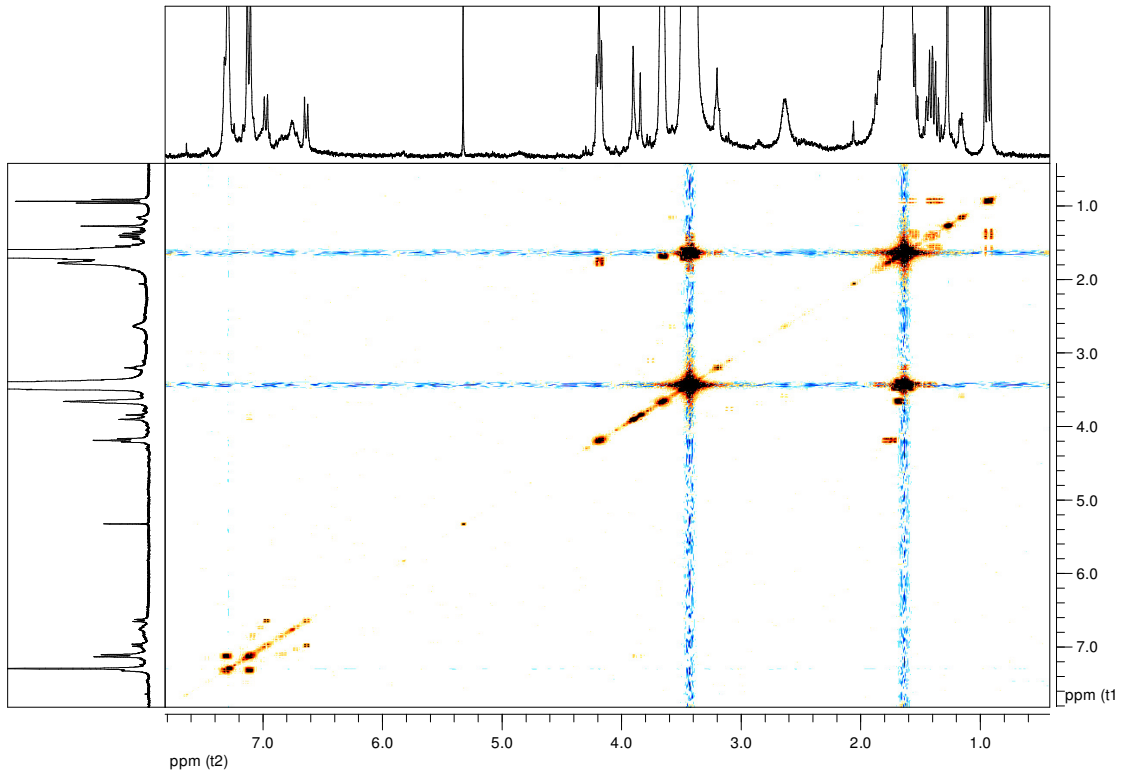


Abbildung 49: 2D- ^1H -NMR Spektrum (COSY) des Recyclats von Polyol A nach Aufschluss bei $T = 255\text{ }^\circ\text{C}$ und $t = 4\text{ h}$.

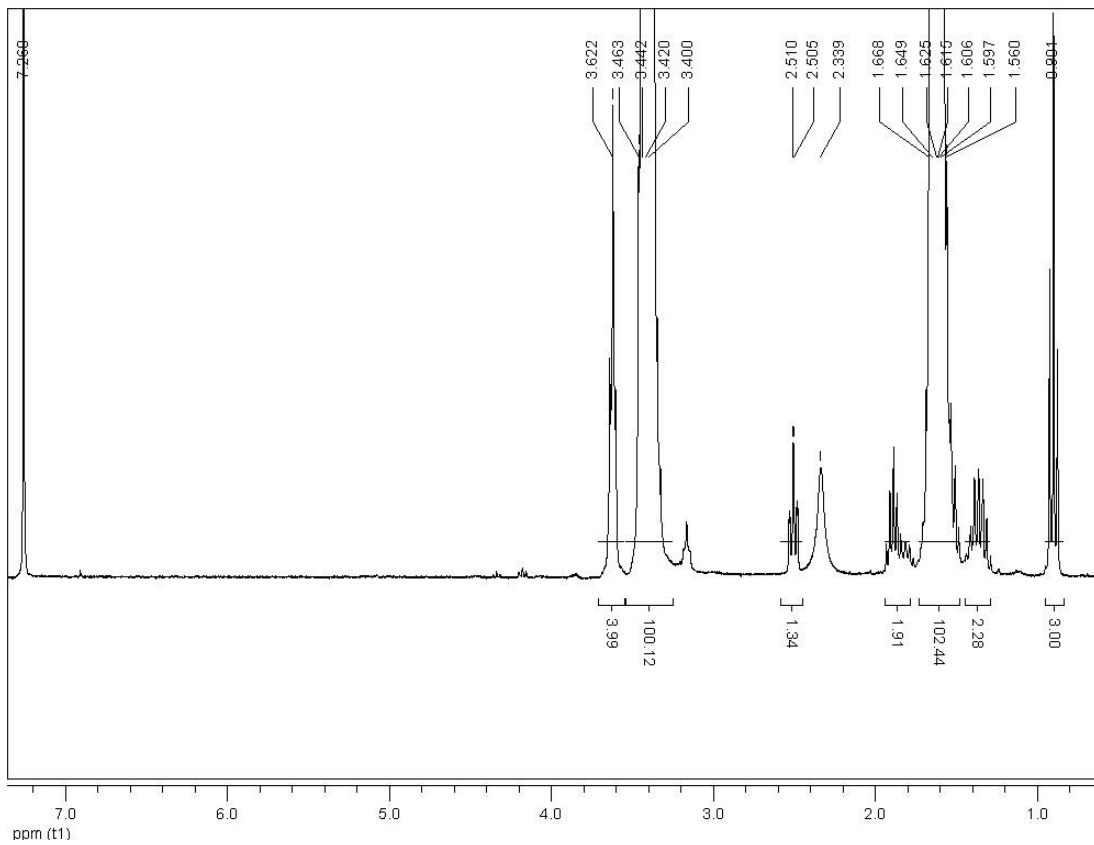


Abbildung 50: ^1H -NMR Spektrum von Polyol A nach einer thermischen Behandlung bei $T = 255\text{ }^\circ\text{C}$ für $t = 2\text{ h}$.

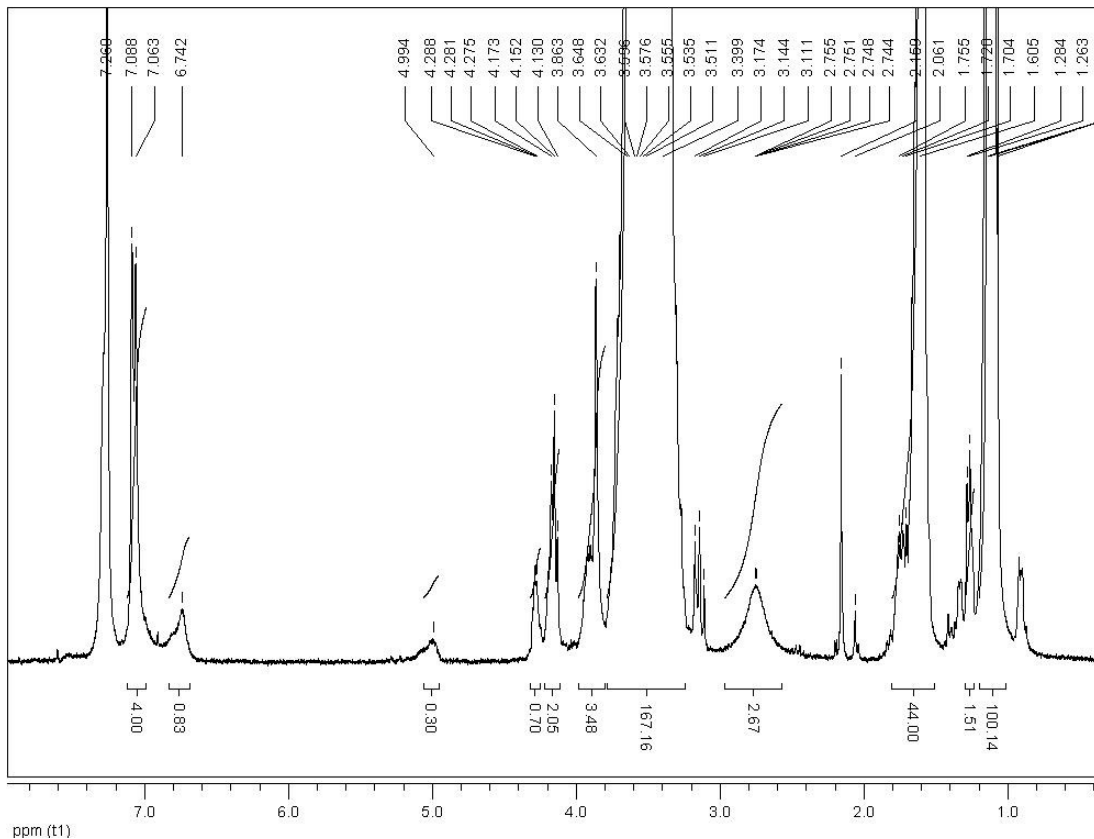


Abbildung 51: $^1\text{H-NMR}$ des Recyclat B.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta =$

1,02-1,20 (100,14; m, 3 H, **H8**, CH_3 des PPG-Polyols),

1,23-1,28 (1,51; m, 3 H, **H8**, CH_3 des PPG-Polyols an Urethan gebunden)

1,52-1,80 (44; m, 4 H, **H11**, **H12** überlagert),

2,57-2,95 (2,67; H azid, vermutlich OH-Gruppe der Polyole),

3,10-3,20 (t; findet sich auch in Spektrum des reinen Polyols wieder),

3,25-3,79 (167,16; m, überlagertes Signal, **H7**, **H6**, **H10**, **H12**, **H14** inkl. alipatische CH_2 an Endgruppen),

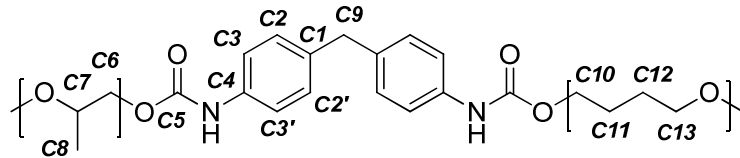
3,80-3,99 (3,48; s, **H9**, überlagert durch vermutlich CH von **H7** an Endgruppe),

4,13 – 4,22 (2,05; m, **H10** an Urethanbindung),

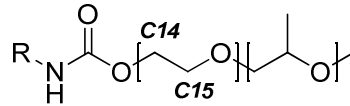
4,24-4,32 (0,70; m, **H14** an Urethanbindung, EO-capped),

4,95-5,06 (0,30, m, **H7** an Urethanbindung).

Die restlichen Signale sind analog zu Abbildung 17.



Schema 24: Schematische Darstellung auftretender Gruppen in Recyclat B.



Schema 25: Schematische Darstellung eines capped PPG-Polyols in Recyclat B.

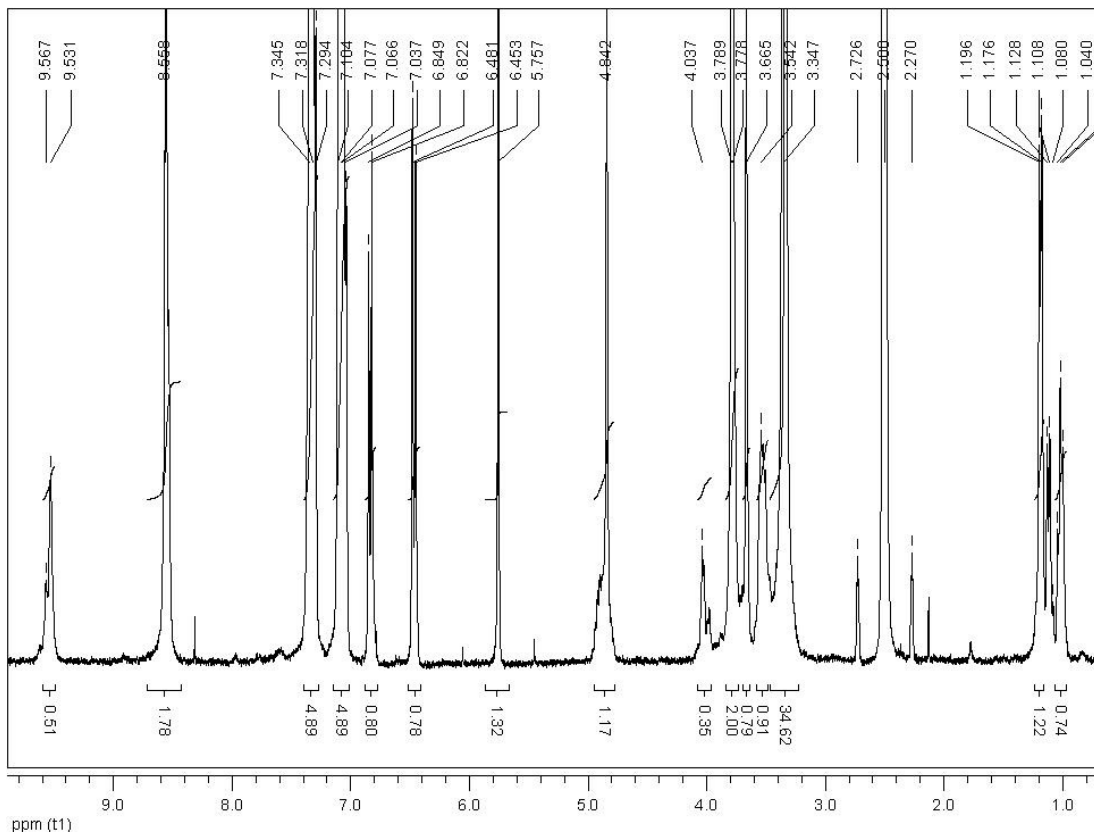


Abbildung 52: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum eines Diisocyanat Wasser Gemisches.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta =$

0,97-1,15 (0,74; m, CH_3 von PPG, Präpolymer),

1,15-1,23 (1,22; d, $J^{\text{H,H}} = 6,1$ Hz, CH_3 von PPG Präpolymer),

3,35 (34,62; s, azid; Wasser überlagert mit ethergebundenen CH_2 - u. CH - des Präpolymers),

3,67 (0,79; s, 2 H, an endständiges Amin gebunden, analog zu Abbildung 17),

3,78 (2,00; s, 2 H, aliphatisches CH_2 im Isocyanatgerüst),

- 3,96-4,07 (0,35; m, 4 H an Urethanbindung gebundenes CH₂ aus PPG-Polyol des Präpolymer),
- 4,78 4,96 (1,17; m, H azid, vermutlich aus NH₂-, überlagert mit urethanegebundenem CH- aus PPG Polyol des Präpolymers),
- 5,76 (0,78; s, scharfes Signal, azides H von -NH₂),
- 6,43-6,48 (d, J = 8,2 Hz, aromatische CH bei Anwesenheit einer Aminogruppe analog zu Abbildung 17),
- 6,79-6,87 (d, J = 8,0 Hz, aromatische CH bei Anwesenheit einer Aminogruppe analog zu Abbildung 17),
- 7,01-7,14 (m, überlagerte Dupletts, resultierend aus den aromatischen CH bei Anwesenheit von Harnstoffen und Polyurethanen),
- 7,28-7,40 (m, analog zu 7,01-7,14 ppm),
- 8,51-8,56 (m, NH- aus Harnstoffen),
- 9,49-9,59 (m, 1H azid).

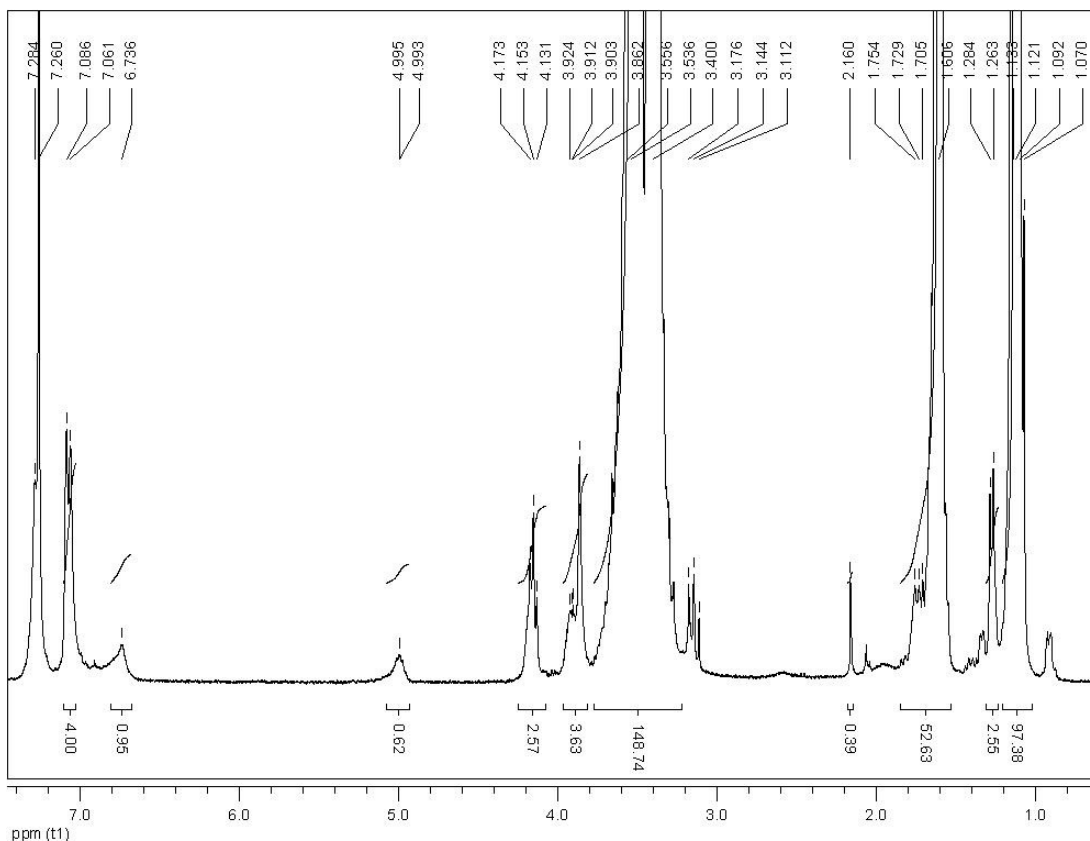


Abbildung 53: ¹H-NMR Spektrum des Recyclat C.

Die Interpretation der Signale erfolgt analog zu Recyclat B (Abbildung 51).

10 Referenzen

- [1] Fachverband Schaumkunststoffe und Polyurethane **2010**, Frankfurt. Zu finden unter < <http://www.fsk-vsv.de>> [zitiert am 17.01.2011].
- [2] Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG, Mannheim und DUDEN PAETEC GmbH, Berlin. *Polyurethane - Werkstoffe mit vielfältigen Einsatzgebieten*. Zu finden unter <http://devserv.helliwood.de/sl_fullmobile_store/mobile_chemie/Polyurethane_Werkstoffe_mit_vielfaeltigen_Einsatzgebieten.htm> [zitiert am 18.01.2011]
- [3] Koch, H.; Stuhr, W.; Naber, B. W. TFH Wildau, *Wissenschaftl. Beiträge*, **2006**; 51-54.
- [4] O'Connor, J. M., *Understanding Polyurethanes, Expert Seminar – Day 2*; präsentiert am 17. November **2010**, Frankfurt.
- [5] Firma Sigma-Aldrich Handels GmbH, *Sicherheitsdatenblatt des Produkts 4,4'-Diaminodiphenylmethane (MDA); Produktnr.: 31640; Version 4* [zitiert am 14.3.2010].
- [6] DRP 1947/728981 (1937), Bayer, O.; Rinke, H.; Siefken, W.; Orthner, L.; Schild, H., *Angew. Chem.* **1947**, 59, 257.
- [7] Behrendt, G.; Naber, B. W., *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* **2009**, 44, 1, 3-23.
- [8] Oertel, G., *Polyurethane*, Carl Hanser Verlag: München, **1983**, 8.
- [9] Thiele, L., *Acta Polymerica* **1979**, 30, 6, 323-341.
- [10] B.F Stengel, *Beurteilung neuer Titan-Katalysatoren*, FAPU **2007**, 32-35; Kometani, H.; Tamano, Y.; Van Maris, R.; Gray, K.M. *The Evaluation of Metal and Tertiary Amine Catalyst in CASE Application, Proc. Polyurethanes, EXPO* **2001**, 373-392.
- [11] Blank, W. J., *Macromolekular Symp.* **2002**, 187, 261-270.
- [12] Leppkes, R., *Polyurethanes*, Verlag moderne Industrie, **2003**, 10.
- [13] Ashida, K., *Polyurethane and Related Foams*, Taylor & Francis Group, LLC, **2007**, 20.
- [14] Selke, S. E., *Handbook of Plastics Technologies*. Zu finden unter <www.digitalengineeringlibrary.com> [zitiert am 17.11.2010].

- [15] Raßhofer, W., *Recycling von Polyurethan-Kunststoffen*, Hüthig, Heidelberg, DE **1994**.
- [16] Behrendt, G.; Naber B. W., *PU Magazin*, **2008**, Nov/Dez, 284-289.
- [17] Bauer, G., *Verfahren zur Umwandlung polymerer Mischabfälle aus der Autositzproduktion in Polyole*, FAT Schriftenreihe, **86**, **1990**.
- [18] Mahony, L. R.; Weiner, S. A.; Ferri, F. C., *Environm. Sci. Technol.*, **1974**, **8**, 2, 135-139.
- [19] Gerlock, J., Brashaw, J., Zimbo, M., *Ind. Eng. Chem.*, **1984**, **23**, 545-552.
- [20] DE 1976/2442387 (1974), Bayer AG, 5090 Leverkusen, invs.: Grigat, E; Hetzel, H.
- [21] US 1977/4025559 (1972), Ford Motor Company, Dearborn, Mich. US, invs.: Johnson, O. B.
- [22] US 1966/3441616 (1966), Wyandotte Chemicals Corporation, Wyandotte, Mich., US, invs.: Pizzini, L. C.; Patton Jr., T.; Patton Jr., J. T.
- [23] Kugler, M.; *PU Magazin* **2004**, Okt/Nov, 229-248.
- [24] Bauer, G.; *Neue Ergebnisse beim chemischen Recycling von Polyurethanen, Paper*, präsentiert beim Seminar „Recycling von Polyurethanen“, *KuZ Leipzig*, 7.Mai, **2003**.
- [25] Brashaw, J.; Gerlock, J., *Ind. Eng. Chem.* **1984**, **23**, 552-557.
- [26] Naber, B; *Glycolyse*, präsentiert beim Seminar „Recycling von Polyurethanen“, *KuZ Leipzig*, 7.Mai, **2003**.
- [27] Dietrich, M.; *Elastomere Schaumstoffe unter Verwendung von Glycolysaten*, präsentiert beim Seminar „Recycling von Polyurethanen“, *KuZ Leipzig*, 7.Mai, **2003**.
- [28] Morozov, Y.L.; *Kauch. Rezina* **1988**, **1**, 25-26.
- [29] US 1997/5684054 (1995) Daimler-Benz AG, Stuttgart, DE, invs.: Kettemann, B. U.; Melciorre, M..
- [30] Modesti, M.; Simioni, F., *Polym. Eng. Sci.*, **1996**, **36**, 17, 2173-2178.
- [31] Dietrich, M.; *Chemisches Recycling von PUR Elastomeren* präsentiert beim Seminar „Recycling von Polyurethanen“, *KuZ Leipzig*, 16.Sept., **2009**.
- [32] Borda, J.; Pásztor, G.; Zsuga, M., *Polym. Degrad. Stab.*, **2000**, **68**, 419-422.
- [33] DE 1975/2516863 (1975) The Upjohn Co., Kalamazoo, Mich. US, invs.: Tucker, B. B.; Ulrich, H. N.

- [34] US 1960/2937151 (1955) The Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, Ohio, US, invs.: Ten Broeck, T. R.; Peabody, H.; Peabody, D. W.
- [35] DE 2008/102005038375 (2005) TSA Stahl- und Anlagenbaugesellschaft GmbH, Großäschen, DE, invs.: Thor, L.; Koch, H.; Stuhr, W.; Naber, B.
- [36] DE 1996/4442379 (1994) Bayer AG, Leverkusen, DE, invs. Münzmay, T.; Fuhrmann, P.; Lama, F.; Meckel, W.; Raßhofer, W.
- [37] DE 1984/3232461 (1982), Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE, invs.: Niederdellmann, G.; Grigat, E.
- [38] DE 2008/10200603905 (2006), Bayer Material Science AG, Leverkusen, DE, invs.: Hannig, F.; Nefzger, H.; Nordmann, P.; Friederichs, W.
- [39] Kugler, M.; Naber, B.; Schüssler, A., *FAPU, Mai/Juni, 2003*, 18.
- [40] DE 2008/102005038375 (2005), TSA Stahl- und Anlagenbaugesellschaft GmbH, 01983 Großäschen, DE, invs.: Thor, L.; Koch, H.; Stuhr, W.; Naber, B.
- [41] WP 1982/156480 (1980), VEB Synthesewerk Schwarzheide, Schwarzheide, DE, invs.: Baum, L.; Rees, H. J.; Reichelt, M.; Mueller-Hagen, G.; Tischler, G.
- [42] US 1994/5300530 (1992), Air Products and Chemicals, Inc, Allentown, Pa, US, invs.: Machado, R. M.; Farrell, B. E.
- [43] DE 1992/4215014 (1992), Pebra GmbH Paul Braun, Esslingen, DE, invs.: Mayer, A.; Schmiedel, M.
- [44] US 1996/5508312 (1995), Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, DE, invs.: Münzmay, T.; Nefzger, H.; Rasshofer, W.; Meckel, W.
- [45] US 1998/5763692 (1996) BASF Corporation, Mt. Olive, N.J., US, invs.: Kierkus, P. C.; You, K. K.
- [46] US 2000/6020386 (1994), Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, DE, invs.: Münzmay, T.; Meckel, W.; Liman, U.; Nefzger, H.; Rasshofer, W.; Dörner, K. H.; Ruckes, A.
- [47] DE 2009/026898 (2010), Lambda One Isoliertechnik GmbH, Wartberg/Krems, AT, invs.: Stoychev, V.; Naber, B.
- [48] US 1994/5357006 (1993), BASF Schwarzheide GmbH, Schwarzheide, DE, invs.: Gassan, M.; Naber, B.; Neiss, V.; Moeckel, P.; Weissfolg, W.
- [49] US 1964/3117940 (1960) Mobay Chemical Company, Pittsburgh, Pa, US, invs.: McElroy, W. R.

- [50] US 1977/4014809 (1975), Bridgestone Tire Company Limited, Tokyo, JP, invs.: Kondo, O.; Hashimoto, T.; Hasgawa, H.
- [51] Behrend, G. *Anwendung von Aminolysepolyole in nichtzelligen Polyurethanen*, präsentiert beim Seminar „Recycling von Polyurethanen“, *KuZ Leipzig*, 7.Mai, **2003**.
- [52] DE 2006/19917932 (1999), Behrend, G., Berlin, DE, invs.: Behrend, G.; Pohl, M.
- [53] DE 1973/2238109 (1972), The Upjohn Co, Kalamazoo, Mich, US, invs.: Frulla, F. F.; Odinak, A.; Sayigh, A.;
- [54] DE 1999/19917932 (1999), EPIK Entwicklung und Produktion innovativer Kunststoffe GmbH, Fürstenwalde, DE; Behrendt, G., Berlin, DE, invs.: Behrendt G.
- [55] US 1979/4162995 (1976), Sheratee, M. B., Cangoa Park, Ca, US, invs.: Sheartee, M. B.
- [56] DE 1991/4024601 (1990), Bauer, G., Aalen, DE, invs.: Bauer, G.
- [57] US 1977/4044046 (1975), Bridgestone Tire Company Limited, Tokyo, JP, invs.: Kondo, O.; Hashimoto, H. H.
- [58] US 1979/4159972 (1977), Ford Motor Company, Dearborn, Mich., US, invs.: Braslaw, J.; Pai, P.
- [59] US 1994/5338763 (1992), Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, DE, invs.: Münzmay, T.; Rasshofer, W.; Dörner, K. H.; Limna, U.
- [60] US 2000/6069182 (1996), BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, DE, invs.: Naber, B.; Neiss, V.; Gassan, M.; Deutsch, W.
- [61] Werth, M., *Großtechnische Realisierung der Glycolyse und Anwendung von Glycolysaten*, präsentiert beim Seminar „Recycling von Polyurethanen“, *KuZ Leipzig*, 7.Mai, **2003**.
- [62] Ionescu, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*; Rapra Technology Limited: Shawbury, UK, **2005**; 517-518.
- [63] Mormann, W., *Seminar Getzner Werkstoffe GmbH Bürs*, Bürs, AT, präsentiert am 5. und 6. Juni **2007**.
- [64] Kaushiva, B.D, McCartney, S.R.; Rossmly, G.R.; Wilkes, G.L. *Polymer* **2000**, *41*, 1, 285-310.
- [65] Yamaji, T., Saito, T., Hayamizu, K., Yanagisawa, M., Yamamoto, O. *Nat. Inst. Adv. Ind. Sci. Tech. (AIST)*, JP, Zu finden unter

<http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi> [zitiert am 04.05.2011].

- [66] WO 2010/133630 (2010), BASF SE, Ludwigshafen, DE, invs.: Eling, G.; Götke, S.; Buylinckx, B.; Mägerlein, W.