

FORSCHUNGSBERICHT

Biobasierte IR-Marker für typenreine Kunststoffrezyklate

bIR-Mark

Bettina Trojanowski, Andreas Züge, Malte Vogelgesang, Stefan Hanstein, Annike Möller, Hatice Malatyali, Johannes Rudloff, Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein, Martin Bastian

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

Danksagung

Das Vorhaben 01IF22106N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süd-deutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) und den „DLR-Projekträger“ im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Wir danken allen am Projekt beteiligten pbA-Mitgliedern und Mitarbeitenden der Forschungseinrichtungen.

Kurzfassung

Ziel des Projektes war die Entwicklung und Validierung neuer NIR-Marker aus biogenen Quellen (Nebenprodukte der Lebensmittelindustrie) für den Einsatz in Kunststoffen. Diese sollen es ermöglichen auf industriellen NIR-Sortieranlagen nach bisher nicht unterscheidbaren Fraktionen zu sortieren und somit die erreichbaren Qualitäten von Rezyklaten zu steigern. Im wissenschaftlichen Fokus lag als erster Aspekt die Methodentwicklung zur Herstellung der Marker und der notwendigen chemischen Modifikationen, unter Berücksichtigung wichtiger Materialeigenschaften wie Stabilität und Signalintensität. Als zweiter fokussierter Aspekt sollte ein grundlegendes Verständnis für die Einarbeitung und das Kurz- und Langzeitverhalten der Marker in einer Polymermatrix erarbeitet werden. Hierbei wurde speziell auf eventuelle Alterungseffekte im Compound und den Erhalt der NIR-Aktivität geachtet. Letztlich galt es, die Sortierbarkeit nach den Markern auf einer in der Recyclingbranche üblichen NIR-Sortieranlage nachzuweisen. Mit den zur Verfügung stehenden Anlagen, konnten am IWKS nur geringe Mengen an Polyphenolen aus Kakaoschalen gewonnen werden. Bei der Extraktion von Hemicellulose war der limitierende Faktor die Menge an Hemicellulose, die mit der vorhandenen Extraktionsanlage pro Batch extrahiert werden konnte. Eine Modifikation von Hemicellulose sollte zum einen deren Stabilität erhöhen, zum anderen IR-aktive Gruppen einbringen. Die Schwierigkeit bei der Findung geeigneter Marker lag in der Signalgebung derselben, diese musste sich von den Signalen der Matrix unterscheiden oder diese verändern und zusätzlich im Detektionsbereich der Sortieranlage liegen, sowie in der Verarbeitbarkeit der Marker. Die Projektergebnisse zeigten, dass vor allem hydroxylreiche Produkte diese Eigenschaften erfüllten.

Abstract

The aim of the project was the development and validation of new NIR markers from biogenic sources (by-products of the food industry) for use in plastics. These markers are intended to enable sorting of previously indistinguishable polymer fractions on industrial NIR sorting systems, thereby enhancing the achievable quality of recyclates. The scientific focus was initially on the development of methods for the production of the markers and the necessary chemical modifications, considering important material properties such as stability and signal intensity. The second focused aspect aimed to develop a fundamental understanding of the incorporation as well as the short- and long-term behavior of the markers in a polymer matrix. Special attention was given to potential aging effects in the compound and the preservation of NIR activity. Ultimately, the goal was to demonstrate the sortability based on the markers on an NIR sorting system commonly used in the recycling industry. With the available equipment, only small amounts of polyphenols could be extracted from cocoa shells at IWKS. In the extraction of hemicellulose, the limiting factor was the amount of hemicellulose that could be extracted per batch with the existing extraction equipment. A modification of hemicellulose was intended to increase its stability and introduce IR-active groups. The challenge in finding suitable markers lay in their signal transmission, which had to differ from or alter the signals of the matrix and additionally fall within the detection range of the sorting system, as well as the processability of the markers. The project results showed that primarily hydroxyl-rich products fulfilled these properties.

1	Inhaltsverzeichnis	
1	Inhaltsverzeichnis	I
2	Abkürzungsverzeichnis	III
3	Projektsteckbrief	VI
4	Einleitung	8
4.1	Anlass für Forschungsvorhaben.....	8
4.2	Problemstellung	9
4.3	Zielsetzung.....	9
5	Stand der Technik	11
5.1	Sortierung von Kunststoffabfällen.....	11
5.1.1	NIR-Sortiersysteme im Kunststoffrecycling	11
5.2	Spektrale Markersysteme.....	13
6	Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	16
7	Durchgeführte Arbeiten	17
7.1	Materialbeschaffung und Rohstoffauswahl	17
7.1.1	Beschaffung ausgewählter Polymere	17
7.1.2	Auswahl und Bewertung polyphenolhaltiger und Hemicellulose- basierter biogener Rohstoffe	17
7.2	Extraktion biobasierter Marker	18
7.2.1	Extraktion und Depolymerisation von Hemicellulose	18
7.2.2	Extraktion von Kakaoschalen.....	19
7.3	Modifikation der biobasierten Marker	21
7.3.1	Modifikation von Ferulasäure	21
7.3.2	Modifikation von Xyloglukan	22
7.3.3	Modifikation von Hemicellulose.....	23
7.3.4	Modifikation von Polyphenolen.....	27
7.4	Untersuchung der Temperaturstabilität und NIR-Signatur.....	27
7.4.1	Einarbeitung in Polymermatrix im Kleinmaßstab.....	27
7.4.2	Bestimmung des Abbauverhaltens potenzieller Marker.....	29
7.4.3	Untersuchung der NIR-Signatur der potenziellen Marker	30
7.5	Einarbeitung der Markersysteme	33
7.6	Herstellung von Sortiermustern	34
7.7	Begleitende Material- und Stabilitätsuntersuchungen	36
7.8	Mechanisches Recycling.....	36
7.9	Übertragbarkeit und Versuche auf Sortierdemonstrator	37
7.10	Sortierversuche NIR-Sortierer	37

8	Diskussion der Ergebnisse	41
8.1	Materialbeschaffung und Rohstoffauswahl.....	41
8.1.1	Bewertung polyphenolhaltiger und Hemicellulose-basierter Rohstoffe	41
8.2	Extraktion biobasierte Marker.....	42
8.2.1	Extraktion und Depolymerisation.....	42
8.2.2	Extraktion von Kakaoschalen.....	45
8.3	Modifikation biobasierter Marker.....	47
8.3.1	Modifikation von Ferulasäure.....	47
8.3.2	Veresterung von Xyloglucan.....	49
8.3.3	Modifikation von Hemicellulose.....	50
8.3.4	Methylierung von Polyphenolen.....	53
8.3.5	D,L- α -Tocopherol.....	54
8.4	Bestimmung des Abbauverhaltens potenzieller Marker.....	55
8.4.1	Lagerung bei Prozesstemperatur.....	55
8.4.2	Thermogravimetrische Analyse.....	56
8.5	Einarbeitung potenzieller Marker in eine Polymermatrix in Kleinmaßstab	57
8.6	Untersuchung der NIR-Signatur der potenziellen Marker.....	60
8.7	Einarbeitung der Markersysteme.....	64
8.8	Herstellung von Sortiermustern.....	67
8.9	Mechanisches Recycling.....	68
8.10	Begleitende Material- und Stabilitätsuntersuchungen.....	69
8.11	Übertragbarkeit und Versuche auf Sortierdemonstrator.....	70
8.12	Sortierversuche NIR-Sortierer.....	71
8.12.1	Vergleich von Markern.....	71
8.12.2	Alterung.....	74
8.12.3	Übertragbarkeit auf andere Polymersysteme.....	76
9	Zusammenfassung	77
9.1	Extraktion polyphenolhaltiger und Hemicellulose-basierter Rohstoffe.....	77
9.2	Modifikation biobasierter Marker.....	77
9.3	Compoundieren, Verarbeitung und Recycling der Markersysteme.....	79
9.4	Erkennung und Sortierung.....	80
9.5	Weiterer Forschungsbedarf.....	81
10	Literaturverzeichnis	82
11	Abbildungsverzeichnis	86

2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Å	Angström
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ACN	Acetonitril
AP	Arbeitspaket
Äq.	Äquivalent
AT	Apfeltrester
ATR	Abgeschwächte Totalreflektion (engl. attenuated total reflection)
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CA	Caprinsäure
CDI	1,1'-Carbonyldiimidazol
CHex	Cyclohexan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DCU	Dicyclohexylurea
DEAE	2-Chloro- <i>N,N</i> -diethylamin
DLeu	D,L-Leucin
DMAP	<i>N,N'</i> -Dimethylpyridin-4-amin
DMSO	Dimethylsulfoxid
dRI	Differential-Brechungsindex (engl. differential refractive index)
E	Extrakt
EE	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
FER	Ferulasäure
FA	Fettsäure
G	Xyloglucan
Gal	Galactose
GC	Gaschromatographie
Glu	Glucose
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GT-E	Grüntee-Extrakt
GTS	Gesamttrockensubstanz
KS	Kakaoschalen

H	Hemicellulose
HCl	Hydrochlorid
HDPE	High-Density-Polyethylen
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HW	Heißwasser
HWE	Heißwasserextrakt
i-PrOH	<i>Iso</i> -Propanol
IR	Infrarot
kDa	Kilo Dalton
KNN	Künstliches neuronales Netzwerk
LDPE	Low-Density-Polyethylen
LLDPE	Linear-Low-Density-Polyethylen
NaCl	Natriumchlorid
NDA	Neodecansäure
NIR	Nahinfrarot
nm	Nanometer
M _w	Molekulargewicht
MALS	Mehrwinkel-Lichtstreuung (engl. Multi angle light scattering)
MFI	Schmelzeflussindex (engl. Melt Flow Index)
mg	Milligramm
µm	Mikrometer
mL	Milliliter
MLP	Multilayer Perceptron
mM	Millimolar
mmol	Millimol
µL	Mikroliter
PA	Palmitinsäure
pbA	Projektbegleitender Ausschuss
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
pH	Potential des Wasserstoffs (lat. pondus hydrogenii)
PO	Polyolefine
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PSS	Polymer Standards Service

PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RT	Raumtemperatur
RW	Reinstwasser
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl. size exclusion chromatography)
SA	Stearinsäure
SVM	Support Vector Machine
TBBA	4- <i>tert</i> -Butylbenzoesäure
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TLC	engl. thin layer chromatography
Toc	Tocopherol
TS	Trockensubstanz
VE	vollentsalzt
VIS	Sichtbares Licht
XG	Xyloglucan
Xyl	Xylose

3 Projektsteckbrief

Wirtschaftlich stellt sich ein Problem beim Vergleich von aktuell auf dem Markt verfügbaren Rezyklaten (recycelter Kunststoff) dar. Diese bestehen aus Mischungen mit verschieden hohen Anteilen der unterschiedlichen Polyethylen- (PE)-Typen. Daraus entsteht eine mindere Qualität der Rezyklate, dies bewirkt eine Reduzierung der erzielbaren Gewinnmargen der Granulate und der daraus hergestellten Produkte („Downcycling“). Die Möglichkeit der Identifizierung bestimmter Grades oder Produkte ermöglicht langfristig die Rückführung hochreiner Stoffströme in die Prozesse der Hersteller und erleichtert den Einsatz von Rezyklaten. Aufgrund immer größerer Mengen von Monomaterialverpackungen im Lebensmittelbereich, werden zukünftig potenziell gut recycelbare, aber nicht nach z.B. PE-Typ trennbare Abfallmengen entstehen. Durch Gesetzesänderungen auf deutscher und europäischer Ebene müssen laut Verpackungsgesetz (VerpackG) seit 2019 58,8 % und ab 2022 63 % der Kunststoffverpackungen der werkstofflichen Verwertung zugeführt werden. Eine Steigerung der Rezyklatanteile in Produkten wird ebenfalls angestrebt.

Das Forschungsvorhaben richtet sich an jene Wirtschaftszweige, welche im Bereich Kunststoffe, deren Herstellung und Verarbeitung sowie deren Verwertung operieren. Dies sind vor allem Sortierbetriebe, Recyclingunternehmen und Technologielieferanten im Bereich Kunststoffaufarbeitung. Ein Verständnis für die Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Nahinfrarot (NIR)-Markern ist aber auch für die Industrie in Form von Material- und Additivherstellern, Compoundeuren und Verarbeitern und Maschinenherstellern förderlich. Die geplante Entwicklung von Markersystemen sowie die Möglichkeit der Auftrennung bisher nicht separierbarer Abfallfraktionen, bieten vorrangig Recyclingunternehmen das innovative Potential mit geringen Anpassungen von bestehenden Anlagentechnologien, eine verbesserte Stofftrennung umzusetzen und somit hochwertige Rezyklate in Umlauf zu bringen. Die Entwicklung neuer Produktlinien von höherer Qualität und die Möglichkeit bestehende Geschäftsfelder auszubauen, oder auch neue Anwendungsfelder zu erschließen, werden durch diese Entwicklung ermöglicht. Nicht nur direkt im Recycling tätige Unternehmen bilden den potenziellen Nutzerkreis. Durch eine funktionierende und nachhaltige Markierungstechnologie bieten sich Anwendungen im Hinblick auf Produktsicherheit und Rückverfolgbarkeit sowie die Überwachung von lizenzierten Stoffströmen. Durch NIR-Marker könnten einzelne oder mehrere Polymere eines Herstellers und eines Joint-Ventures mehrerer Hersteller mit einem spezifischen Tracer versehen werden. Somit besteht die Möglichkeit mit dem spezifischen NIR-Spektrum den Herstellern aus dem Recycling, das aussortierte Material zurückzuführen.

Die wissenschaftlich-technische Herausforderung besteht darin, die industriell vorhandene NIR-Sortiertechnologie für eine typenreine Trennung von Kunststoffabfällen aufzurüsten. Die Notwendigkeit besteht in der Prozessentwicklung zur Herstellung von NIR-Markern, sowie die Erarbeitung und Rezyklierbarkeit der daraus hergestellten Komponenten zu erforschen. Insbesondere soll die Thermostabilität und die mit dem sortierten Material erzielbare Produktqualität erforscht werden. Die Erkennungsalgorithmen der

Sortieranlagen müssen auf die Identifizierung der Marker angelehrt und die Effektivität der Trennung mit den NIR-Markern untersucht werden.

Ziel des Projektes ist die Entwicklung und Validierung neuer IR-Marker für den Einsatz in Kunststoffen. Diese neu entwickelten Marker sollen die erreichbaren Qualitäten von Rezyklaten steigern, indem sie es ermöglichen auf industriellen NIR-Sortieranlagen nach bisher nicht unterscheidbaren Fraktionen zu sortieren. Zunächst muss eine Methode zur Herstellung der Marker und der notwendigen chemischen Modifikationen (Anbringen von ungesättigten und gesättigten Fettsäuren sowie Aminosäuren oder Alkyl-Derivate), unter Berücksichtigung wichtiger Materialeigenschaften wie Stabilität und Signalintensität, entwickelt werden. Die Marker sollen aus biogenen Quellen (Abfall-/Nebenprodukte der Lebensmittelindustrie: Kakaoschalen, Granatapfelschalen) stammen. Des Weiteren soll ein grundlegendes Verständnis für die Einarbeitung und das Kurz- und Langzeitverhalten der Marker in einer Polymermatrix erarbeitet werden. Hierbei spielen Alterungseffekte im Compound und der Erhalt der NIR-Aktivität eine wichtige Rolle. Die Sortierbarkeit nach den Markern auf der in der Recyclingbranche üblichen NIR-Sortieranlage gilt nachzuweisen.

AiF/IGF-Projekt *Projektnummer:* 01IF22106 N

„Biobasierte IR-Marker für typenreine Kunststoffrezyklate“

Dauer: *01.02.2022 bis 31.07.2024*

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

- | | |
|--|----------------------|
| ▪ ALBIS PLASTIC GmbH | ▪ RTT Steinert GmbH |
| ▪ AUGUST STORCK KG | ▪ Tailorlux GmbH |
| ▪ Bärlocher GmbH | ▪ TECNARO GmbH |
| ▪ Bionatic GmbH & Co. KG | ▪ Vogt Plastics GmbH |
| ▪ Borealis Polyolefine GmbH | ▪ X-Compound GmbH |
| ▪ Brabender GmbH & Co. KG | |
| ▪ Breuers Verpackungen GmbH | |
| ▪ Carbonauten GmbH | |
| ▪ ColVisTec AG | |
| ▪ Entex Rust & Mitschke GmbH | |
| ▪ FOS Messtechnik GmbH | |
| ▪ Hoffmann + Voss Technische
Kunststoffe GmbH | |
| ▪ IANUS Simulation GmbH | |
| ▪ INEOS Styrolution Group GmbH | |
| ▪ Leistritz Extrusionstechnik GmbH | |
| ▪ Lober GmbH & Co. KG | |
| ▪ Martin-Bauer GmbH | |
| ▪ Polysecure GmbH | |

4 Einleitung

4.1 Anlass für Forschungsvorhaben

Polyolefine (PO) in Form von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) sind die weltweit meistverwendeten Kunststoffe. Über die Hälfte des global produzierten Kunststoffs (etwa 368 Mio. t) fällt auf diese beiden Typen (PE 36 %; PP 21 %) und wird zu Verpackungen, Folien, Rohren und geformten Kunststoffteilen verarbeitet [1,2]. In Europa haben die Polyolefine gut 49 % Marktanteil (Gesamtmarkt ca. 58 Mio t.), wobei die verschiedenen Arten von PE mit etwa 15 Mio. t die höchste Nachfrage aufweisen [3]. Die Mengen und die Vielfalt der Anwendungen für die PO eingesetzt werden, resultieren in einem breiten Angebot unterschiedlicher Typen mit anwendungsspezifischen Eigenschaften. In der Materialdatenbank Propector® (<https://materials.ulpropector.com/>) sind global 142 Hersteller für PE und 177 für PP hinterlegt, welche jeweils mehrere unterschiedliche Typen (Grades) des jeweiligen Kunststoffs vertreiben [4]. Diese unterscheiden sich beispielsweise in ihrer Fließfähigkeit, den mechanischen Eigenschaften oder auch dem Feedstock (erdölbasiert, biobasiert). Die Materialeigenschaften werden bereits bei der Herstellung gezielt für eine Verarbeitungsmethode oder Anwendung eingestellt und können durch Zugabe von Füllstoffen und Additiven, aber vor allem durch die Molekularstruktur der Polymere beeinflusst werden. Ein gutes Beispiel hierfür ist PE. Eine weit verbreitete und bekannte Unterscheidung innerhalb der Stoffklasse erfolgt nach der Dichte [5]:

HDPE: PE mit hoher Dichte (HD) und gering verzweigten Polymerketten.

LDPE: PE mit niedriger Dichte (LD) und stark verzweigten Polymerketten.

LLDPE: PE mit nahezu linearer Molekülgeometrie und niedriger Dichte (LLD).

So wird HDPE beispielsweise für Verpackungen eingesetzt, LDPE eher für Folienanwendungen. Im Kunststoffrecycling, aber auch im Hinblick auf die steigenden gesetzlichen Anforderungen und die zu erfüllenden gesetzlichen Quoten, ergeben sich durch diese Ähnlichkeit Herausforderungen aber auch ungenutzte Potenziale. Werden solche Produkte nach Ende ihrer Lebensdauer entsorgt und dem Recyclingsystem zugeführt, kann eine Sortierung nur grob und nicht im Sinne der ursprünglichen Anwendung stattfinden. Die Sortierung von Kunststoffabfällen, nutzt hauptsächlich nicht chemisch selektive Methoden wie z. B. verschiedene Siebe, Windsichtung, Magnete oder Wirbelstromabscheider. Eine Trennung über die Dichte (Schwimm-/Sink-Verfahren) ermöglicht es zwar gewisse Polymere zu separieren, eine Unterscheidung zwischen HDPE und LDPE ist aber bspw. nicht möglich. Als eine der wenigen Methoden in der industriellen Anwendung, welche eine Unterscheidung auf chemischer bzw. molekularer Ebene ermöglicht, werden Nahinfrarot (NIR)-Sortierer eingesetzt. Im elektromagnetischen Spektrum liegt der NIR-Bereich etwa zwischen 780 nm und 3 μm . Die Erkennungsleistung dieser Anlagen beschränken deren Einsatz aktuell auf das Abtrennen von Fremdstoffen (z. B. Papier und Karton) oder einer groben Unterteilung in PE-, PP-, PVC und PET- (seltener auch PS) Fraktionen [6,7]. Bei der Unterscheidung verschiedener Grades desselben Polymers oder bei dunkel eingefärbten Teilen, stößt jedoch auch diese in der Recyclingbranche weitverbreitete Sortiertechnik an ihre Grenzen (vgl. Abbildung 1) [8,9].

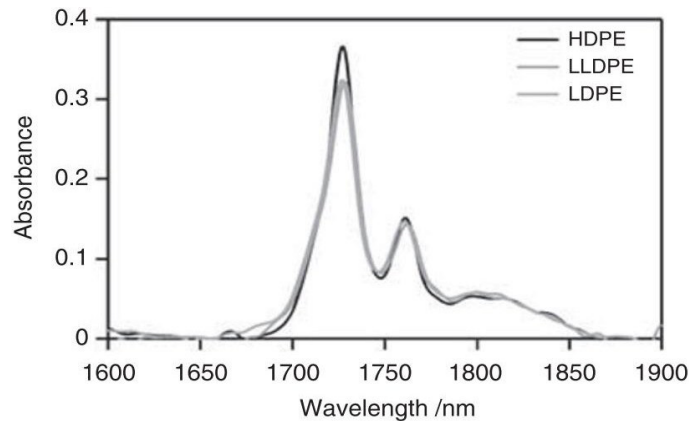


Abbildung 1: NIR-Spektren verschiedener Polyethylen-Typen. Die Absorptionsbanden der verschiedenen Materialien sind nahezu identisch [10].

4.2 Problemstellung

Die Herausforderung besteht darin, die industriell vorhandene NIR-Sortiertechnologie für eine typenreine Trennung von Kunststoffabfällen aufzurüsten. Hierfür ist es notwendig, Prozesse zur Herstellung solcher NIR-Marker zu entwickeln und die Verarbeitung und Rezyklierbarkeit der daraus hergestellten Compounds zu erforschen. Die wirtschaftliche Seite des Problems wird deutlich bei einem Vergleich von aktuell auf dem Markt verfügbaren Rezyklaten auf PE-Basis. Handelsnamen suggerieren eine einzelne PE-Type im Granulat, die Materialkennwerte (z. B. die Dichte) weisen jedoch auf signifikante Anteile anderer Grades hin [11,12]. Diese Rezyklate bestehen aus Mischungen mit verschiedenen hohen Anteilen der unterschiedlichen PE-Typen. Dies ist nicht nur nachteilig für die Qualität der Rezyklate, sondern reduziert auch die erzielbaren Gewinnmargen der Granulate und der daraus hergestellten Produkte („Downcycling“). Eine eindeutige Identifizierung bestimmter Grades oder Produkte ermöglicht dagegen langfristig die Rückführung hochreiner Stoffströme in die Prozesse der Hersteller und erleichtert den Einsatz von Rezyklaten. Ein stetiger Trend hin zu Monomaterialverpackungen im Lebensmittelbereich, wird im Bereich der Dualen Systeme zukünftig zu noch größeren Mengen potenziell gut recyclebarer aber z. B. nicht nach PE-Typ trennbarer Abfallmengen führen [13–15]. Dies wird Sortierbetriebe und Recycler weiter unter Druck setzen. Eine Verstärkung dieses Effektes ist zusätzlich durch Gesetzesänderungen auf deutscher und europäischer Ebene zu erwarten. Durch das seit 2019 geltende Verpackungsgesetz (VerpackG) müssen in Deutschland aktuell 58,8 % und ab 2022 63 % der Kunststoffverpackungen der werkstofflichen Verwertung zugeführt werden. Des Weiteren sind Rezyklatanteile in Produkten dauerhaft zu steigern [16]. Dass es gelingen kann hohe Recyclingquoten und Rezyklatanteile in Alltagsprodukten zu erreichen, zeigt das etablierte Konzept des Polyethylen-terephthalat(PET)-Recyclings in Deutschland [17].

4.3 Zielsetzung

Ziel des Projektes war die Entwicklung und Validierung neuer NIR-Marker für den Einsatz in Kunststoffen. Diese sollen es ermöglichen auf industriellen NIR-Sortieranlagen nach bisher nicht unterscheidbaren Fraktionen zu sortieren und somit die erreichbaren

Qualitäten von Rezyklaten zu steigern. Im wissenschaftlichen Fokus lag als erster Aspekt die Methodenentwicklung zur Herstellung der Marker und der notwendigen chemischen Modifikationen, unter Berücksichtigung wichtiger Materialeigenschaften wie Stabilität und Signalintensität. Mit Blick auf eine in Deutschland angestrebte Bioökonomie sollten die Marker aus biogenen Quellen (Nebenprodukte der Lebensmittelindustrie) stammen. Als zweiter fokussierter Aspekt sollte ein grundlegendes Verständnis für die Einarbeitung und das Kurz- und Langzeitverhalten der Marker in einer Polymermatrix erarbeitet werden. Hierbei wurde speziell auf eventuelle Alterungseffekte im Compound und den Erhalt der NIR-Aktivität geachtet. Letztlich galt es, die Sortierbarkeit nach den Markern auf einer in der Recyclingbranche üblichen NIR-Sortieranlage nachzuweisen. Zusammengeführt werden die Aspekte durch einen Nachweis der Vorteile über Demonstratoren.

5 Stand der Technik

5.1 Sortierung von Kunststoffabfällen

Die aktuellen industriellen Sortieransätze basieren auf Polymereigenschaften wie Dichte, triboelektrischem Ladeverhalten oder Farbe und nutzen optische Inspektionsmethoden wie sichtbare- (VIS), NIR-, mittleres Infrarot-, Röntgen- oder Raman-Fluoreszenzspektroskopie zur Identifizierung verschiedener Polymertypen [10]. Röntgenfluoreszenztechnologien sind nur für die Abtrennung von PVC (Polyvinylchlorid) von PET (Polyethylenterephthalat) anwendbar [11]. Die Dichte-Sortierung ist eine recht kostengünstige aber langsame Methode, die nur bei ausgeprägten Dichteunterschieden effizient arbeitet [12]. Deshalb lassen sich durch die Schwimm/Sinktrennung in Wasser Polyolefine (PP, HDPE, L/LLDPE) effektiv von PVC, PET und PS (Polystyrol) trennen. Des Weiteren entfernt das Windsichten Folien mit niedriger Dichte von dichteren gemahlenden Kunststoffen. Dieses wird z. B. für das Entfernen von Etiketten von PET-Flakes eingesetzt. Optische Sortiersysteme, die auf Farbbildsensoren (VIS) basieren, werden in der Regel zum Aus-sortieren von farbigen Verunreinigungen eingesetzt, können aber den Polymertyp oder die -qualität nicht identifizieren [6]. Um die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Polymerkomponenten genauer zu untersuchen, wurden spektroskopisch basierte Verfahren entwickelt. Zu sortierende Kunststoffflakes werden einer elektromagnetischen Quelle mit einem entsprechenden Spektrum ausgesetzt. Aufgrund von spezifischen Absorptionseigenschaften werden nach Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den responsiven funktionellen Gruppen, charakteristische Spektren der Flakes emittiert [13]. Diese optischen Spektren werden erfasst und dann mit Referenzspektren zur Identifizierung verglichen. Anhand des Abgleichs mit der hinterlegten Datenbank erfolgt dann ein mechanisch/pneumatischer Sortierschritt.

Der Stand der Technik der Sortiersysteme im industriellen Einsatz kann eine Trennung gleicher Polymere unterschiedlicher Typen (z. B. LDPE, LLDPE; HDPE) oder auch gleiche Typen mit unterschiedlichen Eigenschaften (z. B. MFI) nicht sicherstellen. Dies gilt insbesondere für Abfälle aus dualen Systemen (Gelber Sack, Gelbe Tonne, etc.), welche grundsätzlich Mischungen verschiedener Polymere enthalten. Die Rezyklate bestehen dann aus Mischungen minderer Qualität. Dies verhindert eine gezielte Rückführung in die ursprüngliche Anwendung und führt zum Einsatz in niederwertigeren Produkten („Downcycling“) [14]. Dass ein sortenreiner Stoffkreislauf vom Ansatz her funktioniert, zeigt das Recycling von Post-Consumer-PET (in Form von bepfandeten Getränkeflaschen) in Deutschland. Allerdings erfolgt auch hier keine Typentrennung der verwendeten Materialien.

5.1.1 NIR-Sortiersysteme im Kunststoffrecycling

Die derzeit einzige Technologie in der industriellen Anwendung, welche als Plattform für eine kostengünstige Möglichkeit zur Identifizierung und Sortierung von markierten Abfallfraktionen dienen kann, ist die NIR-Sortierung. Das grundsätzliche Funktionsprinzip einer NIR-Sortieranlage ist in Abbildung 2 gezeigt.

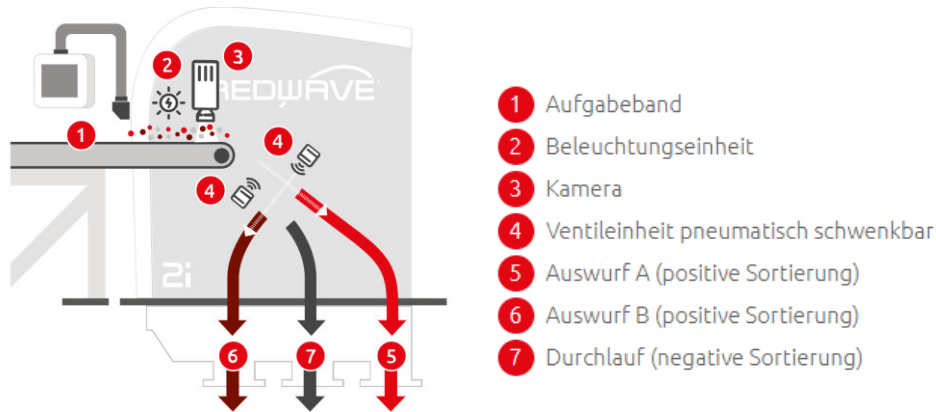


Abbildung 2: Funktionsprinzip eines NIR 3-Weg-Sortierers im Kunststoffrecycling. [15]

Zerkleinertes und vereinzelt Sortiergut wird von einer Beleuchtungseinheit mit breitem Abstrahlspektrum bestrahlt und die reflektierten Wellenlängen im NIR-Bereich werden von einem Kamerasystem detektiert. Der hinterlegte Sortieralgorithmus gleicht die gemessenen Spektren mit einer Datenbank ab, welche entweder bereits von Herstellerseite materialspezifische Standards enthält oder für neue Materialien angelern wird. Wird eine Entsprechung zwischen gemessenem und hinterlegtem Spektrum festgestellt, gibt der Algorithmus Steuersignale an die pneumatischen Ventile weiter, welche mit Druckluft die Zielmaterialien des Eingangsstoffstroms in die vorher definierten Fraktionen ausblasen. Neben der gezeigten 3-Weg-Technologie sind auch Anlagen mit bis zu 6-Wege-Sortierung oder auch eine Reihung mehrerer Sortierer hintereinander möglich [15,16]. Typische Durchsätze für diese Anlagen sind stark von den Eigenschaften des Eingangsmaterials abhängig und liegen je nach Baugröße sowie Breite und Geschwindigkeit des Förderbands zwischen einigen hundert Kilogramm und etwa 7 t/h. Die maximale Trennleistung hinsichtlich Reinheit ist aktuell noch nicht genau spezifizierbar. Angaben zu ermöglichten Reinheiten der Sortierfraktion liegen bei über 94 % für PE, PP und PS bzw. 97 % für PE, PP, PS und PET [6,17]. Aus einem Misch-Produktstrom können z. B. auch 3 % PP mit einer Reinheit von 98 % sortiert werden [18]. Eigene Vorarbeiten zu mehrstufigen Sortierungen von PE aus PP erreichen partikelbezogene Reinheiten von bis zu 99,9 %. Deshalb erscheinen hohe Reinheiten auch für heute nicht auflösbare Stoffströme durch geeignetes Markieren möglich.

Ein Beispiel aus der Praxis zeigt, dass mehrere solcher NIR-Anlagen innerhalb eines Sortierbetriebes arbeiten können, um die notwendigen Durchsätze und Qualitäten zu erreichen [19,20]. In einem Betrieb mit einer täglich verarbeiteten Menge von ca. 130 t Leichtverpackungen, sind beispielsweise acht NIR-Sortierer in Betrieb [20]. Aufgrund der hohen benötigten Durchsätze werden in bestehenden Anlagen meist mehrere Sortierer in Reihe eingesetzt, wobei jeder eine bestimmte Zielfraktion erzeugt. Da die Gewinnmargen qualitätsabhängig sind, muss jeder Durchlauf so effizient und selektiv wie möglich erfolgen bzw. Sortierfraktionen mit möglichst hoher Wertschöpfung liefern.

Mit derzeitiger NIR-Technologie in der industriellen Anwendung ist eine Sortierung in unterschiedliche Typen der gleichen Polymerklasse, aufgrund der Ähnlichkeit Ihrer NIR-Spektren, nicht möglich. (vgl. Abbildung 1) Hinzu kommt, dass die Eindringtiefe der

elektromagnetischen Strahlung in die Kunststofffragmente im betreffenden Wellenlängenbereich (780–3000 nm) begrenzt ist, weshalb Labels, Beschichtungen und Lackierungen zu Fehlausträgen führen können [6]. Darüber hinaus ist die Identifizierung von schwarzen und dunkel gefärbten Kunststoffen schwierig, da bei solchen Kunststoffen der größte Teil der einfallenden NIR-Strahlung absorbiert wird, was im Allgemeinen zu extrem niedrigen Intensitäten und/oder strukturlosen Spektren führt [10]. Trotzdem arbeiten in der Abfallwirtschaft die meisten Sortieranlagen mit der NIR-Technologie, häufig in Kombination mit einem Wirbelstromabscheider (Nicht-Eisen-Metallabscheider), aufgrund der schnellen und relativ guten Sortierqualität.

Die geplante Entwicklung zur Markierung der nicht trennbaren Fraktionen mit neuen NIR-responsiven Molekülen bietet die Möglichkeit bestehende Technik zu nutzen. Wird nicht nur ein spezifischer Marker pro Matrix verwendet, sondern werden auch kombinierte Rezepturen berücksichtigt, so lassen sich theoretisch mit nur 4 unterschiedlichen Markermolekülen bereits 15 (2^4-1) Grades unterscheiden, die zu den bestehenden Möglichkeiten der NIR-Sortierung hinzukommen [11]. Bei einem Kunststoffrecycler könnten somit etwa für PE, PP oder PET schon bei 4 Markern jeweils 15 weitere Abstufungen hinsichtlich ihrer Qualität hinzukommen, unter Einsatz der bestehenden Systeme.

5.2 Spektrale Markersysteme

Marker können dazu genutzt werden, um Kunststoffe zu kennzeichnen. Dadurch kann z. B. die Effizienz der Sortierung bzw. das werkstoffliche Recycling von Verpackungskunststoffen sowie die Qualität des recycelten Materials gesteigert werden. Marker können entweder im Compoundierschritt oder als weiteres Additiv in den Kunststoff eingebracht werden, oder durch eine Beschichtung oder über Etiketten auf die Kunststoffprodukte aufgebracht werden. Solche Markersysteme können aus organischen sowie anorganischen Stoffen bestehen, welche charakteristische Signale, hauptsächlich Fluoreszenzsignale, im sichtbaren oder NIR-Spektralbereich zeigen [21]. Bei den anorganischen Stoffen handelt es sich insbesondere um Lanthanoid- und Zink-basierte Komplexe. Als organische Marker finden Farbstoffe Anwendung. Organische Farbstoffe werden oft aufgrund ihrer niedrigeren Kosten gegenüber anorganischen Markern bevorzugt. Letztere haben jedoch höhere Intensitäten, sodass sie bei niedrigeren Konzentrationen verwendet werden können. Die in diesem Projekt entwickelten Moleküle aus biogenen Quellen zählen zu den organischen Farbstoffen.

Die ersten Arbeiten zum Einsatz von Markern zur Sortierung von Kunststoffen wurden in den 90er Jahren durchgeführt, als die Technologien für die automatisierte Sortierung entwickelt wurden. Anfang 1992 entwickelte Ahmad ein neues Konzept zur Identifizierung von Kunststoffen, indem er einen fluoreszierenden Tracer in die Polymere integrierte [22]. 1993 wurde das erste Patent hierzu angemeldet, welches ein Verfahren zur Identifizierung von Polymeren durch Nachweis der Fluoreszenz bestimmter Tracer aus seltenen Erden im NIR zwischen 700 und 900 nm beschreibt [23]. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass es schwierig ist, ein Signal im NIR zu erkennen, wenn die Matrix eine dunkle Farbe hat. Ende der 90er Jahre schlugen Simmons et al. und Ahmad ein neues Konzept zur Identifizierung von Kunststoffen vor, indem sie diese mit einer binären

Kombination von fluoreszierenden Tracern markierten, die durch UV(Ultraviolett)-Spektroskopie nachweisbar sind [24,25]. Dieses Konzept wurde im Jahr 2004 von Ahmad weiter ausgeführt, indem er 60 kommerziell erhältliche fluoreszierende organische/anorganische Farbstoffe in sechs verschiedenen Polymeren – LD- und HDPE, PP, PVC, PET und Ethylvinylacetat (EVA) testete. Die Polymere wurden zu Flaschen geformt und die Technologie wurde auf einem kleinen Förderbandsystem (Geschwindigkeit = 3,5 m/s) getestet. Die Sortierung führte zu einer Endreinheit von 95 % [26]. Die Geschwindigkeit und Reinheit der Sortierung war jedoch bei hoher Geschwindigkeit für die klaren Kunststoffe begrenzt und das Vorhandensein von Pigmenten reduzierte die Fluoreszenzquantenausbeute. Somit war das Ergebnis dieser Arbeit, dass weitere Forschungsarbeiten zur Entwicklung von Farbstoffen mit hoher Quantenausbeute sowie zur Verbesserung der Detektionstechnologie und der Datenerfassungsgeschwindigkeit erforderlich sind. Im Jahr 2011 konzentrierte sich eine weitere Studie auf die geeignete Auswahl anorganischer UV-Fluoreszenzmarker und deren Wechselwirkung mit bestimmten Polymeren einschließlich Additiven [27]. Fluoreszenzmarker aus dunkel gefärbtem Polypropylen konnten bei Mindestkonzentrationen zwischen 25 ppm und 100 ppm nachgewiesen werden. Auch die mechanischen Eigenschaften von Polymeren (ABS - Acrylnitril-Butadien-Styrol, PP) wurden bei Konzentrationen unter 250 ppm nicht beeinflusst. Letztendlich konnte der hier verwendete Systemaufbau nicht die hohen Messraten liefern, die in der Industrie benötigt werden, um einen angemessenen Durchsatz zu erreichen.

Bezati et al. untersuchte die Anwendbarkeit von Röntgenfluoreszenzmarkern auf Basis von Seltenerd-Oxiden zur Identifizierung und Sortierung verschiedener Polymere [11]. Auch wenn Röntgen-Marker die Möglichkeit bieten, schwarze und dunkle Polymere weitgehend unabhängig von der Oberfläche des Objekts zu identifizieren, ergeben sich in der Praxis Probleme aus den relativ langen Messzeiten und den für die zuverlässige Identifizierung von Polymeren erforderlichen erheblichen Markerkonzentrationen (100 ppm bis 1000 ppm). Aufgrund dieser Aspekte ist diese spektroskopische Technik nicht die bevorzugte Wahl für Tracer-basierte Sortierungen in industrielle Anwendungen. Im Jahr 2015 wurden Fluoreszenzmarker auf Perylenbasis zur automatischen Sortierung von Kunststoffflakes untersucht [10]. Vier Marker mit gut aufgelöster Fluoreszenz wurden bei Konzentrationen unter 10 ppm mit 3 verschiedenen Polymeren verwendet.

Alle bisher erwähnten Berichte verwenden Marker, die in den Großteil des Kunststoffes integriert sind. Im Gegensatz dazu berichteten Kosior et al. (2014) über die Ergebnisse einer von WRAP finanzierten Studie, in der fluoreszierende anorganische Pigmente verwendet wurden, die auf Etiketten und Verpackungen aufgebracht werden können, um die automatische Trennung von Materialien wie PET, HDPE und PP für die Sortierung von Lebensmittelverpackungen zu ermöglichen [28]. Hier konnte gezeigt werden, dass die verwendeten Marker eine Sortierreinheit von bis zu 93% erzielen, welche jedoch noch ausbaufähig ist. Zudem zeigte sich eine Beeinträchtigung der Marker durch die Einwirkung von UV-Licht im Freien.

Das Projekt „Polymark“ untersuchte den Einsatz von organischen Markern (Thiophene, Stilbene) für die Unterscheidung/Trennung von PET-Behältern [29]. Die verwendete markierungshaltige Beschichtung kann zudem unter alkalischen Bedingungen abgelöst

werden. Erste Ergebnisse zur erfolgreichen Erkennung markierter Flaschen werden diskutiert. Umfassendere Sortiersversuche stehen noch aus. Auf einem ähnlichen Stand befindet sich die Arbeit von Arenas-Vivo et al. (2017), in der die Fluoreszenz von HDPE markiert mit Rhodamin-6G und V-Quin (ein neu entwickelter Marker) und die Stabilität der Fluoreszenzmarkierung bei verschiedenen Prozessen des photochemischen, thermischen und hydrothermalen Abbaus analysiert wurden [30]. Die Ergebnisse zeigten eine sehr stabile Fluoreszenzmarkierung von HDPE durch einfache und kostengünstige Verfahren, jedoch keine Sortiersversuche. Das im Dezember 2020 abgeschlossene Projekt "MaReK" untersuchte hingegen die Verwendung von anorganischen Fluoreszenzmarkern. Ziel des Vorhabens war der Aufbau eines markerbasierten Sortier- und Recyclingsystems von der Verpackungsentwicklung über neue Sortiertechniken bis hin zur hochwertigen werkstofflichen Verwertung.[31]

Die Verwendung von Fluoreszenzmarkern ist eine oft genutzte und effektive Detektionstechnologie, welche jedoch sensitiv gegenüber verschiedensten Phänomenen ist. Diese sogenannten Quench/Löschphänomene können die Fluoreszenz, und somit die Erkennung, stören. Das Löschen der Fluoreszenz ist eine Abnahme der Quantenausbeute einer fluoreszierenden Substanz, was letztendlich die Detektion bzw. Sortierung verhindert [27]. Zum anderen benötigen manche Fluoreszenzmarker spezielle Anregungsquellen bzw. eine spezielle Anlagentechnologie, welche in der technischen Sortierung von Kunststoffen nicht verbreitet ist. Aufgrund dessen lohnt es sich über eine Alternative nachzudenken.

Die NIR-Technologie ist derzeit Stand der Technik in der Abfallwirtschaft und ist Bestandteil nahezu jeder Sortieranlage. Daher sollte im vorliegenden Forschungsvorhaben die Verwendung eines nachhaltigen organischen Markers aus kostengünstigen Neben-/Abfallprodukten der Lebensmittelindustrie, welcher mit bestehender NIR-Technologie verwendet werden kann, untersucht werden. Diesem Anspruch kann bisher keine andere Markertechnologie im großtechnischen Maßstab gerecht werden. Hierfür ist die Entwicklung neuer Substanzen für den Einsatz als Kunststoffadditiv notwendig. Die neuartigen, organischen Marker sollen aus Polyphenol-Derivaten bestehen, die aus Nebenprodukten der Lebensmittelindustrie gewonnen werden können. Somit stehen im Gegensatz zu anderen Markierungsmethoden, kostengünstige und nachhaltige Rohstoffquellen für die Farbstoffe zur Verfügung. Damit diese biogenen Marker den Einsatz in Kunststoffen finden können, müssen diese hinsichtlich ihrer Thermostabilität und ihrer chemischen Eigenschaften angepasst werden. Polyphenole sind einigermaßen hydrophile Moleküle, welche eine Thermostabilität von bis zu 150 °C aufweisen [32,33], welche durch chemische Modifizierung auf bis zu 300 °C angehoben werden kann [34–36]. Diese Stabilität variiert je nach verwendetem Polyphenol und durchgeführter chemischer Modifizierung (Kopplungsreagenz, Substituierungsgrad).

6 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Zum Erreichen des angestrebten Forschungsziels wurden verschiedene Projektphasen durchlaufen, welche sich in zwölf Arbeitspaketen (AP) gliedern. Abbildung 3 gibt eine Übersicht über den Projektverlauf. Blau hinterlegte APs stellen den Hauptpfad im Projekt dar, orange APs sind analytischer Art, welche die Entwicklung begleiten und unterstützen. Blaue Pfeile stellen speziell den Transfer von Know-how zwischen Arbeitspaketen dar.

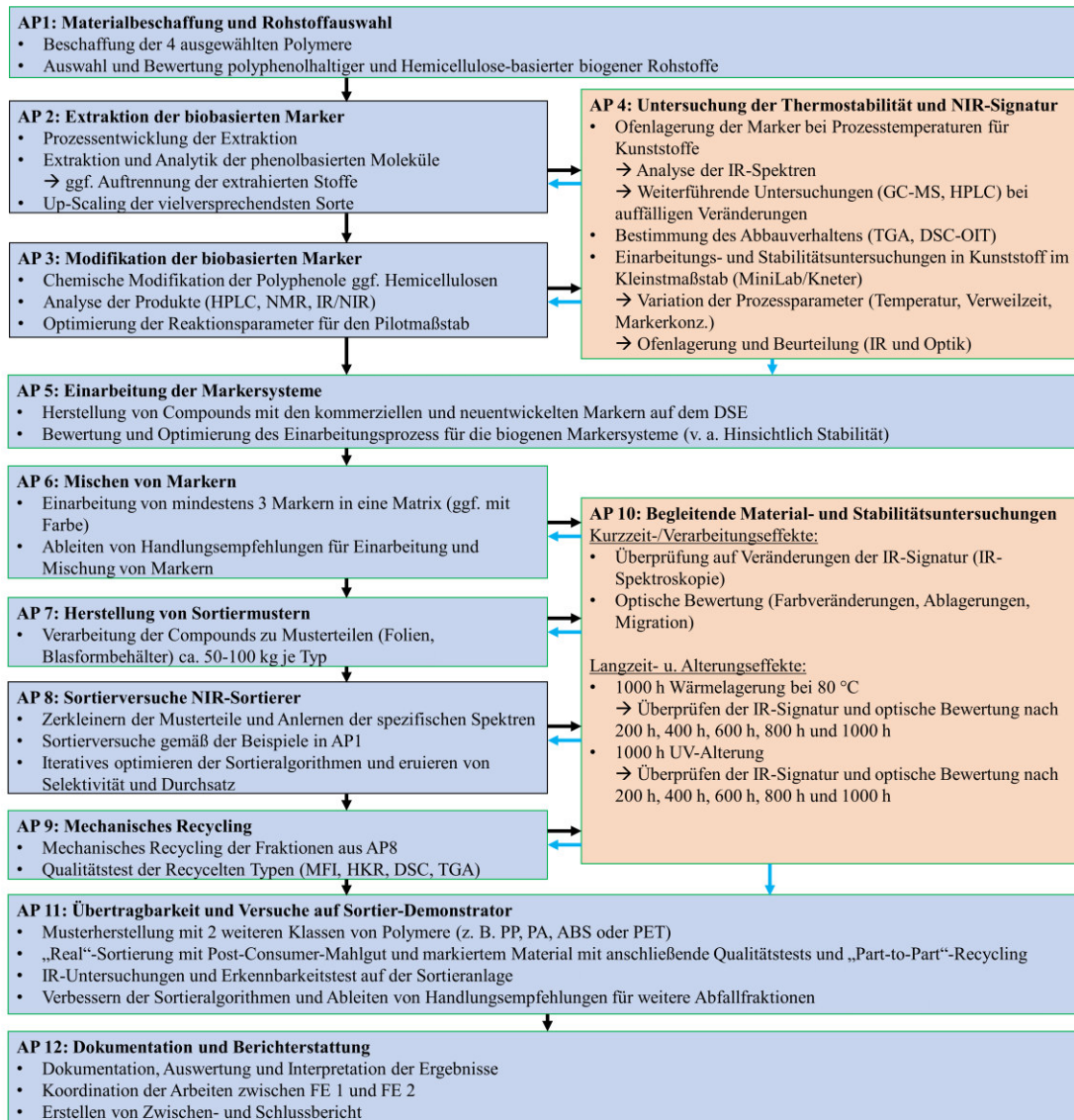


Abbildung 3: Netzplan der Arbeitspakete zur Erreichung des Forschungsziels.

7 Durchgeführte Arbeiten

7.1 Materialbeschaffung und Rohstoffauswahl

7.1.1 Beschaffung ausgewählter Polymere

Zu Beginn des Projekts fand die Materialauswahl und -beschaffung in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss (pbA) statt. Wie im Antrag beschrieben wurden um möglichst viele potenzielle Anwendungsfälle für den Einsatz der Nahinfrarotmarker (NIR-Marker) innerhalb des Projektes abbilden und untersuchen zu können, verschiedene Fallbeispiele mit jeweils 2 zu vergleichenden Materialien geplant. Die ausgewählten Materialien wurden von Borealis bereitgestellt.

Fall 1: Gleiche Polymere mit unterschiedlicher Modifikation.

Material 1	Material 2
Borealis HDPE: PE BB2581 0,3 g/10 min (190 °C/2,16 kg) 0,958 g/cm ³	Borealis LDPE: PE FA3227 0,3 g/10 min (190 °C/2,16 kg) 0,922 g/cm ³

Fall 2: Gleiches Polymer mit identischer Modifikation und unterschiedlichen Prozesseigenschaften.

Material 1	Material 2
Borealis LDPE: PE FA7220 4,0 g/10 min (190 °C/2,16 kg) 0,922 g/cm ³	Borealis LDPE: PE FA3227 0,3 g/10 min (190 °C/2,16 kg) 0,922 g/cm ³

7.1.2 Auswahl und Bewertung polyphenolhaltiger und Hemicellulose-basierter biogener Rohstoffe

Zu Beginn des Projekts wurden verschiedene Rohstoffquellen anhand ihrer Verfügbarkeit in Deutschland und den Gehalten an Polyphenolen und Hemicellulosen bewertet. Anhand dieser Daten wurden gezielt Reststoffe für die Extraktion ausgewählt. Zur Auswahl standen Kakao-, Granatapfel-, Trauben- und Apfel-Reststoffe. Kakao- und Granatapfelschalen stehen hierbei im Fokus, da diese mengenmäßig höhere Polyphenolgehalte ausweisen. Der Polyphenolgehalt von Trauben- und Apfel-Reststoffen ist stark abhängig von der Sorte und Verarbeitung. Als Alternative zu den Polyphenolen war die Verwendung von Hemicellulose als Rohstoff angedacht.

7.2 Extraktion biobasierter Marker

Im Rahmen des Arbeitspakets 2 sollte ein Extraktionsprozess für phenolbasierte Moleküle entwickelt werden. Hierzu zählt auch die möglicherweise notwendige Auftrennung der extrahierten Stoffe und ein Up-scaling der vielversprechendsten Sorte.

7.2.1 Extraktion und Depolymerisation von Hemicellulose

Im Rahmen des EU-Projekts „HyperBioCoat [37]“ wurde ein Extraktionsverfahren [38] zur Extraktion von Hemicellulose (Abbildung 4), aus dem von Herbstreith & Fox zur Verfügung gestellten entpektinisierte Apfeltrester, entwickelt. Der Extraktionsprozess wurde hinsichtlich der Reinheit [39] des Produkts im BMBF-Projekt „GlyChem [40]“ optimiert. Durch ein am IWKS entwickeltes Depolymerisationsverfahren [41] kann die extrahierte Hemicellulose auf ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) von unter 2 kDa angepasst werden. Am Fraunhofer IWKS wird eine Pilot-Extraktionsanlage der Firma Schrader Verfahrenstechnik (Ennigerloh, Deutschland) zur Heißwasserextraktion (HWE) von Hemicellulose aus Lebensmittelresten betrieben. Der Rohstoff wird auf dem Boden des Extraktors auf eine Siebplatte mit 1 mm Löchern aufgegeben. Pro Charge können 2.5 kg Rohstoff extrahiert werden. Während der Extraktion werden 60 L Wasser unter 4.5 bar auf 145 °C erhitzt und im Kreisperkolationsbetrieb Modus mit einer Durchflussrate von 25 L/min betrieben. Der Rohstoff wird für 90 Minuten mit dem resultierenden subkritischen Heißwasser (HW) extrahiert. Nach der Extraktion wird das Produkt mit reinem Ethanol bei Raumtemperatur über Nacht mit einer resultierenden Konzentration von 70% (v/v) Ethanol präzipitiert. Erhalten werden hierbei pro Batch bis zu 150 g (60%) Hemicellulosen mit einem M_w von 25 – 50 kDa. Zur Größenanpassung wird eine wässrige Hemicellulose-Lösung (4 Gew.-%), bei einer Temperatur von 90 °C mit 1.5 Gew.-% konzentrierter Schwefelsäure für eine definierte Reaktionszeit umgesetzt. Die Reaktionslösung wird anschließend neutralisiert und die verkleinerten Hemicellulosen mit reinem Ethanol (80%, v/v) präzipitiert. Je nach Größe des Ausgangsmaterials und der Reaktionszeit können hierbei Hemicellulosen mit einem M_w von 5-10 kDa gewonnen werden. Die Molekulargewichtsverteilung und das durchschnittliche Molekulargewicht wurden mittels SEC-MALS-dRI analysiert (beide Wyatt Technology Europe GmbH, Dernbach). Hierfür wurden Proben mit einer Probenkonzentration von 5 mg/mL hergestellt, indem ca. 50 mg der Probe in 20 mL Rollrandfläschchen eingewogen und mit 10 mL Eluent (RW) versetzt wurde. Die Proben wurden 20 Stunden bei Raumtemperatur (RT) unter mäßigem Schütteln gelöst und anschließend mit einem 5 µm PTFE Spritzenfilter filtriert. 1 mL wurde in Vials abgefüllt und daraus injiziert. Die filtrierten Proben wurden jeweils zweimal injiziert. Die Analysen wurden mit einem Agilent-HPLC-System durchgeführt, das mit einem SUPREMA-High-Lux Säulensatz mit Säulenschutz ausgestattet ist und mit einem MALS- und dRI-Detektor verbunden war. Die Temperatur wurde bei 30 °C gehalten, die Flussrate bei 0.8 mL/min und 100 µL Injektionsvolumen. Die dRI-Erkennung wurde mit ReadyCal-Kit Pullulan high (PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Konzentration 2 mg/mL) kalibriert. Das durchschnittliche Molekulargewicht, die Polydispersität und ϕ wurden mittels ASTRA 8.1.2 (Wyatt Technology Europe GmbH, Dernbach) bestimmt. IR Spektren der Produkte wurden mit einem Nicolet iS50

(Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) Spektrometer mit ATR- und NIR-Modul gemessen. Jedes Spektrum wurde von 4000 bis 400 cm^{-1} (IR) bzw. 13000 bis 4000 cm^{-1} (NIR) aufgenommen. Alle ATR-Spektren wurden mit dem Programm OMNIC32 Baseline korrigiert. Die Spektren wurden mit OriginPro 2021 normiert ([0,1] oder [0,100]) und geplottet.

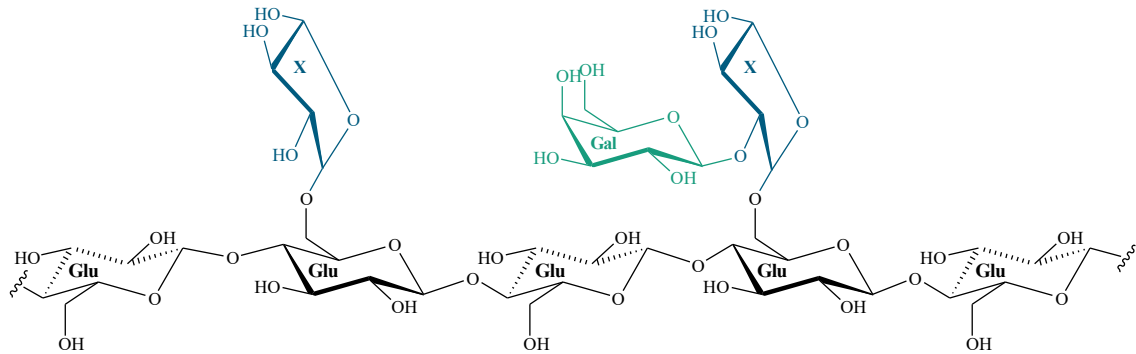


Abbildung 4: Darstellung des Aufbaus von Hemicellulose. Das Rückgrat besteht aus D-Glucose-(Glu)-Einheiten mit alternierenden Seitenketten aus D-Xylose-(X)- oder D-Xylose/D-Galactose-(Gal)-Einheiten.

7.2.2 Extraktion von Kakaoschalen

Die Kakaoschalen wurden am IWKS in der Pilot-Extraktionsanlage Fest-Flüssig extrahiert. Hierbei wurden 2.5 kg Kakaoschalen mit 60 L Wasser bei 120 °C und 2.6 bar einer subkritischen Heißwasserextraktion (Perkolation) unterzogen. Die Extraktionszeit betrug hierbei lediglich 10 Minuten , da Polyphenole (Abbildung 5 A) unter den Extraktionsbedingungen sehr schnell extrahieren und sich bei zu hohen Temperaturen zersetzen können. Die Aufheizzeit der Pilot-Extraktionsanlage beläuft sich auf etwas über 2 Stunden . Der gewonnene Heißwasserextrakt mit einem organischen Substanzgehalt von $36,8\text{ g/L}$ wurde beim Ablassen über ein $5\text{ }\mu\text{m}$ Sieb abfiltriert. Anschließend wurde im Labormaßstab Flüssig-Flüssig extrahiert. Hierbei wurden verschiedene organische Lösemittel und Extraktionszeiten getestet. Die Extrakte wurden mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) analysiert und bewertet. Zur Bestimmung der besten Extraktionsbedingungen für Polyphenole wurden jeweils 5 mL oder 10 mL des Kakaoschalenheißwasserextrakts (KS-HWE) mit der 3-fachen Menge Essigsäureethylester (EE), Dichlormethan (DCM) oder Cyclohexan (CHex) extrahiert. Zusätzlich wurde eine Extraktion bei einem pH-Wert von 10.04 durchgeführt, um den Übergang von Theobromin in die organische Phase zu hemmen [42]. Die Extrakte wurden eingedampft, oder vaporisiert, abgewogen und mittels HPLC der Polyphenolgehalt bestimmt.

Die Extraktion einer größeren Menge KS-HWE wurde durch die Martin-Bauer GmbH vorgenommen. In einer Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden die vom IWKS zur Verfügung gestellten 48 L KS-HWE aufkonzentriert und die Gesamttrockensubstanzmenge (GTS) bestimmt. Die $2,5\text{ TS\%}$ starke wässrige Lösung wurde über einen 3-stufigen Mixer-Settler gegen Essigsäureethylester bei Raumtemperatur gefahren. Nach erfolgreicher Extraktion wurde die Ausbeute der EE-Phase und wässrigen Phase als GTS bestimmt. Die wässrige Phase wurde auf $21,2\text{ TS\%}$ aufkonzentriert, abgefüllt und autoklaviert. Die EE-Phase wurde einrotiert und durch Ethanol Zugabe stabilisiert. Anschließend wurde der Gehalt

an Theobromin und Coffein (Abbildung 5 B, C) mittels HPLC bestimmt. Die Extrakte wurden dem IWKS für Analysen zugeschickt.

Zusätzlich wurden 4,42 kg Kakaoschalen Fest-Flüssig extrahiert. Hierzu wurden die Kakaoschalen zunächst 15 Minuten mit Reinstwasser bedämpft. Danach wurde zweimal mit Wasser für 1 bzw. 2 Stunden extrahiert. Der Ablauf wurde aufgefangen und die Kakaoschalen mit kaltem Wasser nachgespült. Die Abläufe wurden vor dem Zentrifugieren gewogen und danach in Fässer aufgeteilt. Die gewonnene Menge wurden aufkonzentriert und über Nacht gekühlt gelagert. Anschließend wurde die Gesamtmenge und der Trockensubstanzgehalt bestimmt. Die gewonnenen Proben wurden dem IWKS für Analysen zur Verfügung gestellt.

Der Gehalt an Polyphenolen in den Extrakten wurden auf einem HPLC-System mit Dioden-Array-Detektor analysiert und mit ClarityChrom 5.0.3 (KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH, Berlin) ausgewertet. Zur Auftrennung der Polyphenole wurde als stationäre Phase eine unpolare Eurospher II 150x4mm 100-5 C18 (Octadecyl) Säule verwendet. Als mobile Phase diente als Eluent A: Reinstwasser (RW) mit 1 mM Trifluoressigsäure und Eluent B: Acetonitril (ACN, CarlRoth – ROTISOLV HPLC Gradient) -RW Gemisch mit 1 mM Trifluoressigsäure (TFA). Das Verhältnis von Acetonitril zu Reinstwasser betrug bei den HPLC-Messungen für die Extrakte E1-E8 8/2 und für die Extrakte E 9-E10 2/8. Die Probe wurde mit einer Flussrate von 0.5 mL bis 0.7 mL bei einer Temperatur von 30 °C und einem Druck von 110 bar gefördert. Zur Kalibrierung wurden die HPLC-Standards (+)-Catechin, Epicatechin (beide PhytoLab GmbH & Co. KG) und Ferulasäure (Dragonspice Naturwaren) in Acetonitril angesetzt. Für Coffein, Theobromin und Theophyllin wurden fertige Standards von NEOCHEMA in der Konzentration 100µg/mL in Acetonitril verwendet. Für jeden Standard wurde eine Kalibrierreihe erstellt, vgl. Tabelle 1. Zur HPLC-Analyse wurden die Extrakte in 10 mL eines Reinstwasser/Acetonitril-Gemisch (8/2) aufgenommen und jeweils 3 mL über einen Spritzenvoratzfilter (5 µm, PVDF) in Vials filtriert. Bei Bedarf wurden die Proben verdünnt. Alle HPLC-Messungen wurden bei 30 °C durchgeführt, detektiert wurde bei 280 nm.

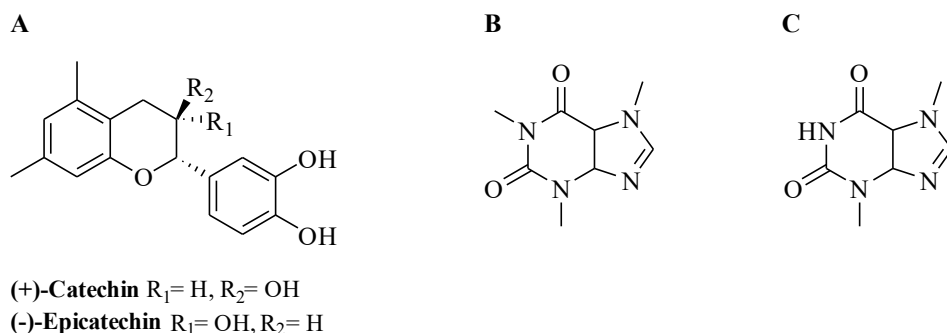


Abbildung 5: Chemische Struktur der A: Polyphenole (+)-Catechin und (-)-Epicatechin und der Methylxanthine B: Coffein und C: Theobromin.

Tabelle 1: Konzentrationsreihen der HPLC-Standards, die zur Kalibrierung verwendet wurden.

mg/l	I	II	III
Theobromin	10	5	2,5
Theophyllin	10	5	2,5
Catechin	4,326	2,17	1,09
Coffein	10	5	2,5
Epicatechin	10,08	5,04	2,52
Ferulasäure	8,53	4,27	2,133

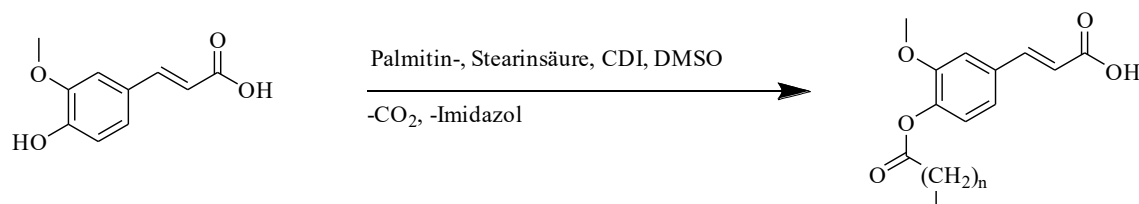
7.3 Modifikation der biobasierten Marker

Die extrahierten, potentiellen Marker können aufgrund ihrer chemischen Struktur und der Vielzahl an reaktiven Gruppen (z.B. Hydroxylgruppen) chemisch modifiziert werden. Eine solche Modifikation kann die Stabilität, aber auch die Einbringung in die Polymermatrix durch Hydrophobierung verbessern. Des Weiteren könnte durch Einbringung NIR-aktiver Gruppen die Detektion in der Polymermatrix verbessert werden.

7.3.1 Modifikation von Ferulasäure

7.3.1.1 Fettsäureveresterung

Die kommerziell erworbene Ferulasäure (FER, Dragonspice Naturwaren) sollte mit Stearinsäure (SA, C₁₈, >98% TCI) oder Palmitinsäure (PA, C₁₆, >97%, TCI) 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI, 98%, Carbolution Chemicals GmbH) als Fettsäure-(FA)-Aktivator in Dimethylsulfoxid (DMSO, ROTIPURAN, >99,8%, p.a.; Carl Roth GmbH + Co. KG), bei 80 °C und einer Reaktionszeit von 20 h, verestert werden. Es wurden jeweils zwei Versuchsreihen mit unterschiedlicher Stöchiometrie (vgl. Tabelle 2) durchgeführt.

Abbildung 6: Reaktionsschema der Veresterung von Ferulasäure mit Fettsäure (C₁₆, C₁₈).

In einem 25 mL Rundkolben wurden 0.9 mmol (1 Äquivalent) bzw. 2.7 mmol (3 Äq.) Fettsäure in 1,25 mL bzw. 3 mL DMSO gelöst und langsam 0.9 mmol (146 mg, 1 Äq.) bzw. 2.7 mmol (438 mg, 3 Äq.) CDI hinzugegeben und gelöst. Zu der Lösung wurden 0.9 mmol (175 mg, 1 Äq.) Ferulasäure in 2.25 mL DMSO gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 80 °C erwärmt und für 20 h reagieren gelassen. Nach Abkühlung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur (RT) wurden Ethanol (EtOH), Isopropanol (iPrOH) und Aceton als Fällungsmittel getestet. Das jeweilige Fällungsprodukt wurde mittels Zentrifuge abzentrifugiert, mehrmals mit dem Fällungsreagenz gewaschen und anschließend an der Gefriertrocknung getrocknet. Erhalten wurde ein hellgelbes, pulvriges Produkt. Anschließend wurde die Ausbeute bestimmt und die Produkte mittels IR-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 2: Übersicht der Testansätze der Veresterungen von Ferulasäure mit Stearin- und Palmitinsäure.

Reaktion Nr.	Fettsäure	Stöchiometrie [CDI:FA:F]	Fällungsreagenz
FER-SA_1	Stearinsäure	1:1:1	1) EtOH/H ₂ O (95/5) 2) i-PrOH/H ₂ O (95/5)
FER-SA_2	Palmitinsäure	1:1:1	1) EtOH/H ₂ O (95/5) 2) i-PrOH/H ₂ O (95/5)
FER-SA_3	Stearinsäure	3:3:1	1) i-PrOH 2) Aceton
FER-SA_4	Palmitinsäure	3:3:1	1) i-PrOH 2) Aceton

7.3.1.2 Steglich Veresterung [43]

Zur Herstellung eines Ferulasäure-Esters wurde 3-Pentanol (98%, Sigma-Aldrich) verwendet. Die Reaktion zwischen Ferulasäure und 3-Pentanol wurde unter Verwendung von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC,) als Dehydrierungsmittel und Kupplungsreagenz in Tetrahydrofuran (THF), mit *N,N*-Dimethyloxyridin-4-amin (DMAP) als Katalysator, durchgeführt [44].

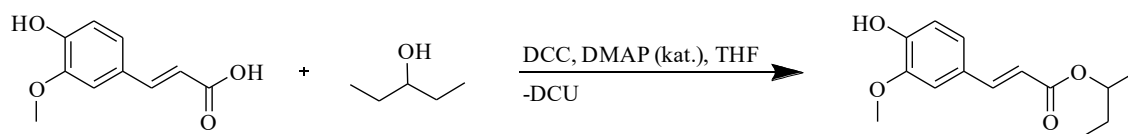


Abbildung 7: Reaktionsschema der Steglich-Veresterung von Ferulasäure mit 3-Pentanol.

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 25 mL THF vorgelegt und mit Argon überschichtet. 0,99 g (5,15 mmol, 1 Äq.) Ferulasäure und 2,8 mL (25,8 mmol, 5 Äq.) 3-Pentanol wurden in den Kolben gegeben und gelöst. Anschließend wurden 100 mg DMAP (katalytisch) und 2,12 g (10,3 mmol) DCC zugegeben. Die Reaktionslösung wird mit Argon überschichtet und bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Nach Erhitzen auf 70 °C wird die Reaktionslösung für 1 h rühren gelassen. Die Reaktionslösung wurde mittels Dünnschichtchromatographie (DC) auf einer TLC 60 F 254 Glasplatte mit dem Laufmittelgemisch CHex/DCM/EE (50/20/30) analysiert. Die Abtrennung des entstandenen Dicyclohexylurea (DCU) wurde mit verschiedenen Filtermethoden (z.B. Glaswolle, Baumwolle, Glasfritte u.A.) versucht.

7.3.2 Modifikation von Xyloglukan

Das im Rahmen eines anderen Projekts von Sumitomo Chemical zur Verfügung gestellte Xyloglukan (XG) aus Tamarinde sollte unter denselben Bedingungen wie in Abschnitt 7.3.1.1 verestert werden. Es wurden zwei Versuchsreihen mit unterschiedlicher Stöchiometrie (vgl. Tabelle 3: Übersicht der Testansätze der Veresterungen von Xyloglukan mit Stearin- und Palmitinsäure.) durchgeführt. In einem 25 mL Rundkolben wurden 0,9 mmol (1 Äq.) bzw. 2,7 mmol (3 Äq.) Fettsäure in 1,25 mL bzw. 3 mL DMSO

gelöst und langsam 0.9 mmol (146 mg, 1 Äq.) bzw. 2.7 mmol (438 mg, 3 Äq.) CDI hinzugegeben und gelöst. Zu der Lösung wurden 0.9 mmol (143 mg, 1 Äq.) Xyloglucan in 2.25 mL DMSO gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 80 °C erwärmt und für 20 h reagieren gelassen. Nach Abkühlung der Reaktionslösung auf RT wurden Ethanol und Isopropanol als Fällungsmittel getestet. Das jeweilige Fällungsprodukt wurde mittels Zentrifuge abzentrifugiert, mehrmals mit dem Fällungsreagenz gewaschen und anschließend an der Gefriertrocknung getrocknet. Erhalten wurde ein weißes, festes Produkt. Anschließend wurde die Ausbeute bestimmt und die Produkte mittels IR-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 3: Übersicht der Testansätze der Veresterungen von Xyloglucan mit Stearin- und Palmitinsäure.

Reaktion Nr.	Fettsäure	Stöchiometrie [CDI:FA:G]	Fällungsreagenz
XG-SA_1	Stearinsäure	1:1:1	1) EtOH/H ₂ O (95/5) 2) i-PrOH/H ₂ O (95/5)
XG-PA_1	Palmitinsäure	1:1:1	1) EtOH/H ₂ O (95/5) 2) i-PrOH/H ₂ O (95/5)
XG-SA_2	Stearinsäure	3:3:1	i-PrOH/H ₂ O (95/5)
XG-PA_2	Palmitinsäure	3:3:1	i-PrOH/H ₂ O (95/5)

7.3.3 Modifikation von Hemicellulose

7.3.3.1 Aminierung

Die aus dem von Herbstreith & Fox im Rahmen der Projekte „GlyChem“ und „HemiBindOff“ zur Verfügung gestellten Apfeltrester gewonnene Hemicellulose (HEC, 220512_At_c_He, 30.5 kDa) sollte in Anlehnung an das Patent DE 10 2020 208 014 A1 [38] aminiert werden.

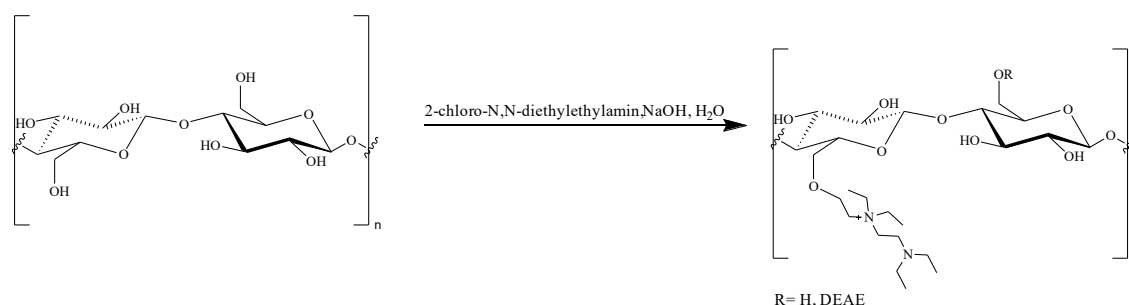


Abbildung 8: Reaktionsschema der Aminierung von Hemicellulose mit 2-Chloro-*N,N*-diethylamin Hydrochlorid (DEAE*HCl).

In einem 5 L Büchi-Reaktor wurden 2.64 mmol (80.4 g, 1 Äq., 1.2 mM) Hemicellulose in 2,2 L vollentsalztem H₂O (VE-H₂O) suspendiert. Es wurden 3,01 mol (120,2 g, 6 Äq., 1.37 M) NaOH Pellets hinzugegeben und für 45 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wurden 1,44 mmol (248,3 g, 3 Äq., 0,66 M) 2-Chloro-*N,N*-diethylamin Hydrochlorid zu-

gegeben und die Reaktionslösung auf 60 °C erwärmt und für 5 h umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit ca. 240 mL 25%iger Essigsäure auf pH 7 neutralisiert. Die 2,4 L Reaktionslösung wurden in VE-H₂O (20 x Innenvolumen Dialyseschlauch) für 1 Woche bei 6 °C dialysiert. Beim Wechseln des Außenmediums wurde der Leitwert gemessen, dieser war nach 8 Tagen um 59% gesunken. Die bräunliche Lösung wurde gefriergetrocknet und 58,81 g (73,1%) eines hellbraunen-beigen kristallinen Feststoffs erhalten. Analysiert wurde das Produkt mittels IR-Spektroskopie.

7.3.3.2 Veresterung mit Fettsäuren

Die depolymerisierte Hemicellulose (HEC8, 8 kDa) wurde in Anlehnung an Vorschrift von Vega et. al. 2.3.3 [45] verestert. Die zu veresternden Fettsäuren wurden um Caprinsäure (CA, C₁₀, >98%, TCI) ergänzt.

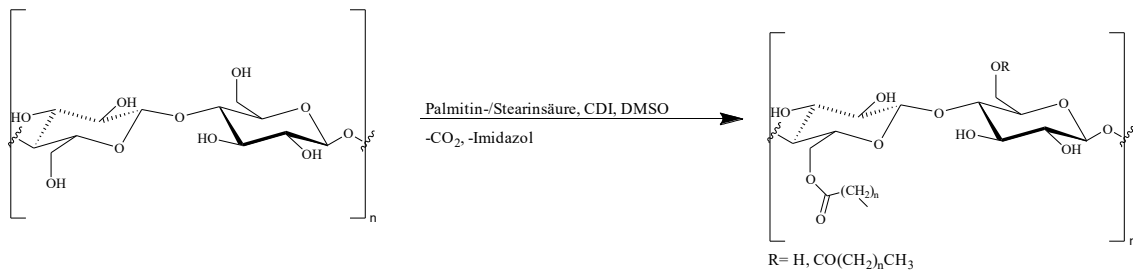


Abbildung 9: Reaktionsschema der Veresterung von Hemicellulose mit Fettsäure (C₁₆, C₁₈).

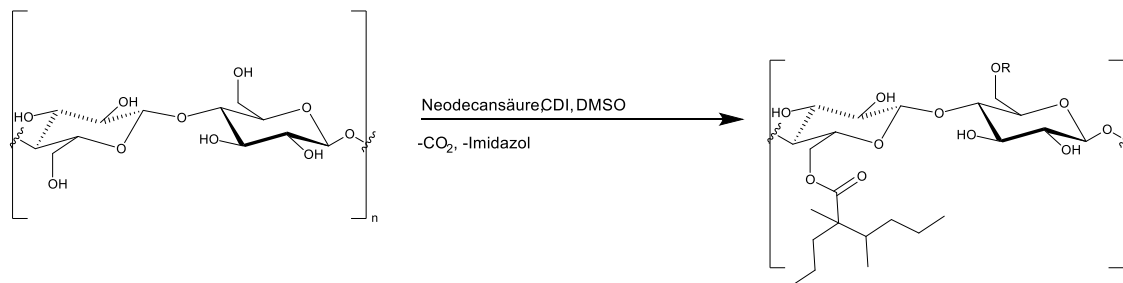
In einem 25 mL Rundkolben wurden 2,5 mmol (2,5 Äq.) Fettsäure in 2 mL DMSO gelöst und langsam 2,5 mmol (405 mg, 1 Äq.) bzw. 2,7 mmol (438 mg, 3 Äq.) CDI hinzugegeben und gelöst. Zu der Lösung wurden 1,0 mmol (159 mg, 1 Äquivalent) depolymerisierte Hemicellulose in 3,40 mL DMSO gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 90 °C erwärmt und für 20 h reagieren gelassen. Nach Abkühlung der Reaktionslösung auf RT wurden mit Ethanol gefällt. Die gewonnenen Produkte wurden abzentrifugiert, mit Ethanol (100% und 80%) und Wasser gewaschen. Das gewonnene Produkt wurde anschließend an der Gefrierdrying getrocknet, die Ausbeute bestimmt und mittels IR-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 4: Testansätze der Veresterungen von Hemicellulose mit Stearin-, Palmitin-, und Caprinsäure.

Reaktion Nr.	Fettsäure	Stöchiometrie [CDI:FA:H]
HEC-SA_1	Stearinsäure	2,5:2,5:1
HEC-PA_1	Palmitinsäure	2,5:2,5:1
HEC-CA_1	Caprinsäure	2,5:2,5:1
HEC-SA_2	Stearinsäure	2.5:2.5:1

7.3.3.3 Veresterung mit Neodecansäure

Die depolymerisierte Hemicellulose (HEC8, 8 kDa) wurde in Anlehnung an Vorschrift von Vega et. al. 2.3.3 [45] mit Neodecansäure (NDA, C₁₀, prime grade, STREM Chemicals Inc.) verestert.



R=H, Neodecansäure

Abbildung 10: Reaktionsschema der Veresterung von Hemicellulose mit Neodecansäure.

In einem 50 mL Dreihalskolben wurden 7,0 mmol (1,2 g, 1 Äq.) bzw. 14,0 mmol (2,4 g, 2 Äq.) Neodecansäure in 4,0 mL bzw. 8 mL DMSO gegeben und langsam 7,0 mmol (1,1 g, 1 Äq.) bzw. 14,0 mmol (2,3 g, 2 Äq.) CDI in 4,0 mL bzw. 8,0 mL DMSO gelöst und langsam zu der Fettsäurelösung gegeben und bei 60 °C für 2 h rühren gelassen. Anschließend wurden zu der Lösung 7,0 mmol (1,1 g, 1 Äq.) depolymerisierte Hemicellulose in 24 mL DMSO gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 90 °C erwärmt und für 20 h reagieren gelassen. Nach Abkühlung der Reaktionslösung auf RT wurden die Reaktionslösung zentrifugiert und der erhaltene Feststoff mit Ethanol gewaschen. Das isolierte Produkt wurde anschließend an der Gefriertrocknung getrocknet, die Ausbeute bestimmt und mittels IR-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 5: Testansätze der Veresterungen von Hemicellulose mit Neodecansäure und verwendete Waschlösungen sowie Anzahl der durchgeführten Produkt Waschungen.

Reaktion Nr.	Stöchiometrie [CDI:FA:H]	Waschung
HEC-NDA_1	1:1:1	95% EtOH - 1x
HEC-NDA_2	2:2:1	80% EtOH - 2x VE-H ₂ O - 4x
HEC-NDA_3	1:1:1	95% EtOH - 2x
HEC-NDA_4	2:2:1	80% EtOH - 4x

7.3.3.4 Veresterung mit D-Leucin

Die depolymerisierte Hemicellulose (HEC10, 10 kDa) soll mit der Aminosäure D,L-Leucin (DLeu) verestert werden.

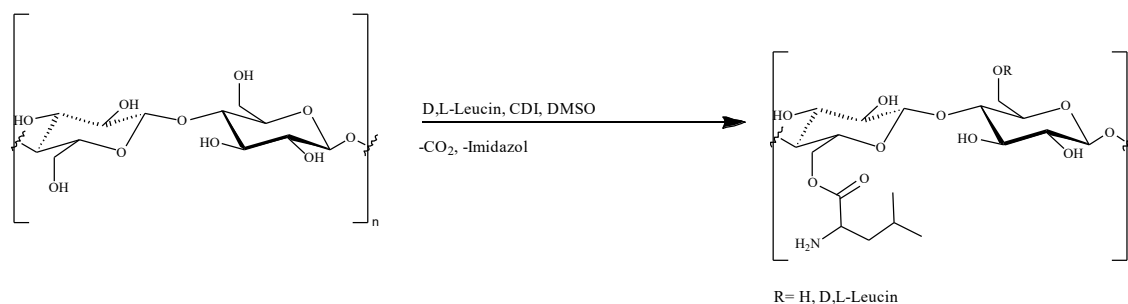


Abbildung 11: Reaktionsschema der Veresterung mit der Aminosäure D,L-Leucin.

In einem 25 L Rundkolben werden 7 mmol (918 mg, 1 Äq.) bzw. 14 mmol (1,84 g, 2 Äq.) D,L-Leucin in 2 mL bzw. 4 mL DMSO gelöst und langsam 7 mmol (1,14 g, 1 Äq.) bzw. 14 mmol (2,27 g, 2 Äq.) CDI gelöst in 2 mL bzw. 4 mL DMSO hinzugegeben. Die Lösung wird auf 85 °C erwärmt und zur Aktivierung für 20 Minuten rühren gelassen. Anschließend werden 7 mmol (1,11 g, 1 Äq.) depolymerisierte Hemicellulose in 14 mL DMSO suspendiert und zu der Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wird bei 90 °C für 20 h umgesetzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird über eine Glasfritte filtriert. Der beige Feststoff wird mit 95%igem Ethanol und VE-H₂O bis zur Neutralität gewaschen, gefriergetrocknet und mittels IR-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 6: Testansätze der Veresterungen von Hemicellulose mit D-Leucin.

Produkt	Stöchiometrie [CDI:Leu:H]
HEC-DLeu_1	1:1:1
HEC-DLeu_2	2:2:1

7.3.3.5 Veresterung mit 4-*tert*-Butylbenzoesäure

Depolymerisierte Hemicellulose mit einem M_w von 10 kDa wird mit 4-*tert*-Butylbenzoesäure (TBBA) in DMSO, mit 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) als Säure-Aktivator bei 85 °C und einer Reaktionszeit von 20 h verestert.

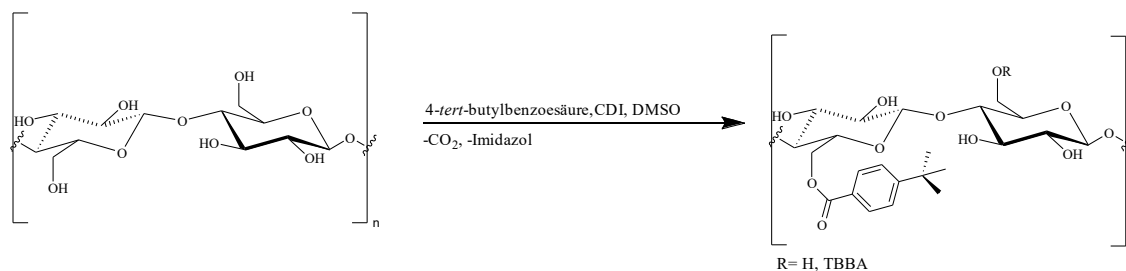


Abbildung 12: Reaktionsschema der Veresterung von Hemicellulose mit 4-*tert*-Butylbenzoesäure.

Zur Aktivierung der Fettsäure werden 120 mmol (1,9 g, 1.5 Äq.) CDI in 56 mL DMSO gelöst und zu einer Lösung aus 120 mmol (2,1 g, 1.5 Äq.) TBBA in 60 mL DMSO gegeben und für 2 h bei 60 °C rühren gelassen. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 80 mmol (1,3 g, 1.0 Äq.) Hemicellulose suspendiert in 275 mL DMSO versetzt und bei 105 °C für 20 Stunden reagieren gelassen. Nach Reaktionsende wurde die Reaktionslösung

mit einem entsprechenden Fällungsreagenz (vgl. Tabelle 7) versetzt, durch Zentrifugation abgetrennt und mit EtOH bzw. Wasser gewaschen.

Tabelle 7: Testansätze der Veresterungen von Hemicellulose mit 4-tert-Butylbenzoesäure.

Produkt	Stöchiometrie [CDI:TBBA:H]	Fällungsmittel
HEC-TBBA_1	1:1:1	EtOH (95%)
HEC-TBBA_2	2:2:1	EtOH (95%)
HEC-TBBA_3	1:1:1	EtOH (100%) EtOH (50%) H ₂ O
HEC-TBBA_4	1.5:1.5:1	H ₂ O

7.3.4 Modifikation von Polyphenolen

Die Methylierung von Polyphenolen wurde in Anlehnung an Docampo-Palacios et al. [46] durchgeführt.

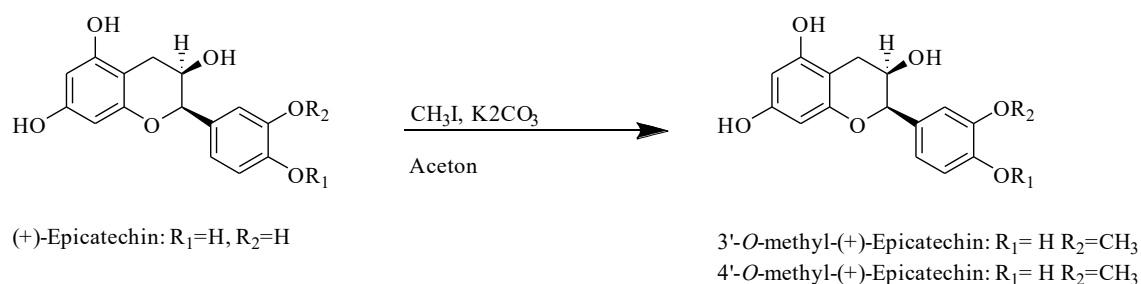


Abbildung 13: Reaktionsschema der Methylierung von Polyphenolen.

In einem 250 mL Rundkolben wurden 2,06 g (6,89 mmol, >70% Polyphenole, Martin-Bauer Gruppe) Grüntee-Extrakt (CAT) in 120 mL Aceton (99,5%, Höfer Chemie®) gelöst und 2,76 g (19,9 mmol) Kaliumcarbonat (Merck) sowie 2,06 g Molekularsieb (Porenweite 3 Å) hinzugegeben. Anschließend wurden 8 mL (0,12 mmol) Methyljodid (rein, 99,0% (GC), Sigma-Aldrich) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 4 h im Ultraschallbad behandelt. Es ist darauf zu achten, dass das Wasserbad eine Temperatur von 40 °C nicht überschreitet. Die Reaktionslösung wird mit Argon überschichtet, der Reaktionskolben mit einem Septum verschlossen und für 20 h bei RT gerührt. Zur Entfernung des Molekularsiebs wird die Reaktionslösung über einen Papierfilter filtriert. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das isolierte Produkt wird mittels Dünnschichtchromatographie getestet.

7.4 Untersuchung der Temperaturstabilität und NIR-Signatur

7.4.1 Einarbeitung in Polymermatrix im Kleinmaßstab

Zunächst wurden folgende Marker hinsichtlich ihrer Temperaturstabilität während des Verarbeitens und ihrer NIR-Signatur in einer Kunststoff-Matrix untersucht.

Tabelle 8: Übersicht der verarbeiteten Marker.

Marker

Hemicellulose 30 kDa (HEC30)
Depol. Hemicellulose 16 kDa (HEC16)
Hemicellulosestearat (HEC-SA)
Grüntee-Extrakt (C-GT)

Zudem wurde als Referenz ein kommerziell erhältlicher anorganische Marker (AM) von der Firma Tailorlux GmbH bereitgestellt. Die Marker wurden auf einem Haake MiniLab Mikro-Compounder der Firma Thermo Fisher Scientific Inc. in eine PE-Matrix eingearbeitet (Abbildung 14).

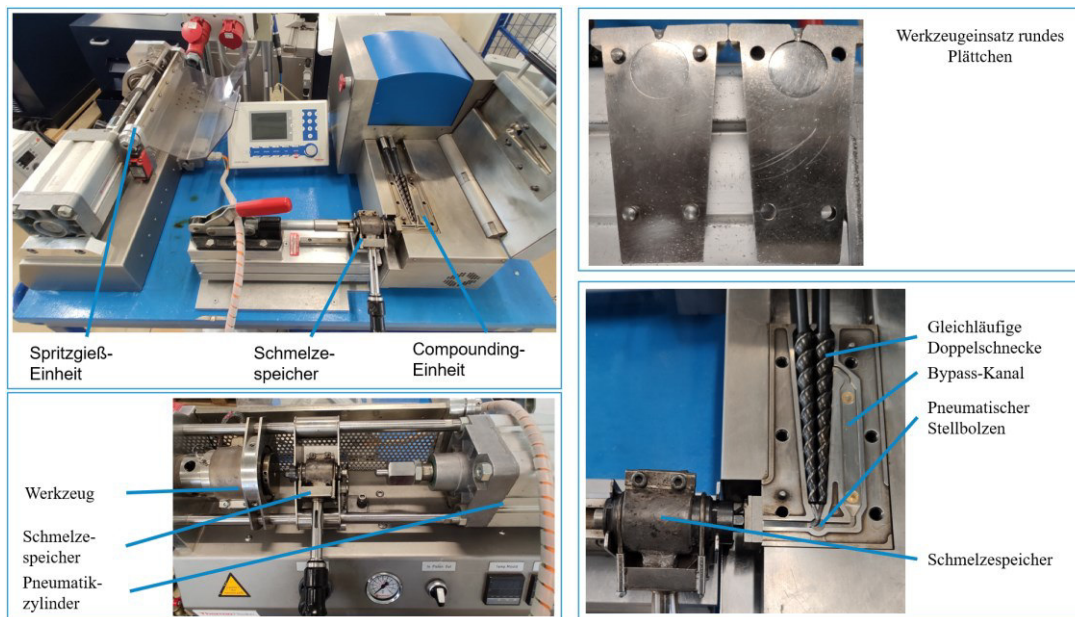


Abbildung 14: Aufbau des Haake MiniLab mit dem Gesamtüberblick der Anlage (links oben), der Spritzguss-einheit (links unten), dem verwendeten Spritzgusswerkzeug (rechts oben) und der Compoundiereinheit (rechts unten).

Der Mikrocompounder besteht aus einer Compoundiereinheit zur Plastifizierung, einem beheizten Schmelzespeicher zum Transport der Schmelze und einer Spritzgießeinheit. Die Compoundiereinheit verfügt über eine konische Doppelschnecke und besitzt die Möglichkeit die Schmelze direkt zu Extrudieren oder durch ein pneumatischen Stehbolzen und einem Bypass eine definierte Zeit im System zu halten. Hierdurch kann eine längere Verweilzeit des Materials im geschmolzenen Zustand simuliert werden. Als Matrix für diese Screeningversuche der vorhandenen Marker wurde das HDPE PE BB2581 ausgesucht. Aus dieser Matrix wurden auf dem Haake MiniLab runde Plättchen mit einem Durchmesser von 25.0 mm und einer Wandstärke von 1.65 mm als Prüfkörper hergestellt. Um eine Referenz des optischen Erscheinungsbilds der Matrix zu erhalten, wurden Proben aus reinem PE BB2581 bei verschiedenen Verarbeitungsbedingungen hergestellt. Hierfür wurde die Massetemperatur von 160 – 230 °C sowie die Verweilzeit von 0 - 7 min bei 180 °C, 190 °C und 200 °C variiert. Zudem wurden kommerzielle anorganische Marker von Tailorlux GmbH beschafft. Es wurden Screeningversuche bei verschiedenen Verarbeitungstemperaturen und Verweilzeiten ohne Marker als Vergleichsmaßstab durchgeführt. Es wurden unterschiedliche Additivkonzentrationen umgesetzt (0,1 Gew.-

% - 1 Gew.-%). Die Compounds wurden zu Prüfplättchen verspritzt und das optische Erscheinungsbild evaluiert. Die thermische Alterung der Compounds wurde durch eine Ofenlagerung simuliert untersucht. Hierfür wurden Chips im Ofen bei 100 °C gelagert. Nach 48 h, 96 h, 270 h und 552 h wurde das optische Erscheinungsbild analysiert.

In einer zweiten Versuchsschleife wurden weitere Marker untersucht (Tabelle 9).

Tabelle 9: Übersicht der in der zweiten Versuchsschleife verarbeiteten Marker.

Marker
Depol. Hemicellulose 9 kDa (HEC9)
Depol. Hemicellulose 5 kDa (HEC5)
DEAE-Glykan (HEC-D)
Theobromin (rein) (TB)
Kakaoschalen-Essigester-Theobromin-Extrakt (TB-KS)

Die HEC-Proben wurden dabei erneut auf einem Haake MiniLab Mikro-Compounder mit Konzentrationen zwischen 0,1 und 10 Gew.-% in HDPE (PE BB2581) eingearbeitet und zu Probenchips spritzgegossen. Hierbei wurde die Anlage bei 170 °C und unter Direktextrusion betrieben, um einen thermischen Abbau der Marker während der Verarbeitung bestmöglich zu verhindern. Um eine Analyse mittels der Sensorik der Sortieranlage zu erleichtern, wurden von einer Auswahl an vielversprechenden organischen Markern (HEC-SA, HEC16) und drei Marker der zweiten Versuchsschleife (TB, TB-KS, HEC-D) sowie dem anorganischen NIR-Markern größere Compoundproben (im Weiteren als „Teller“ bezeichnet) hergestellt. Hierfür wurde ein Messkneteter (MetaStation 4E mit Messkneteter W50, Brabender GmbH & Co. KG) verwendet. Anschließend wurde das optische Erscheinungsbild evaluiert.



Abbildung 15: Probenherstellung mittels Messkneteter. (Links) MetaStation 4E mit Messkneteter-Einheit W50. (Mitte) PE-Marker Compound in der Messkneteter-Einheit. (Rechts) Fertige Probekörper/Teller.

7.4.2 Bestimmung des Abbauverhaltens potenzieller Marker

7.4.2.1 Lagerung bei Prozessstemperatur

Zur Untersuchung der Thermostabilität wurden ausgewählte potenzielle Marker bei Temperaturen von 150 °C, 170 °C und 190 °C in einem Wärmetrockenschrank (Mettmert GmbH & Co. KG) gelagert und nach 1 min, 5 min, 10 min, 20 min und 45 min mit dem

iS50 NIR-Modul (Thermo Fischer Scientific) ein NIR-Spektrum mit einer SabIR-Einheit aufgenommen. Der Wärmeschrank wurde auf die gewünschte Temperatur geheizt. Währenddessen wurden 2 Teelöffel Probe in ein 25 mL Borosilikat-Becherglas gegeben. Die Proben wurden für die festgelegten Zeiten im Wärmeschrank gelagert. Nach Ablauf der jeweiligen Zeit wurde ein NIR-Spektrum aufgenommen. Diese Schritte wurden wiederholt, bis eine Lagerungszeit von 45 Minuten erreicht war.

Tabelle 10: Übersicht der Marker, die bei Prozesstemperatur gelagert wurden.

Marker
Hemicellulose_Atc 30 kDa (HEC30)
Depol. Hemicellulose A11 9 kDa (HEC9)
DEAE-Glykan (HEC-D)
Hemicellulosestearat (H-SA)
Grüntee-Extrakt (CAT, von MBG)
Essigsäureethylester (EE)-Extrakt (von MBG)

7.4.2.2 Thermogravimetrische Analysen (TGA)

Die Thermogravimetrie ist eine analytische Methode, bei der die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur gemessen wird.

Hierfür wurde die Probe in einen Aluminiumtiegel eingewogen und unter Argon-Spülung in einem Ofen auf 100 °C bzw. 250 °C erhitzt, abgekühlt und erneut auf 250 °C erhitzt. Für jede Probe wurde während diesem Prozess der Masseverlust mit Hilfe einer Mikrowaage bestimmt. Die Daten wurden mit dem Programm NETZSCH-Proteus-80, Thermal Analysis Version 8.0.2 ausgewertet.

Tabelle 11: Auflistung der Marker von denen eine TGA-Messung durchgeführt wurde.

Marker	
Ferulasäure (FER)	Hemicellulose 30 kDa (HEC30)
Modifizierte Ferulasäure (FER-SA)	Depol. Hemicellulose 16 kDa (HEC16)
Grüntee-Extrakt (CAT)	Depol. Hemicellulose 9 kDa (HEC9)
Theobromin (rein) (TB)	Depol. Hemicellulose 5 kDa (HEC5)
Kakaoschalen-Essigester-Theobromin-Extrakt (TB-KS)	Hemicellulosestearat (HEC-SA)
Tocopherol (Toc)	DEAE-Glykan (HEC-D)
	Hemicellulose-tert-butylbenzoesäure (HEC-TBBA)

7.4.3 Untersuchung der NIR-Signatur der potenziellen Marker

- Untersuchung der Erkennbarkeit mit Handheld NIR Spektrometer

Von den in Abschnitt 7.4.1 in einem ersten Versuchsschleife in HDPE eingearbeitet Marker (HEC30, HEC16, HEC-SA, C-GT) wurde mittels eines Handspektrometers des Typs

NIR-S-G1 (LuxFlux GmbH, Reutlingen, Deutschland) NIR-Spektren aufgenommen, um die Möglichkeit eine verarbeitungsnahe Erkennung mit für diesen Anwendungsfall realistischen Sensortechnik zu erproben. Die Marker lagen in Konzentrationen zwischen 0,1 – 1,0 Gew.-% vor. Zur Auswertung wurden zwei Methoden verfolgt. Zunächst wurde eine manuelle Analyse der Spektren durchgeführt. Diese beinhalteten das Normalisieren der Rohspektren gefolgt von der Mittelwertbildung aller Spektren eines Versuchspunkts und abschließender Baselinekorrektur unter Verwendung in der Software OriginPro, Version 2021 der Firma OriginLab Corporation. Da diese keine aussagekräftigen Ergebnisse lieferte folgte eine Multifaktoranalyse der Spektren in der Software The Unscrambler X 10.3 (Camo Analytics AS (aufgekauft durch Aspen Technology Inc.) mittels Hauptkomponentenanalyse (engl. Principal Component Analysis). Als Vorverarbeitung der Daten wurde eine Baselinekorrektur, Normalisierung und Bildung der ersten Ableitung durchgeführt.

- Untersuchung der Erkennbarkeit auf Sortieranlage

Die entwickelten biobasierten Marker wurden zunächst in reiner Form mit der NIR-Sensorik der Sortieranlage des Fraunhofer IWKS aufgezeichnet (siehe Abbildung 16).

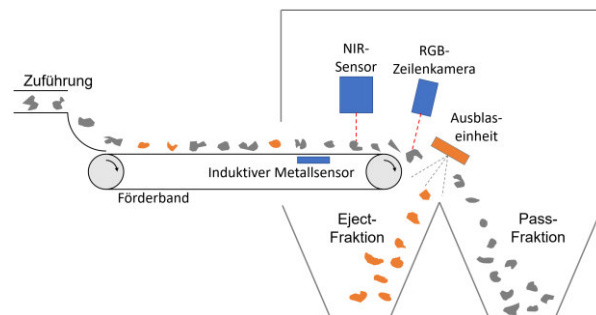


Abbildung 16: Links: Sortieranlage im Pilotmaßstab am Fraunhofer IWKS, rot markiert sensorbasierte Sortiereinheit. Rechts: Prinzipskizze der sensorbasierten Sortierung.

Aus dem Vergleich der Spektren mit den Referenzspektren von Polyethylen können so erste erfolgversprechende Kandidaten identifiziert werden.

Die reale Erkennbarkeit hängt jedoch von weiteren Faktoren, wie der Verteilung in die Kunststoffmatrix und der Interaktion mit ihr, ab. Aus diesem Grund wurden im nächsten Schritt Probenchips verwendet. In einem Spritzgussprozess wurden Probenchips, etwa in der Größe einer 1-Euro-Münze, hergestellt. In ersten Messungen konnten aufgrund der Auflösung des NIR-Sensors mit ca. 5 x 5 mm Pixelabmessung nur eine sehr begrenzte Anzahl unabhängiger Spektren je Probekörper aufgenommen werden.

Es erfolgte eine manuelle Begutachtung der Spektren auf charakteristische Merkmale, wie veränderte Positionen, Formen und Intensitäten von Spitzen, Tälern und Sattelpunkte. Aufgrund der geringen Konzentrationen der Marker im unteren Prozentbereich und darunter, konnten keine aussagekräftigen Veränderungen des Spektrums erkannt werden. In der Regel würde nun ein Anlernen des Sortiersystems erfolgen, um markierte und unmarkierte Probekörper zu unterscheiden. Aufgrund der geringen Probengröße und damit wenigen unabhängigen Spektralmessungen, wäre die Aussagekraft stark eingeschränkt. In

einer weiteren Iteration wurden daher größere Probekörper in Form von Tellern mit ca. 7 cm Durchmesser hergestellt. Von diesen wurden erneut NIR-Spektren am Multi-Sensor-Sortiersystem des Fraunhofer IWKS aufgezeichnet. Mit einer nun wesentlich vergrößerten Fläche konnte durch Aufnahmen der Vorder- und Rückseite der Proben eine ausreichende Spektrenanzahl erfasst werden. Da das Anlernen eine gewisse Feinabstimmung erfordert, welche durch zahlreiche Einflüsse und subjektive Entscheidungen weiter beeinflusst wird, sollte zum Vergleich der Marker eine objektive Methode gefunden werden.

Zur Erzeugung einer objektiven Datenbasis für den Vergleich der Erkennbarkeit der Marker, wurde zusätzlich ein Ansatz weitgehend selbstständig lernender Algorithmen des maschinellen Lernens entwickelt und angewendet. Aus der Literatur ist bekannt, dass sowohl Support Vector Machines (SVM) als auch künstliche neuronale Netzwerke (KNN) sehr gute Ergebnisse bei der Klassifikation, also Zuordnung, von Spektren liefern können. Aus diesem Grund wurde ein Programm in der Programmiersprache Python verfasst, das eine Klassifikation beliebiger Spektren durchführt. Schwarz- und Weißabgleich der Spektren wurde bereits bei der Aufzeichnung durchgeführt und fehlerhafte Spektren manuell entfernt. Das Programm wurde so aufgebaut, dass die Spektralkurven jedes Pixels zunächst individuell geglättet werden, eine erste Ableitung durchlaufen, um Randeffekte auszugleichen, und anschließend normalisiert werden. Randeffekte treten auf, wenn ein Pixel den Rand eines Objekts aufzeichnet, wodurch nur ein Teil vom zu untersuchenden Werkstoff ausgefüllt ist. Der übrige Teil des Pixels enthält Hintergrund, also das Förderband der Sortiermaschine, welches als Schwarzreferenz dient. Dieser Hintergrund mit einer Intensität von 0 mischt sich mit dem Spektrum, wodurch dieses in der Intensität gesenkt wird. Die reine Intensität hat somit keine Aussage hinsichtlich der Klassifikation des Materials, weshalb sie zwischen den Spektren über die Ableitung entfernt wird. Anschließend werden die Spektren der markierten Proben in binären Paarungen mit den Spektren der unmarkierten HDPE-Referenzprobe geladen. Beiden Gruppen werden ihre Klassenbezeichnungen vergeben und die Spektren randomisiert auf die gleiche Anzahl angeglichen, die der Spektrenanzahl der Klasse mit dem geringeren Umfang entspricht. Die Spektren beider Klassen wurden in einem Verhältnis von jeweils 70/30 in Trainings- und Testdaten geteilt. Nun wurden die Algorithmen von SVM und KNN (multilayer perceptron) mit den Trainingsdaten angeleert.

Eine SVM stellt hierbei die Spektren in einem hyperdimensionalen Merkmalsraum dar, wobei versucht wird, die Spektren unterschiedlicher Materialklassen durch eine (oder mehrere) Hyperebene(n) bestmöglich voneinander zu trennen. Je nachdem, auf welcher Seite dieser Hyperebene(n) ein unbekanntes Spektrum liegt, wird es der jeweiligen Klasse zugeordnet. Das Festlegen dieser Hyperebenen erfolgt dabei durch ein Training mit Daten bekannter Klassen. Das MLP nutzt im Gegensatz dazu künstliche Neuronen in Form eines sogenannten künstlichen neuronalen Netzwerks. Während des Trainings versucht dieses neuronale Modell anhand von Eingangsdaten, in diesem Fall den Spektren, die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Materialklasse vorherzusagen. Bei einer falschen Vorhersage wird das Verhalten der Neuronen jeweils leicht variiert, bis das Training nach einer festen

Anzahl von Lernzyklen beendet wird. Andere Methoden wie Random Forest und K-Nearest Neighbors wurden aufgrund ihrer in der Literatur geringeren Treffsicherheit bei NIR-Spektren nicht weiter betrachtet.

Anhand der ungesehenen Testdaten wurde dann überprüft, wie treffsicher die Zuordnung der Spektren zu den beiden Klassen funktioniert. Diese Ergebnisse wurden anschließend tabellarisch gegenübergestellt.

7.5 Einarbeitung der Markersysteme

In den vorangegangenen Versuchen stellten sich HEC9 und als Referenz der kommerziell verfügbare anorganische Marker als vielversprechendsten für die weitere Versuchsdurchführung heraus. Zur Einarbeitung der ausgewählten Marker in die vorhandenen Kunststoffmatrices wurde ein Compoundierprozess, basierend auf einem Doppelschneckenextruders des Typs ZSE27 Maxx der Firma Leistritz Extrusionstechnik GmbH, ausgelegt und getestet. Hierfür sollte ein Kompromiss zwischen Dispergiertüte und schonender Einarbeitung getroffen werden, wobei aufgrund der sichtbaren dunklen Verfärbung in den Laborversuchen (Abschnitt 7.4.1) eine möglichst schonende Verarbeitung des organischen Markers angestrebt wurde. Basierend auf den Vorversuchen wurden verschiedene Additivkonzentrationen umgesetzt, um eine Abschätzung zwischen benötigtem Massenanteil des Markers und erreichbarer Sortierqualität zu ermöglichen. Die hergestellten Materialproben sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Hergestellte Marker-Compounds.

Compound-Nr.	Bezeichnung	Matrix	Additiv	Additiv-Konz. / Gew.-%
V1	HDPE HEC 1%	HDPE BB2581	HEC9	1
V2	HDPE HEC 0,1%	HDPE BB2581	HEC9	0,1
V3	HDPE HEC 0,2 %	HDPE BB2581	HEC9	0,2
V4	HDPE AM 0,1%	HDPE BB2581	AM	0,1
V5	HPDE AM 0,2%	HDPE BB2581	AM	0,2
V6	HDPE AM 0,5%	HDPE BB2581	AM	0,5
V7	LDPE_FA3227 AM 0,1%	LDPE FA3227	AM	0,1
V8	LDPE_FA3227 AM 0,2%	LDPE FA3227	AM	0,2
V9	LDPE_FA7220 AM 0,1%	LDPE FA 7220	AM	0,1
V10	LDPE_FA7220 AM 0,2%	LDPE FA 7220	AM	0,2

Zudem wurde das gleichzeitige Einmischen mehrere Markermoleküle in eine Matrix, sowie der Einfluss von Farbpigmenten auf die Markersysteme untersucht, sodass zusätzlich

zu Markern ein Farbpigment (LIFOCOLOR-GELB PY 180-PE-10) als ein Teil der Rezeptur berücksichtigt wurde. Die hergestellten Marker- und Farbmischungen sind in Tabelle 13 gezeigt.

Tabelle 13: hergestellte Marker-Marker, sowie Marker-Farbmischungen.

Compound-Nr.	Bezeichnung	Matrix	Additiv 1	Konz. Additiv 1 / Gew.-%	Additiv 2	Konz. Additiv 2 / Gew.-%
V11	HDPE HEC 0,2%/AM0,1%	HDPE BB2581	HEC9	0,2	AM	0,1
V12	HDPE AM 0,2%/Farbe	HDPE BB2581	AM	0,2	Farbmas- terbatch	0,03

7.6 Herstellung von Sortiermustern

Aus den in den vorangegangenen Arbeitsschritten hergestellten Marker-Compounds wurden nach gängigen Herstellungsverfahren Musterteile produziert. Dies diente dazu eine möglichst realitätsnahe Darreichungsform als intakte Formkörper und als zerkleinertes Material zu erhalten, welche die Übertragbarkeit der Sortierversuche auf einen realen Anwendungsfall ermöglichen soll.

Für Compounds mit Materialmenge >10 kg wurden Blasformkörper hergestellt. Hierfür wurde eine Blasformanlage des Typs HV 180 (new HESTA blow moulding solutions GmbH) (Abbildung 17A) mit einem Werkzeug zur Herstellung von 0,5 l Flaschen verwendet. Die Anlage besteht aus einem vertikal ausgerichteten Einschneckenextruder zum Plastifizieren des Materials, einem Blasdorn zur Erzeugung eines Schmelzeschlauchs und dem Werkzeug (Abbildung 17B). Das Funktionsprinzip der Blasformanlage ist in Abbildung 17C dargestellt. Der extrudierte Schmelzeschlauch wird vom Werkzeug umschlossen und mit einem glühenden Draht abgeschnitten. Anschließend wird der Schlauch mit Druckluft in der Form ausgeblasen und abgekühlt, um den fertigen Blasformkörper zu erhalten.

Aus den Versuchsmaterialien V4-V10, V12, sowie den Matrixpolymeren PE BB2581 (HDPE), PE FA3227 (LDPE), PE FA7220 (LDPE) wurden Flaschen mit einer Wandstärke von 500 µm und einem Gewicht von 23 g produziert.

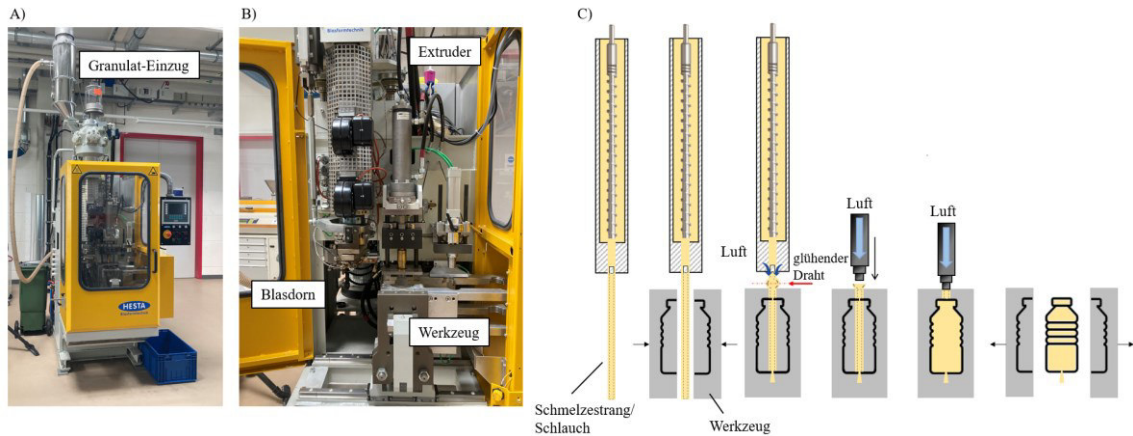


Abbildung 17: Hesta Blasformanlage HV180: Gesamtaufbau der Maschine A); Übersicht der Komponenten B); Funktionsprinzip der Blasformanlage C).

Für die Herstellung von Musterteilen aus HEC-Compounds mit einer vorhandenen Materialmenge <5 kg wurden Platten mit einer Plattenpresse des Typs P 300 P der Firma Dr. Collin GmbH hergestellt. Hierfür wird das Compound in eine Pressrahmen eingefüllt und mit einem programmierten Druck und Temperaturprofil, bestehend aus einer Aufheiz-, Press- und Abkühlphase, beaufschlagt (Abbildung 18). Es wurden Platten aus den Versuchsmaterialien V1-3, V11, sowie V13-V15 hergestellt.

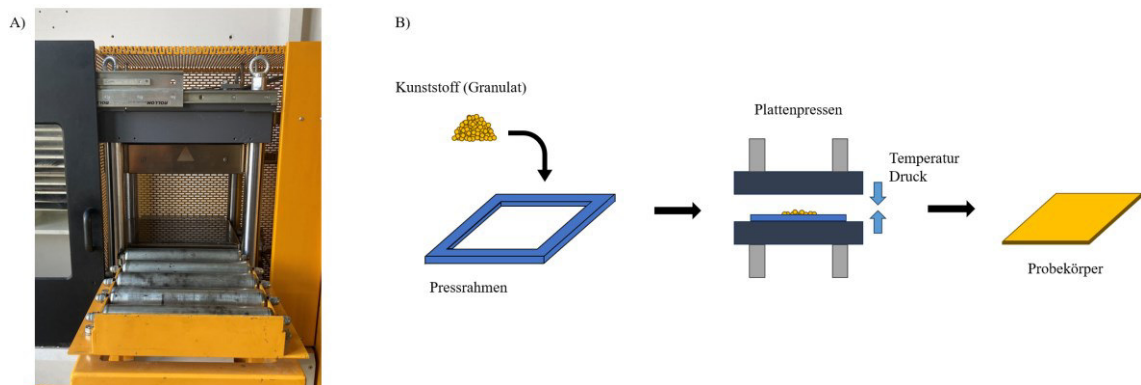


Abbildung 18: A) Plattenpresse Dr. Collin P300P; B) Funktionsskizze des Plattenpressens.

Zum Untersuchen zur Weiterverarbeitung in eine für die Sortieranlage passende Darreichungsform wurden blasgeformte Flaschen als aus PE BB2581 (HDPE) mit einer Schneidmühle (MB 2121, Wittmann Battenfeld GmbH) zerkleinert (Abbildung 19).



Abbildung 19: Schneidmühle MB 2121, Wittmann Battenfeld GmbH.

7.7 Begleitende Material- und Stabilitätsuntersuchungen

Um eine Abschätzung über die Beständigkeit der NIR-Signaturen über einen Produktlebenszyklus treffen zu können, wurden Alterungsversuche an ausgewählten Rezepturen (PE BB2581, HEC9 (0,2 Gew.-%), AM (0,2 Gew.-%)) durchgeführt. Es wurden rechteckige Prüfkörper aus gepressten Platten (siehe Abschnitt 7.6) zugeschnitten. An diesen wurde eine thermische Alterung bei 80 °C, sowie eine UV-Alterung in Anlehnung an DIN EN ISO 4892 mit einer Prüfzeit von je 28 Tagen durchgeführt. Es erfolgte eine Probenentnahme alle 7 Tage. Die Proben wurden hinsichtlich des optischen Erscheinungsbilds untersucht, sowie für Erkennungsversuche auf der Sortieranlage vorgesehen.

7.8 Mechanisches Recycling

Aufgrund der geringen Mengen an verfügbaren Marker und Sortiermuster konnte die Herstellung von Rezyklat nicht in einem realen Recyclingprozess aus den generierten Sortierfraktionen stattfinden. Um jedoch grundlegende Erkenntnisse zur Rezyklierbarkeit und (thermischen) Stabilität der ausgewählten Marker HEC9 und AM im realitätsnahen Anwendungsfall zu erlangen, wurde der Verarbeitungs- und Recyclingprozess auf einem Laborextruder simuliert. Hierzu wurde zu Beginn ein passendes Maschinenkonzept ausgewählt. Hierfür kam ein Doppelschneckenextruder des Typs ZSK26 Mcc der Firma Co-perion GmbH zum Einsatz. Die in PE BB2581 (HDPE) eingearbeiteten Marker HEC9 (0,2 Gew.-%) und AM (0,2 Gew.-%) wurden zweimal regranuliert, um den Verarbeitungs- und Recyclingschritt nachzubilden. Anschließend wurden von den Materialien der Schmelzeflussindex bei 190 °C und einem Prüfgewicht von 5 kg, sowie die NIR-Signatur bestimmt. Zudem wurden die thermischen Eigenschaften mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) zwischen -10 °C bis 250 °C bei einer Aufheizrate von 10 K/min untersucht.

7.9 Übertragbarkeit und Versuche auf Sortierdemonstrator

Zur Herstellung eines Sortiermusters zum Überprüfen der Übertragbarkeit der Ergebnisse wurden die vorhandenen HEC9 und AM-Markermasterbatches in eine PP Matrix eingearbeitet. Hierfür wurden die zu Zeitpunkt der Verarbeitung angenommene optimale Konzentration der spezifischen Marker gewählt – dies bedeutet, die geringste Konzentration, bei der mit einer guten Erkennbarkeit in der Sortieranlage gerechnet werden konnte – um einen möglichst aussagekräftigen Anwendungsfall darstellen zu können. Da die Marker nur als HDPE-Masterbatch vorlagen, wurde zudem ein PP-PE Compound hergestellt um den Einfluss des PE zu untersuchen. Die hergestellten Compounds sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Hergestellte PP-Compounds.

Compound-Nr.	Bezeichnung	Matrix	Additiv 1	Konz. Additiv 1 / Gew.-%
V13	PP AM 0,2%	PP Moplen HP500N	AM	0,2
V14	PP HEC 0,1%	PP Moplen HP500N	HEC9	0,1
V15	PP AM 0,2%	PP Moplen HP500N	HDPE	10

Die Compoundierung fand auf einem Doppelschneckenextruder des Typs ZSE27 Maxx der Firma Leistritz Extrusionstechnik GmbH statt. Die verwendete Verfahrenskonfiguration war identisch zu der in Abschnitt 7.5 beschriebenen Aufbau. Die Compoundierung wurde bei einer Extrudertemperatur von 210 °C durchgeführt. Anschließend wurden gepresste Platten (siehe Abschnitt 7.6) hergestellt, welche zur Sortierversuchen im NIR-Sorter dienten.

7.10 Sortierversuche NIR-Sortierer

Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Sortierversuche gebündelt in diesem Kapitel dargestellt.

Die markierten und unmarkierten Materialien wurden auf ihre Sortierbarkeit hin untersucht, was ein notwendiges Kriterium für die technische Recycelbarkeit darstellt. Neben der Erkennbarkeit spielen weitere Faktoren, insbesondere mechanische, eine Rolle für die Sortierung. Um mechanische Einflüsse zu minimieren und einheitliche Bedingungen zwischen den Markern herzustellen, wurden die Sortiermuster zu Flakes von etwa 2 cm Kantenlänge zerkleinert. Sowohl Flaschen als auch Platten wurden dabei manuell auf ein vergleichbares Format gebracht (Abbildung 20).

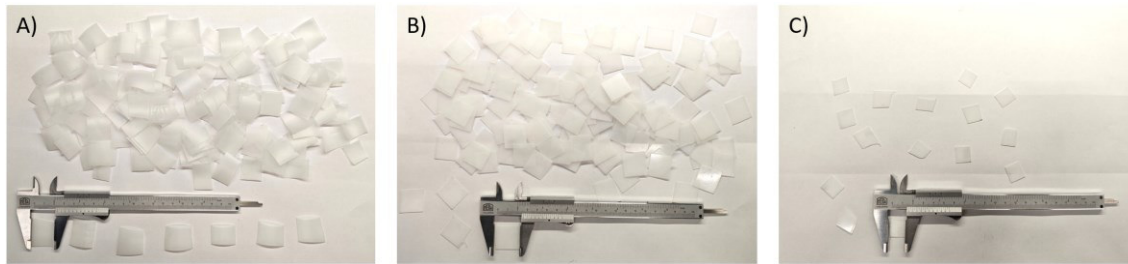


Abbildung 20: A) Flakes aus Flaschen, B) Flakes aus Platten, C) Flakes aus gealterten Plättchen.

Von den Flakes wurden Aufnahmen mit der NIR-Sensorik der Sortiermaschine gemacht, die verwendet wurden, um die Auswertelgorithmen anzulernen. Die Spektren der jeweils in den Sortierszenarien zu unterscheidenden Materialien wurden bereinigt und in ihrer Anzahl angeglichen. Es wurde eine Normierung und Mittelwertzentrierung je Spektrum wie auch über die einzelnen Wellenlängen aller Spektren durchgeführt, bevor ein PLS-Algorithmus über den gesamten Spektralbereich trainiert wurde. Diesem wurde anschließend eine Rauschfilterung vorgeschaltet und eine pixelbasierte Fehlerkorrektur durch Beurteilung der direkten Nachbarn integriert.

In den Sortierversuchen sollten verschiedene Szenarien untersucht werden (Tabelle 15). Die Sortiereignung der Marker in **HDPE** wurde praktisch erprobt durch die Sortierung von markierten aus unmarkierten HDPE-Flakes, sowohl für den biobasierten wie auch für den anorganischen Marker. Zur Ermittlung der unteren Detektionsgrenze wurden die Versuche jeweils in unterschiedlichen Markerkonzentrationen durchgeführt. Um die Verwendbarkeit der Marker in Kombinationen für eine feinere Unterscheidbarkeit zu untersuchen, wurden organischer und anorganischer Marker kombiniert. Der Versuch betrachtete unmarkierte HDPE-Flakes ohne Marker sowie Flakes mit organischem Marker (0,2%), mit anorganischem Marker (0,1%) und mit beiden Markern in Kombination (0,2%; 0,1%), wobei jeweils eine Art von Marker bzw. Kombination je Versuch aussortiert wurde. Darüber hinaus wurde HDPE mit anorganischem Marker und einem **Farbmasterbatch** versehen. Im Falle von **LDPE** wurden Flakes mit und ohne anorganischem Marker für zwei verschiedene LDPE-Typen in verschiedenen Konzentrationen getestet. Um eine verbesserte Unterscheidbarkeit von **HDPE und LDPE** mittels Marker zu untersuchen, wurde HDPE mit organischem oder anorganischem Marker gegenüber unmarkiertem LDPE sortiert. In einem Referenzversuch wurde die Sortierbarkeit von reinem HDPE und LDPE überprüft.

Anschließend wurde der Effekt der **Alterung** auf die Erkenn- und damit Sortierbarkeit untersucht. Hierbei wurden gealterte HDPE-Flakes mit organischem oder anorganischem Marker aus unmarkierten HDPE-Flakes aussortiert, ebenfalls in unterschiedlichen Konzentrationen. Als weiteren Schritt wurde die Übertragbarkeit der Marker auf andere Polymersysteme untersucht. Hierzu wurden die beiden Marker in **PP** eingearbeitet, um sie von unmarkierten Flakes zu sortieren.

Tabelle 15: Übersicht über die durchgeführten Sortierversuche.

Vergleich von Markern	
HDPE	HDPE vs. HDPE + HEC (0,1%, 0,2%, 1,0%)

	HDPE vs. HDPE + AM (0,1%, 0,2%, 0,5%)
	HDPE vs. HDPE + HEC (0,2%) vs. HDPE + AM (0,1%) vs. HDPE + HEC (0,2%) + AM (0,1%)
	HDPE vs. HDPE + AM (0,2%) + Farbe (0,75%)
LDPE	LDPE (Typ 1) vs. LDPE (Typ 1) + AM (0,1%, 0,2%)
	LDPE (Typ 2) vs. LDPE (Typ 2) + AM (0,1%, 0,2%)
HDPE, LDPE	HDPE + HEC (0,2%) vs. LDPE (Typ 1)
	HDPE + AM (0,2%) vs. LDPE (Typ 1)
	HDPE vs. LDPE (Typ 1) – Kontrollversuch
Alterung	
HDPE	HDPE vs. HDPE + HEC (0,2%) aus Ofen (80°C) (7d, 14d, 21d, 28d)
	HDPE vs. HDPE + HEC (0,2%) aus UV-Bewitterung (7d, 14d, 21d, 28d)
	HDPE vs. HDPE + AM (0,2%) aus Ofen (80°C) (7d, 14d, 21d, 28d)
	HDPE vs. HDPE + AM (0,2%) aus UV-Bewitterung (7d, 14d, 21d, 28d)
Übertragbarkeit auf anderes Polymersystem	
PP	PP vs. PP + HEC (0,1%)
	PP vs. PP + AM (0,2%)

Für jedes der Sortierszenarien wurde die Sortieranlage auf die Zielfraktion eingestellt und die Proben je Materialart einzeln prozessiert. Zur statistischen Absicherung wurde jeder Versuch 3-fach wiederholt. Die Auswertung erfolgte anschließend nach Masse (m) durch Wiegen der Probenmenge in ausgeblasener Eject-Fraktion (e) und der nicht sortierten Pass-Fraktion (p). Abweichend dazu wurde im Falle der gealterten Proben aufgrund der geringen Probenmenge von nur ca. 15 Partikeln je Probe auf eine Auszählung zurückgegriffen.

Aus den Gewichten/Partikelanzahlen der Eject-Fraktion und der Pass-Fraktion wurde für jeden Durchlauf des jeweiligen Materials die Ausbringungsquote/Ejectquote (EQ) berechnet. Anschließend wurde das arithmetische Mittel der drei Durchläufe gebildet, um die durchschnittliche Ausbringungsquote des jeweiligen Materials in diesem Sortierszenario zu berechnen. Ausgehend von der Annahme gleicher Massenverteilung der Materialien je Sortierszenario wurden anschließend zur Veranschaulichung die theoretische Ausbeute (Gleichung 1) und Reinheit (Gleichungen 2, 3) des Zielmaterials (Z) berechnet nach den Formeln:

$$Ausbeute_Z = \frac{m_{e,Z}}{m_{e,Z} + m_{p,Z}} = EQ_Z \quad 1$$

$$Reinheit_Z = \frac{m_{e,Z}}{\sum_i m_{e,i}} \quad 2$$

$$\text{Bei Annahme gleicher Massen: } \text{Reinheit}_z = \frac{EQ_z}{\sum_i EQ_i} = \frac{EQ_z}{\sum_i EQ_i} \quad 3$$

Zwischen Reinheit und Ausbeute besteht in der Sortierung ein Kompromiss. Höhere Reinheit ist stets mit geringerer Ausbeute verbunden und umgekehrt. Da dies eine Sache der Einstellung des Sortierprozesses und nicht der Fähigkeit des Markers ist, wurde zusätzlich die Kennzahl des F1-Scores berechnet, (Gleichung 4) welcher beide Indikatoren vereint (siehe **Es ist eine ungültige Quelle angegeben.**). Ein F1 von 1 würde eine perfekte Sortierung bedeuten, 0,5 bei zwei gleichgroßen Materialmengen eine Zufallsverteilung ohne sinnvolle Sortierung und 0 eine Reinheit und/oder Ausbeute von 0.

$$F1 = 2 \times \frac{\text{Reinheit}_z \times \text{Ausbeute}_z}{\text{Reinheit}_z + \text{Ausbeute}_z} \quad 4$$

8 Diskussion der Ergebnisse

8.1 Materialbeschaffung und Rohstoffauswahl

8.1.1 Bewertung polyphenolhaltiger und Hemicellulose-basierter Rohstoffe

Es wurden mehrere biogenen Rohstoffe als potenzielle Rohstoffquellen identifiziert (Tabelle 1). Im Rahmen dieses Projekt wurde von der Martin-Bauer GmbH & Co. KG Grüntee-Extrakt (GT-E) zur Verfügung gestellt. Dieser ist ein Produkt der Tee-Industrie und wird als Futtermittelzusatz verwendet. Mit einem Lagerbestand von 8.000 kg und einem Catechingehalt von > 67.5 % hat er einen sehr hohen Anteil an Polyphenolen. Als eine weitere Rohstoffquelle für Polyphenole wurden Kakaoschalen ausgewählt. Kakaoschalen sind ein Nebenprodukt der Lebensmittelindustrie und fallen jährlich in Deutschland zu 300 kt an. Diese für die Extraktion verwendeten Kakaoschalen, wurden von der Firma August Storck KG zur Verfügung gestellt. Kakaoschalen besitzen moderate Mengen an Polyphenolen und Methylxanthinen, die Gehalte variieren je nach Sorte und Verarbeitung. Als Alternative zu den Polyphenolen wurde die aus Apfeltrester (AT) gewonnene Hemicellulose (HEC) ausgewählt. Apfeltrester ist ebenfalls ein Nebenprodukt der Lebensmittelindustrie und fällt in Deutschland zu 152 kt jährlich an. Bereitgestellt wurde dieser von der Firma Herbstreith & Fox. Als Alternative zu den ausgewählten Polyphenolen und Hemicellulose wurden zwei kommerziell erhältliche Stoffe hinzugezogen. Zum einen die Ferulasäure, welche aus Weizenkleie gewonnen wird und als z.B. antimikrobieller Stoff für die Kosmetikindustrie oder zur Synthese von Vanillin verwendet wird. Zum anderen Xyloglucan, welches als Nebenprodukt in der Tamarindenzellstoffindustrie anfällt. Im Laufe des Projekts wurde aufgrund des starken NIR-Signals D,L- α -Tocopherol (Vitamin E) als weiterer Rohstoff ausgewählt.

Tabelle 16: Übersicht der ausgewählten Roh- und Inhaltsstoffe.

Biogener Rohstoff		Verfügbarkeit	Spezifikationen
Apfeltrester	Nebenprodukt der Lebensmittelindustrie	140 kt/a in D	Hemicellulose 10.1 % TS
Kakaoschalen	Nebenprodukt der Lebensmittelindustrie	300 kt /a in D	Catechin ~9-11 mg/g Epicatechine ~8-11 mg/g Theobromin ~27-33 mg/g Coffein ~4-5 mg/g [47]
Grüntee-Extrakt	Produkt der Tee-Industrie	8.000 kg Lagerbestand	Catechingehalt: >67.5 %
Ferulasäure	Gewonnen aus Weizenkleie	150 mio. t/a weltweit[48]	

Xyloglucan	Nebenprodukt der Tamarindenzellstoffindustrie	300 kt/a Indien, 140 kt/a Thailand	
DL- α -Tocopherol	Gewinnung aus z.B. Weizenkeimölen		215,4 mg/100g

8.2 Extraktion biobasierte Marker

8.2.1 Extraktion und Depolymerisation

Die Prozesse der Extraktion und Depolymerisation sind am IWKS gut etabliert. So können pro HWE aus 2.5 kg Apfeltrester ~150 g Hemicellulose gewonnen werden, was einer Ausbeute von 60 % entspricht. Von den in Apfeltrester enthaltenen 10% Hemicellulose können insgesamt 6% mit einer Reinheit von >80% extrahiert werden. Die anfänglich im Autoklav bei 170 °C für 1h durchgeführte Depolymerisation, lieferte Hemicellulosen mit einem M_w von 9-16 kDa (HEC16). Aufgrund des hohen Molekulargewichts wurde ein anderes Depolymerisationsverfahren angewandt. Zu Beginn wurden Hemicellulosen mit 10 kDa (HEC10) und einem Sulfatgehalt von mehr als 20% erhalten. Der Prozess wurde dahingehen optimiert, dass Hemicellulosen zwischen 4-10 kDa mit einem Sulfatgehalt von weniger als 1% gewonnen werden können. Die zur Compoundierung gegebenen Depolymerisate, so wie die Chargen der extrahierten Hemicellulosen sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Übersicht der extrahierten Hemicellulosen und daraus hergestellte Depolymerisate.

Hemicellulose	M_w [kDa]	Depolymerisat	M_w [kDa]	Menge [g]
HEC_1	31,5	HEC16	16	10
HEC_2	34	HEC8,8	8,8	43,1
		HEC8,8	8,8	37,6

Abbildung 21 zeigt die Chromatogramme der Gelpermutations-Chromatographie (GPC). Die extrahierten Hemicellulosen haben eine gewichtsmittlere Molmasse von 31,5 kDa bzw 34 kDa. Die GPC-Chromatogramme von beiden Chargen sind ähnlich breit gefächert und weisen ein Maximum auf. Die Proben enthalten 5,58% bzw. 6,17% Hemicellulosen mit einem M_w von unter 5 kDa. Die Chromatogramme der depolymerisierten Hemicellulose weisen zwei Maxima auf, hier ist ein Trend hin zu kleineren Molmassen zu erkennen. Dies zeigt sich auch in der Auswertung der gewichtsmittleren Molmasse, die bei 33,97% bzw. 32,25% für Hemicellulosen kleiner 5 kDa liegen.

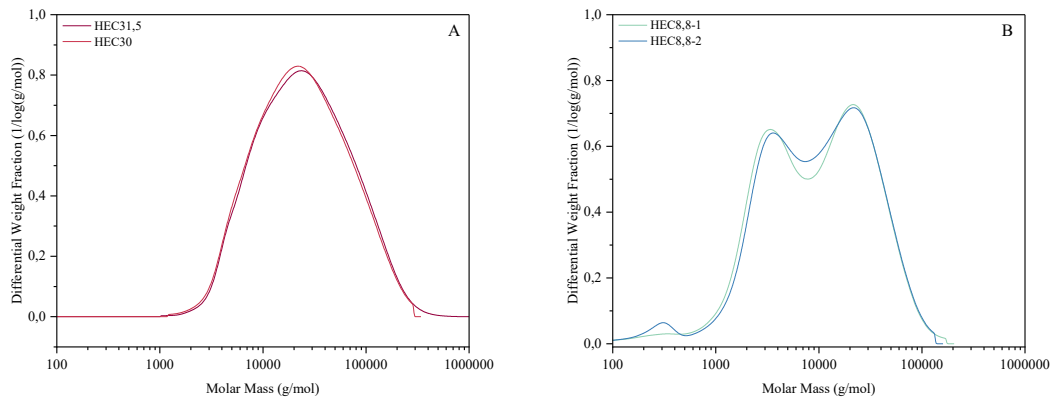


Abbildung 21: Molmassenverteilung der extrahierten Hemicellulosen (A) und der depolymerisierten Hemicellulosen (B).

Die in Abbildung 22 dargestellten IR-Spektren zeigen die extrahierte Hemicellulose sowie depolymerisierte Hemicellulose, die sich nur geringfügig voneinander unterscheiden. Die Valenzschwingung bei 3350 cm^{-1} wird von OH-Gruppen erzeugt, aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen ist das Signal stark verbreitert. Dieses Signal ist für die depolymerisierte Hemicellulose stärker, da diese mehr OH-Gruppen besitzen. Die Signale bei 2932 cm^{-1} und 2885 cm^{-1} sind den CH_3 bzw CH_2 -Valenzschwingungen zuzuordnen. An den Zucker gebundene Säuren zeigen eine Carbonyl-Valenzschwingung bei 1739 cm^{-1} , absorbiertes Wasser bei 1613 cm^{-1} . Im Bereich von 1439 cm^{-1} bis 1234 cm^{-1} sind CH-Gerüstschwingungen zu sehen. Die charakteristische Bande tritt bei 1030 cm^{-1} auf, diese wird durch die Schwingung der glykosidischen C-O-C-Bindung des Rings erzeugt. Im Spektrum von HEC10_Salz treten zwei markante Schwingungen bei 1135 cm^{-1} und 620 cm^{-1} auf, diese sind auf Verunreinigungen durch Natriumsulfat (Na_2SO_4) zurückzuführen. Durch den neu entwickelten Depolymerisations-Prozess treten diese Verunreinigungen nicht mehr auf.

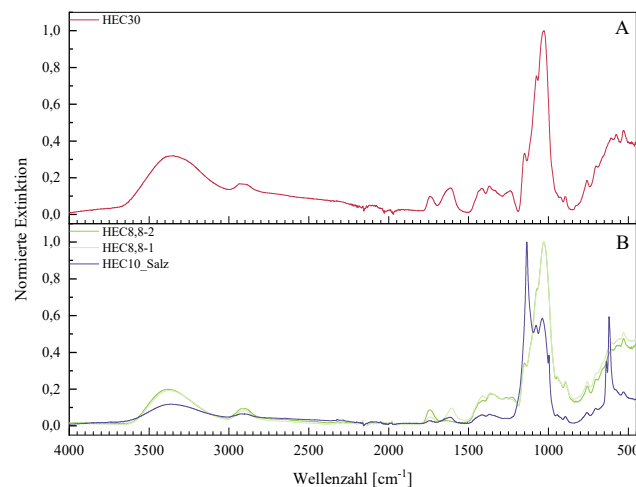


Abbildung 22: IR-Spektren der extrahierten (A) und depolymerisierten Hemicellulosen (B).

Durch die Anregung im NIR-Bereich, werden vorrangig Oberton- bzw. Kombinationsschwingungen detektiert. Absorptionsbanden im nahen Infrarot sind viel

breiter und überlappen stärker als im mittleren Infrarot. Beim Vergleich der NIR-Spektren (Abbildung 23) der extrahierten und depolymerisierten Hemicellulosen fällt auf, dass das Minimum bei 1932 nm deutlich an Intensität zunimmt, während die anderen Minima abgeschwächt sind. Im Detektionsbereich der Sortieranlage liegen Signale im Bereich von 1900 nm bis 1350 nm, da dies der Bereich ist, bei der die Sortieranlage detektiert. Der Vergleich der Spektren der Hemicellulose mit dem von reinem PE zeigt, dass sich die Schwingungsbanden im Bereich von 2300 nm bis 1900 nm und 1350 nm bis 900 nm deutlich unterscheiden. Bei höherer Wellenlänge zeigen vor allem die Hemicellulose große Minima, während bei niedrigeren Wellenlängen eine hohe Reflektion erkennbar ist. Das Spektrum von Polyethylen zeigt hingegen bei hohen Wellenzahlen nahezu keine Reflektion, während bei kleineren Wellenlängen ein starkes Minimum zu sehen ist. Im Bereich von 1900 nm bis 1350 nm zeigen die Spektren ähnliche Signal unterschiedlicher Intensität. Dies liegt hauptsächlich daran, dass in diesem Bereich CH/CH₂/CH₃- und ROH- sowie H₂O- und OH- Schwingungen überlagern. Die Überlagerung dieser Schwingungen im Detektionsbereich stellt eine Herausforderung an den biobasierten Marker dar.

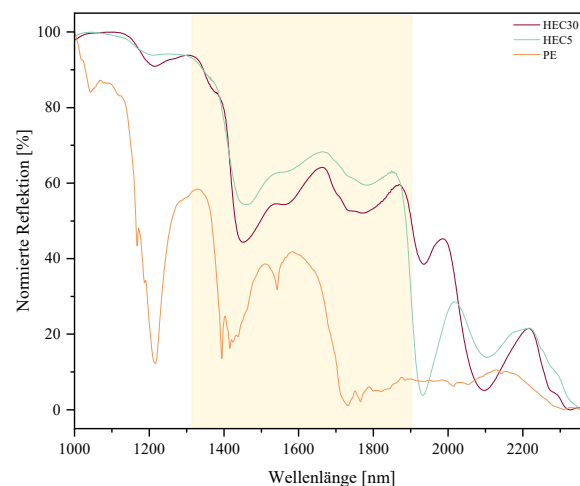


Abbildung 23: NIR-Spektren der extrahierten (schwarz), depolymerisierten Hemicellulose (blau) und reinem PE (orange). Der Bereich in dem in der Sortieranlage detektiert wird, ist in hellblau hinterlegt.

Dem SKZ wurden verschiedene Hemicellulosen zur Compoundierung zur Verfügung gestellt (Tabelle 18). Es zeigte sich, dass Hemicellulose mit geringerem Molekulargewicht besser einzuarbeiten waren und in der NIR-Detektion bessere Ergebnisse erzielten.

Tabelle 18: Übersicht der Proben und -menge, die zur Compoundierung zur Verfügung gestellt wurden.

Produkt	Probenmenge
Hemicellulose (HEC30)	10 g
Depolymerisierte Hemicellulose (HEC16)	5 g
Depolymerisierte Hemicellulose (HEC8,8)	80 g

8.2.2 Extraktion von Kakaoschalen

Die Extraktionen im Labormaßstab zeigten, dass Catechin und Epicatechin bereits mit geringen Mengen Essigsäureethylester aus dem KS-HWE extrahiert werden können (vgl. Abbildung 24 A). Längere Extraktionszeiten bzw. weitere Extraktionen extrahierten nur noch Theobromin und Coffein. In DCM wurden nur geringe Mengen Catechin und Epicatechin extrahiert, es fand ausschließlich eine Extraktion von Theobromin und Coffein statt. Diese extrahierten in DCM jedoch nicht so gut wie in EE (vgl. Abbildung 24 B). Durch die Alkalisierung des Extrakts, sollte die Extraktion von Theobromin unterbunden werden. Es zeigte sich, dass der gewählte pH-Wert (pH 10) zu gering gewählt war, um die Extraktion von Theobromin zu unterbinden. Des Weiteren fand unter alkalischen Bedingungen eine Epimerisierung von Catechin Epicatechin statt (vgl. Abbildung 24 C). Eine Extraktion mit Cyclohexan war weder für Catechine noch für Theobromin erfolgreich. Während der Extraktion bildete sich eine schaumige Mischphase, die selbst durch Zugabe von Natriumchlorid (NaCl) nicht aufgetrennt werden konnte. Somit stellte sich Essigsäureethylester als das organische Lösemittel mit dem höchsten Extraktionspotential zur Extraktion von Polyphenolen und Methylxanthinen heraus. Die Extraktionen im Labormaßstab zeigten, dass die Polyphenole mit Essigsäureethylester vollständig aus dem KkSh-HWE extrahiert werden können. Die zu extrahierende Menge mit 0,66 g/100g für Catechin und 0,98 g/100g für Epicatechin zu gering ist, um daraus große Mengen zu gewinnen (vgl. Tabelle 19). Dies ist höchstwahrscheinlich auf den Extraktionsprozess zurückzuführen. Dieser wurde mit 10 Minuten so kurz wie möglich gehalten. Das Aufheizen der Extraktionsanlage benötigt 2:10 Stunden, da diese keinen Vorlagetank besitzt. Während des Aufheizprozesses durchläuft das Extraktionsmedium bereits den zu extrahierenden Rohstoff. Die hierbei eingetragene Wärme führt zur Degradation der Polyphenole. **Es ist eine ungültige Quelle angegeben..** Aufgrund des höheren Gehalts von Theobromin in Kakaoschalen (2,95 g/100g) und der besseren Temperaturbeständigkeit (Schmelzpunkt: 375 °C), sollte im weiteren Verlauf Theobromin als Zielsubstanz extrahiert werden. Weitere Extraktionen zeigten, dass nach einer Gesamtextraktionszeit von 9 Stunden mit 180 mL EE 94% des enthaltenen Theobromins extrahiert sind (vgl. Abbildung 24 F & Tabelle 19: Übersicht der durchgeführten Extraktionen mit Parametern und Ergebnissen der HPLC-Analysen.).

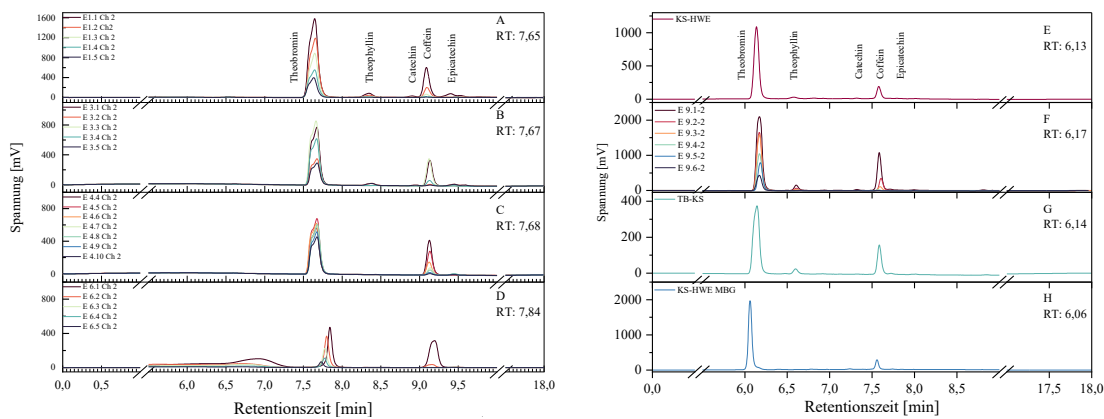


Abbildung 24: Links: HPLC-Chromatogramme der Test-Extraktionen E1, E3, E4 und E6. Rechts: HPLC-Chromatogramme des KS-HWE, E9, EE-Extrakt MBG und KS-HWE MBG. Aufgetragen ist die Retentionszeit gegen die Spannung.

Durch die im großen Maßstab von der Martin-Bauer Gruppe durchgeführte flüssig/flüssig-Extraktion aus dem Heißwasserextrakt des IWKS konnten 15 g brauner Feststoff aus der EE-Phase gewonnen werden. Der Theobromin-Gehalt beträgt hierbei 2,85 g/100g und der Coffein-Gehalt von 0,42 g/100g. Daraus folgt, dass 0,46 % des erhaltenen Produkts Theobromin sind. Das Produkt wurde nicht weiter aufgereinigt. Der KS. HWE der MBG weist einen doppelt so hohen Anteil an Theobromin auf (vgl. Tabelle 19). Aus 2,5 kg Kakaoschalen konnte die Martin Bauer Gruppe, durch den Prozess Mazeration, 4,57 g/100g Theobromin gewonnen werden. Die höhere Ausbeute lässt sich auf den schonenderen Prozess zurückführen. Trotz der sehr viel höheren Konzentration an Theobromin gegenüber den Polyphenolen im KS-HWE ist die gewonnene Menge Theobromin zu gering, um hieraus große Mengen Marker zu generieren. Zur Gewinnung größerer Mengen, müssten die Prozesse optimiert werden.

Tabelle 19: Übersicht der durchgeführten Extraktionen mit Parametern und Ergebnissen der HPLC-Analysen.

Versuch	V [ml]	TS [mg]	Lösemittel	[ml]	Extraktionszeit	Auswaage [mg]	Theobromin [mg/L]	Catechin [mg/L]	Coffein [mg/L]	Epicatechin [mg/L]
E0	10	95,5	EE	150	7 h	16,36				
E1	10	95,5	EE	150	6:45h	34,1	274,0	2,9	38,9	27,4
E2	10	95,5	EE	150	6:45h	31,6	260,2	2,3	35,2	23,6
E3-1	5	47,8	DCM & EE	30	3h	2,9	65,2	0,8	15,0	7,7
E3-2	5	47,8	DCM & EE	45	2:20h	3	102,8	0,7	17,8	5,3
E4-1	5	47,8	EE	45	3:30h	3,8	43,3	0	7,3	7,9
E4-2	5	47,8	EE	100	2h	3,7	117,3	0	20,9	5,5
E5	10	95,5	CHex	150	6h	-	-	-	-	-
E6	10	95,5	DCM	150	4:30h	290,4	50,9	0	25,3	0

E7*	2	19,1	Wasser			19,1	71,8	-	41,33	31,3
E8*	8	76,4	EE	180	9:00h	46,5	50,3	-	-	-
E9	10	95,5	EE	180	9:00h	8,2	227,6	5,5	38,6	7,8
E10	10	95,5	EE	180	9:00h	7,9	220,1	5,1	37,4	7,9
KS-HWE IWKS	10	95,5	Wasser	60 L	00:10 h	95,5	281,6	-	40,4	-
TB-EE MBG	48 L	609 g	EE			15 g	244,3	-	71,3	-
KS-HWE MBG		2,5 kg	Wasser		2:00h		69,77	-	9,9	-

8.3 Modifikation biobasierter Marker

Zur Erhöhung der Thermostabilität und NIR-Erkennung wurden ausgewählte potenzielle Marker modifiziert.

8.3.1 Modifikation von Ferulasäure

8.3.1.1 Fettsäureveresterung

Bei den Testmodifikationen FER-SA_1 und FER-PA_1 wurde bei der Präzipitation aus Isopropanol nur wenige Milligramm (0,05% & 0,03% der theoretischen Ausbeute) eines weißen Feststoffs erhalten. Eine Präzipitation aus Ethanol war nicht erfolgreich. Aufgrund der geringen Mengen an Produkt, konnte keine IR-Analytik durchgeführt werden. Die zweite Testreihe (FER-SA_2 und FER-PA_2), mit einer höher gewählten Stöchiometrie, ergab für das Produkt FER-SA_2, bei einer Präzipitation aus Isopropanol, geringfügig höhere Ausbeuten, während die Präzipitation aus Aceton nicht erfolgreich war. Eine Präzipitation des Produkts FER-PA_2 aus Isopropanol bzw. Aceton war nicht erfolgreich. Durch Zugabe von Wasser konnte aus dem Fällungsansatz FER-PA_2 373,4 mg (95,9% d. theor. Ausbeute) eines leicht gelben Produkts präzipitiert werden. Die in Abbildung 25 links dargestellten IR-Spektren zeigen für das Präzipitat FER-SA_2 eindeutig, dass es sich um die aktivierte Fettsäure handelt (Carbonyl-(C=O)-Schwingung bei 1686 cm^{-1}). Bei dem Präzipitat FER-PA_2 aus Aceton und Wasser handelt es sich um ein Mischprodukt aus aktivierter Fettsäure und veresterter Ferulasäure (C=O-Schwingung bei 1675 und 1640 cm^{-1}). Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die veresterte Ferulasäure schon zu unpolar ist, um aus organischen Lösemitteln gefällt zu werden. Bei einer Präzipitation mit Wasser trägt man sich unerwünschte Verunreinigungen mit ein. Diese müssten durch eine passende Aufreinigung gesondert entfernt werden. Die in Abbildung 25 rechts dargestellten NIR-Spektren der Produkte FER-SA_2 und FER-PA_2-H₂O und PE als Referenz weisen eindeutige Schwingungsbanden bei 1214 nm, 1400 nm, 1732 nm, 1766 nm und 2300 nm auf. Die am IWKS vorhandene sensorbasierte Sortiermaschine Varisort Compact (Sesotec GmbH, Schönberg DE) misst in einem Bereich von 1327-1900 nm, somit können Täler außerhalb dieses Bereichs (z.B. bei 1214 nm oder 2313 nm) nicht als Erkennungssignal verwendet werden. Die Schwingungen im detektierbaren Bereich sind insgesamt alle sehr ähnlich zu denen von PE und können somit schlecht als Erkennungssignal verwendet werden. Eine Möglichkeit zur Erkennung bietet das Tal bei 1613 nm, sowie die geglättete Kurve im Bereich von 1327 nm – 1558 nm. Fraglich ist

jedoch, ob die Signalintensität bei einer Konzentration von <1Gew.-% im Compound ausreichen würde.

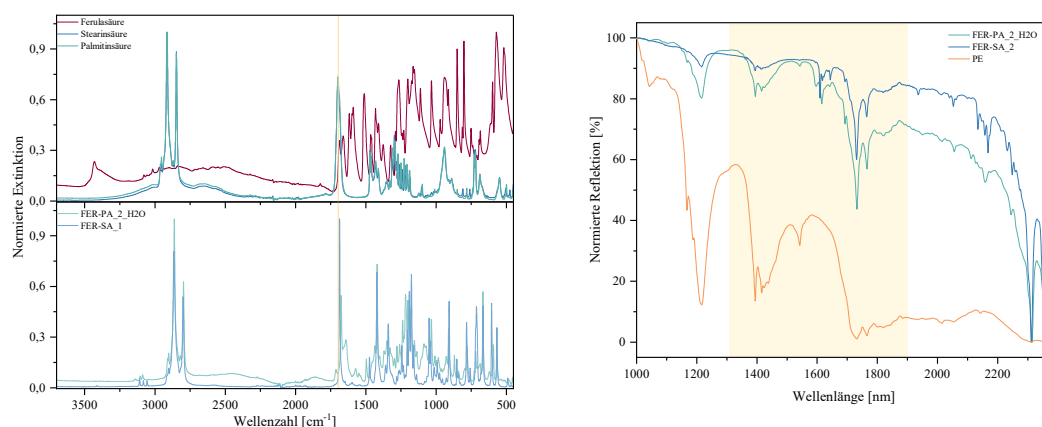


Abbildung 25: a) IR-Spektren der Edukte und Versuchsreihen FER-FA. b) NIR-Spektrum der Produkte aus Versuchsreihe FER-FA_2 mit PE als Referenz.

Die gewählte Synthesevorschrift strebte eine Veresterung der OH-Gruppe des Benzolrings an. Aufgrund der mesomeren Effekte ist diese Gruppe weniger reaktiv, im weiteren Verlauf wurde ein anderer Syntheseweg (7.3.1.2) getestet, bei dem die Carboxylgruppe verestert wird.

8.3.1.2 Steglich Veresterung

Bei der Testreaktion 2311_petr_001 ist nach Reaktionszeit ein feiner weißer Feststoff ausgefallen (DCU). Dieser konnte durch diverse Filtrationsversuche, wie Papierfilter mit Trichter, Papierfilter im Büchner-Trichter mit Saugflasche, durch Glaswolle, Baumwolle und durch Nylonfilter mit Saugflasche nicht abgetrennt werden. Die DC-Läufe (vgl. **Abbildung 26**) der Reaktionslösung zeigten keinen Ferulasäure Spot, diese hat demnach reagiert. Es waren jedoch eine Vielzahl anderer Spots vorhanden, von denen keiner eindeutig einem Produkt zugeordnet werden konnten. Zur Auftrennung und Analytik der einzelnen Produkte, wäre eine säulenchromatographische Aufreinigung notwendig. Dies wurde aufgrund der verbleibenden Zeit im Projekt und den NIR-Ergebnissen nicht weiterverfolgt.

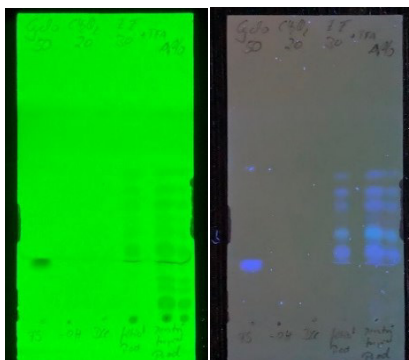


Abbildung 26: DC-Glasplatte TLC 60 f 254 mit dem Lauf der Reaktionslösung 2322_petr_001 in CHex/DCM/EE (50/20/30) + 1% TFA. Aufnahme links bei 254 nm und rechts bei 366 nm.

8.3.2 Veresterung von Xyloglucan

Bei der 1. Versuchsreihe (XG-SA_1 & XG-PA_1) konnte aus beiden Fällungsreagenzien ein weißes Präzipitat in moderater Ausbeute (83% und 81% d. theor. Ausbeute) gewonnen werden. Die 2. Versuchsreihe (XG-SA_2 & XG-PA_2) wurde aus Isopropanol (95%) präzipitiert, da hierbei die Produktmenge höher war als bei einer Fällung aus Ethanol. Es wurden höhere Ausbeuten (154% und 130%) als die theoretisch berechneten erhalten. Für die Veresterungen mit 1 Äquivalent Fettsäure ergeben sich Substitutionsgrade von $\sim 0,6$, für die Veresterungen mit 3 Äquivalenten liegen die Substitutionsgrade bei ~ 1 . Die IR-Spektren in Abbildung 27 links zeigen die Edukte sowie die Produkte XG-FA_2. Die Hydroxyl-(OH)-Schwingungen bei 3391 cm^{-1} sind in den Produkten deutlich geringer, da die primären OH-Gruppen mit der Fettsäure verestert wurden. Die neu geknüpfte Esterbindung ist bei 1156 cm^{-1} zu erkennen. Durch die Veresterung verschiebt sich die Carbonyl-Schwingung von 1750 cm^{-1} zu 1738 cm^{-1} . Die NIR-Spektren in Abbildung 27 zeigen mehrere intensive Schwingungsbanden bei unterschiedlichen Wellenlängen. Die Produkte weisen große Täler bei 1216 nm, 1339 nm, 1434 nm, 1620 nm, 1732 nm und 1762 nm auf. Im Bereich von 2200 nm bis 2380 nm ist eine starke Abnahme der Reflexion zu verzeichnen. Die Täler bei 1434 nm, 1731 nm und 1763 nm würden in den spektralen Detektionsbereich der Sortieranlage fallen. Möglicherweise könnte das Tal bei 1620 nm als Erkennungssignal dienen, jedoch ist dieses sehr schwach und im Compound möglicherweise nicht mehr zu detektieren.

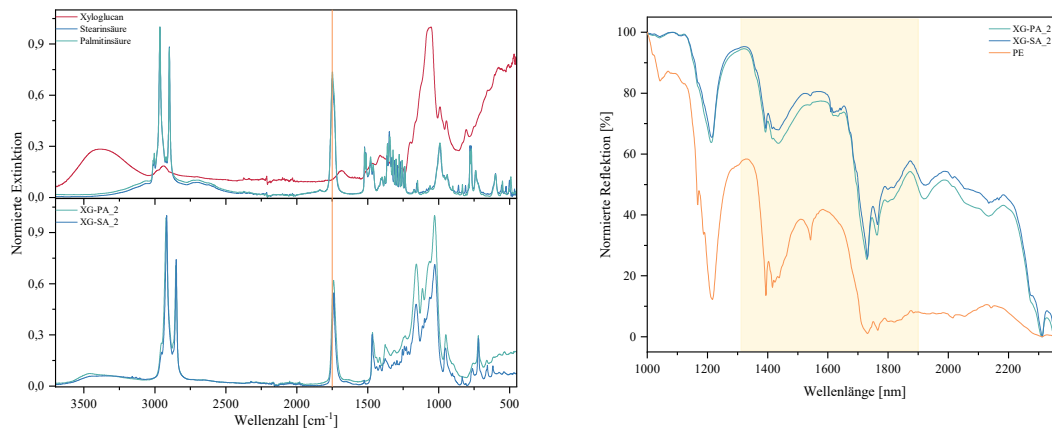


Abbildung 27: Links: IR-Spektren der Edukte und Versuchsreihen XG-FA_2. Rechts: NIR-Spektrum der Produkte aus Versuchsreihe XG-FA_2 mit PE als Referenz.

8.3.3 Modifikation von Hemicellulose

8.3.3.1 Aminierung von Hemicellulose

Bei der Aminierung wurde ein beiges Produkt (HEC-D) mit einer Ausbeute von 73% und einem Substituierungsgrad von ~ 0.6 gewonnen. Der Substituierungsgrad wurde durch die Bestimmung des Stickstoff-Gehalts mittels Elementaranalyse ermittelt. Das IR-Spektrum (Abbildung 28 links) zeigt die Edukte (oben) und das Produkt (unten), die Signale bei 1590 cm^{-1} und 1397 cm^{-1} sind der neu geknüpften Ether-Bindung zuzuordnen. Das NIR-Spektrum (Abbildung 28 rechts) zeigt wenige markante Signale bei 1461 nm und 1726 nm , sowie etwas markantere Signale bei 1936 nm , 2256 nm und 2296 nm . Im Bereich von 1000 nm bis 1350 nm zeigt ist eine starke Reflektion zu verzeichnen.

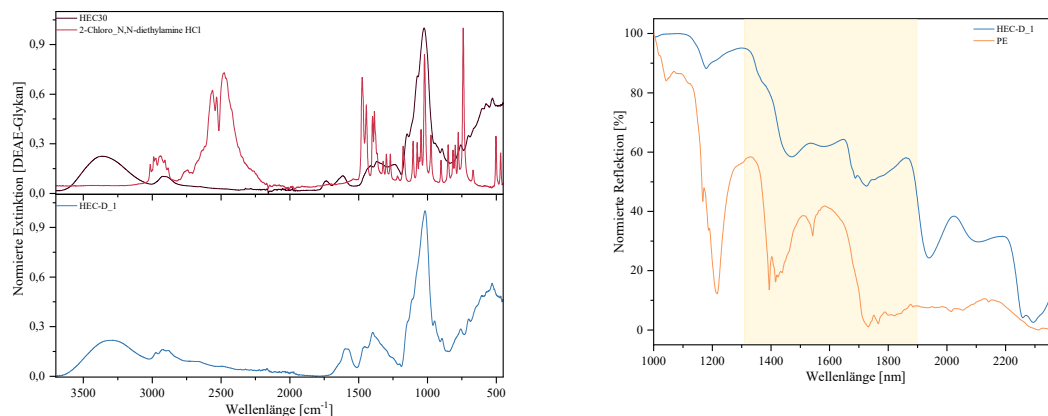


Abbildung 28: Links IR-Spektren der Edukte und HEC-D. Rechts: NIR-Spektrum des HEC-D mit PE als Referenz.

Zur weiteren Einarbeitung zu Compounds wurden 9,6 g HEC-D zur Verfügung gestellt.

8.3.3.2 Veresterung von Hemicellulose mit Fettsäure

Bei den Testreaktionen HEC-PA_1 und HEC-SA_1 wurden beige Produkte, mit guten Ausbeuten (70% und 95%) erhalten. Die gewonnenen Produkte erhalten geringe Mengen

Natriumsulfat (vgl. Abbildung 29 links, 1184 cm^{-1} und 620 cm^{-1}), welches aus dem Depolymerisationsprozess in die Hemicellulose eingetragen wurde und sich durch Waschung nicht komplett aus den Produkten entfernen ließ. Die Veresterung mit Caprinsäure (HEC-CA_1) erzielte ebenfalls ein leicht beiges Produkt minimaler Ausbeute (3,5%). Das erhaltene Produkt ist aufgrund der geringeren Kettenlänge (C_{10}) schon in dem gering unpolaren Fällungsreagenz Ethanol löslich. Als alternatives Fällungsreagenz würde sich demnach Wasser anbieten, dies wurde im Rahmen dieses Projekts nicht weiterverfolgt. Alle gewonnenen Produkte haben eine Substitutionsgrad von ~ 0.54 . Während die nicht modifizierte Hemicellulose in Wasser löslich ist, sind die modifizierten und dadurch hydrophoben Hemicellulosefettsäureester in unpolaren Lösemitteln (z.B. DCM, Toluol) löslich. Die IR-Spektren (Abbildung 29 links unten) der Produkte sehen fast identisch aus, da sich die Fettsäuren nur in der Kettenlänge unterscheiden. Das Signal der CO-Schwingung verschiebt sich aufgrund der Veresterung von 1750 cm^{-1} zu 1739 cm^{-1} . Die Schwingungsbanden im NIR-Spektrum (Abbildung 29 rechts) sind für die Produkte mit längeren aliphatischen Ketten (C_{16} und C_{18}) stärker als die für kürzere aliphatische Ketten (C_{10}). Die Täler bei 1732 nm und 1764 nm sind sehr ausgeprägt und der Bereich von 1800 nm bis 2200 nm zeigt im Vergleich zum PE-Spektrum eine sehr viel höhere Reflexion.

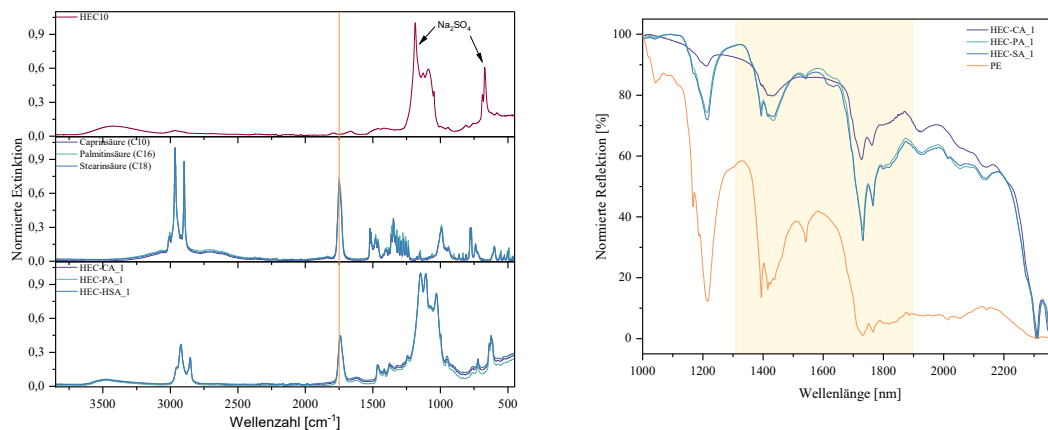


Abbildung 29: Links: IR-Spektren der Edukte und der Produkte M1_HFA. Rechts: NIR-Spektrum der Produkte M1_HFA mit PE als Referenz.

Dem SKZ wurden 10 g der mit Stearinsäure modifizierten Hemicellulose HEC-SA_2 zur Compounding zur Verfügung gestellt.

8.3.3.3 Veresterung mit Neodecansäure

Die Reaktionslösungen der Test-Modifikationen waren nach Reaktionszeit tiefbraun. Nach Zentrifugation wurde ein schwarz-brauner Feststoff erhalten. Die isolierten Feststoffe der Testansätze HEC-NDA_1 und -2 wurden zunächst mit Ethanol (95 % und 80 %) gewaschen, wodurch diese eine beige Farbe bekamen. Im Anschluss wurde mit Wasser gewaschen, hierbei färbten sich die Feststoffe dunkelbraun. Zudem entstand bei den Waschungen mit Wasser sehr viel Schaum und ein Großteil des Feststoffs wurde hierdurch mit abgetrennt. Aufgrund dieser Beobachtungen wurden die Produkte der Testansätze HEC-NDA_3 und -4 ausschließlich mit Ethanol (95 % und 80 %) gewaschen.

Die Ausbeuten der ersten Testreihe lagen bei 0,2 %. Während in den IR-Spektren (Abbildung 30 B) der beiden ersten Testansätze 29 und 30 neben Produkt auch Edukt-Signale zu erkennen sind. Zeigen die IR-Spektren (Abbildung 30 C) der Testansätze 31 und 31 fast ausschließlich Schwingungsbanden, die Na_2SO_4 zugeordnet werden können.

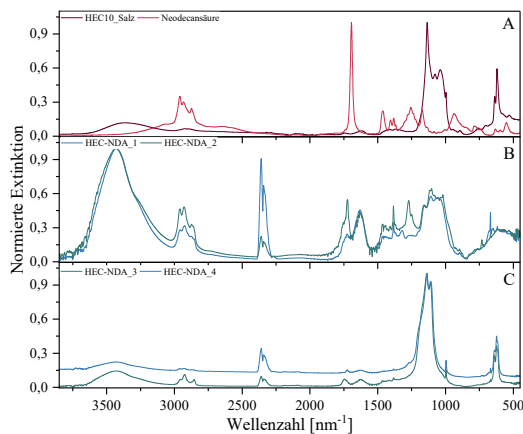


Abbildung 30: IR-Spektren der isolierten Feststoffe aus den Testreaktionen HEC-NDA.

8.3.3.4 Veresterung mit D-Leucin

Bei den Test-Modifikationen HEC-DLeu_1 und -2 war bei CDI Zugabe eine große Schaumbildung beobachtet. Dieser wurde mit einem Spatel vermischt, da der Rührfisch keine ausreichende Durchmischung bewerkstelligte. Zur Isolation des Produkts wurde die Reaktionslösung filtriert, da ein Teil des Reaktionsproduktes durch den Filter lief, wurde das Filtrat anschließend zentrifugiert und die gewonnenen Feststoffe zusammengeführt. Bei der Waschung des Produkts mit Wasser kam es ebenfalls zu einer starken Schaumbildung. Beim Waschvorgang ging viel Produkt verloren. Durch die Waschung mit Wasser ging viel des isolierten Produkts in Lösung. Nach Trocknung wurden hellgraue Produkte geringer Ausbeute (0,9 % und 0,5 %) erhalten. Die IR-Spektren der isolierten Feststoffe zeigte für beide Produkte eine geringe Umsetzung, hauptsächlich wurde bei beiden Produkten Salz isoliert. Aufgrund der geringen Ausbeuten wurde eine Veresterung mit D-Leucin nicht weiterverfolgt.

8.3.3.5 Veresterung mit 4-tert-Butylbenzoesäure

In den ersten Testansätzen (HEC-TBBA_1 und -2) konnte durch Zentrifugation der Reaktionslösung und anschließender Waschung mit Ethanol (95 %) und VE-Wasser nur wenig Feststoff (6 %) isoliert werden. IR-Analysen zeigten, dass es sich bei den isolierten Feststoffen hauptsächlich um Na_2SO_4 handelt. Die Analyse des Überstands der Waschlösungen zeigte, dass das Produkt während der Ethanol-Waschung in Lösung gegangen ist. Bei einem weiteren Testansatz (HEC-TBBA_3) wurde die Reaktionslösung für 1 h im Kühlschrank gelagert und an jeweils 1 ml der Reaktionslösung eine Präzipitation mit Ethanol (100 % und 50 %) und Wasser getestet. Bei der Präzipitation aus 100 % Ethanol konnte nur Na_2SO_4 gewonnen werden. Die Präzipitate aus 50 % Ethanol und Wasser zeigten keine Na_2SO_4 -Schwingungen. Die besten Ergebnisse wurden bei der Präzipitation und Waschung mit Wasser erhalten, hierbei wurde ein salzfreies Produkt isoliert. Diese

Methode wurde für die restliche Reaktionslösung angewendet. Es wurde ein hellbrauner Feststoff (37%) isoliert. Beim Upscaling von HEC-TBBA_4 wurde weniger Produkt gewonnen (15%). Im Waschvorgang ging viel Produkt verloren. Die IR-Spektren (Abbildung 31 links unten) zeigen saubere Produkte mit markanten Schwingungen. Die NIR-Spektren (Abbildung 31 rechts) zeigen mehrere Täler, bei 1428 nm, 1664 nm, 1690 nm, 1698 nm, 1918 nm, 2138 nm, 2165 nm, 2275 nm und 2314 nm. Das NIR-Spektrum weist eine höhere Reflektion als das PE-Spektrum auf.

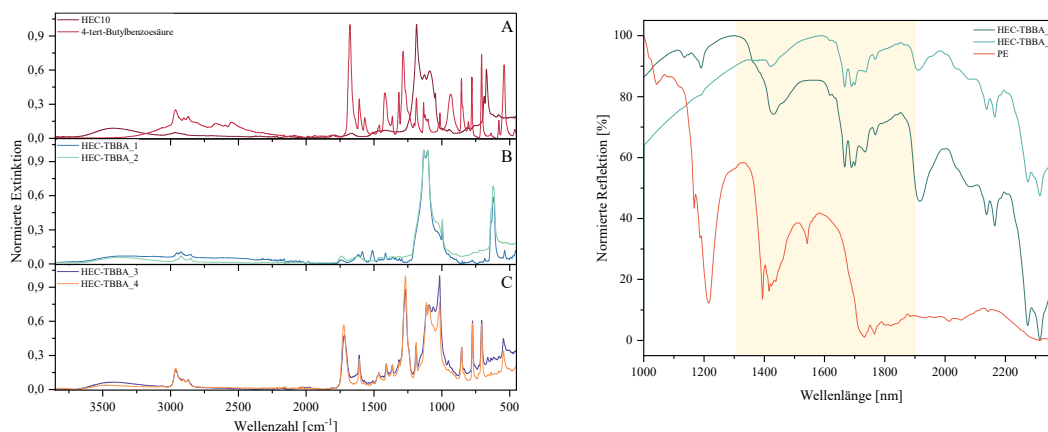


Abbildung 31: Links IR-Spektren der A: Edukte, B: Produkte H-TBBA_33 & -34 und C: H-TBBA_37 & -49. Rechts: NIR-Spektrum der Produkte mit PE als Referenz.

Zur Einarbeitung in die Kunststoffmatrix wurden 3 g HEC-TBBA_4 zur Verfügung gestellt.

8.3.4 Methylierung von Polyphenolen

Aus dem Testansatz CAT-Me_1 wurden 2,52 g eines beige-braunen Produkts isoliert. Um dieses aufzureinigen wurden verschiedene DC-Laufmittel getestet. Es konnte jedoch keine zufriedenstellende Auftrennung erzielt werden. Ein eindeutiger Produkt-Spot ließ sich ebenfalls nicht erkennen. Aufgrund des hohen chromatographischen Aufwands und der verbleibenden Projektzeit, wurde dieser Syntheseweg nicht weiterverfolgt.

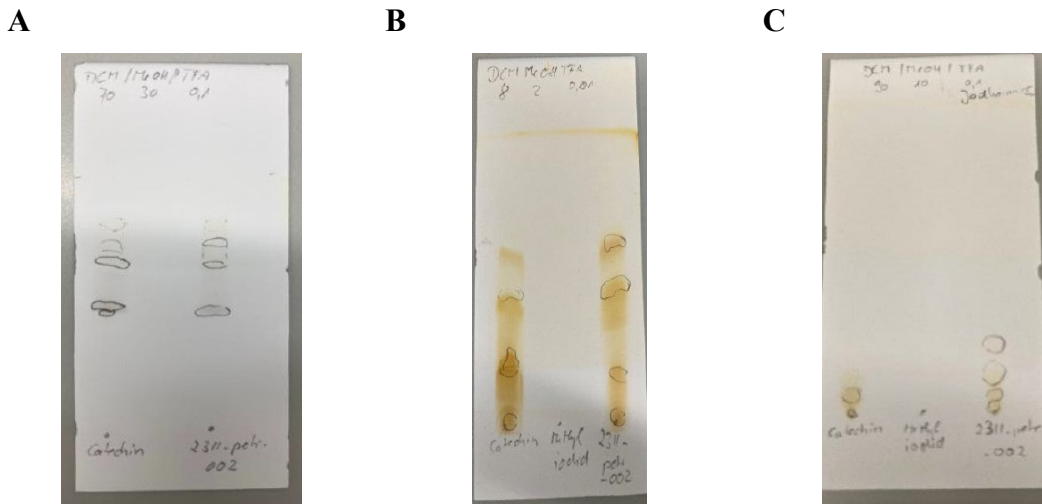


Abbildung 32: DC-Läufe der Edukte Grüntee-Extrakt, Methyljodid und des isolierten Produkts CAT-Me_1 in DCM/MeOH/TFA verschiedener Konzentrationen A: 70/30/0,1, B: 8/2/0,01 und C: 90/10/0,1.

8.3.5 D,L- α -Tocopherol

Das fettlösliche Vitamin E, α -Tocopherol (Toc), besteht aus einem hydroxylierten Chromanring mit einer gesättigten Seitenkette. α -Tocopherol wird vor allem aus Weizenkeimöl, Hafer und Mais isoliert. Die synthetische Form beinhaltet ein Gemisch aus acht Stereoisomeren und wird D,L- α -Tocopherol genannt.

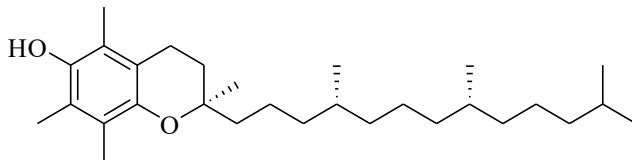


Abbildung 33: Chemische Struktur von α -Tocopherol.

D,L- α -Tocopherol wurde als potentieller Marker ausgewählt, da es durch die vielen Methylgruppen starke IR- und NIR-Signale (Abbildung 34) aufzeigt.

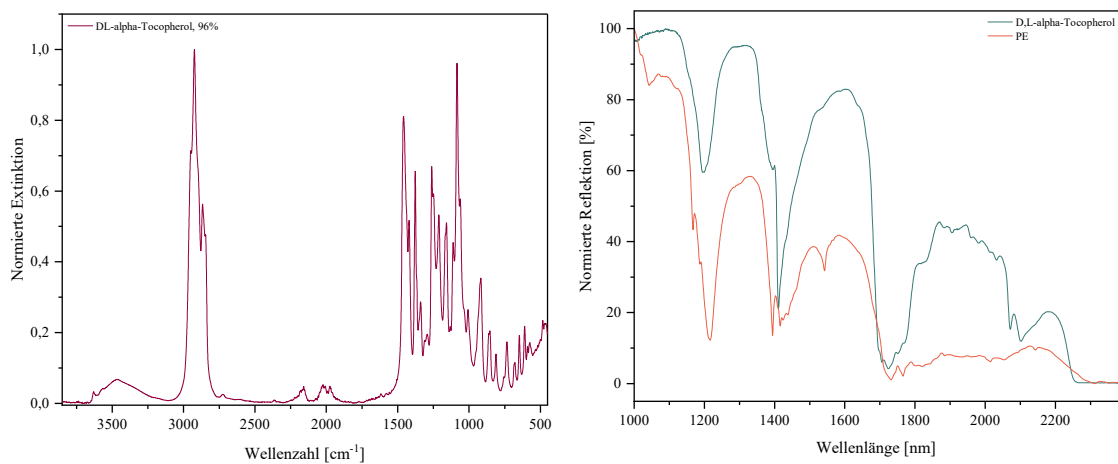


Abbildung 34: Links IR-Spektren Rechts: NIR-Spektrum von α -Tocopherol.

Zur weiteren Verarbeitung zu Compounds wurden 5 g kommerziell erworbenes D,L- α -Tocopherol (Toc) zur Verfügung gestellt.

8.4 Bestimmung des Abbauverhaltens potenzieller Marker

8.4.1 Lagerung bei Prozesstemperatur

Zur Bewertung der optischen Veränderung der potenziellen Marker wurden die Proben vor und nach 40 Minuten Ofenlagerung fotografiert (Abbildung 35). Die hellbeige Hemicellulose (HEC30) weist bei einer Temperatur von 190 °C eine minimale Verfärbung auf, während hellbeige depolymerisierte Hemicellulose (HEC9) keine auffällige Verfärbung zeigt. Das hellbeige, feine DEAE-Glykan zeigt ab einer Temperatur von 170 °C eine zunehmende orangene Verfärbung, zudem wirkt der Feststoff grober. Das hellbeige Hemicellulosestearat (HEC-SA) fängt bereits bei 150 °C an zu schmelzen, bei 170 °C scheint das Produkt Blasen zu schlagen, während bei 190 °C ein flüssiges Produkt vorliegt, das bei Abkühlung wieder fest wird. Der Grüntee-Extrakt (CAT) wird rötlicher, ab einer Temperatur von 190 °C wirft er Blasen und wird dunkelbraun. Der TB-KS-EE-Extrakt ist am anfälligsten für hohe Temperaturen. Dieser zeigt bereits bei einer Temperatur von 150 °C eine starke braune Färbung und ab 170 °C wird das Produkt schwarz, was auf eine Zersetzung von Bestandteilen hindeutet.

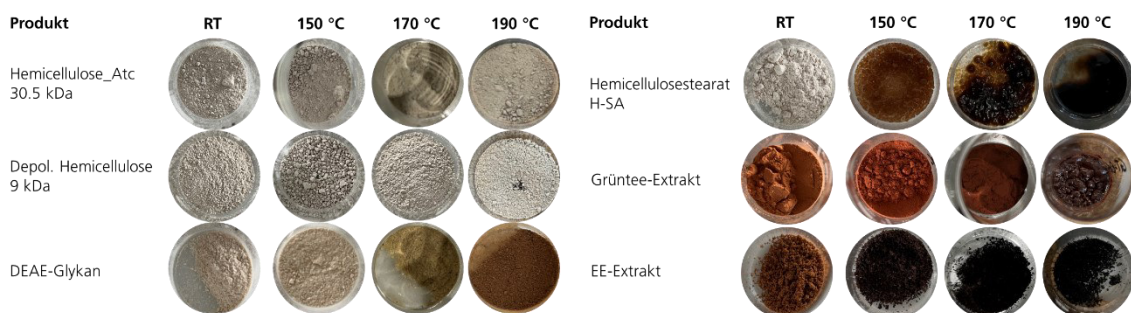


Abbildung 35: Darstellung der optischen Veränderung ausgewählter Marker nach 40 Minuten Lagerung bei verschiedenen Temperaturen.

Um mögliche Veränderungen aufgrund von Strukturänderungen, darzustellen wurden die NIR-Spektren der Proben bei der jeweiligen Temperatur ausgewertet. Abbildung 36 zeigt

die Veränderungen in den NIR-Spektren nach 40 min. bei 190 °C. Bei der reinen Hemicellulose (Abbildung 36, 1_HEC30) ist kaum eine Änderung im NIR-Spektrum zu detektieren, lediglich im Bereich von 1000-1100 nm erfährt die Kurve eine minimale Glättung. Die Schwingungen der depolymerisierten Hemicellulose (Abbildung 36, 2_HEC9) sind bei 150 °C und 170 °C etwas gestreckt, die markanten Schwingungen bleiben aber erhalten. Bei 190 °C sieht das NIR-Spektrum fast identisch zu dem der nicht depolymerisierten Hemicellulose (1_HEC30) aus. Im NIR-Spektrum von DEAE-Glykan (Abbildung 36, 3_HEC-D) kommt es im Bereich von 1000-1100 nm zu einer Abnahme der Reflektion. Die Schwingung (-CONH₂ [49]) bei 1937 nm verschwindet komplett, was auf eine Abspaltung der Amin-Gruppen hindeutet. Hemicellulosestearat (Abbildung 36, 4_HEC-SA) zeigt die deutlichste Abnahme in der Reflektion bei 1000-1100 nm und 1600 nm, dies ist auf das Schmelzen der Probe zurückzuführen. Die Signale um die 1750 nm hingegen werden breiter und intensiver. Der Grüntee-Extrakt zeigt eine deutliche Abnahme der Schwingungsbande bei 1920 nm (H₂O, RCO₂H, ROH [49]), der Rest des Spektrums verändert sich nicht auffallend. Die größten Veränderungen im NIR-Spektrum zeigt der TBKS-EE-Extrakt, hier sinkt die Reflektion im Bereich von 1000-1400 nm deutlich, während die Reflektion im Bereich von 1900 nm ansteigt. Die schon vorher recht schwachen Schwingungsbanden des Produkts verlieren durch die hohen Temperaturen noch an Intensität. Wie optisch bereits zu identifizieren war, zersetzt das Produkt ab einer Temperatur von 150 °C.

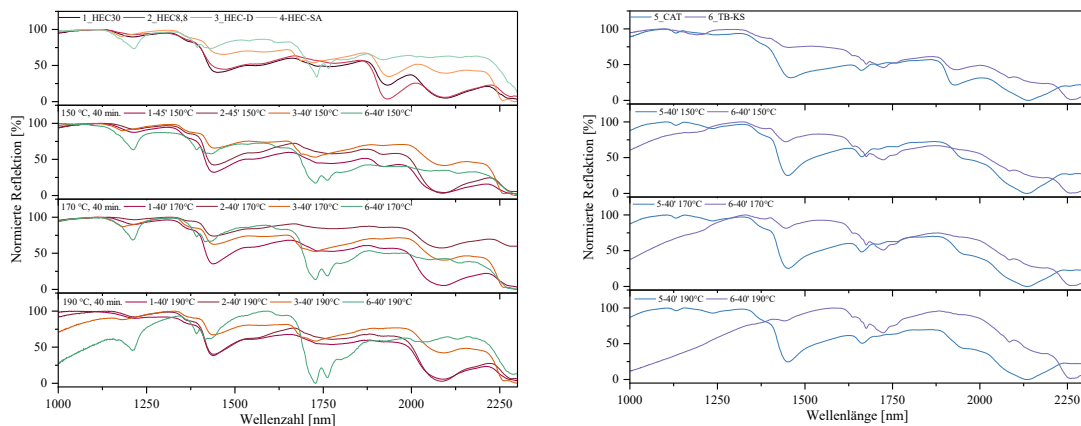


Abbildung 36: NIR-Spektren der potenziellen Marker (vgl. Tabelle 10) nach 40 Minuten Lagerung bei definierter Temperatur.

8.4.2 Thermogravimetrische Analyse

Die Masseverluste der jeweiligen Aufheizphasen und die am Ende zurückgebliebene Restmasse sind in Tabelle 20 dargestellt. Die Ferulasäure verliert bereits in der 1. Aufheizphase 97 % ihrer Masse und zersetzt sich während der Messung komplett. Eine Modifikation mit Fettsäure konnte den Masseverlust um 48 % verringern. Da es sich bei der Probe um das unreine Mischprodukt handelt, zersetzt sich höchstwahrscheinlich zunächst die nicht modifizierte Ferulasäure, während die modifizierte Ferulasäure mit einer Restmasse von 36 % verbleibt. Die Thermostabilität des Grüntee-Extrakts, der Hemicellulosen und modifizierten Hemicellulosen (HEC-SA und HEC-TBBA) ist gut, Der größte

Masseverlust tritt hier in der 1. Aufheizphase auf, was auf Wassereinschlüsse und leicht flüchtige Substanzen zurückzuführen ist. Sie weisen eine Restmasse von >64 % auf (vgl. Abbildung 37). Das DEAE-Glykan und der TB-KS-EE-Extrakt verlieren fast 50 % an Masse, was auf eine teilweise Zersetzung hindeutet, möglicherweise von der eingeführten Gruppe oder enthaltenen Nebenprodukten. Tocopherol und Theobromin als Reinsubstanzen weisen mit 92 % und 88 % Restmasse den geringsten Masseverlust auf.

Tabelle 20: Masseverluste und Restmasse der TGA-Messungen.

Produkt	Masseverlust 1. Aufheizphase	Masseverlust 2. Aufheizphase	Restmasse
Ferulasäure (FER)	97 %	3 %	0,2 %
Modifizierte Ferulasäure (FER-FA)	49 %	16 %	36 %
Hemicellulose 30 kDa (HEC30)	7 % & 21 %	6 %	66 %
Depol. Hemicellulose 16 kDa (HEC16)	9 % & 20 %	4 %	67 %
Depol. Hemicellulose 9 kDa (HEC9)	8 % & 8 %	3 %	81 %
Depol. Hemicellulose 5 kDa (HEC5)	9 % & 23 %	2 %	67 %
Hemicellulosestearat (H-SA)	33 %	3 %	64 %
DEAE-Glykan (HEC-DEAE)	12 %	36 %	52 %
Grüntee-Extrakt (CAT)	4 % & 29 %	2 %	65 %
Theobromin (rein, TB)	1 %	10 %	88 %
Kakaoschalen-Essigester-Theobromin-Extrakt (TB-KS)	3 %	48 %	48 %
Hemicellulose-tert-butylbenzoesäure (HEC-TBBA)	21 %	4 %	75 %
Tocopherol (Toc)	4 %	4 %	92 %

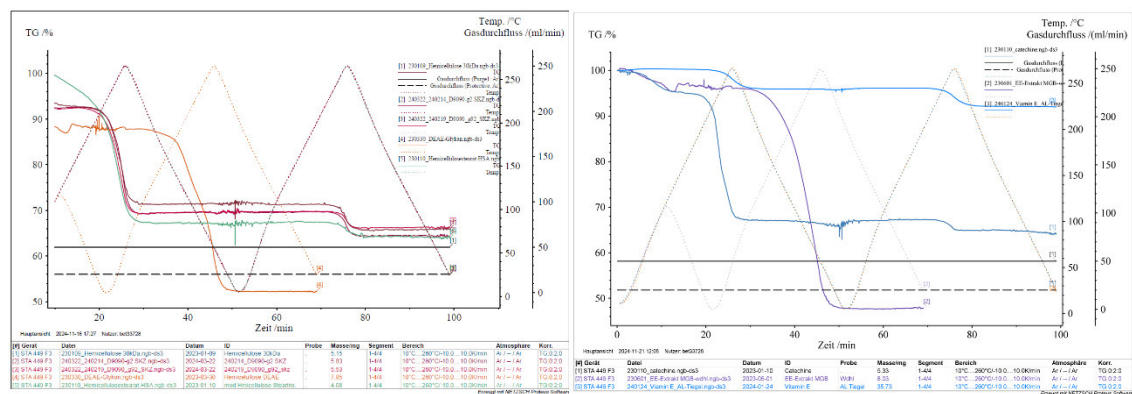


Abbildung 37: Verlauf der thermogravimetrischen Messungen ausgewählter Produkte.

8.5 Einarbeitung potenzieller Marker in eine Polymermatrix in Kleinmaßstab

Um den Einfluss der Verarbeitungsbedingungen des Laborcompounders auf die Polymermatrix zu bestimmen, wurden bei verschiedener Verweilzeit und Verarbeitungstemperatur hergestellte Probenchips fotografiert (Abbildung 38).

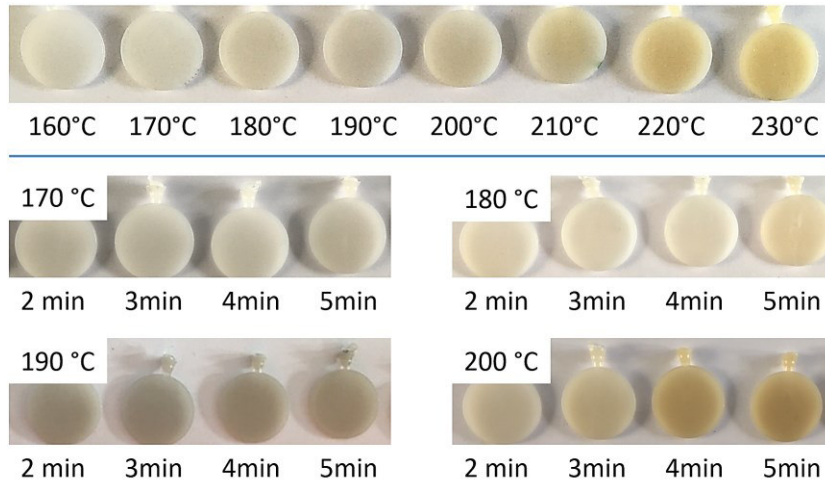


Abbildung 38: Optisches Erscheinungsbild der reinen Polymermatrix aus PE BB2581 (HDPE).

Bei einer direkten Verarbeitung (Verweilzeit = 0 min) ist ab Verarbeitungstemperaturen von 190°C mit steigender Temperatur zunehmende gelbliche Verfärbung des Materials erkennbar, die auf den Beginn des thermischen Abbaus schließen lässt. Bei der Betrachtung der Verweilzeiten ist bei 170 °C für den betrachteten Zeitraum keine optische Veränderung der Matrix zu erkennen. Wiederum ist mit steigender Temperatur ein früheres Einsetzen einer Verfärbung auszumachen. Bei 180 °C ist nach 5 min eine leichte Verfärbung zu erkennen, wohingegen ein vergleichbarer Einfluss bei 200 °C schon nach 2 min zu beobachten ist. Daher wurde für die folgenden Versuche zur Einarbeitung der Marker eine eher niedrige Temperatur von 170 °C gewählt, um einen optischen Einfluss der Marker auf die Matrix beurteilen zu können.

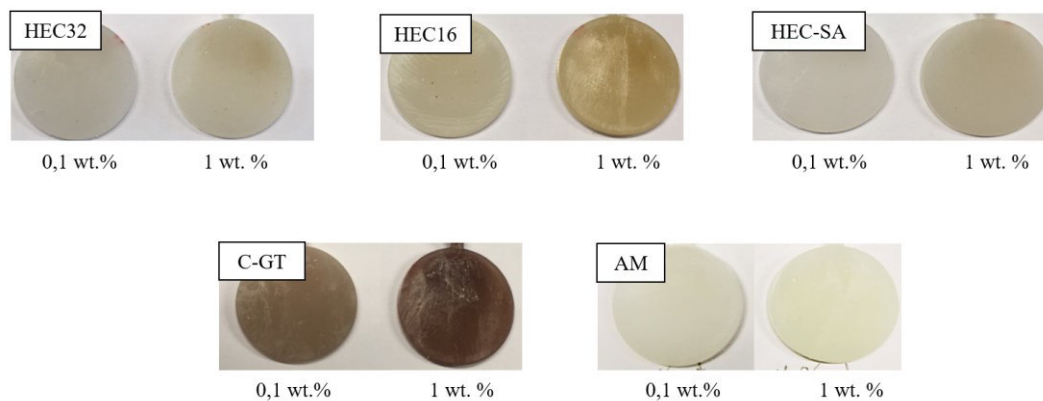


Abbildung 39: Optisches Erscheinungsbild der verwendeten Marker in Abhängigkeit der Konzentration.

Weiterhin wurden Probekörper mit Markerkonzentrationen von 0,1 Gew.-% und 1,0 Gew.-% hergestellt und der Einfluss auf das optische Erscheinungsbild untersucht (Abbildung 39). Das Einbringen der organischen Marker brachte in allen Fällen eine Einfärbung bei beiden Konzentrationen mit sich. Den geringsten Effekt konnte bei der modifizierten Hemicellulose (HEC-SA) beobachtet werden. Das Catechin (C-GT) hingegen führte auch bei einer Konzentration von 0,1% zu einer starken rötlich braunen Färbung des Materials. Bei der Verarbeitung (Verweilzeit = 0 min) der reinen Hemicellulose (HEC32, HEC16) konnten eine Vielzahl farbiger Partikel in den Probekörpern festgestellt

werden. Bei Verwenden einer höheren Verweilzeit in Extruder konnte die Größe dieser Agglomerate verringert werden konnten (siehe Abbildung 40). Dies ist vermutlich auf die hohe Polarität und Kettenlänge der Hemicellulose zurückzuführen, wodurch sind in der unpolaren Matrix leichter Agglomerate des Markers bilden können. Zudem ist dies ein Indiz für eine geringe Mischleistung des Laborextruders. Eine Verwendung des Markers im technischen Maßstab ist jedoch an dieser Stelle noch nicht auszuschließen, da durch die Auslegung der Schneckenengeometrie eines Industriextruders die dispersive und distributive Mischleistung angepasst werden kann.

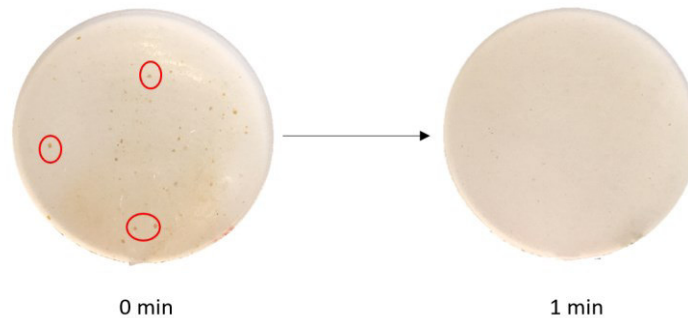


Abbildung 40: HEC32 nach der Verarbeitung im Laborextruder bei verschiedenen Verweilzeiten. Die in der zweiten Versuchsschleife hergestellten Probenchips mit HEC9 und HEC5 zeigten eine zunehmende bräunliche Verfärbung bei erhöhten Konzentrationen vergleichbar zu Proben mit HEC16. In Abbildung 41 ist eine Konzentrationsreihe zwischen 0,1 – 1,0 Gew.-% von HEC9 im Vergleich mit AM dargestellt. Beide Proben zeigen eine schon bei einer Konzentration von 0,1 Gew.-% eine leichte bräunliche bzw. grünliche Verfärbung durch den Marker bis hin zu einer deutlichen Einfärbung bei 1,0 Gew.-%.

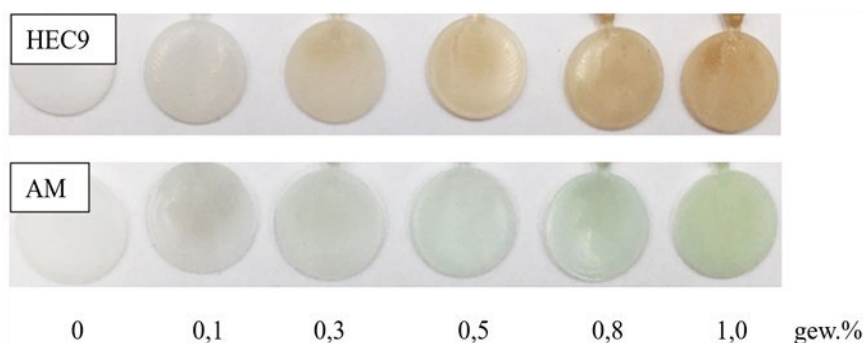


Abbildung 41: Optisches Erscheinungsbild von Probenchips einer Konzentrationsreihe von HEC9 im Vergleich mit AM.

Bei der Langzeittemperaturlagerung war bei C-GT sowie HEC9 mit längerer Lagerzeit eine zunehmend tiefere Farbe bei den Proben mit den organischen Markern zu erkennen. Dies ist ein Hinweis auf langsam ablaufende thermische Prozesse der organischen Marker bei erhöhter Temperatur. Möglich sind hierbei Prozesse vergleichbar zu deren der Maillard-Reaktion oder Karamellisierung von Zuckern. Referenzproben mit reinem HD-PE sowie anorganischen Marker zeigen nur leichte optische Veränderungen auf, welche als nicht signifikant bewertet wurden (siehe Abbildung 42).

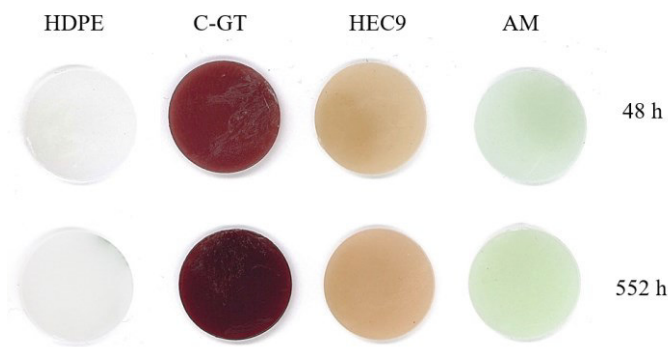


Abbildung 42: Optisches Erscheinungsbild einer Auswahl an repräsentativer Proben nach Ofenlagerung bei 100 °C zu verschiedenen Zeitpunkten.

In Abbildung 43 sind repräsentative Proben der im Messkneten hergestellten Compound-Proben dargestellt. Auch hier war durch die Einarbeitung von TB-KS und HEC-D eine bräunliche Verfärbung der Proben ersichtlich. Bei der Einarbeitung des TB in HDPE war keine geänderte Farbgebung erkennbar, jedoch waren auch nach langen Verweilzeiten von bis zu 10 min Agglomerate in der Probe vorhanden. Die Mischwirkung scheint nicht ausreichend, um im Marker vorhandenen Agglomerate ausreichend zu zerkleinern. Die Anhäufung des TB in Agglomeraten erschwert eine eindeutige Markierung des Materials sowie eine Aussage, welcher Anteil des Markers gleichmäßig im Material dispergiert werden konnte, weshalb dieses für weitere Versuche an Probekörpern ausgeschlossen wurden.

Messkneten-Proben des TB-KS, HEC-D, HEC-SA, HEC16 sowie der AM konnten problemlos verarbeitet werden und zeigten eine vergleichbare Farbgebung wie die MiniLab-Probenchips.

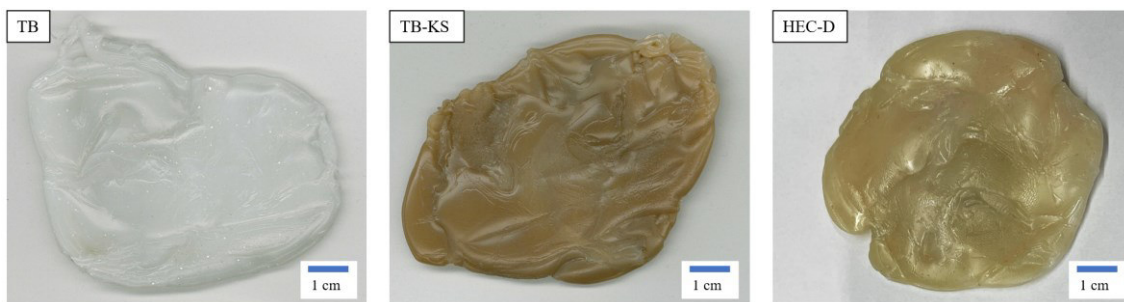


Abbildung 43: Beispielhafte „Teller“-förmigen Compound Proben.

8.6 Untersuchung der NIR-Signatur der potenziellen Marker

Die spektralen Signaturen von CAT (blau) und HEC30 (schwarz) weichen deutlich von dem HDPE-Durchschnittsspektrum (rot) ab, was auf eine gute Erkennbarkeit hindeuten kann (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

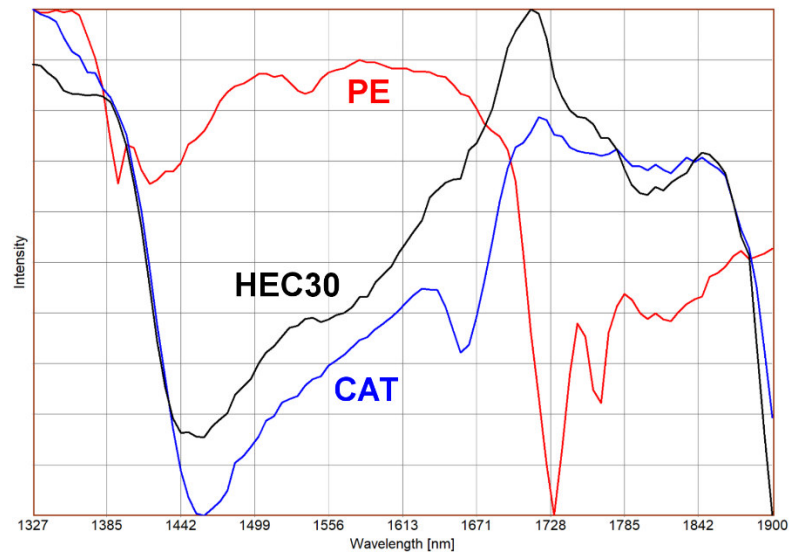


Abbildung 44: Durchschnittsspektren von reinem Catechin und Hemicellulose 30 kDa gegenüber PE.

Im Gegensatz dazu zeigten jedoch die aufgenommenen Spektren der eingearbeiteten Marker im Polymer in einer manuellen Begutachtung zunächst kaum eindeutige Spektralbereiche für ein Anlernen der Materialklassifikation. Lediglich der anorganische Marker zeigt eine deutliche Veränderung des Spektrums (Beispiele in Abbildung 45).

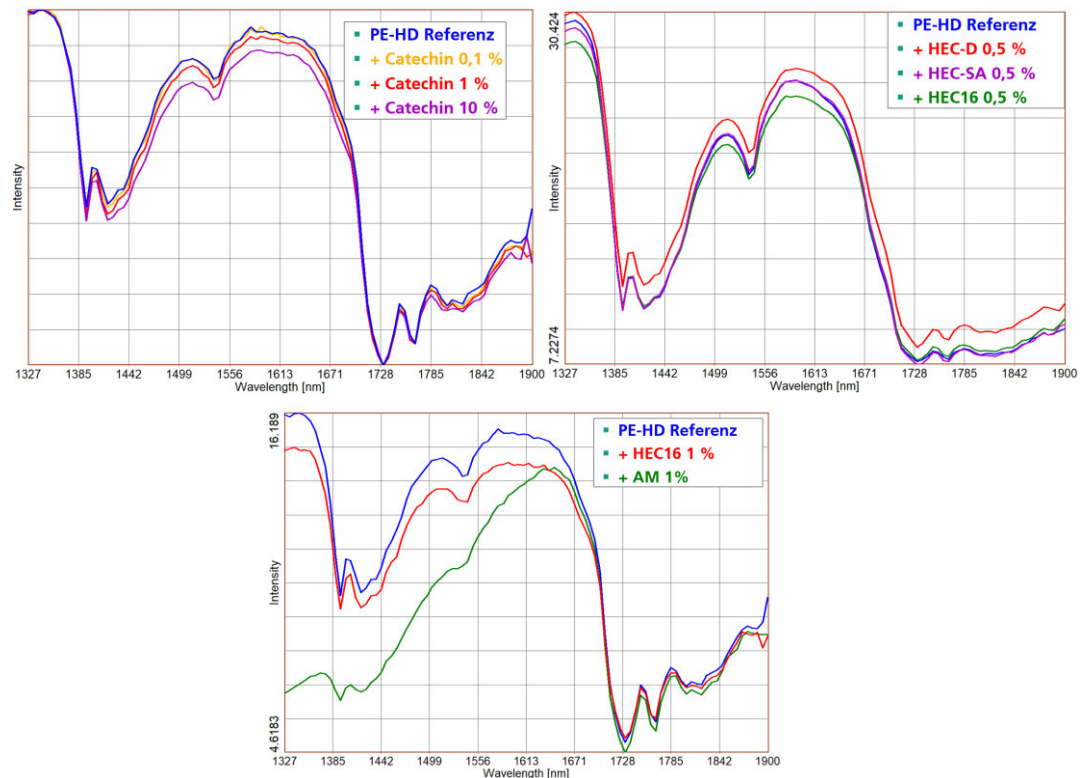


Abbildung 45: Links oben: Referenzspektrum PE gegenüber Beimischungen von Catechin; Rechts oben: PE ggü. Beimischungen von HEC-Derivaten; Unten: PE ggü. HEC16 und AM im Vergleich.

Eine Unterscheidbarkeit der mit Markern versehenen Proben von der PE-Referenz war für Konzentrationen unter 1 % bei allen untersuchten Substanzen zunächst nicht ausreichend robust möglich, wie dies für eine praktische Anwendung erforderlich wäre. Aufgrund der, selbst bei den Probestellern, in Relation zur Probengröße geringen räumlichen Auflösung der NIR-Sensorik, konnten nur wenige unabhängige Spektren je Marker-Klasse aufgenommen werden. Diese geringe Datenbasis zeigte sich als herausfordernd für ein konventionelles Training der Auswertung, was für starke Schwankungen in der Qualität der Erkennung sorgte, die nicht eindeutig auf die Eignung der Marker zurückgeführt werden konnte.

Hier setzte das angewandte Machine Learning an. Das MLP zeigte in fast allen Fällen eine fehlerfreie Unterscheidung der markierten Probenkörper von den reinen PE-Probenkörpern, weshalb die Aussagekraft gering ausfiel. Dementsprechend wurden die Ergebnisse der SVM als wesentliches Entscheidungskriterium für die Eignung der Marker herangezogen (Tabelle 21). Die folgenden Angaben stellen den Anteil dar, von richtig zugeordneten Spektren in Relation zur Gesamtheit der Spektren, jeweils angewendet auf die Unterscheidung zwischen den mit Marker versehenen Proben und den reinen PE-Proben.

Tabelle 21: Ergebnisse des maschinellen Lernens mit Support Vector Machine für die Genauigkeit der Unterscheidung von Proben ggü. PE-Referenzprobe.

Biobasierte Marker	Konzentration [M%]	Probenkörper	Genauigkeit
Catechin (CAT)	1	Chip	84,8 %

Catechin (CAT)	10	Chip	99,7 %
Hemicellulose 30 kDa (HEC30)	0,1	Chip	76,8 %
Hemicellulose 30 kDa (HEC30)	1	Chip	87,1 %
DEAE-Glykan (HEC-D)	0,5	Teller	78,9 %
Depol. Hemicellulose 16 kDa (HEC16)	0,5	Teller	94,6 %
Hemicellulosestearat (HEC-SA)	0,5	Teller	88,8 %
Kommerziell erhältlicher Marker			
	Konzentration [M%]	Probenkörper	Genauigkeit
Anorganischer Marker (AM)	0,5	Teller	99,9 %

Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Erkennbarkeit von Catechin mit einem Anteil von 10 Massenprozent sowie von depolymerisierter Hemicellulose mit 0,5 Massenprozent. Prinzipiell sind auch geringere Genauigkeiten bei einer Sortierung großer Objekte einsetzbar, aufgrund der Fähigkeit des Sortierprozesses ein Objekt anhand einer Mehrheit von Pixelentscheidungen einer bestimmten Materialklasse zuzuordnen. Jedoch sind insbesondere für die Sortierung kleiner Objekte, wie Kunststoff-Flakes, hohe Genauigkeiten aufgrund der geringen Pixelanzahl nötig. Genauigkeiten von mindestens 95 % sind anzustreben, was der ebenfalls getestete kommerziell erhältliche anorganische Marker (AM) aufgrund seiner hohen Unterscheidbarkeit von nahe 100 % demonstriert. Für Catechin könnte gegebenenfalls auch noch bei etwas geringeren Konzentrationen eine ausreichende Erkennung gewährleistet werden. Im Gegensatz dazu ist eine Steigerung der Erkennung von depolymerisierter Hemicellulose bei erhöhtem Anteil im Produkt denkbar, weshalb dieses Molekül als Marker weiterverfolgt wurde.

Die nachfolgend hergestellten Flaschen und Platten wurden vor den Sortierversuchen ebenfalls mittels SVM hinsichtlich der Unterscheidbarkeit zwischen markierten und unmarkierten Proben getestet.

Tabelle 22: Ergebnisse des maschinellen Lernens mit Support Vector Machine für die Genauigkeit der Unterscheidung von Proben ggü. PE-Referenzprobe für Sortiermuster.

Biobasierte Marker	Konzentration [M%]	Probenkörper	Genauigkeit
In PE			
Catechin (CAT)	10	Flasche	99,7 %
Hemicellulose 30 kDa (HEC30)	0,1	Flasche	76,8 %
Hemicellulose 30 kDa (HEC30)	1	Flasche	87,1 %
DEAE-Glykan (HEC-D)	0,5	Flasche	78,9 %
Depol. Hemicellulose 16 kDa (HEC16)	0,5	Flasche	94,6 %
Hemicellulosestearat (HEC-SA)	0,5	Flasche	88,8 %
Kommerziell erhältlicher Marker			
	Konzentration [M%]	Probenkörper	Genauigkeit
Anorganischer Marker (AM)	0,5	Teller	99,9 %

8.7 Einarbeitung der Markersysteme

Der Verfahrensaufbau liegt ein zur Aufbereitung von Kunststoffen im Compoundierprozess gängiger Aufbau zur Grunde, bestehend aus einem Doppelschneckenextruders des Typs ZSE27 Maxx, sowie als Nachfolge einem Wasserbad zur Kühlung der extrudierten Kunststoffstränge und einem Granulator zum Überführen des Compound in Granulat mittels Kaltabschlag. Der Verfahrensaufbau sowie die dazugehörige Schneckenauslegung sind in Abbildung 46 dargestellt.

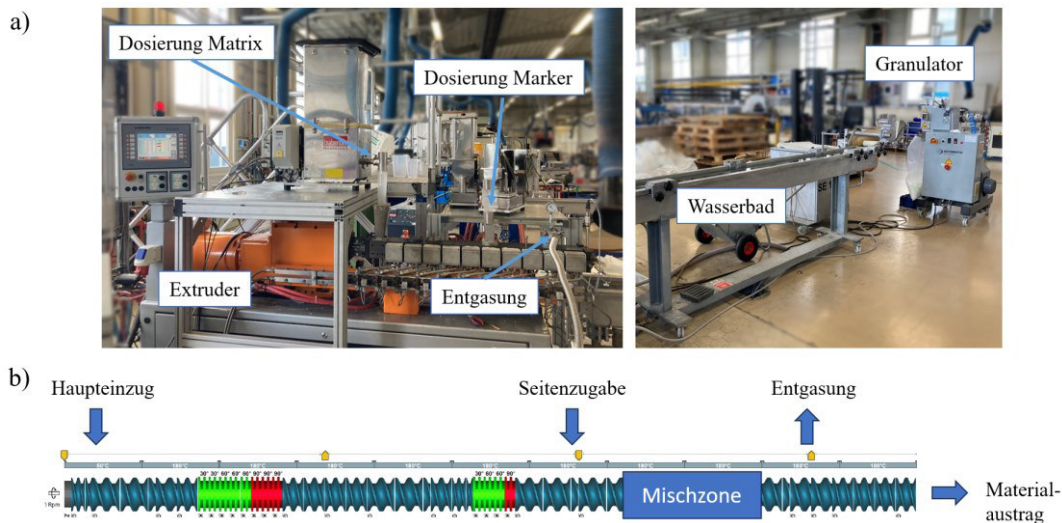


Abbildung 46: Verfahrensaufbau des Doppelschneckenextruders des Typs ZSE27 Maxx mit der genutzten Peripherie a); Für die Marker-Compoundierung ausgelegter Schneckenplan b).

Das Matrixpolymer wurde gravimetrisch in den Haupteinzug der Maschine dosiert. Die Markersysteme wurden gravimetrisch über eine Seitenbeschickung hinzugegeben. Durch die Zugabe der Marker in Gehäuse 7 können scherintensive Schneckenelemente, welche für das Aufschmelzen der Matrix nötig sind, umgangen werden. Das verwendete Schneckendesign wurde auf eine schonende Einarbeitung der Marker nach dessen Zugabe, mit zwei milden Mischzonen ohne intensiven Schereintrag, ausgelegt. Die am Ende des Verfahrenswegs positionierten atmosphärischen Entgasung diente dazu, Gase im Materialsystem abzuführen und somit eine Bläschenbildung im Granulat zu verhindern.

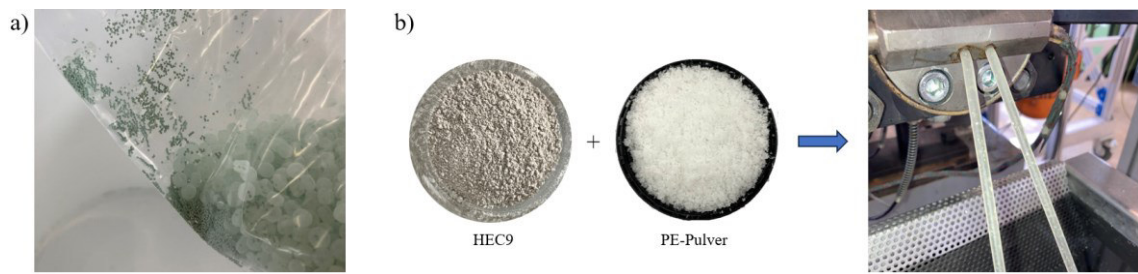


Abbildung 47: Mit AM beladenes HDPE-Granulat a); Schaubild der Compoundierung von HEC9 aus einer Vormischung mit HDPE-Pulver b).

Der Marker AM lag dabei als vom Hersteller des Markers oberflächlich beladenes Granulat vor. Dabei waren leichte Ablagerungen des Markers im Gebinde festzustellen (siehe Abbildung 47a), weshalb dieses vor der Dosierung vermengt wurden, um die Markerpartikel möglichst homogen zu verteilen. Der AM wurde als Masterbatch in der Seitenbeschickung zugegeben und auf die gewünschte Endkonzentration verdünnt. Hierfür wurde eine Dosierung des Typs DSR28 der Kubota Brabender Technologie GmbH verwendet. Bei der Herstellung von HDPE Compounds aus AM ist erneut die in den Vorversuchen beobachtete Grünfärbung des Granulats zu erkennen (Abbildung 48a), welche ebenfalls im Masterbatch deutlich sichtbar ist.

Der organische Marker HEC9 lag als Pulver in einer Menge von ca. 80 g vor. Um HEC9 auf einer für geringe Mengen ausgelegten Dosierwage (Typ: MiniTwin, Firma: Kubota Brabender Technologie GmbH) verarbeiten zu können, wurden 500 g des HDPE BB2589 in Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200 der Retsch GmbH zu Pulver vermahlen und mit dem Marker zu einer Vormischung vermengt. Dies war nötig, da ein Mindestdurchsatz von ca. $150\text{-}200\text{ gh}^{-1}$ nötig sind, um eine ausreichende Dosiergenauigkeit zu erreichen. Da selbst hierdurch die gewünschten Markerkonzentrationen von 0,1 Gew.-% bzw. 0,2 Gew.-% nicht zuverlässig zudosiert werden konnte, wurde zuerst ein Masterbatch mit 1,0 Gew.-% des HEC9 compounding, welche in einem zweiten Schritt über die Seitenzuführung erneut ins Matrixmaterial eingebracht wurde, um auf die gewünschte Konzentration verdünnt zu werden. Bei der Verarbeitung von HEC9 waren im Austragsstrang des Extruders Partikel zu erkennen. Diese konnten als Marker-Partikel identifiziert werden und könnten auf eine nicht ausreichende Homogenität des Compounds hinweisen, welche zugunsten einer schonenden Einarbeitung in der Schneckenauslegung geringgehalten wurde. Es ist zudem zu vermuten, dass die Polaritätsunterschiede zwischen HEC und PE die Bildung von Agglomeraten bevorzugt. Im resultierenden Compound ist, wie in den Vorversuchen im Labormaßstab beobachtet wurde, eine leicht bräunliche Färbung des Granulats erkennbar (Abbildung 48b).

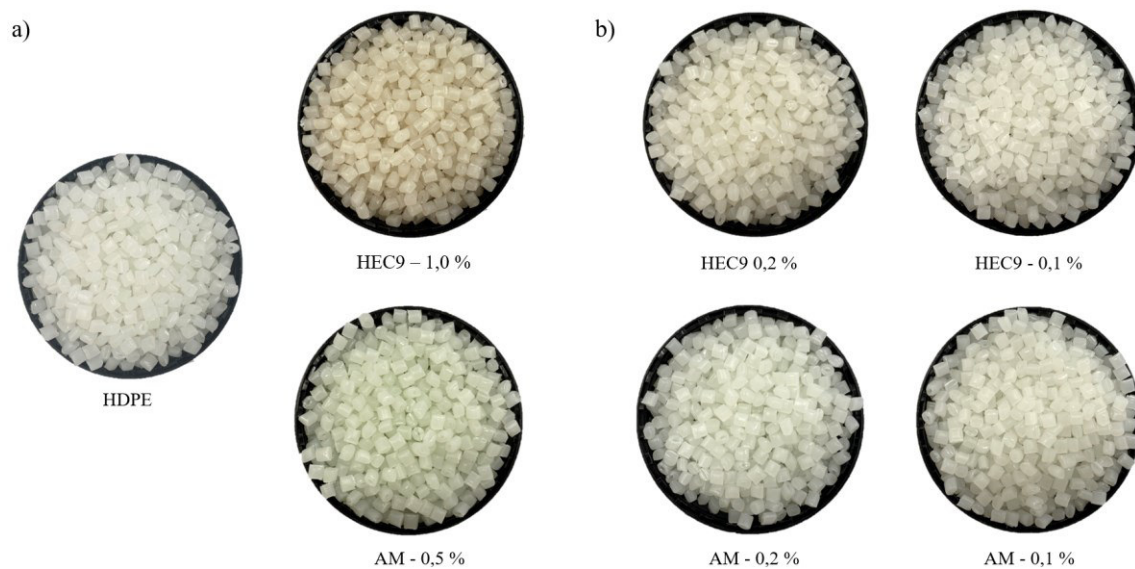


Abbildung 48: Aufnahmen der Compound-Granulate zur optischen Begutachtung. Gegenüberstellung des Ausgangsmaterials mit den Marker-Masterbatches a), und den Compounds in anwendungsrelevanten Konzentrationen b).

Diese einheitliche Einfärbung, lässt ferner darauf schließen, dass teilweise Agglomerate schon im HEC9 Pulver vorliegen. Eine weitere Möglichkeit die Verunreinigungen im Granulat zu beseitigen wäre es schon vor der Einarbeitung das Markerpulver zu vermahlen und zu klassieren. Diese Schritte wurden allerdings für diese Versuche nicht durchgeführt, um den dabei unvermeidlichen Materialverlust auszuschließen. Es war zudem karamellartiger Geruch wahrzunehmen, der bei reinen Marker nicht bemerkbar war. Folglich sind chemische Reaktionen des Markers, wie eine Karamellisierung oder Mallard-Reaktion, während der Verarbeitung wahrscheinlich. In Abbildung 48b sind die Granulate der AM- sowie HEC9-Compounds bei anwendungsrelevanten Konzentrationen abgebildet. Für diese zeigte sich die für diese Marker typischen grün- bzw. bräunlichen Farbgebung in einer mit der Konzentration korrelierender Stärke.

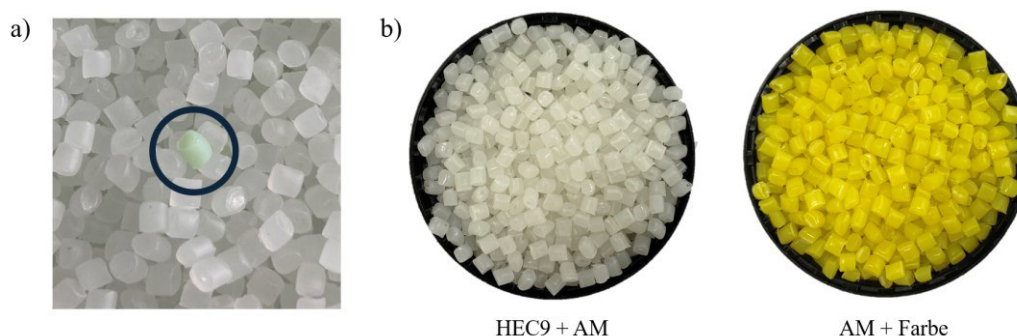


Abbildung 49: Stark eingefärbtes Granulatkorn inmitten von nicht markiertem Material als Folge von intervallartigem zudosieren des AM bei der Herstellung von LDPE FA3227 AM 0,1% a); Aufnahmen der Compound-Granulate von Marker-Marker- und Marker-Farbmischungen b).

Um die in Abschnitt 7.1.1 beschriebenen Sortierbeispiele abbilden zu können wurden zusätzlich zwei LDPE-Typen (FA7220, FA3227) markiert. Aufgrund der geringen verfügbaren Menge an HEC9 konnte diese nicht in LDPE-Systemen getestet werden. Es

wurde sich somit auf AM als Marker beschränkt. Die Verarbeitung von LDPE-FA3227 war ohne Systemanpassungen möglich und resultierte in zu HDPE vergleichbaren Ergebnissen in der Optik. Bei der Compoundierung von LDPE-FA7220 war eine intervallartige Färbung des Granulats erkennbar, welche zu einer Mischung aus stark gefärbten und ungefärbten Granulaten führte (Abbildung 49a). Der Marker-Masterbatch lagerte sich in der Seitenbeschickung ab und wurde intervallweise in den Doppelschneckenextruder eingebracht. Diesem Effekt konnte durch eine stärkere aktive Kühlung der Seitenbeschickung entgegengewirkt werden. Die in Tabelle 13 beschriebene Marker-Marker sowie Marker-Farbcompounds sind in Abbildung 49b dargestellt. Bei der Kombination beider Marker ist eine Überlagerung der Farben sichtbar, wobei die gewählte Farbe die Eigenfarbe des AM überdeckt.

8.8 Herstellung von Sortiermustern

Von den Matrixmaterialien sowie den Compounds mit ausreichend Materialmengen wurden Flaschen blasgeformt. Dabei konnte kein Einfluss der Marker in der Verarbeitung erkannt werden. Aufgrund der geringen Wandstärke von ca. 500 μm waren die in den Compound-Granulat erkennbaren Farbunterschiede mit bloßem Auge nur schwer zu erkennen. Allein bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% des AM war eine leichte Grünfärbung sichtbar (siehe Abbildung 50a). Auch das Pressen der Prüfplatten war nach der initialen Parameterfindung des Pressprogramms für die gewünschte Größe und Wandstärke der Platte ohne Auffälligkeiten möglich. Die geringe Wandstärke führte ebenfalls dazu, dass die Farbgebung der HEC9 Compounds weniger wahrzunehmen waren. Allerdings waren hierbei, wie im Compounds selbst, Agglomerate des Markers sichtbar die bei der schonenden Einarbeitung der Marker nicht ausreichend zerkleinert wurden (siehe Abbildung 50b).

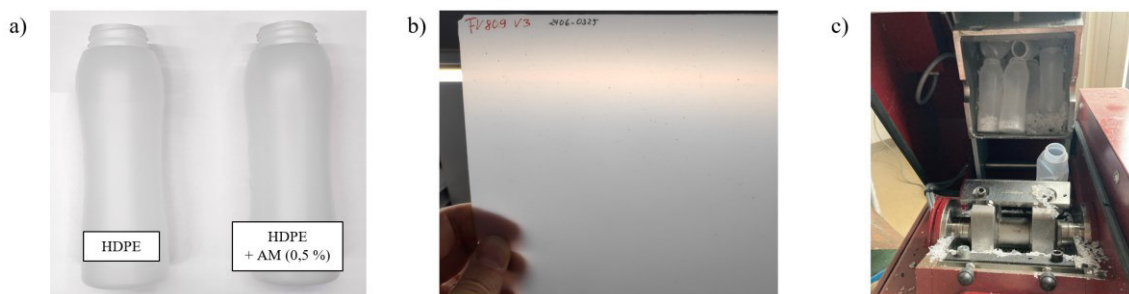


Abbildung 50: a) Repräsentative Darstellung von Blasform-Flaschen mit und ohne AM b) HDPE-Platte mit HEC9 markiert c) Schneidmühle MB 2121 mit im Einzug verbliebener Probekörper.

Für die Flaschen wurde eine Zerkleinerung vor dem Sortieren in einer Schneidmühle erprobt. Hierbei war das Gewicht der einzelnen Flaschen nicht ausreichend, um in das Schneidwerk eingezogen zu werden. Dies führte dazu, dass sich die Blasformkörper im Einzug anstauten (siehe Abbildung 50c). Alle Proben für die Sortierversuche am NIR-Sortierer wurden daher händisch zerkleinert.

8.9 Mechanisches Recycling

Für die Simulation des Verarbeitungs- und Recyclingprozesses wurde die Anlagenkonfiguration aus Abschnitt 7.5 auf einen ZSK26 Mcc Doppelschneckenextruder übertragen und auf den gewünschten Prozess angepasst (Abbildung 51a). Die Compounds wurden gravimetrisch über den Haupteinzug zugegeben und anschließend mittels Kaltabschlag erneut in Granulat überführt. Dieser Schritt wurde anschließend wiederholt. Um eine zusätzliche Temperatur- und Scherbelastung des Materials bei der Verarbeitung simulieren zu können wurden neben der Aufschmelzzone auch weitere Knetelemente im Verfahrensweg verwendet (Abbildung 51b).

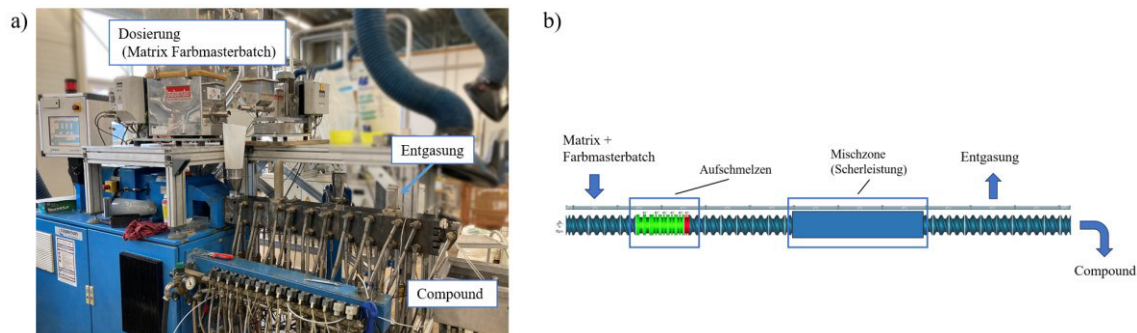


Abbildung 51: Verfahrensaufbau des Doppelschneckenextruders des Typs ZSK26 Mcc mit der für den Versuch genutzten Peripherie a) und der für die Simulation des Verarbeitungs- und Recyclingprozesses verwendeter Schneckenplan b).

Es konnten keine Unterschiede im MFR und MVR bei Markerzugabe festgestellt werden. Nach mehrfachem Recycling der Materialien mit Marker war eine Erhöhung des MFR von bis zu $0,1 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ zu beobachten (Tabelle 23). Die ist jedoch nicht signifikant, um von einem veränderten Materialverhalten auszugehen. Das Matrixmaterial wies bei der DSC-Analytik eine Schmelzpeak bei $135,0 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Aufschmelzenthalpie von $189,6 \text{ J g}^{-1}$ auf. Die Compounds mit HEC9 und AM, sowie die mehrfach recycelten Materialien zeigen keine signifikanten Veränderungen auf (Tabelle 24) auf. Eine optische Änderung, wie z.B. eine dunklere Verfärbung des Materials konnten nicht beobachtet werden. Für eine Weiterentwicklung der Markersysteme zur Markreife sind weitere Untersuchungen nötig mit größeren Mengen Compound, welche unteren realen Bedingungen getestet werden können, notwendig.

Tabelle 23: MFR und MVR für HDPE Compounds vor nach eines 2-fachen Regranulieren.

Compound	MFR / $\text{g } 10 \text{ min}^{-1}$	MVR / $\text{ccm } 10 \text{ min}^{-1}$
HDPE	$1,22 \pm 0,01$	$1,60 \pm 0,01$
HDPE + HEC9 0,2%	$1,20 \pm 0,02$	$1,63 \pm 0,03$
HDPE + AM 0,1%	$1,22 \pm 0,02$	$1,60 \pm 0,02$
HDPE + HEC9 0,2% (regranuliert)	$1,25 \pm 0,02$	$1,63 \pm 0,02$
HDPE + AM 0,1% (regranuliert)	$1,32 \pm 0,02$	$1,74 \pm 0,02$

Tabelle 24: Auswertung von DSC-Messkurven von HDPE Compounds vor nach eines 2-fachen Regranulieren.

Compound	Aufschmelzpeak / °C	Schmelzenthalpie / J g ⁻¹
HDPE	135,0	189,6
HDPE + HEC9 0,2%	135,2	189
HDPE + AM 0,1%	136,3	191,9
HDPE + AM 0,2%	137,0	187
HDPE + HEC9 0,2% (regranuliert)	137,6	189,9
HDPE + AM 0,1% (regranuliert)	135,2	190,3
AM 0,2% (regranuliert)	135,9	188,4

8.10 Begleitende Material- und Stabilitätsuntersuchungen

In Abbildung 52 sind Probeplatten der Compounds nach bis zu 28 Tagen der thermischen Alterung dargestellt. Hierbei ist optisch keine signifikante Veränderung des Materials zu erkennen. Gleiches war auch bei der UV-Alterung in Anlehnung an DIN EN ISO 4892 zu beobachten. Mit zunehmender UV-Alterung war jedoch ein zunehmend sprödes Verhalten des Materials beim Zuschneiden der Proben für weitere Versuche zu beobachten. Es konnte in diesem Verhalten kein Unterschied bei den Compounds ausgemacht werden. Die Versprödung ist ein bekanntes Phänomen bei einer Langzeiteiwirkung von UV-Strahlung. Die verwendeten Materialien waren nicht zusätzlich von Hersteller UV-stabilisiert, was diesem Effekt entgegenwirken würde. Zuschnitte der Probeplatten wurden zu Sortierversuchen mittels NIR-Sorter verwendet.

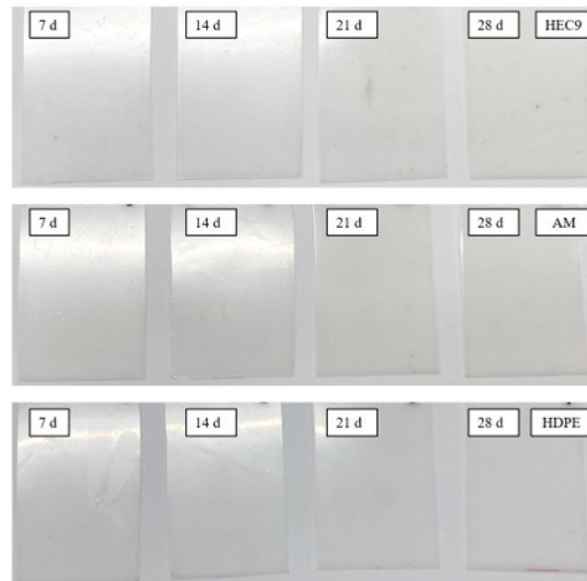


Abbildung 52: Probeplatten der Compounds (PE BB2581, HEC9 (0,2 Gew.-%), AM (0,2 Gew.-%)) nach bis zu 28 Tagen der thermischer Alterung bei 80 °C.

8.11 Übertragbarkeit und Versuche auf Sortierdemonstrator

Es wurde untersucht, ob das Potential besteht, den entwickelten organischen Marker auf weitere Stoffströme zu übertragen. Dazu wurde HEC9 und AM in ein PP-System eingearbeitet. Aufgrund der geringen verfügbaren Mengen an Marken war es nicht möglich für ein weiteres Matrixmaterial ein Masterbatch herzustellen. Um den Einfluss der PE-Matrixmaterial der Marker-Masterbatches auf die NIR-Signatur zu untersuchen, wurde zudem HPDE in PP eingearbeitet. Aus den Materialien wurden anschließend Platten gepresst. Hierbei waren Schlieren bei Platten mit PE-Einmischung zu erkennen (siehe Abbildung 53). Wie bei vorherigen Versuchen mit HEC9 als Marker, waren auch in PP Agglomerate des Markers zu erkennen. Für die Verarbeitung des PP wurde eine Extrudertemperatur auf 210 °C gewählt. Auch bei dieser im Vergleich zur Einarbeitung der Marker in PE um mindesten 30 °C höheren Temperatur konnte keine Veränderung in der Farbigkeit der Marker festgestellt werden. Somit ist aus der optischen Begutachtung kein Hinweis auf einen stärkeren thermischen Abbau der Marker zu erkennen. Platten aus einer Mischung von PP mit AM waren optisch unauffällig. Die hergestellten Platten wurden hinsichtlich Erkennbarkeit untersucht (siehe Abschnitt 718.12).

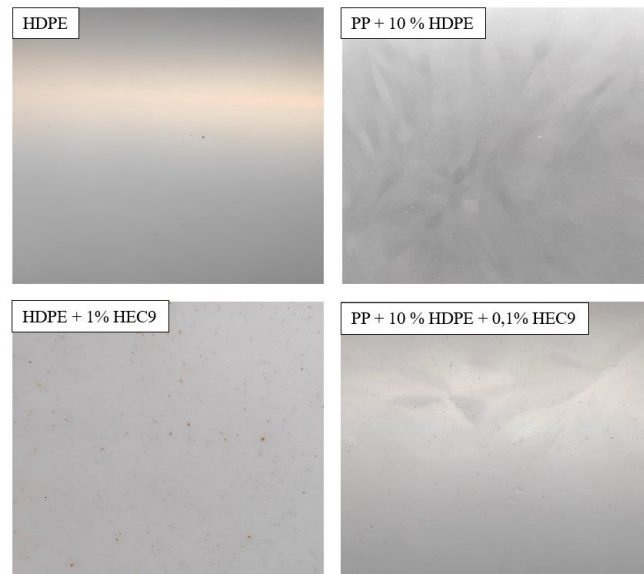


Abbildung 53: Darstellung von Probenplatten verschiedener HDPE-Compounds im Vergleich zu PP-Compounds

8.12 Sortierversuche NIR-Sortierer

Die Sortierversuche lieferten je nach Marker, dessen Konzentration, Basispolymer und Materialpaarung unterschiedliche Ergebnisse, die im Folgenden dargestellt werden. Hierzu wird zur Verbesserung der Übersichtlichkeit auf die wesentlichen Indikatoren der durchschnittlichen Reinheit, Ausbeute und F1-Score eingegangen. Insgesamt wurden 207 einzelne Sortierdurchläufe ausgewertet.

Bei allen Versuchen ist zu beachten, dass bereits wenige falsch als Zielmaterial erkannte Pixel ein Ausblasen auslösen können, weshalb auch Erkennungsgenauigkeiten von 80 % und mehr zu niedrigen Reinheiten führen können. Durch weitere technische Optimierungen wie etwa eine objektbasierte Auswertung könnten die Ergebnisse weiter verbessert werden. Hierauf wurde bewusst verzichtet, zugunsten einer objektiveren Bewertung der Markerpotentiale, ebenso wie auf eine Feinabstimmung der übrigen auch mechanischen Sortierparameter je Sortierszenario, wie es ggf. im laufenden Betrieb in industriellen Anlagen langfristig erfolgen würde.

8.12.1 Vergleich von Markern

HDPE-Versuche

Hemicellulose

Proben: HDPE, HDPE + HEC9 (jeweils Flakes aus Platten)

Zielmaterial: HDPE + HEC9

Erkennung: Individuell je Konzentration angelernt

Beim Anlernen des Materials konnten zunächst gute Erkennbarkeiten der Spektren in der Software festgestellt werden, die sich im Rahmen der Werte der SVM bewegten. In ersten Probeläufen zur Einstellung der Sortiermaschine wurde jedoch festgestellt, dass mit jedem Durchlauf der Anteil fälschlich ausgeblasenen unmarkierten HDPEs zunahm. Hie-

rauf wurden die Probenspektren erneut aufgezeichnet und angelernt, wobei die Ergebnisse bereits in der Software wesentlich gegenüber den zunächst aufgenommenen Spektren verschlechtert waren. Dargestellt sind die jeweils die letzten Ergebnisse.

Tabelle 25: Sortierergebnisse von HEC9 in HDPE.

Markerkonzentration	Reinheit	Ausbeute	F1-Score
0,1 % HEC9	50,8 %	69,2 %	0,59
0,2 % HEC9	48,9 %	67,0 %	0,57
1,0 % HEC9	59,5 %	85,3 %	0,70

Diese Abnahme konnte auf die Verunreinigung der Proben mit feinem Staub, wie er in Abfall-Sortieranlagen unvermeidlicherweise vorkommt, zurückgeführt werden. Die organischen Ablagerungen auf den zunächst reinen HDPE-Referenzproben weisen ein vergleichbares Spektrum zu den Proben mit Hemicellulosemarker auf, wodurch sie ebenfalls ausgeblasen wurden. Lediglich bei höherer Konzentration von 1 % konnte eine Verbesserung der Unterscheidbarkeit erzielt werden, was sich am F1-Score von 0,7 zeigt.

Anorganischer Marker

Proben: HDPE, HDPE + AM (jeweils Flakes aus Flaschen)

Zielmaterial: HDPE + AM

Erkennung: Angelernt auf 0,2 %; bei 0,5 % eigenes Training

Der anorganische Marker zeigt robuste Ergebnisse, die mit der Konzentration zunehmen.

Tabelle 26: Sortierergebnisse von AM in HDPE.

Markerkonzentration	Reinheit	Ausbeute	F1-Score
0,1 % AM	88,5 %	75,4 %	0,81
0,2 % AM	89,5 %	83,7 %	0,87
0,5 % AM	97,0 %	88,4 %	0,93

Proben: HDPE, HDPE + AM (+ Farbe)

Zielmaterial: HDPE + AM (+ Farbe)

Erkennung: Angelernt auf 0,2 % Markerkonzentration ohne Farbe

Um die praktische Anwendung in verschiedenen Formulierungen zu untersuchen, wurde der anorganische Marker mit einem Farbmaterbatch kombiniert. Die Sortierbarkeit wurde durch die Farbe kaum beeinflusst.

Tabelle 27: Sortierergebnisse von AM und Farbe in HDPE.

Markerkonzentration	Reinheit	Ausbeute	F1-Score
0,2 % AM	89,5 %	83,7 %	0,87
0,2 % AM + 0,75 % Farbe	85,1 %	82,9 %	0,84

Kombination von Hemicellulose und anorganischem Marker

Proben: HDPE, HDPE + HEC9 (0,2%), HDPE + AM (0,1%), HDPE + HEC9 (0,2%) + AM (0,1%) (jeweils Flakes aus Platten, nur HDPE + AM aus Flaschen)

Zielmaterial: variierend

Erkennung: Entscheidungsbaum für HDPE unmarkiert, HDPE + HEC9, HDPE + AM und HDPE + HEC9 + AM

Um die Verwendbarkeit von Markerkombinationen zu untersuchen, wurde ein Entscheidungsbaum aufgebaut, der mithilfe von HEC9 und AM vier Materialklassen unterscheiden soll: unmarkiert, nur HEC9-markiert, nur AM-markiert und sowohl mit HEC9 als auch AM markiert. Anschließend wurde untersucht, wie gut die einzelne Klasse aus einer virtuellen Mischung der vier Materialien herausortiert werden kann, indem sie als Zielmaterial definiert wurde und anschließend alle Materialien einzeln prozessiert wurden. Aufgrund der größeren Anzahl an Materialien ist zu beachten, dass der F1-Score im Falle einer zufälligen 50/50-Verteilung aller Materialien zwischen Eject und Pass nicht 0,5 betragen würde, sondern 0,33.

Tabelle 28: Sortierergebnisse von HEC9, AM und deren Kombination in HDPE.

Zielmaterial	Reinheit	Ausbeute	F1-Score
HDPE + HEC9 (0,2%)	37,5 %	62,0 %	0,47
HDPE + AM (0,2%)	70,3 %	82,3 %	0,76
HDPE + HEC9 (0,2%) + AM (0,1%)	38,2 %	64,1 %	0,48

Wie in den Versuchen zuvor zeigt sich, dass der anorganische Marker die beste Erkennbarkeit erlaubt. Die Reinheit in der erzeugten Fraktion wird hauptsächlich durch Material gemindert, welches sowohl mit HEC9 als auch AM markiert ist und zu rund einem Viertel ebenfalls im Eject landete. Der HEC9-Marker zeigt wie zuvor die Anfälligkeit für eine Verwechslung mit Verschmutzungen auf der Probenoberfläche. Dies setzt sich auch bei Kombination mit anderen Markern entsprechend fort.

LDPE-Versuche

Proben: LDPE (Typ 1 / 2), LDPE (Typ 1 / 2) + AM (jeweils Flakes aus Flaschen)

Zielmaterial: LDPE + AM

Erkennung: Konzentrationen und Typen individuell angelehrt

Das zerkleinerte Flaschenmaterial der reinen LDPE-Typen wurde in der Sortierung gegenüber dem markierten Material gleichen Typs getestet.

Tabelle 29: Sortierergebnisse von AM in LDPE.

Markerkonzentration	Reinheit	Ausbeute	F1-Score
FA3227 + 0,1 % AM	50,5 %	71,4 %	0,59
FA3227 + 0,2 % AM	53,3 %	90,9 %	0,67

FA7220 + 0,1 % AM	56,6 %	86,3 %	0,68
FA7220 + 0,2 % AM	59,3 %	88,5 %	0,71

Bei beiden LDPE-Typen fallen die Sortiergenauigkeiten mit einem F1-Score von maximal rund 0,7 eher gering aus. Bei Typ 1 (FA3227) ist in der niedrigen Konzentration des Markers zusätzlich ein deutlicher Abfall gegenüber der Konzentration von 0,2 % zu sehen. Eine mögliche Erklärung kann darin bestehen, dass die in den LDPE-Typen verwendeten Additive in ähnlichen Wellenlängenbereichen reagieren wie der Marker. Dies könnte den eigentlichen Effekt des Markers überlagern, was dafürspräche, warum Typ 1, welcher UV-stabilisiert und für hohe Beanspruchungen ausgelegt ist, schlechter für die Kombination mit dem Marker geeignet scheint.

HDPE-LDPE-Versuche

Proben: HDPE + Marker vs. LDPE (Typ1) (bei HEC9 jeweils Flakes aus Platten, bei AM jeweils aus Flaschen)

Zielmaterial: HDPE (+ Marker)

Erkennung: Individuell je Marker angelernt

Im Folgenden wurde untersucht, wie Marker eingesetzt werden können, um die Sortierbarkeit von HDPE gegenüber LDPE zu verbessern. Hierzu wurden markierte/unmarkierte HDPE-Proben gegenüber LDPE des Typs 1 in individuellen Paarungen für eine binäre Unterscheidung angelernt und sortiert. Die unmarkierte Referenzprobe dient zur Überprüfung, wie sehr bereits der Unterschied zwischen LDPE und HDPE für den Sortiererfolg verantwortlich ist.

Tabelle 30: Sortierergergebnisse von markiertem HDPE gegenüber unmarkiertem LDPE.

Marker HDPE	Reinheit	Ausbeute	F1-Score
0,2 % HEC9	90,4 %	83,7 %	0,87
0,2 % AM	93,0 %	84,6 %	0,89
unmarkiert	95,8 %	81,6 %	0,88

Es zeigt sich, dass bereits mit unmarkierten HDPE- und LDPE-Proben eine gewisse Unterscheidung prinzipiell möglich ist. Die Kombination mit Markern zeigte praktisch keinen Einfluss auf das Ergebnis. Da in der Praxis eine weitaus größere Vielfalt von Formulierungen existiert als im Projekt abgebildet werden konnte, könnten Überlappungen etwa in der Additivierung eine NIR-basierte Unterscheidung von LDPE und HDPE erschweren. Hier könnten Marker dann eventuell zur Unterscheidbarkeit beitragen, was experimentell überprüft werden müsste.

8.12.2 Alterung

Hemicellulose

Proben: HDPE, HDPE + HEC9 0,2 % (jeweils Flakes aus kleinen Platten)

Zielmaterial: HDPE + HEC9 (0,2 %)

Erkennung: Angelernt auf 0,2 % Markerkonzentration ungealtert (s. HDPE-Versuche)

Die Probenmenge der gealterten Proben ist recht gering, da für jede Alterungsdauer aus Ofen und UV-Bewitterung je Material nur in etwa die Fläche einer Spielkarte zur Verfügung steht. Dies führt zu größeren Schwankungen in den Ergebnissen. Die UV-bewitterten Proben zeigten ab 21 Tagen ein sprödes Verhalten, das bei 28 Tagen noch stärker ausgeprägt war. Statt zu schneiden wurden die Proben daher vorsichtig in die gewünschte Größe gebrochen.

Tabelle 31: Sortierergebnisse von ofengelagerten Proben mit HEC9 in HDPE.

Dauer Ofenlagerung	Reinheit	Ausbeute	F1-Score
0 Tage	48,9 %	67,0 %	0,57
7 Tage	57,0 %	64,9 %	0,61
14 Tage	56,1 %	62,2 %	0,59
21 Tage	54,0 %	60,0 %	0,57
28 Tage	52,2 %	55,6 %	0,54

Die Ofenlagerung zeigt kaum Einfluss auf die bereits niedrigen Erkennungsgenauigkeiten der Hemicellulose.

Tabelle 32: Sortierergebnisse von UV-bewitterten Proben mit HEC9 in HDPE.

Dauer UV-Bewitterung	Reinheit	Ausbeute	F1-Score
0 Tage	48,9 %	67,0 %	0,57
7 Tage	56,0 %	62,2 %	0,59
14 Tage	50,1 %	48,9 %	0,49
21 Tage	53,4 %	58,6 %	0,56
28 Tage	56,7 %	66,7 %	0,61

Auch die Ergebnisse der UV-Bewitterung schwanken im selben Wertebereich, weshalb auch hier von keiner Abnahme der Erkennbarkeit auszugehen ist.

Anorganischer Marker

Proben: HDPE, HDPE + AM 0,2 % (jeweils Flakes aus kleinen Platten)

Zielmaterial: HDPE + AM (0,2%)

Erkennung: Angelernt auf 0,2 % Markerkonzentration ungealtert (s. HDPE-Versuche)

Wie bei den gealterten mit Hemicellulose markierten Proben wurden die Probenplättchen zerkleinert, wobei nach 21 und 28 Tagen ein sprödes Verhalten zu beobachten war.

Tabelle 33: Sortierergebnisse von ofengelagerten Proben mit AM in HDPE.

Dauer Ofenlagerung	Reinheit	Ausbeute	F1-Score
0 Tage	89,5 %	83,7 %	0,87
7 Tage	90,9 %	66,7 %	0,77
14 Tage	94,4 %	77,8 %	0,85
21 Tage	97,0 %	71,1 %	0,82
28 Tage	93,0 %	88,9 %	0,91

Die Ofenlagerung zeigte keine eindeutige Veränderung und insbesondere Verschlechterung der Sortierbarkeit.

Tabelle 34: Sortierergebnisse von UV-bewitterten Proben mit AM in HDPE.

Dauer UV-Bewitterung	Reinheit	Ausbeute	F1-Score
0 Tage	89,5 %	83,7 %	0,87
7 Tage	92,9 %	86,7 %	0,90
14 Tage	93,3 %	64,3 %	0,76
21 Tage	96,9 %	69,2 %	0,81
28 Tage	91,8 %	74,2 %	0,82

Ab 14 Tagen UV-Bewitterung scheint sich eine geringe Verschlechterung der Ergebnisse einzustellen, wobei statistische Schwankungen nicht ausgeschlossen werden können.

8.12.3 Übertragbarkeit auf andere Polymersysteme

Zielmaterial: PP + Marker

Erkennung: Individuell je Marker angelernt

Zur Bewertung der Übertragbarkeit auf andere Polymersysteme wurden die Marker ebenfalls in PP eingearbeitet.

Tabelle 35: Sortierergebnisse von HEC9 bzw. AM in PP.

Markerkonzentration	Reinheit	Ausbeute	F1-Score
0,1 % HEC9	49,8 %	75,3 %	0,60
0,2 % AM	90,8 %	83,0 %	0,87

Die beiden Marker zeigen nahezu identische Ergebnisse zu den Sortierversuchen mit HDPE bei gleichen Konzentrationen (F1-Score HEC9: 0,59; AM: 0,87). Dies zeigt die prinzipielle Anwendbarkeit zumindest des anorganischen Markers auch bei PP.

9 Zusammenfassung

9.1 Extraktion polyphenolhaltiger und Hemicellulose-basierter Rohstoffe

Die Extraktion und Depolymerisation von Hemicellulose aus entpektinisiertem Apfeltrester ist am Fraunhofer IWKS gut etabliert und konnte in den letzten Jahren hinsichtlich Reinheit und Ausbeute weiterhin verbessert werden. Durch den am IWKS entwickelten Extraktionsprozess können Hemicellulosen mit einer Ausbeute von 60 % und einer Molekülmasse zwischen 30-45 kDa pro Charge gewonnen werden. Der Salzgehalt der Depolymerisate konnte durch Anpassungen im Prozess von über 20 % auf unter 1 % gesenkt werden. Durch den recht variablen Depolymerisationsprozess kann die Größe der Depolymerisate in einem Bereich von 1,4-10 kDa angepasst werden (7.2.1, 8.2.1). Die erhaltenen Hemicellulosen zeigen eine gute Thermostabilität (8.4.1, 8.4.2). Aufgrund minimaler Verunreinigungen im ppm-Bereich des Produkts mit Polyphenolen, zeigt dieses in der Anwendung oftmals eine braune Färbung der Materialien. Aufgrund der anlagentechnischen Ausstattung am IWKS, konnte im Rahmen der Projektlaufzeit nicht ausreichend depolymerisierte Hemicellulose zur Verfügung gestellt werden, um daraus größere Mengen Compound herzustellen. Positiv anzumerken ist, dass aus dem im kilotonnen Maßstab anfallenden Apfeltrester ein interessanter Marker gewonnen werden konnte.

Die Extraktion von Polyphenolen aus Kakaoschalen mit der Pilot-Extraktionsanlage war nicht erträglich. Trotz des hohen Gehalts an Polyphenolen in Kakaoschalen, wurden mittels HPLC-Analysen der Heißwasser- und Essigsäureethylester Extrakte nur geringe Mengen an Polyphenolen nachgewiesen (7.2.2, 8.2.2). Der Grund hierfür liegt in der langen Aufheizphase der Extraktionsanlage. Während dieser Zeit wird das Extraktionsmedium bereits im Kreis gefahren und kommt dabei mit dem zu extrahierenden Rohstoff in Kontakt. Diese Zeit ist ausreichend, um die extrahierten Polyphenole zu degradieren. Mit der vom IWKS geplanten modularen Extraktionsanlage, in der das Extraktionsmedium separat aufgeheizt werden kann, ist die Extraktion von Polyphenolen vielversprechender. Positiv anzumerken ist, dass mit dem Extraktionsmedium Essigsäureethylester die vorhandenen Polyphenole fast vollständig aus dem HWE extrahiert werden können. Die fest-flüssig Extraktion der Kakaoschalen durch Mazeration lieferte etwas höhere Ausbeuten an Theobromin. Es konnte nicht ausreichend reines Produkt durch die Extraktion von Kakaoschalen gewonnen werden. Dies zeigt sich vor allem in den Untersuchungen der Thermostabilität (8.4.1, 8.4.2).

9.2 Modifikation biobasierter Marker

Die Modifikation von Naturstoffen bietet diverse Vorteile. Durch die Verknüpfung mit thermostabilen Gruppen kann ein potenzieller Marker eine höhere Temperaturbeständigkeit erlangen. Des Weiteren kann die Erhöhung der Hydrophobizität durch das Einbringen hydrophober Gruppen die Einarbeitung in die Matrix verbessern. Eine gute Thermostabilität ist für das Compoundieren wichtig, da hierbei Temperaturen über 150 °C genutzt werden. Das Einführen von NIR-aktiven Gruppen kann die Erkennung in der Kunststoffmatrix begünstigen. Dies ist von Interesse, da im NIR-Bereich die Absorptionsbanden viel breiter sind und stärker überlappen als im mittleren Infrarotbereich. Des Weiteren

fallen viele Molekülschwingungen und damit deren Oberton- und Kombinationsbanden zusammen. Die auffälligsten Absorptionsbanden werden durch die Oberton- und Kombinationsbanden der molekularen Grundschnwingungen der funktionellen Gruppen C-H-, N-H-, O-H- und S-H hervorgerufen. PE hat sehr starke Absorptionsbanden, die durch die Vielzahl an CH₂-Ketten entstehen. Naturstoffe unterscheiden sich dahingehend von PE, als dass diese neben CH_n-Schwingungen charakteristische Schwingungen funktioneller Gruppen wie C-O (Alkohole, Ether, Säuren, Ester), N-H (Amine, Amide), NO₂ (Nitrogruppen), C=C (Aromaten, Alkene), C=O (Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester) ausweisen. Die Schwierigkeit in der Herstellung biobasierter Marker war es, Moleküle mit starker NIR-Signatur herzustellen oder zu isolieren. Eine starke bzw. charakteristische NIR-Signatur ist von großer Bedeutung, da viele der Obertonschwingungen zusammenfallen, was zu einer Überlagerung der Marker- durch die PE-Schwingungen führt. Eine weitere Schwierigkeit ist die Limitierung des Messbereichs auf das Messfenster, des in der Sortieranlage verbauten NIR-Detektors, welcher in einem Bereich von 1300-1900 nm detektiert. In diesen Bereich fallen die erste und zweite Obertonschwingung der Molekülschwingungen von CH, CH₂, CH₃, CONHR, Ar-OH, CONH₂, RNH₂, ROH & H₂O Gruppen.

Die Modifikation von Naturstoffen war nicht durchweg erfolgreich. Bei keiner der durchgeführten Ferulasäure-Modifikationen (7.3.1, 8.3.1) konnten annehmbare Ausbeuten und reine Produkte isoliert werden. Durch die Modifikation von Ferulasäure mit Stearinsäure konnte jedoch die Temperaturbeständigkeit erhöht werden. Xyloglucan aus Tamarinde besitzt aufgrund der Verknüpfung von Glucose-, Galactose- und Xyloseeinheiten wenig freie primäre OH-Gruppen zur Veresterung. Trotz der hohen Ausbeuten, die bei der Veresterung mit Fettsäuren (7.3.2, 8.3.2) erhalten wurden, waren die isolierten Produkte gummiartig und nicht gut löslich in den getesteten polaren sowie unpolaren Lösemitteln. Diese Materialbeschaffenheit, sowie die wenig markante NIR-Signatur war ein Ausschlusskriterium für diesen Rohstoff. Hemicellulose bietet aufgrund der Vielzahl von primären OH-Gruppen sehr gute Möglichkeiten zur Modifikation. Nicht erfolgreich waren hierbei die Veresterungen mit D,L-Leucin (7.3.3.4, 8.3.3.4) und Neodecansäure (7.3.3.3, 8.3.3.3). Die erfolgreiche Veresterung von D,L-Leucin wäre interessant gewesen, da die Aminosäure eine Amin-Gruppe enthält. Hierzu hätte jedoch eine Reaktion mit Schutzgruppen in Betracht gezogen werden müssen, um die Konkurrenzreaktion zwischen den Aminosäuren zu verhindern, was in Anbetracht der Projektzeit nicht durchgeführt werden konnte. Zur besseren Detektion der Catechine sollten diese Methyliert (O-CH₃) werden. Bei den durchgeführten Testreaktionen (7.3.4, 8.3.4) konnte kein reines Produkt erhalten werden. Die Aminierung (7.3.3.1, 8.3.3.1) sowie die Fettsäureveresterung (7.3.3.2, 8.3.3.2) der Hemicellulose ist am IWKS gut erforscht und führte zu den erwarteten Produkten. Während die Veresterung mit Fettsäure keine signifikante Änderung in der Thermostabilität bewirkte, verringerte die Veretherung mit DEAE die Thermostabilität (8.4.2), was dieses Produkt als potenziellen Marker ausschließt. Durch die Veresterung der Hemicellulose mit Fettsäure wird die Hydrophobizität erhöht, was die Einarbeitung in PE verbessern kann. Das NIR-Spektrum von H-SA ist dem von PE sehr ähnliche Signale (Abbildung 29), was die Vermutung nahelegt, dass eine Detektion des Markers in

der Matrix erschwert ist. Aufgrund der Erkenntnis, dass *tert*-butyl-Gruppen starke NIR-Signale haben, wurde 4-*tert*-Butylbenzoesäure als Kupplungsreagenz getestet (7.3.3.5, 8.3.3.5). Diese Verbindung ist ähnlich den in Irgafos168 enthaltenen 3,5-Di-*tert*-butylbenzoesäure Einheiten. Irgafos 168 wird u.a. als Antioxidationsmittel und Weichmacher für Polymere verwendet. Das erhaltene hellbraune Produkt weist eine gute NIR-Signatur und Thermostabilität auf. D,L- α -Tocopherol hat von allen potenziellen Markern die stärkste NIR-Signatur, konnte jedoch aufgrund der Projektlaufzeit nicht in der Matrix getestet werden.

9.3 Compoundieren, Verarbeitung und Recycling der Markersysteme

Die Einarbeitung von Markern in eine PE-Matrix wurde untersucht. Die vorher extrahierten und funktionalisierten Marker wurden PE-Pulver beigegeben und im Labormaßstab zu Probenchips- und platten verarbeitet. Diese wurden hinsichtlich der Verarbeitbarkeit, des optischen Erscheinungsbilds und der Erkennbarkeit der NIR-Signatur begutachtet. Hierbei stellte sich die depolymerisierte Hemicellulose, sowie beim als Referenz geführten anorganischen Marker als vielversprechendste Marker heraus, die eine erkennbare NIR-Signatur bei einer akzeptablen Verarbeitbarkeit ausweisen. Compounds mit depolymerisierter Hemicellulose zeigten während der Verarbeitung und nach 552 h Ofenlagerung bei 100 °C nur eine leicht dunklere optischen Erscheinung. Compounds mit dem anorganischen Marker besitzen einen grünlichen Farbton, welche bei Ofenlagerung unverändert bleibt.

Die Einarbeitung der Auswahl an Marker im Technikumsmaßstab in PE-Matrices wurde untersucht. Hierfür wurde eine Anlagenkonfiguration basierend auf einem Doppelschneckenextruder (Leistritz ZSE27 Maxx) und der benötigten Peripherie entwickelt. Eine schonende Einarbeitung der Additive war bei der Auslegung der Schneckenkonfiguration im Fokus, um eine stärkere thermische Belastung der Marker zu verhindern und bestmöglich die Effektivität des Markers beurteilen zu können. Der anorganische Marker konnte homogen im HDPE sowie LDPE-Matrixmaterialien verteilt werden. Die Einarbeitung der depolymerisierten Hemicellulose war möglich. Die resultierenden Compounds zeigten eine einheitliche goldbraune Einfärbung des Materials. Diese war bei anwendungsrelevanten Konzentrationen von 0,2 Gew.-% bzw. 0,1 Gew.-% als ein geringer Farbstich ersichtlich. Jedoch waren zusätzlich gröbere Partikel im Compound sichtbar. Auch bei einer anschließenden Herstellung von Sortiermustern sowie der Simulation des Verarbeitungs- und Recyclingprozess konnten die Größe und Anzahl der Partikel im Material nicht nennenswert verringert werden. Die Verarbeitung der depolymerisierten Hemicellulose war aufgrund der geringen verfügbaren Materialmenge erschwert. Daher waren umfangreiche Tests, ob die beobachteten Partikel im Compound durch eine Vorbehandlung des Markers oder durch eine geänderte Schneckenauslegung verhindert werden können, nicht möglich. Bei der Verwendung beider Marker ergab sich ein Farbmischung der beiden Grundfarben.

Zu Probenherstellung für Sortierversuche am NIR-Sorter wurden in gängigen Herstellungsverfahren Musterteile produziert werden. Dabei wurde mittels Blasformen und Plattenpressen Flaschen bzw. Platten mit einer Wandstärke von 500 μ m hergestellt.

Den Einfluss der thermischen und mechanischen Belastung der Markercompounds bei der Verarbeitung und des mechanischen Recyclings wurde untersucht. Es konnte keine signifikanten Veränderungen im optischen Erscheinungsbild sowie in den thermischen und rheologischen Eigenschaften festgestellt werden. Probenplatte wurden thermischer sowie UV-Alterung unterzogen. Hierbei konnte kein Unterschied in der Performance zwischen Markern festgestellt werden.

Abschließend wurde die Übertragbarkeit auf eine anderes Matrixmaterial untersucht. Hierzu wurden depolymerisierte Hemicellulose und der anorganische Marker in eine PP Matrix eingearbeitet und daraus Platten für Sortiersversuche hergestellt.

9.4 Erkennung und Sortierung

Die Erkennung verschiedener biobasierter Markersubstanzen mittels NIR wurde an einer Sortieranlage im Pilotmaßstab untersucht. Eingearbeitet in kleine Probekörper wurden hierzu Spektren aufgenommen und versucht, die Erkennungsalgorithmen darauf anzulernen. Aufgrund der geringen Probengröße und daraus folgenden niedrigen Spektrenanzahl konnte keine robuste Erkennung realisiert werden. Es wurde daher auf Methoden des maschinellen Lernens, speziell Support Vector Machines, zurückgegriffen, um die Erkennbarkeit zu bewerten. Dabei stellte sich die Hemicellulose als vielversprechendster Kandidat heraus. Sie wurde neben einem anorganischen Marker in größere Probekörper verschiedener Materialien eingearbeitet und deren Sortierbarkeit untersucht. Hierzu wurden die Probekörper zunächst auf einheitliche Dimensionen, zu Flakes von etwa 2 cm Kantenlänge, zerkleinert. Das Anlernen mit den Spektren zeigte zunächst vielversprechende Ergebnisse. Es stellte sich jedoch im Falle der Hemicellulose heraus, dass Verunreinigungen mit feinem Staub, wie er in der Sortieranlage vorkommt und aus organischen Quellen, wie etwa Holz, Papier oder Textilien stammen kann, zu einer schlechten Unterscheidbarkeit zwischen unmarkierten und markierten HDPE- sowie PP-Proben führt. Lediglich bei höherer Konzentration von 1 % Marker konnte eine verbesserte Unterscheidbarkeit festgestellt werden. Der anorganische Marker zeigte die beschriebene Problematik nicht und konnte auch in niedrigen Konzentrationen bis 0,1 % oder 0,2 % in HDPE und PP robuste Ergebnisse liefern. In LDPE fiel die Sortiergenauigkeit insbesondere bei 0,1 % teilweise schlechter aus, möglicherweise aufgrund von Additiven mit NIR-Signatur in ähnlichen Wellenlängenbereichen wie der Marker. Die Schwächen der Hemicellulose in staubanfälligen Umgebungen wirkte sich auch negativ auf die Kombination der beiden Marker zur Unterscheidung von insgesamt vier Materialklassen aus. Zur Verbesserung der Sortierbarkeit von HDPE gegenüber LDPE wurde markiertes HDPE von unmarkiertem LDPE sortiert. Während die Sortierung vielversprechende Ergebnisse zeigte, konnte diese jedoch auch mit unmarkiertem HDPE erreicht werden, was auf eine generelle Unterscheidbarkeit der beiden Typen hindeutet, die bei den untersuchten Proben durch die Marker nicht weiter verbessert werden konnte. Der Einfluss von Alterung auf die Erkennbarkeit der Marker wurde durch Lagerung bei 80 °C in einem Ofen sowie durch UV-Bewitterung untersucht. Beide Marker zeigten dabei keine nennenswerte Verschlechterung ihrer Sortierbarkeit.

9.5 Weiterer Forschungsbedarf

Nach Abschluss des Projekts wird der weitere Forschungsbedarf wie folgt bewertet. Die Weiterentwicklung des Hemicellulose-Markers ist zu verfolgen. Hierbei ist noch nicht umfänglich untersucht, welche (weiteren) Modifikationen und Funktionalisierungen eine stärkere individuelle NIR-Signatur zur Folge haben könnten. Zudem sind Modifikationen zu untersuchen, welche die Farbgebung im sichtbaren Wellenlängenbereich minimiert und die thermische Stabilität weiter erhöhen können. Die Möglichkeit einer individuellen Funktionalisierung der Polarität und somit für eine Kompatibilität mit der Vielzahl an gängigen Matrixpolymeren ist zu erforschen. Damit einhergehen sind die bei der Compoundierung des Hemicellulose-Markes erkennbaren Partikel und wie diese vermieden werden können im Material näher zu untersuchen. Hierbei ist die Funktionalisierung und (mechanische) Vorbehandlung des Markers sowie Anpassungen an der Schnecken- und Prozessauslegung zu beachten.

Im Projekt wurde nur ein begrenzte Anzahl an Verarbeitungsparametern bei der Compoundierung betrachtet. Für eine Kommerzialisierung sind weitere Verfahrensbedingungen zu begutachten. Darunter zählen beispielweise das nutzbare Temperaturfenster und die Schneckenauslegung.

Es ist zudem nötig größere Mengen an Marker und Compoundproben herzustellen, um weitere anwendungsrelevante Eigenschaften derer untersuchen zu können. Hierzu zählen maßgeblich mechanische Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit, sowie weitere Eigenschaften, wie die Oberflächenmorphologie und -spannung und die Migration der Marker. Ein tiefergreifendes Verständnis des Einflusses der Marker auf die Sortierbarkeit kann durch weiterführende Sortier- und Recyclingversuche mit größeren Mengen erlangt werden. Hierbei sind besonders Blindversuche mit und ohne Markierung und eine anschließende umfangreiche Materialanalyse (MFR, HKR, pVT, DSC) notwendig. Zudem gilt es die Sortierbarkeit einer größeren Vielfalt von unmarkierten HDPE- und LDPE-Proben zu überprüfen und anschließend die Verbesserung durch eine Markierung zu evaluieren.

Während des Projekts konnte nur ein potenzieller Marker identifiziert werden, welcher gleichzeitig die NIR-Signatur der Matrix verändert und zudem akzeptable thermische Beständigkeit besitzt. Um ein ausreichendes Potential zur Markierung verschiedener Materialien zu gewinnen ist es notwendig noch weitere Markersysteme und die Kombination aus diesen zu bestimmen. Dabei ist auch die Möglichkeit der Kombination von organischen und anorganischen Marker weiter zu ergründen.

10 Literaturverzeichnis

- [1] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.* 3 (2017) e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- [2] European Bioplastics, nova-Institute, Bioplastics: Facts and Figures, 2018. https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Facts_and_figures.pdf (accessed 15 February 2019).
- [3] PlasticsEurope AISBL, Plastics - the Facts 2020, 2020. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020> (accessed 15 January 2021).
- [4] Prospector®: The Trusted Materials & Ingredients Global Search Engine, 2018. <https://www.ulprospector.com/de/eu> (accessed 8 February 2019).
- [5] G. Abts, *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*, third ed., Carl Hanser Fachbuchverlag, 2016.
- [6] S. Fleischhacker, *Stoffliche Verwertung von Abfällen: Einsatz der Nahinfrarot-Sortiertechnik im Bereich von Gewerbeabfällen*. Masterarbeit, 2011.
- [7] Binder+Co, Clarity Multiway: Revolutionäres Recycling- und Sortiersystem, 2021. https://www.binder-co.at/App_Upload/User/de/produkte/downloads/Binder+Co%20Plastics%20sorting_DE.pdf (accessed 14 January 2021).
- [8] M.K. Alam, S.L. Stanton, G.A. Hebner, Near-infrared spectroscopy and neural networks for resin identification, *Spectroscopy* 9 (1994) 30-&.
- [9] S. Moore, Quality control: infrared scanner affords easy plastics identification, *Modern Plastics(USA)* 76 (1999) 32.
- [10] M. Mizushima, T. Kawamura, K. Takahashi, K. Nitta, In situ near-infrared spectroscopic studies of the structural changes of polyethylene during melting, *Polym J* 44 (2012) 162–166. <https://doi.org/10.1038/pj.2011.100>.
- [11] PlasticsEurope Deutschland e. V., *PlasticsEurope Deutschland e. V.*, 2019.
- [12] A. Knebel, *Forschungsausgaben verstärkt auf Innovationen ausrichten*, 2019. <https://www.zuse-gemeinschaft.de/presse/pressemitteilungen/forschungsausgaben-verstaerkt-auf-innovationen-ausrichten> (accessed 6 September 2019).
- [13] INEOS Styrolution, Terluran® ECO: ABS, 2021. http://www.ineos-styrolution.com/INTERSHOP/web/WFS/Styrolution-Portal-Site/de_DE/-/EUR/ViewStandardCatalog-Browse?CategoryName=30060062&CategoryDomainName=Styrolution-STY_Product (accessed 25 March 2021).
- [14] Bundesministerium für Bildung und Forschung, *Wissenschaftsjahr 2020/21: Bioökonomie*, 2021. <https://www.wissenschaftsjahr.de/2020-21/> (accessed 14 January 2021).
- [15] Deutscher Bundestag, *Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die hochwertige Verwertung von Verpackungen: VerpackG*, 2019.
- [16] H. Nier, *Plastikmüll: Die größten Plastikmüll-Exporteure der Welt*, 2019. <https://de.statista.com/infografik/18340/die-groessten-plastikmuell-exporteure-der-welt/> (accessed 15 January 2021).

- [17] S. Brunner, P. Fomin, C. Kargel, Automated sorting of polymer flakes: Fluorescence labeling and development of a measurement system prototype, *Waste Management* 38 (2015) 49–60.
- [18] F. Bezati, D. Froelich, V. Massardier, E. Maris, Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry, *Waste Manag.* 30 (2010) 591–596. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.11.011>.
- [19] M. Niaounakis, *Biopolymers: Reuse, Recycling and Disposal. Physical Recycling*, first. ed., William Andrew Elsevier, Oxford, 2013.
- [20] D. Froelich, E. Maris, N. Haoues, L. Chemineau, H. Renard, F. Abraham, R. Lassartesses, State of the art of plastic sorting and recycling: Feedback to vehicle design, *Minerals Engineering* 20 (2007) 902–912. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.020>.
- [21] A. Valavanidis, Technological Challenges in Plastic Recycling.: Can technological innovation tackle the problem of plastic waste?, 2018. <http://chem-tox-eco-tox.org/wp-content/uploads/2018/06/RECYCLING-PLASTICS-PDF-REVIEW-1-JUNE-2018-1.pdf> (accessed April 2019).
- [22] REDWAVE Waste GmbH, REDWAVE 2i: Die intelligente Generation der sensorgestützten Sortierung, 2021. <https://redwave.com/produkte/redwave-2i> (accessed 15 January 2021).
- [23] Binder+Co, Sensorbasierte Sortiertechnologie mit höchster Präzision, 2021. https://www.binder-co.at/App_Upload/User/de/produkte/downloads/Binder+Co%20Sensor-based%20Sorting_DE.pdf (accessed 14 January 2021).
- [24] S. Tschachtli, T. Pitschke, S. Kreibe, A. Martin, *Recyclingfähigkeit von Verpackungen: Konkretisierung Untersuchungsrahmen und Kriterienkatalog* (2019).
- [25] J. Meyer, D. Fey, S. Krieg, Kunststoff-Sortierung aus Schredderrückständen mit Hochleistung-Laserspektroskopie, in: K.J. Thomé-Kozmiensky, S. Thiel, E. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann (Eds.), *Recycling und Rohstoffe*, TK-Vlg, Nietwerder, 2017, pp. 193–198.
- [26] E.G. Niederrhein, EGN Profil - Anlagen - LVP-Sortierung - EGN Entsorgungsgesellschaft Niederrhein mbH, 2020. <https://www.entsorgung-niederrhein.de/egn-profil/anlagen/anlagen/lvp-sortierung/> (accessed 27 July 2020).
- [27] GAB Umweltservice, Sortieranlage, 2020. <https://www.gab-umweltservice.de/ueber-gab-umwelt-service/sortieranlage/> (accessed 27 July 2020).
- [28] J. Woidasky, M. Heyde, I. Sander, J. Moesslein, M. Fahr, B. Richards, A. Turshatov, C. Lang-Koetz, *Hochwertiges Recycling durch Tracer-Nutzung, Resource 2017* (2017) 24–28.
- [29] S.R. Ahmad, Partners wanted for polymer research project, *Material Recycling Weekly* (1992) 14.
- [30] British Petroleum Company GB2264558A, 1993.

- [31] B.A. Simmons, B.W. Overton, M.-L. Viriot, S.R. Ahmad, D.K. Squires, C. Lambert, Fluorescent tracers enable automatic identification and sorting of waste plastics, *British plastics and rubber* (1998) 4–12.
- [32] S.R. Ahmad, Marking of products with fluorescent tracers in binary combinations for automatic identification and sorting, *Assembly Automation* 20 (2000) 58–65. <https://doi.org/10.1108/01445150010311617>.
- [33] S.R. Ahmad, A new technology for automatic identification and sorting of plastics for recycling, *Environ. Technol.* 25 (2004) 1143–1149. <https://doi.org/10.1080/09593332508618380>.
- [34] E. Maris, D. Froelich, Polymer tracer detection systems with UV fluorescence spectrometry to improve product recyclability, *Minerals Engineering* 29 (2012) 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.016>.
- [35] E. Kosior, Davies K., M. Kay, J. Mitchell, S.R. Ahmad, E. Billiet, J. Silver, Optimising the use of machine readable inks for food packaging sorting: Final report (2014).
- [36] L. Pilon, A. Stewart, R. Bahia, S. Hintschich, C. Willner, H. Eder, Removable Identification Technology to Differentiate Food Contact PET in Mixed Waste Streams, 2015. http://polymark.org/system/files/generated/files/Polymark%20report_preliminary%20technical%20results.pdf (accessed März 2019).
- [37] Polymers from fruit waste provide biodegradable packaging materials, 2020. <https://cordis.europa.eu/article/id/413459-polymers-from-fruit-waste-provide-biodegradable-packaging-materials> (accessed 25 September 2024).
- [38] A. Möller, S. Hanstein, Verfahren zur Gewinnung von Glykan-Extrakten aus Apfeltrester, Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Glykane sowie mit dem Verfahren herstellbares funktionalisiertes Glykan und dessen Verwendung. DE202010208914 B01D11/02;C08B11/145;C08B31/12;C08B37/00 (2022).
- [39] M. Wolf, F. Berger, S. Hanstein, A. Weidenkaff, H.-U. Endreß, A.M. Oestreich, M. Ebrahimi, P. Czermak, Hot-Water Hemicellulose Extraction from Fruit Processing Residues, 2022. <https://publica.fraunhofer.de/handle/publica/437453>.
- [40] D.e. Jochen Michels, BioBall | GlyChem, 2024. https://biooekonomie-metropolregion.de/bioball/en/innovations_en/glychem_en.html (accessed 26 September 2024).
- [41] M. Wolf, S. Hanstein, O. Schmitz, P. Czermak, M. Ebrahimi, Depolymerization of hemicelluloses utilizing hydrothermal and acid catalyzed processes proceed by ultrafiltration as fractionation media, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 6 (2023) 100355. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100355>.
- [42] X. Hu, X. Wan, R. Bal, H. Yang, Theobromine and Caffeine Recovery with Solvent Extraction, *Separation Science and Technology* 38 (2003) 3609–3624. <https://doi.org/10.1081/SS-120023421>.
- [43] B. Neises, W. Steglich, Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 522–524. <https://doi.org/10.1002/anie.197805221>.

- [44] J. Nadal, F.d.B. Pedroso, B.R. Minozzo, P.S. de Brito, P.V. Farago, J.C.R. Velloso, E. Miyoshi, A Simple and High-yield Synthesis of Hexadecyl Ferulate and Its In Vitro Antioxidant Potential, *Braz. arch. biol. technol.* 61 (2018). <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2018170809>.
- [45] B. Vega, K. Petzold-Welcke, P. Fardim, T. Heinze, Studies on the fibre surfaces modified with xylan polyelectrolytes, *Carbohydr. Polym.* 89 (2012) 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.006>.
- [46] M.L. Docampo-Palacios, A. Alvarez-Hernández, Â. de Fátima, L.M. Lião, G.M. Pasinetti, R.A. Dixon, Efficient Chemical Synthesis of (Epi)catechin Glucuronides: Brain-Targeted Metabolites for Treatment of Alzheimer's Disease and Other Neurological Disorders, *ACS Omega* 5 (2020) 30095–30110. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04512>.
- [47] C. Jensch, A. Schmidt, J. Strube, Versatile Green Processing for Recovery of Phenolic Compounds from Natural Product Extracts towards Bioeconomy and Cascade Utilization for Waste Valorization on the Example of Cocoa Bean Shell (CBS), *Sustainability* 14 (2022) 3126. <https://doi.org/10.3390/su14053126>.
- [48] Michael Prückler, Susanne Siebenhandl-Ehn, Silvia Apprich, Stefan Höltinger, Cornelia Haas, Erwin Schmid, Wolfgang Kneifel, Wheat bran-based biorefinery 1: Composition of wheat bran and strategies of functionalization, *LWT - Food Science and Technology* 56 (2014) 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.12.004>.
- [49] A. Steinbach, *Electrochemistry - A Laboratory Textbook*.

11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: NIR-Spektren verschiedener Polyethylen-Typen. Die Absorptionsbanden der verschiedenen Materialien sind nahezu identisch [10].	9
Abbildung 2: Funktionsprinzip eines NIR 3-Weg-Sortierers im Kunststoffrecycling. [15]	12
Abbildung 3: Netzplan der Arbeitspakete zur Erreichung des Forschungsziels.	16
Abbildung 4: Darstellung des Aufbaus von Hemicellulose. Das Rückgrat besteht aus D-Glucose-(Glu)-Einheiten mit alternierenden Seitenketten aus D-Xylose-(X)- oder D-Xylose/D-Galactose-(Gal)-Einheiten.	19
Abbildung 5: Chemische Struktur der A: Polyphenole (+)-Catechin und (-)-Epicatechin und der Methylxanthine B: Coffein und C: Theobromin.	20
Abbildung 6: Reaktionsschema der Veresterung von Ferulasäure mit Fettsäure (C ₁₆ , C ₁₈).	21
Abbildung 7: Reaktionsschema der Steglich-Veresterung von Ferulasäure mit 3-Pentanol.	22
Abbildung 8: Reaktionsschema der Aminierung von Hemicellulose mit 2-Chloro- <i>N,N</i> -diethylamin Hydrochlorid (DEAE*HCl).	23
Abbildung 9: Reaktionsschema der Veresterung von Hemicellulose mit Fettsäure (C ₁₆ , C ₁₈).	24
Abbildung 10: Reaktionsschema der Veresterung von Hemicellulose mit Neodecansäure.	25
Abbildung 11: Reaktionsschema der Veresterung mit der Aminosäure D,L-Leucin.	26
Abbildung 12: Reaktionsschema der Veresterung von Hemicellulose mit 4- <i>tert</i> -Butylbenzoesäure.	26
Abbildung 13: Reaktionsschema der Methylierung von Polyphenolen.	27
Abbildung 14: Aufbau des Haake MiniLab mit dem Gesamtüberblick der Anlage (links oben), der Spritzgusseinheit (links unten), dem verwendeten Spritzgusswerkzeug (rechts oben) und der Compoundiereinheit (rechts unten).	28
Abbildung 15: Probenherstellung mittels Messkneten. (Links) MetaStation 4E mit Messkneten-Einheit W50. (Mitte) PE-Marker Compound in der Messkneten-Einheit. (Rechts) Fertige Probekörper/Teller.	29
Abbildung 16: Links: Sortieranlage im Pilotmaßstab am Fraunhofer IWKS, rot markiert sensorbasierte Sortiereinheit. Rechts: Prinzipskizze der sensorbasierten Sortierung.	31
Abbildung 17: Hesta Blasformanlage HV180: Gesamtaufbau der Maschine A); Übersicht der Komponenten B); Funktionsprinzip der Blasformanlage C).	35
Abbildung 18: A) Plattenpresse Dr. Collin P300P; B) Funktionsskizze des Plattenpressens.	35
Abbildung 19: Schneidmühle MB 2121, Wittmann Battenfeld GmbH.	36
Abbildung 20: A) Flakes aus Flaschen, B) Flakes aus Platten, C) Flakes aus gealterten Plättchen.	38

Abbildung 21: Molmassenverteilung der extrahierten Hemicellulosen (A) und der depolymerisierten Hemicellulosen (B).	43
Abbildung 22: IR-Spektren der extrahierten (A) und depolymerisierten Hemicellulosen (B).	43
Abbildung 23: NIR-Spektren der extrahierten (schwarz), depolymerisierten Hemicellulose (blau) und reinem PE (orange). Der Bereich in dem in der Sortieranlage detektiert wird, ist in hellblau hinterlegt.	44
Abbildung 24: <u>Links</u> : HPLC-Chromatogramme der Test-Extraktionen E1, E3, E4 und E6. <u>Rechts</u> : HPLC-Chromatogramme des KS-HWE, E9, EE-Extrakt MBG und KS-HWE MBG. Aufgetragen ist die Retentionszeit gegen die Spannung.	46
Abbildung 25: a) IR-Spektren der Edukte und Versuchsreihen FER-FA. b) NIR-Spektrum der Produkte aus Versuchsreihe FER-FA_2 mit PE als Referenz.	48
Abbildung 26: DC-Glasplatte TLC 60 f 254 mit dem Lauf der Reaktionslösung 2322_petr_001 in CHex/DCM/EE (50/20/30) + 1% TFA. Aufnahme links bei 254 nm und rechts bei 366 nm.	49
Abbildung 27: <u>Links</u> : IR-Spektren der Edukte und Versuchsreihen XG-FA_2. <u>Rechts</u> : NIR-Spektrum der Produkte aus Versuchsreihe XG-FA_2 mit PE als Referenz.	50
Abbildung 28: <u>Links</u> IR-Spektren der Edukte und HEC-D. <u>Rechts</u> : NIR-Spektrum des HEC-D mit PE als Referenz.	50
Abbildung 29: <u>Links</u> : IR-Spektren der Edukte und der Produkte M1_HFA. <u>Rechts</u> : NIR-Spektrum der Produkte M1_HFA mit PE als Referenz.	51
Abbildung 30: IR-Spektren der isolierten Feststoffe aus den Testreaktionen HEC-NDA.	52
Abbildung 31: <u>Links</u> IR-Spektren der A: Edukte, B: Produkte H-TBBA_33 & -34 und C: H-TBBA_37 & -49. <u>Rechts</u> : NIR-Spektrum der Produkte mit PE als Referenz.	53
Abbildung 32: DC-Läufe der Edukte Grüntee-Extrakt, Methyljodid und des isolierten Produkts CAT-Me_1 in DCM/MeOH/TFA verschiedener Konzentrationen A: 70/30/0,1, B: 8/2/0,01 und C: 90/10/0,1.	54
Abbildung 33: Chemische Struktur von α -Tocopherol.	54
Abbildung 34: <u>Links</u> IR-Spektren <u>Rechts</u> : NIR-Spektrum von α -Tocopherol.	55
Abbildung 35: Darstellung der optischen Veränderung ausgewählter Marker nach 40 Minuten Lagerung bei verschiedenen Temperaturen.	55
Abbildung 36: NIR-Spektren der potenziellen Marker (vgl. Tabelle 10) nach 40 Minuten Lagerung bei definierter Temperatur.	56
Abbildung 37: Verlauf der thermogravimetrischen Messungen ausgewählter Produkte.	57
Abbildung 38: Optisches Erscheinungsbild der reinen Polymermatrix aus PE BB2581 (HDPE).	58
Abbildung 39: Optisches Erscheinungsbild der verwendeten Marker in Abhängigkeit der Konzentration.	58

Abbildung 40: HEC32 nach der Verarbeitung im Laborextruder bei verschiedenen Verweilzeiten.	59
Abbildung 41: Optisches Erscheinungsbild von Probenchips einer Konzentrationsreihe von HEC9 im Vergleich mit AM.	59
Abbildung 42: Optisches Erscheinungsbild einer Auswahl an repräsentativer Proben nach Ofenlagerung bei 100 °C zu verschiedenen Zeitpunkten.	60
Abbildung 43: Beispielhafte „Teller“-förmigen Compound Proben.	60
Abbildung 44: Durchschnittsspektren von reinem Catechin und Hemicellulose 30 kDa gegenüber PE.	61
Abbildung 45: <u>Links oben</u> : Referenzspektrum PE gegenüber Beimischungen von Catechin; <u>Rechts oben</u> : PE ggü. Beimischungen von HEC-Derivaten; <u>Unten</u> : PE ggü. HEC16 und AM im Vergleich.	62
Abbildung 46: Verfahrensaufbau des Doppelschneckenextruders des Typs ZSE27 Maxx mit der genutzten Peripherie a); Für die Marker-Compoundierung ausgelegter Schneckenplan b).	64
Abbildung 47: Mit AM beladenes HDPE-Granulat a); Schaubild der Compoundierung von HEC9 aus einer Vormischung mit HDPE-Pulver b).	65
Abbildung 48: Aufnahmen der Compound-Granulate zur optischen Begutachtung. Gegenüberstellung des Ausgangsmaterials mit den Marker-Masterbatches a), und den Compounds in anwendungsrelevanten Konzentrationen b).	66
Abbildung 49: Stark eingefärbtes Granulat Korn inmitten von nicht markiertem Material als Folge von intervallartigem zudosieren des AM bei der Herstellung von LDPE FA3227 AM 0,1% a); Aufnahmen der Compound-Granulate von Marker-Marker- und. Marker-Farbmischungen b).	66
Abbildung 50: a) Repräsentative Darstellung von Blasform-Flaschen mit und ohne AM b) HDPE-Platte mit HEC9 markiert c) Schneidmühle MB 2121 mit im Einzug verbliebener Probekörper.	67
Abbildung 51: Verfahrensaufbau des Doppelschneckenextruders des Typs ZSK26 Mcc mit der für den Versuch genutzten Peripherie a) und der für die Simulation des Verarbeitungs- und Recyclingprozesses verwendeter Schneckenplan b).	68
Abbildung 52: Probelplatten der Compounds (PE BB2581, HEC9 (0,2 Gew.-%), AM (0,2 Gew.-%)) nach bis zu 28 Tagen der thermischer Alterung bei 80 °C.	70
Abbildung 53: Darstellung von Probenplatten verschiedener HDPE-Compounds im Vergleich zu PP-Compounds	71