

Entwicklungen im Hinblick auf einen kontrollierten oxidativen Abbau von Textilien aus synthetischen oder Biopolymeren für spezifische Anwendungen (AiF 66 EN/1)

Autoren Rainer Gutmann

Erschienen 30.05.2014

Ausgangssituation

Die europäische Textilproduktion bewegt sich schwerpunktmäßig in Richtung auf hochwertige technische Textilien mit gut einstellbaren Eigenschaften, die eng auf die spezifischen Anforderungen des Marktes abgestimmt sind. Ein wichtiger Schwerpunkt ist dabei die Entwicklungen von Endprodukten, die eine verlängerte Lebensdauer aufweisen. In einigen besonderen Fällen erweist sich aber eine lange Lebensdauer eher als ungünstig, denn dort ist vielmehr das Gegenteil erwünscht. So z.B. in einer Reihe von Anwendungen im Bereich der Agro- und Geotextilien oder im Bereich von Verpackungsanwendungen, bei denen eine zu lange Lebensdauer der textilen Materialien nach ihrer Nutzungsphase deutliche Nachteile mit sich bringt, da ein wünschenswerter, schneller Abbau erschwert ist und dadurch zu langfristigen ökologischen Problemen führen kann. Die Verbrennung mit Energierückgewinnung stellt dann die beste Recycling-Lösung dar, die aber auch nicht immer praktisch realisierbar ist. Ein schneller oder besser noch ein "kontrollierter bzw. maßgeschneiderter" Polymerabbauprozess wäre hier für die genannten Anwendungsbereiche von erheblichem Vorteil.

So wurden in der Vergangenheit einige Versuche unternommen, um bei synthetischen Polymeren wie Polypropylen (PP) zu einem beschleunigten Abbauprozess zu kommen. Dies wurde zu einem gewissen Grad dadurch erreicht, dass PP-Formulierungen unter Verwendung von Stärke als Zusatzstoffe verarbeitet wurden. Aufgrund einer schlecht zu kontrollierenden Wirkung, einer schwierigen Verarbeitung und vor allem dem Mangel einer nicht zu erreichenden vollständigen Abbaubarkeit (nur Abbau zu dann stabilen Fibrillen) hatte das Verfahren nur

Seite 1 von 16

einen begrenzten Erfolg bei der Folienextrusion und fand nie eine Anwendung bei Textilien. Es bietet sich aber in den Anwendungen, in denen ein Abbau benötigt wird, noch grundsätzlich die Möglichkeit auf Naturfasern oder Biopolymere zurückzugreifen. Allerdings ist dies u.U. mit der Einschränkung verbunden, dass beim Einsatz von Naturfasern manchmal nicht die benötigte Verarbeitbarkeit zu spezifischen Strukturen sowie keine ausreichende Leistungsfähigkeit gegeben ist. Auch ist der häufig immanente zu schnelle Abbau ein entscheidendes Hindernis für deren Einsatz in verschiedenen Endmärkten. Auch thermoplastische Biopolymere, wie dies z.B. beim PLA der Fall ist, haben nicht immer ein ideales Abbauverhalten, welches wiederum etwas zu langsam vorstättengeht.

Diese Manko der Biopolymere könnte aber dadurch behoben werden, dass beispielsweise durch den Zusatz von speziellen Additiven ein maßgeschneiderter Abbau initialisiert werden kann, der nach Ablauf der Gebrauchsphase einsetzt und zu einem schnellen Abbau führt. In jüngerer Zeit wurde dafür die Verwendung von sog. "OXODEGRADABLES", das sind Additive mit oxidativ abbauender Wirkung, vorgeschlagen, die den Abbauprozess von synthetischen Polymeren wie PP, PE und sogar für PET beschleunigen und steuern sollen. Ursprünglich wurden die Additive für Verpackungsanwendungen vor allem in Folien für Lebensmittelverpackungen eingesetzt. Dabei konnte klar gezeigt werden, dass der Abbau dieser Materialien enorm beschleunigt wird. Die erwiesene, gute Wirksamkeit im Verpackungsbereich hat dann zu ersten Entwicklungen für einige agro-textile Anwendungen geführt. Diese neuen Additive für Textilien werfen aber auch neue Fragen in Bezug auf die Verarbeitbarkeit, die resultierenden Garneigenschaften sowie in Bezug auf die Abbauprodukte und die damit verbundenen ökologischen Aspekte auf. Im Rahmen dieser hier durchgeführten Untersuchungen galt es daher zu prüfen, ob diese Oxo-Additive in einem Extrusionsverfahren zur Herstellung textiler Garne mit guten mechanischen Eigenschaften eingesetzt werden können und ob Formulierung d.h. Kombinationen von Oxo-Additiven und/oder Stabilisatoren möglich sind und so auf einander abgestimmt werden können, dass die Abbauprozesse, unter anderen definierten Randbedingungen als im Gebrauch, erst nach Erreichen der erforderlichen Lebensdauer des Endproduktes wirksam werden. Erst danach sollte ein beschleunigter Abbau stattfinden. Für solche Polymerformulierungen bzw. Anwendungen, für die eine vollständige Mineralisierung zu Kohlendioxid sowie das Fehlen negativer Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt erwiesen ist, führt ein praktischer Einsatz nicht nur zu einem nachhaltigen ökologischen sondern auch wirtschaftlichen Effekt.

Stand der Entwicklung

Es ist hinlänglich bekannt, dass Polymere im Allgemeinen sehr inert sind und demzufolge auch sehr widerstandsfähig gegenüber einem (vollständigen) Abbau unter chemischen, physikalischen oder biologischen Bedingungen^{1,2}. Dies ist insofern nicht überraschend, da die meistens synthetischen Polymere mehr oder weniger hydrophob sind und aufgrund ihres hohen Molekulargewichts wenig dazu neigen Abbaureaktionen einzugehen, die häufig in Gegenwart bzw. unter Beteiligung von Wasser ablaufen. Hinzu kommt, dass der letzte Schritt des Abbauprozesses³, das ist die Assimilation durch Mikroorganismen, am funktionellen Kettenende einer Molekülkette ansetzt oder, falls dies möglich ist, direkt durch Integration von kurzen Molekülketten von statten geht. Da Polymere einerseits hohe Molekulargewichte und vergleichsweise wenige funktionelle Gruppen besitzen, werden sie nur schwer abgebaut, außer sie enthalten in ihrer Kette reaktive Bindungen, die zu einer leichten Kettenspaltung führen können^{4,5}.

Andererseits ist gerade diese Haltbarkeit häufig das wichtigste Argument für den Einsatz von polymeren, thermo-plastischen Materialien in weiten Anwendungsgebieten. Obwohl es auch hier Anwendungsfälle gibt, z.B. im Falle von Agro- oder Geotextilien, in denen die hohe Haltbarkeit eher nachteilig ist. Für derartige Anwendungen gewinnt die Frage, was nach dem Ende der Nutzungs- oder Gebrauchsphase mit den Produkten geschieht, eine zunehmend wichtigere Bedeutung, denn hierfür ist eine geeignete und umweltverträgliche Strategie zu deren Beseitigung dringend gefragt und notwendig⁶. Grundsätzlich stehen hier zwei Möglichkeiten zur Verfügung: erstens, die Verbrennung mit Energierückgewinnung, zweitens, das stoffliche Recycling. Jedoch bereitet es manchmal erhebliche Schwierigkeiten oder es ist sogar unmöglich die Produkte aus ihrer Anwendung zu isolieren oder die gesammelten Materialien sind stark mit Erde oder Pflanzenresten verunreinigt, so dass die Wiedergewinnung und die Aufarbeitung sehr teuer oder gar nicht möglich ist. Daher wäre eine verbesserte und

¹ S. Selke, Biodegradation and packaging; 2nd ed. Pira International Reviews (1996)

² G. Scott, Polymers and the environment: Royal Society of Chemistry (1999)

³ N.B. Vogta, E.A. Kleppeb; Polymer Degradation and Stability 94,4, 659 (2009)

⁴ J.E. Guillet; in: J.E. Guillet, edit., Polymers and ecological problems, New York: Plenum Press (1973)

⁵ G. Harlan, C. Kniec; in: G. Scott, D. Gilead, editors, Degradable polymers: principles and applications, 1st ed. London, Chapman & Hall, (1995)

⁶ G. Scott, G. Gilead, editors; Degradable polymers: principles and application, KluwerAcademic Publishers/Chapman & Hall (1995)

einstellbare Abbaurate für Agrotexilien aus Polyolefinen oder Polyestern mehr als wünschenswert. Dies kann aber nicht dadurch erreicht werden, dass bei deren Herstellung auf den Zusatz der normalerweise verwendeten Stabilisatoren verzichtet wird. Was vielmehr benötigt wird ist eine Zusatzmittel zum Polymerrohstoff, das eine definierte Gebrauchsphase garantiert, während der das Polymer seine normalen Eigenschaften unverändert beibehält, und erst im Anschluss daran zu einem vorzugsweise beschleunigten Abbau des Polymers führt^{7,8}.

Entwicklungen in dieser Hinsicht gewinnen zudem auch dadurch an Interesse, weil sie auf umweltfreundliche bzw. nachwachsende Produkte (Biopolymere) ausgedehnt wurden, die in den letzten Jahren zunehmend in den Mittelpunkt eines wachsenden Umweltbewusstseins gerückt sind. Im Grunde zeigen die hier angesprochenen Biopolymere jedoch ebenfalls ein Abbauverhalten, das sich nicht wesentlich von den gängigen Polymeren unterscheidet. So gilt auch für biobasierte Agrotexilien aus Polypropylen (PP) oder Polymilchsäure (PLA), dass eine einstellbare und beschleunigte Abbaurate am Ende der Gebrauchsphase wünschenswert wäre. Aus diesem Grunde wurden und werden Oxo-Additive entwickelt und eingesetzt, die gezielt den Abbaumechanismus unterstützen und die Abbaugeschwindigkeit erhöhen, ohne dass darunter die Eigenschaften in der Nutzungsphase leiden. Unter Umständen ist es im Hinblick auf die Nutzungsphase von PP-Produkten dabei hilfreich, zusätzlich geeignete Stabilisatoren einzusetzen^{9,10}. Die Forderung nach einer oxidativen Abbaubarkeit wird damit zu einer geforderten zusätzlichen Materialeigenschaft, welche bei beiden Polymerklassen, also den Standardpolymeren sowie den Biopolymeren, im Endeffekt zu einem Kettenabbau führt und zwar unter Bedingungen wie sie vorzugsweise auf einer Deponie herrschen. Der Vorteil der Biopolymere ist dabei zudem, dass sie in einen geschlossenen Kohlenstoffkreislauf eingebunden sind. Die Oxo-Abbaubarkeit, die in zwei Stufen über eine oxidative Kettenspaltung mit anschließendem biologischen Abbau der oxidierten Bruchstücke abläuft, führt bei beiden Polymerklassen im Endeffekt zu einem Kettenabbau der Polymere unter Bedingungen wie sie auf einer Deponie herrschen. Mit den Arbeiten in Rahmen dieses Vorhabens sollen daher die wissenschaftlichen Grundlagen dafür gelegt werden, die eine Produktentwicklung ermöglichen,

⁷ G. Gilead, G. Scott; in: G. Scott, edit., Developments in polymer stabilization, London : Applied Science Publishers (1982)

⁸ D.M. Wiles, B.E. Cermak, J.G. Gho, C.W.J. Hare; Environews 8 (6), (1998)

⁹ A. Corti, S. Muniyasamy, M. Vitali, S.H. Imam, E. Chiellini; Polymer Degradation and Stability, 95, 1106 (2010)

¹⁰ A.S. Aamer, H. Fariha, H. Abdul, A. Safia; Biotechnology Advances, 26, 3, 246 (2008)

die der ökologischen Bedeutung von oxidativ abbaubaren Polymeren und daraus gefertigten Textilien Rechnung trägt. Das Projekt wurde arbeitsmäßig zweigeteilt, wobei ein Teil von Centexbel in Belgien für Polymere auf Polyolefinbasis bearbeitet wurde, während am ITCF vorrangig Polyestermaterialien aus PET und PLA eingesetzt und untersucht wurden, über diese Ergebnisse soll hier berichtet werden.

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Die am ITCF durchgeführte Marktrecherche bzgl. oxidativ abbaubarer Produkte zeigte, dass zwar weltweit eine Reihe von Oxo-Additiven angeboten werden, aber auch, dass sich die Zahl der einsetzbaren Produkte deutlich reduziert, wenn von vornherein schwermetallhaltige und ökologisch bedenkliche Produkte ausgeklammert werden. Während für polyolefinische Substrate mehrere unterschiedliche Produkte beschrieben werden, finden sich für Ester basierte Polymere lediglich zwei Produkte, die für einen Einsatz geeignet erscheinen und im weiteren Verlauf der Arbeiten am ITCF eingesetzt wurden. Die damit erzeugten, oxidativ abbaubaren Polyestersysteme, die entweder auf Basis von PET oder PLA jeweils unter Zusatz von Chroma®EC90563 oder/und EcoPure®G2 hergestellt und zu Garnen verarbeitet wurden, zeigen generell eine gute thermoplastische Verarbeitbarkeit. Außerdem führen sie, wie anhand der Ergebnisse zu sehen sein wird, zu guten mechanischen Eigenschaften verbunden mit einem beschleunigten Abbauverhalten nach Beendigung der Gebrauchsphase. Die in diesen Systemen enthaltenen Additive, die den oxidativen Abbau der polymeren Matrix dadurch herbeiführen, dass sie die langen Polymerketten in kürzere Fragmente zerlegen, legen somit den Grundstein dafür, dass die Bruchstücke im Anschluss daran von Mikroorganismen assimiliert und letztendlich in Kohlendioxid und Wasser umgewandelt werden. Zwar ist auch der vollständige chemische Abbau von textilen Materialien zu Kohlendioxid und Wasser für eine Reihe von Anwendungen ein interessanter Lösungsansatz, die Abfallproblematik anzugehen, aber speziell bei Agro- oder Geotextilien ist dies nicht immer möglich, denn die Produkte, die aufgrund ihres Gebrauchs oft erheblich verschmutzt sind, müssten vorher aufwändig gereinigt werden. Die Verwendung von Polymeren, die mit Oxo-Additiven modifiziert sind, bietet hier also eine alternative Möglichkeit, entsprechende Textilien nach ihrem Einsatz direkt vor Ort oder in einer Kompostieranlage biologisch abzubauen.

Herstellung und mechanische Eigenschaften von Filamentgarnen unter Zusatz von Oxo-Additiven

Wie bereits erwähnt, wurden in den hier durchgeführten Untersuchungen den Ausgangspolymeren die o.g. oxidativ wirkenden Additive in unterschiedlichen Konzentrationen sowie in Mischung zugesetzt und deren Verarbeitbarkeit und mechanische Eigenschaften geprüft. Der Einsatz der beiden genannten Additive erfolgte in den Spinnversuchen mit PET bzw. PLA dabei weitgehend im empfohlenen Konzentrationsbereich von 1% – 4%, wobei die Additive jeweils vor der Dosierung in den Extruder auf das Granulat aufgedübelt wurden. Dabei wurde im Einzelnen eine gute Verarbeitbarkeit und gute Spinnbarkeit erreicht. Generell gilt: das Drehmoment der Schnecke und der Schmelzedruck nehmen ab und der Extruder läuft insgesamt ruhiger und gleichmäßiger.

Bei Spinnengeschwindigkeiten von 1500 m/min konnten Filamentgarne mit einem Titer von dtex 120 hergestellt werden. Die mechanischen Eigenschaften aller hergestellten Garne spiegeln den Einfluss der Additive wider und sind in Abb. 1 und 2 für PET-basierte bzw. PLA-basierte unverstreckte Garne dargestellt. Dabei zeigte sich, dass die Oxo-Additive aufgrund ihres Einflusses auf die Strukturbildung

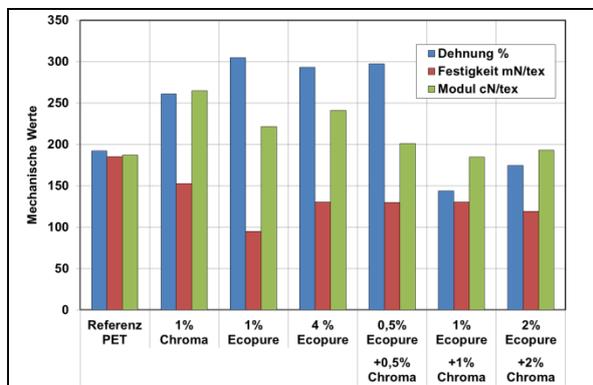


Abbildung 1: Mechanische Eigenschaften von PET-Garnen

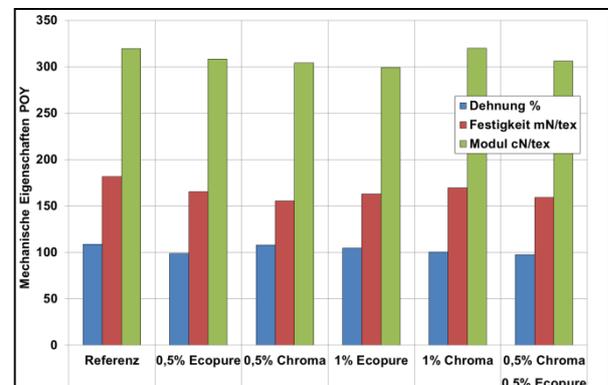


Abbildung 2: Mechanische Eigenschaften von PLA-Garnen

in den Garnen auch zu unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur Referenz führen. Bei der Verstreckung der POY-Garne, die auf einer Streck-Spül-Anlage in Abhängigkeit von deren Restdehnung und unter Anwendung jeweils angepasster Verstreckverhältnisse zu den entsprechenden ausgestreckten Garnen führte, wurden dann jedoch wieder Festigkeitswerte erreicht, wie in Abb. 3 und 4 zu sehen ist, die im Vergleich zum

Referenzgarn z.T. sogar etwas höher ausfallen. D.h. durch den Zusatz von Oxo-Additiven werden die mechanischen Eigenschaften der Garne kaum verändert.

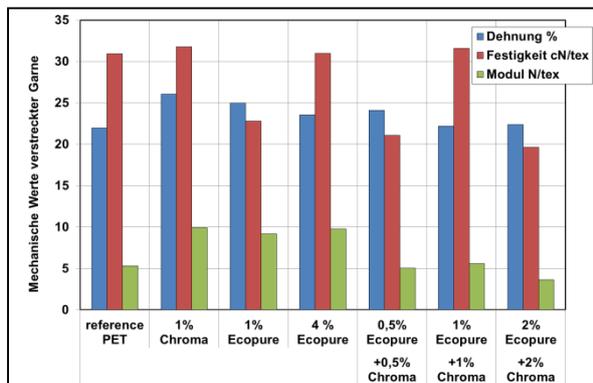


Abbildung 3: Mechanische Eigenschaften verstr. PET-Garne

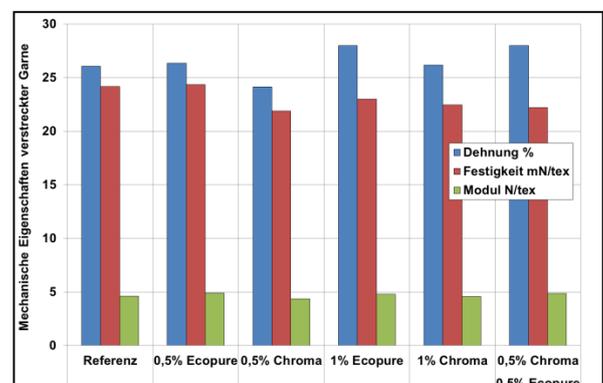


Abbildung 4: Mechanische Eigenschaften verstr. PLA-Garne

Belastung der PET-Filamentgarne durch simulierte Umweltbedingungen

Die Gebrauchstüchtigkeit der PET-Garne – in Form des Erhalts der ursprünglichen, mechanischen Eigenschaften – wurde direkt anschließend an eine UV-Belichtung von mindestens 400 Stunden Dauer ermittelt, um einerseits das durch UV-Licht initiierte Abbauverhalten zu erfassen und andererseits dieses gleichzeitig mit dem der in gleicher Weise behandelten PET-Referenzprobe zu vergleichen. Wiederum war kein signifikanter Unterschied im Abbauverhalten im Vergleich zur Referenz zu erkennen, d.h. der für die PET-Referenz beobachtete Abbau wird durch den Zusatz der Oxo-Additive nicht verstärkt. Konkret bedeutet dies, dass ausgehend von einem unterschiedlichen Festigkeitsniveau – hervorgerufen durch die verschiedenen Oxo-Additivzusätze – der beobachtete Festigkeitsverlust bei allen Proben in gleicher Weise eintritt. Man kann somit festhalten, dass sich unter diesen simulierten Gebrauchsbedingungen die mechanischen Eigenschaften mit steigender Belichtungsdauer zwar verschlechtern, aber dass dafür die Oxo-Additive nicht die Ursache sind und somit keinen nachteiligen Einfluss auf die Gebrauchstüchtigkeit der Materialien haben. Dies belegt der Vergleich mit der Referenz, die sich hinsichtlich der Abnahme der Garnfestigkeiten bei UV-Belichtung ganz entsprechend verhält (s. Abb. 5). Wie sich demgegenüber die Molekulargewichte der jeweiligen, belichteten Proben verhalten, ist in Abbildung 6 dargestellt. Grundsätzlich kann man mit steigender Belichtungsdauer wie bei den Festigkeiten mit einer Molekulargewichtsabnahme rechnen. Dies trifft in besonderem Maße für die PET-Referenz zu,

während für die unterschiedlichen Zusätze an Oxo-Additiven nur sehr geringfügige Veränderungen zu beobachten sind. Hier könnte man fast von einer stabilisierenden Wirkung der Oxo-Additive im Vergleich zur Referenz sprechen, allerdings auf einem jeweils verschiedenen und vom jeweiligen Oxo-Additiv abhängenden Niveau. Bestätigung findet diese Feststellung in den Viskositätsmessungen, die für die belichteten Garne entsprechende Niveauunterschiede bei den unterschiedlichen Oxo-Additivzusätzen deutlich machen (Abb. 7). Der Unterschied in den einzelnen Proben vor und nach der Belichtung ist dagegen eher verschwindend gering. Da die Viskositäts- bzw. Molekulargewichtserniedrigung mit einer Zunahme des Gehalts an Endgruppen verbunden ist, sollte sich bei der Bestimmung der Carboxylendgruppenanteile ein zu Ersteren spiegelbildliches Verhalten zeigen. Wie zu erwarten, wird dies in der Abb. 8 auch deutlich.

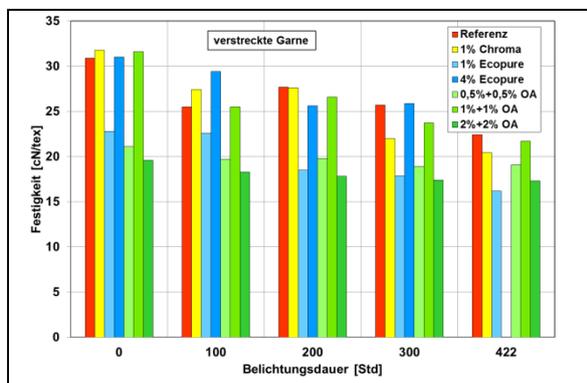


Abbildung 5: Festigkeitsabnahme bei UV-Belichtung

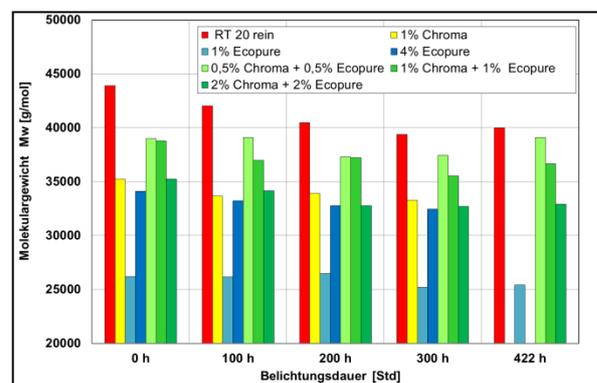


Abbildung 6: Molekulargewichtsabbau bei UV-Belichtung

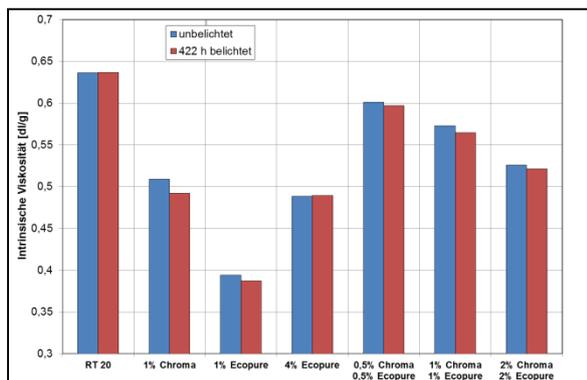


Abbildung 7: Viskositätsabnahme bei UV-Belichtung

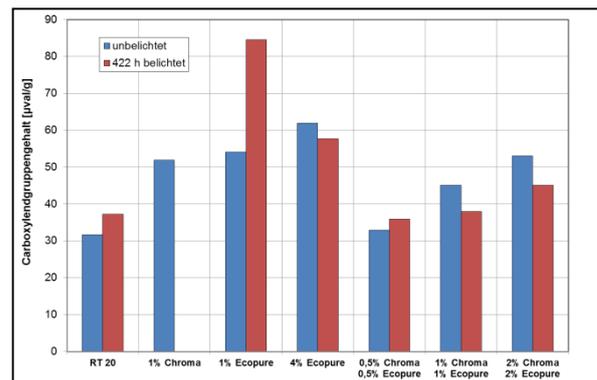


Abbildung 8: Carboxylendgruppenzunahme bei UV-Belichtung

Um die Frage zu klären, ob ein stärkerer molekularer Abbau der Polymere hervorgerufen wird, wenn gleichzeitig mit der UV-Bestrahlung auch eine erhöhte Temperatur wirksam ist, wurde der zuvor beschriebene UV-Bestrahlungstest zudem bei 45°C durchgeführt. In Abhängigkeit von der Dauer der UV-Bestrahlung sind für die verschiedenen Oxo-Additivsystemen in der Tat deutliche Unterschiede zu erkennen. Während die eingesetzten Oxo-Additivmischungen bei einer zeitabhängigen Bestrahlung nahezu keine Veränderungen bzgl. der Molekulargewichte der zugrundeliegenden Polymere zeigen, ist bei der PET-Referenz und bei den reinen eingesetzten Oxo-Additiven ein deutlicher Abfall zu erkennen (Abb. 9). Andererseits werden diese Ergebnisse wiederum durch das bereits im unbelichteten Ausgangsgarn vorgeprägte Niveau des Molekulargewichts dominiert, so dass im Endeffekt nach erfolgter Behandlung für die PET-Referenz und die eingesetzten Oxo-Additivmischungen nahezu identische Molekulargewichte ermittelt werden. Daraus kann man schließen, dass die in Mischung eingesetzten Oxo-Additive im PET während der Herstellung und speziell im Gebrauch unter UV- und Temperatureinfluss nur zu sehr geringen Abbauraten führen.

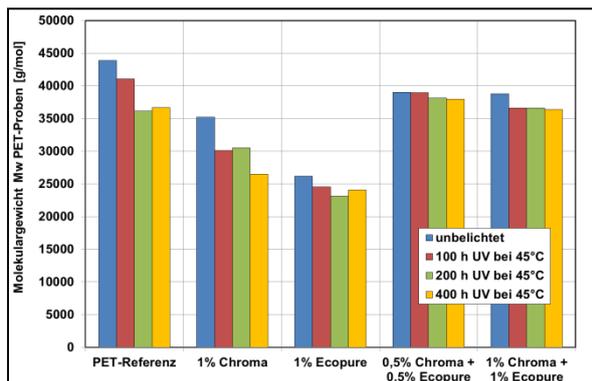


Abbildung 9: Molekulargewichtsabnahme bei UV-Belichtung unter erhöhter Temperatur (45°C)

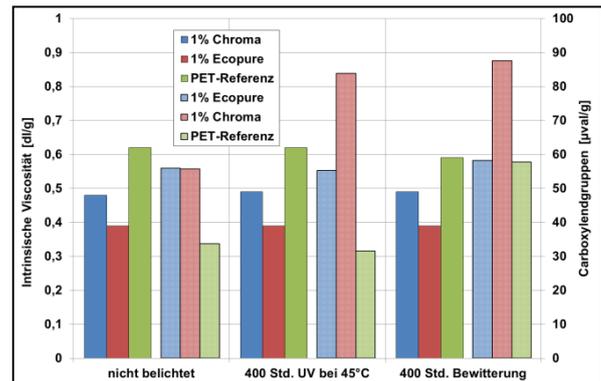


Abbildung 10: Viskositäts- und Carboxylendgruppenänderung bei UV-Belichtung unter Temperatur bzw. Bewitterung

Schließlich wurde für einige Garne noch ein weiterer Stresstest durchgeführt, der zwar eine Bewitterung unter UV-Belichtung simuliert, aber nicht gänzlich dem sog. QUV-Test entspricht. Dabei wechseln sich über einen Zeitraum von 400 Stunden alle zwölf Stunden eine UV-Bestrahlung und eine Beregnung der Proben ab. Die nach dem Ende der Bewitterung gemessenen Viskositäten und Endgruppengehalte der untersuchten Proben sind in Abb. 10 den jeweiligen Ergebnissen der unbelichteten und der bei 45°C belichteten Proben gegenübergestellt. Dabei repräsentieren innerhalb der Darstellung für die drei

Behandlungsvarianten jeweils die linken Säulengruppen die Viskositätswerte, während mit den rechten Säulengruppen die Endgruppengehalte dargestellt werden. Betrachtet man die Viskositätswerte für jedes der verschiedenen Garne zunächst isoliert und nur in Abhängigkeit von den drei Behandlungsstufen, so weisen diese nahezu keine Unterschiede auf. Natürlich ist das Niveau für jedes der Garne ein anderes, was ja schon in der vorangegangenen Darstellung aufgezeigt wurde und auf die im Spinnprozess herbeigeführten molekularen Änderungen zurückzuführen ist. So besitzt die PET-Referenz nach der Bewitterung nahezu die gleiche, hohe Viskosität wie im unbelichteten Zustand, während bei einem 1%igen Zusatz eines Oxo-Additivs die Viskosität in unterschiedlicher Weise absinkt, jedoch wieder unabhängig von der Behandlung auf diesem Niveau verharret. Prinzipiell verhalten sich hierzu die ermittelten Endgruppengehalte spiegelbildlich. Während der Zusatz von 1% Chroma keine Veränderung im Endgruppengehalt über die drei Belastungsstufen erkennen lässt, führt der Zusatz von 1% EcoPure bei UV-Belichtung sowie UV-Belichtung und Bewitterung zu einer gegenüber der unbehandelten Probe erhöhten aber dann konstanten Endgruppenzahl. Auch für die PET-Referenz ist ein Anstieg im Carboxylendgruppengehalt zu verzeichnen, der aber erst nach einer UV-Belichtung und Bewitterung eintritt und dabei den Wert der entsprechenden Probe mit 1% Zusatz an Chroma erreicht, so dass in beiden Materialien die durch die Gebrauchsbelastung bedingte molekulare Veränderung vergleichbar ist.

Belastung der PLA-Filamentgarne durch simulierte Umweltbedingungen

In analoger Weise wie in den Belastungstests an den PET-Filamentgarne wurden auch die PLA-Filamentgarne untersucht, wobei aufgrund der Erfahrungen bei den Polyesterproben auf die UV-Bestrahlung bei Raumtemperatur verzichtet wurde und gleich bei der erhöhten Temperatur von 45°C bestrahlt wurde. Mit steigender Belichtungsdauer ist dabei für alle Garne ein mehr oder weniger ausgeprägter Abfall der Garnfestigkeiten zu beobachten (Abb. 11). Dieser ist für die Garne mit einem Zusatz von 0,5% EcoPure in seiner Größe mit dem Verlust der Garnfestigkeit bei der reinen PLA-Referenzprobe vergleichbar, während für die Festigkeiten bei Zusatz von 0,5% Chroma bzw. einer Mischung von Chroma und EcoPure, jeweils in einem Anteil von 0,5%, ein etwas stärkerer Verlust zu verzeichnen ist. Werden jedoch PLA-Garne mit einem Zusatz von 1% Chroma oder EcoPure der UV-Bestrahlung bei 45°C ausgesetzt, so wirken diese Zusätze im Vergleich zum PLA-Referenzgarn eher stabilisierend in Hinsicht auf die Festigkeiten und führen bei diesen Garnen nach 400 Stunden zur geringsten Festigkeitsabnahme. In einem gewissen Gegensatz dazu stehen die entsprechenden, gemessenen mittleren Molekulargewichte der UV-belichteten Garne (Abb. 12). Diese bleiben auch bei steigender UV-Belichtungsdauer im Vergleich zum jeweils unbelichteten Material

nahezu unverändert und sind zudem auch untereinander absolut vergleichbar. Daraus kann man schließen, dass es unter diesen Bedingungen zu keinem merklichen Polymerabbau in den Garnen kommt und dass für die gemessenen Festigkeitsunterschiede im Vergleich der verschiedenen Garne untereinander somit nicht chemische sondern strukturelle Unterschiede verantwortlich gemacht werden müssen.

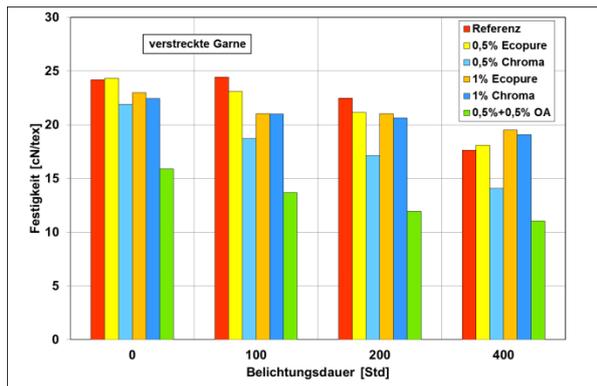


Abbildung 11: Festigkeiten nach UV-Belichtung bei 45°C

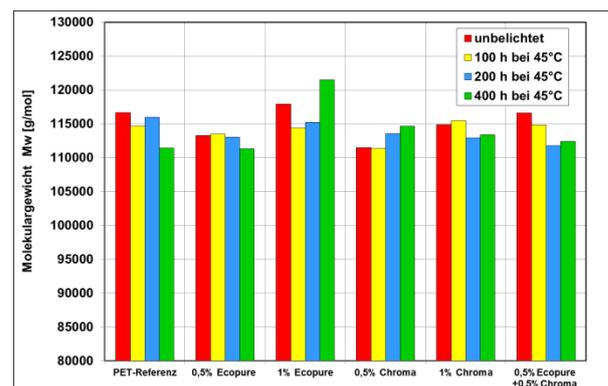


Abbildung 12: Molekulargewichte nach UV-Belichtung bei 45°C

Erst beim Bewitterungstest, d.h. nach einer 400-stündigen UV-Belichtung im zwölfstündigen Wechsel mit einer Beregnung, ist eine merkliche Veränderung im Hinblick auf die chemischen Eigenschaften der polymeren Fasermaterialien zu erkennen. Als Kriterium dafür dient der gemessene Gehalt an Carboxylendgruppen, der für alle Garnproben erkennbar zunimmt und damit einen gewissen Abbau der Polymerketten im jeweiligen Vergleich mit der unbelichteten sowie der für 400 Stunden bei 45°C mit UV-Licht bestrahlten Garnprobe dokumentiert (Abb. 14). Diese Feststellung kann für die lediglich ohne Beregnung nur für 400 Stunden bei 45°C mit UV-Licht bestrahlten Garnproben nicht getroffen werden. Im Unterschied dazu zeigen die Viskositätsmessungen bereits nach einer 400-stündigen UV-Belichtung bei 45°C eine stufenweise Abnahme gegenüber der entsprechenden unbelichteten Garnprobe an. Diese Abnahme wird bei einer 400-stündigen UV-Belichtung mit Beregnung bei jeder Garnprobe dann noch etwas größer (Abb. 13), obwohl bei ersteren damit aber keine Carboxylendgruppenzunahme verbunden ist. Eine weitere Auffälligkeit bei den Viskositätsergebnissen ist, dass die Werte für die beiden Garnproben mit 0,5% Chroma bzw. 0,5% EcoPure in den drei Behandlungsstufen gegenüber den Werten der anderen Garnproben abfallen. Auch hier ist keine Korrelation zu den Ergebnissen für die Carboxylendgruppenbestimmungen zu erkennen.

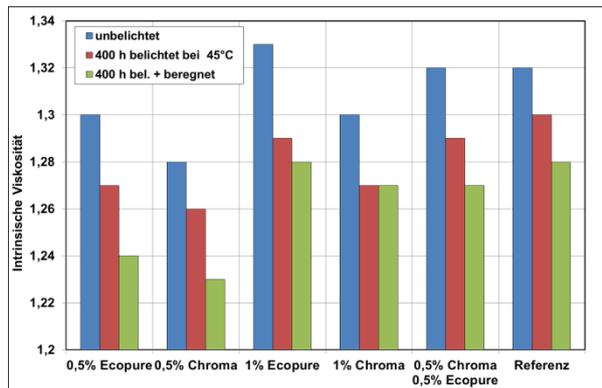


Abbildung 13: Viskositätsabnahme nach UV-Belastungen

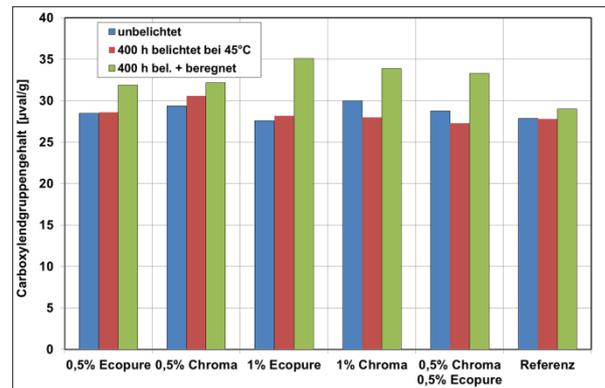


Abbildung 14: Endgruppengehalte nach UV-Belastungen

Quasi unabhängig von den beobachteten molekularchemischen Veränderungen am Polymer sind für den praktischen Einsatz der Garne jedoch während und am Ende der Gebrauchsphase deren noch vorhandenen mechanischen Eigenschaften von Bedeutung. Diese zeigen im Falle der UV-Bestrahlung bei erhöhter Temperatur bzw. im Wechsel mit einer Beregnung bei allen PLA-Garnen mit oder ohne Oxo-Additivzusatz am Ende der jeweiligen Behandlungsdauer den gleichen Trend gegenüber dem vergleichbaren unbelichteten Garn. Das heißt die Festigkeiten nehmen nach der 400-stündigen Behandlung bei allen Proben in etwa gleichem Maße ab (Abb. 15) – ein Verhalten das in gleicher Weise bereits für die Viskositätsergebnisse zu beobachten war. Da die Referenz hierbei keine Ausnahme bildet, bedeutet dies, dass die Anwesenheit der Oxo-Additive gegenüber der Referenz keinen zusätzlichen Festigkeitsverlust bewirkt. Andererseits bedeutet dies aber auch, dass im täglichen Gebrauch der Textilien nicht mit einem Versagen zu rechnen ist, das auf einen vorzeitigen Abbau zurückzuführen ist. Insbesondere gilt dies für die Garne mit einem Zusatz von 0,5% und 1% EcoPure bzw. 1% Chroma.

Um zu klären, ob die beobachteten Festigkeitsverluste auf einen Polymerabbau zurückzuführen sind, wurden den mechanischen Prüfergebnissen die entsprechenden Molekulargewichtsveränderungen gegenüber gestellt (Abb. 16). Hierbei sind für die Letzteren insgesamt nur geringe Unterschiede zu verzeichnen und es sind vor allem auch keine durchgängigen Korrelationen festzustellen. Im Gegenteil, bereits bei den niederen Zusätzen von 0,5% EcoPure oder Chroma sowie deren Mischung finden sich nach dem Bewitterungsversuch noch vergleichsweise relativ hohe Molekulargewichte, während die zugehörigen Festigkeiten doch deutlich abfallen. Dies bedeutet, dass ein Abbau des Molekulargewichts unter Belichtungs- bzw. Bewitterungsbedingungen als wesentliche Ursache für den beobachteten

Rückgang der Garnfestigkeiten nicht herangezogen werden kann. Hierfür müssen andere Effekte, wie z.B. Veränderungen in der kristallin-amorphen Struktur der Garne, verantwortlich gemacht werden.

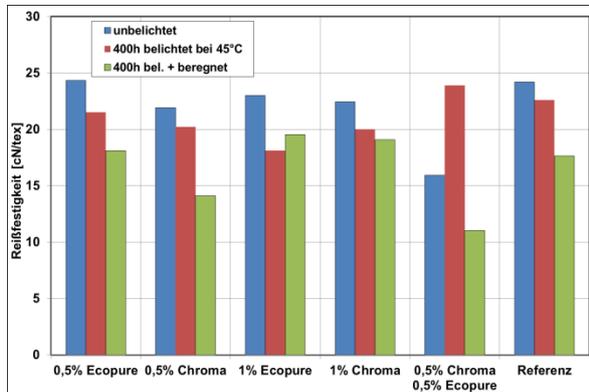


Abbildung 15: Festigkeitsabnahme nach den UV-Belastungen

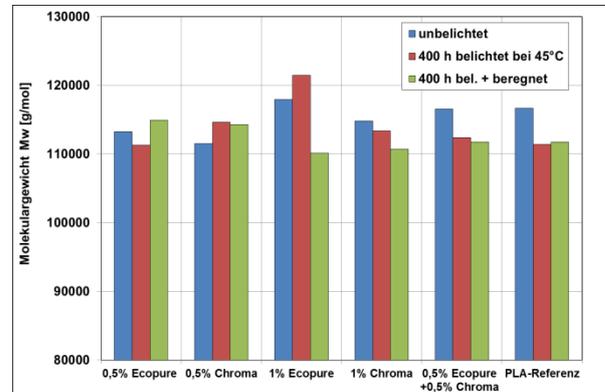


Abbildung 16: Molekulargewichte nach den UV-Belastungen

Untersuchungen zum biologischen Abbau belichteter PET- und PLA-Garne

Die 'gebrauchs-vorbehandelten' Textilproben, die wie oben beschrieben durch UV-Bestrahlung bei 45°C generiert wurden, sind zum Abschluss des Vorhabens noch zwei biologischen Abbautests ausgesetzt worden. Einerseits wurden die Proben dazu in gewöhnlicher, kommerzieller Gartenerde vergraben und vier Wochen lang in einem Klima von 30°C und 60% Luftfeuchte gelagert. Andererseits wurden diese Proben nach DIN EN 14119:2003-12, B1 einer Dispersion (0,5 ml) folgender Pilzsporen in einer Konzentration von 2×10^5 bis 6×10^6 Sporen/ml ausgesetzt:

Aspergillus niger ATCC 6275

Chaetomium globosum ATCC 6205

Trichoderma virens (formerly *Gliocladium virens*) ATCC 9645

Paecilomyces variotii ATCC 18502

Penicillium pinophilum ATCC 36839

Die Inkubationszeit bei 29°C auf den Agar-Trägern betrug dabei ebenfalls vier Wochen.

Nach beiden Behandlungen wurden die Proben wieder auf Molekulargewichtsveränderungen geprüft.

Für das Abbauverhalten im simulierten Vergrabungs- bzw. im Kompostierungstest mit den Pilzsporen ergaben sich im Vergleich zwischen den so belasteten PET- bzw. PLA-Textilien erkennbare Unterschiede hinsichtlich des Abbaus ihrer Molekulargewichte (Abb. 17). Generell werden alle Proben beim Vergrabungstest verhältnismäßig wenig abgebaut, was damit zusammenhängen könnte, dass die verwendete, kommerzielle Gartenerde möglicherweise behandelt wurde, um deren Keime abzutöten. Dem gegenüber ist der Abbau, der durch die Pilzdispersion hervorgerufen wird stärker ausgeprägt. Insgesamt nehmen hier im Falle der PET-Proben die Molekulargewichte vergleichsweise etwas mehr ab als bei den PLA-Proben. Dabei erleidet das PET-Material mit einem Zusatz von 1% Chroma und 1% Ecopure den größten prozentualen Verlust gegenüber der gleich behandelten Referenz, während dieser beim PLA-Material mit einem Zusatz von 0,5% Chroma und 0,5% Ecopure am deutlichsten ausfällt. Somit kann man festhalten, dass mit der Einwirkung einer Sporensuspension verschiedener Pilze, wie sie im Erdboden vorkommen, bereits nach vier Wochen ein gewünschter, merklicher Polymerabbau stattfindet.

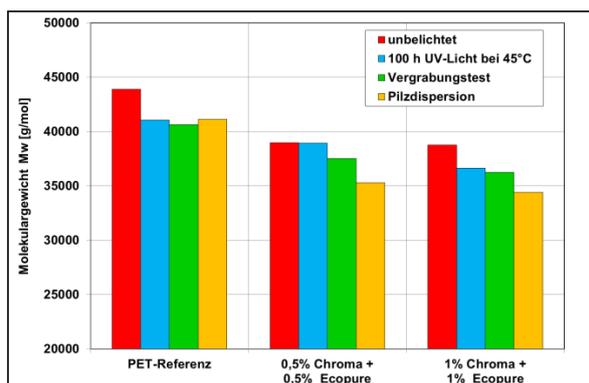


Abbildung 17: Molekulargewichtabnahme von PET-Proben

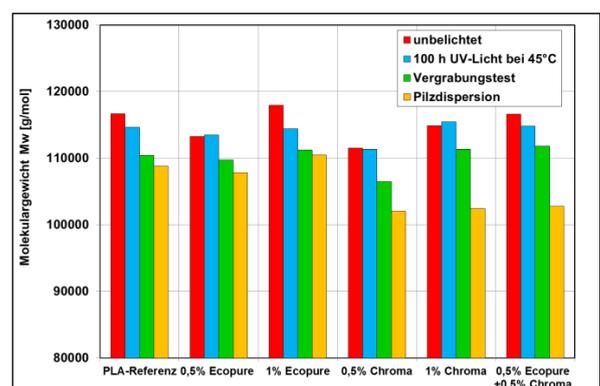


Abbildung 18: PLA-Proben nach UV-Bestrahlung, Vergrabungstest bzw. Behandlung mit einer Pilzdispersion

Zusammenfassung

Für den Einsatz von Oxo-Additiven in Ester basierte Polymere werden lediglich zwei Produkte beschrieben, die im Verlauf dieser Arbeit untersucht wurden: EcoPure und Chroma. Durch den Einsatz dieser schwermetall-freien, umweltverträglichen Oxo-Additive werden bei der Bestrahlung der Garnproben mit UV-Licht in der Gebrauchsphase reaktionsfähige Zentren an

der Polymerkette initialisiert, die dann im weiteren Lebenslauf in Gegenwart von Sauerstoff zur Kettenspaltung führen, wobei Carboxylendgruppen gebildet werden. Hieran angreifend setzen dann Mikroorganismen wie sie beim Erdboden oder im Kompost auftreten den Polymerabbau fort.

Der Einsatz der beiden genannten Additive erfolgte in den Spinnversuchen mit PET bzw. PLA, wobei im Einzelnen eine gute Verarbeitbarkeit und gute Spinnbarkeit erreicht wurde. Die mechanischen Eigenschaften aller hergestellten Garne spiegeln den Einfluss der Additive wider. So konnten die POY-Garne in Abhängigkeit von deren Restdehnung zu ausgestreckten Garnen verarbeitet werden, deren Festigkeits- und Modulwerte im Vergleich zum Referenzgarn höher liegen.

Das Abbauverhalten nach bis zu 400 Stunden UV-Belichtung unter erhöhter Temperatur bzw. Beregnung wurde anhand des Verlustes an mechanischer Festigkeit sowie molekularer Kenngrößen bestimmt. Die Reißfestigkeit nimmt dabei mit zunehmender Belichtungsdauer leicht ab, obgleich keine Korrelation mit der Molekulargewichtsveränderung zu erkennen ist. Für das Abbauverhalten im simulierten biologischen Abbau zeigt die Verwendung einer Pilzdispersion eine stärkere Wirkung als der Vergrabungstest. Außerdem ergab sich für die am stärksten abgebaute PET-Probe ein im Vergleich etwas größerer Effekt als dies bei der am stärksten geschädigten PLA-Probe der Fall ist.

Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben AiF 66 EN der Forschungsvereinigung
Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14,
10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms
zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und
-entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und
Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen
Bundestages gefördert.

Unser Dank gilt dem Fördergeber und den Firmen des Projektbegleitenden Ausschusses, die
an den Sitzungen und bei anderen Treffen das Projekt unterstützt haben.

Die finanzielle Förderung erfolgte über das



FORSCHUNGS
KURATORIUM **textil** 

Ansprechpartner

Dr. Rainer Gutmann (rainer.gutmann@itcf-denkendorf.de)