

Abschlussbericht zum Forschungsprojekt

InnoProKMU – Verfahrensentwicklung zum verstärkten Einsatz ressourcenoptimierter und innovativer Werkstoffkombinationen unter Einbeziehung biobasierter Materialien in Entwurf, Produktion und End-of-Life-Nutzung von mehrkomponentigen Gebrauchsgegenständen und Produkten von KMU's am Beispiel von Sicherheitsschuhen

Berichtszeitraum: 01.02.2020 – 31.12.2022
Geschäftszeichen: 0801 8401 / 84003434
Förderinhalt: P1-SZ2-5 F&E: Vorwettbewerbliche Verbundforschung

Berichtverfasser:

Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens - Marie-Curie-Str. 19 - 66953 Pirmasens

Dr. Stefan Dröge; Dipl.-Ing. (FH) Benjamin Pacan; Dipl.-Ing. (FH) Christian Schadewell;
Dipl.-Ing. Peter Schultheis; Dr. Svenja Dill, Dipl.-Ing. (FH) Dorota Werner
stefan.droege@pfi-biotechnology.de ; benjamin.pacan@pfi-biotechnology.de;
christian.schadewell@pfi-biotechnology.de; peter.schultheis@pfi-germany.de;
svenja.dill@pfi-biotechnology.de; dorota.werner@pfi-germany.de



Bewilligungsbehörde / Ministerium: Ministerium für Wirtschaft, Verkehr,
Landwirtschaft und Weinbau in
Rheinland-Pfalz

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	5
1.1 Antragsteller	7
1.2 Thema des Vorhabens	7
1.3 Zusammenfassung und Zielsetzung	7
2. Stand der Arbeiten	9
2.1 Arbeitspaket 1 (Methodenentwicklung, Parameterbestimmung und Erstellung Werkstoffkatalog)	9
2.2 Arbeitspaket 2 (Verfahrensentwicklung eines Fraktioniersystems mit Aufbau einer Demonstrationsanlage im Labormaßstab)	13
2.3 Arbeitspaket 3 (Entwicklung deaktivierbarer polymerbasierter Fügesysteme)	38
2.4 Arbeitspaket 4 (Verwertbarkeitsuntersuchung von recycelbaren Schuhwerkstoffen)	60
2.5 Arbeitspaket 5 (Materialprüfung und Anpassung zum Einsatz biobasierter Werkstoffe und Entwicklung biotechnologischer Recyclingverfahren)	73
2.6 Arbeitspaket 6 (Prüfung der Lederfraktion, Verfahrensentwicklung zur Chromextraktion und energetische Nutzung von Restfraktionen)	82
2.7 Arbeitspaket 7 (Betrachtung der Restfraktionen, Schadstoffanalysen, Einsatzprüfung als Sekundärrohstoffe)	88
2.8 Arbeitspaket 8 (Konzeptionelle Bewertung und Auslegung eines Recyclingkonzeptes unter Berücksichtigung technischer und logistischer Aspekte)	91
3. Zusammenfassung und Ausblick	100

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bestandteile eines Sicherheitsschuhs, Quelle: „Benutzung von Fuß- und Knieschutz“ (BGR 191), BGM Ausgabe Januar 2007	9
Abbildung 2: Beispiele für sicherheitstechnische Ausrüstungen beim Fußschutz, Quelle: „Benutzung von Fuß- und Knieschutz“ (BGR 191), BGM Ausgabe Januar 2007	10
Abbildung 3: Übersicht maschinelle Trennung eines Sicherheitsschuhs	13
Abbildung 4: Fraktioniermodul 1.....	14
Abbildung 5: Mechanischen Ablauf der Klemmung des Schuhs.....	14
Abbildung 6: Ablauf der Trennung Schaft-Sohle	15
Abbildung 7: Aufbau der Prüfung	15
Abbildung 8: Einbringen einer Kerbe mit einem Skalpell	15
Abbildung 9: Zustand nach dem Druckversuch ohne Vorbehandlung (links) und mit Einkerbung (rechts)	16
Abbildung 10: Links: Entwurf; Rechts: Konstruktion Methode 2.....	17
Abbildung 11: Verfahrensablauf zur Fraktionierung der Schuhbaugruppen	17
Abbildung 12: Versuchsablauf der Kryo-Zerlegung: a) Kühlung der Probe in flüssigem Stickstoff, b) mechanische Belastung der eingespannten Probe und c) zerstörte Probe mit noch intakter Klebeverbindung.....	19
Abbildung 13: Versuchsablauf der Zerlegung mittels heißen Drahts: a) Eintauchen des erhitzten Drahtes in die Sohle und b) das resultierend herausgetrennte Stück.	21
Abbildung 14: Konstruktionsbeispiel für die schichtweise Abtrennung der Sohle durch ein rotierendes Messer.....	22
Abbildung 15: Aufsprengen der Schuhstruktur mittels fluidisch expandierbarem Druckkissen	23
Abbildung 16: Positionierung der Roboterzelle mit Peripherie in der Fertigungshalle ISC	24
Abbildung 17: Rechts: Detailplanung der Roboterzelle mit Zerlegestellen; Links: Umsetzung der Anlage.....	24
Abbildung 18: Modulares Konzept der Schuh-Demontageanlage	25
Abbildung 19: Induktionseinrichtung mit gekühlter Induktions-Spule und erhitzter Sohle	26
Abbildung 20: Übergabemodul.....	26
Abbildung 21: Übersicht der Versorgungs-, Steuerungs- und Prozesselemente	27
Abbildung 22: Steuerungs- und Versorgungs-Konzept.....	28
Abbildung 23 Hauptfenster der PC-Steuerung mit den Modul-Statii.....	28
Abbildung 24 Softwarefenster des Übergabemoduls	29
Abbildung 25 Softwareoberfläche des Sohlen-Trennmoduls	29
Abbildung 26 Haupt-Schaltschrank mit PC und IO-Baugruppen.....	30
Abbildung 27: Sicherheitsschuh mit Metall.....	31
Abbildung 28: Ablaufdiagramm zur Fraktionierung eines Sicherheitsschuhs	31
Abbildung 29: Zerlegte Bestandteile des vorderen Bereichs eines Sicherheitsschuhs.....	32
Abbildung 30: Mit dem Draht abgetragene Laufsohle mit Überresten der Strobelsohle und des Schaftes	33
Abbildung 31: Modul zur Schaftzerlegung (links) mit Funktionsschema im Detail (rechts)....	33
Abbildung 32: links: Schutzeinrichtung: Sicherheitszaun mit zwei Schutztüren, Notabschaltung,	34
Abbildung 33: links: Roboter, Robotergrundplatte, Podest (Blau). Rechts: Schweißrauchabsaugung.....	34
Abbildung 34: Schutzzaun und Sichtschutzwände.....	35
Abbildung 35: a) Roboter mit Schuh, b) Sohlen-Trenn-Modul, c) Induktiv erhitzte und herausgelöste durchtrittssichere Sohle, d) Induktionsmodul und e) Getrennte Laufsohle nach induktivem Erhitzen	36
Abbildung 36: Im Fersenbereich aufgetrennte Laufsohle.....	37
Abbildung 37: Kappen-Ausdrück-Modul.....	37
Abbildung 38: Ausgedrückte Schutzkappe.....	37

Abbildung 39: Schälfestigkeiten verschiedener Klebstoffkonfigurationen auf SBR- und NBR-Trägern vor der Mikrowellenbehandlung	39
Abbildung 40: IR-Aufnahmen von Desmocoll 540/4 mit 5% Härter und 1 % Strontium Ferrite OP-56 nach 60 s, 120 s und 180 s	40
Abbildung 41: Erwärmung verschiedener Schuhmaterialien bei 200 W und 2,45 GHz	40
Abbildung 42: Nähfäden aus Polyester/Polyamid mit metallisiertem Anteil nach Mikrowellenbehandlung bei 200 W und 2,45 GHz	42
Abbildung 43: Fäden mit Metallbestandteilen in EVA-eingebettet: a) Luftmaschenraupe aus I-tech 20 vor und b) nach Mikrowellenbehandlung bei 200 W; c) gerader Faden aus Silver-tech 30 vor und d) nach Mikrowellenbehandlung bei 200 W	42
Abbildung 44: Durch Probenhalterung gespannte Probe a) vor und b) nach der Mikrowellenbehandlung bei 400 W	43
Abbildung 45: Vergleich der resultierenden Temperaturen des Referenzklebstoffs mit Strontium Ferrit (OP56), Titaniumdioxid (TiO ₂), Kohlenstoffasern oder Ruß (Carbon Black) mit und ohne Härter nach 180 s Mikrowellenbehandlung bei 400 W oder 600 W	45
Abbildung 46: Folie aus Referenzklebstoff mit 10 % Carbon Black-Anteil a) handgerührt, b) homogenisiert und c) Masterbatch mit 5 % Carbon Black-Anteil	46
Abbildung 47: Zerstörte Folien nach 180s Behandlung bei 600 W: a) Masterbatch ohne Treibmittel, b) 1 % KHCO ₃ , c) 1 % NaN ₃ , d) 0,1 % BLG, e) 0,3 % BLG, f) 0,5 % BLG und g) 1% BLG	50
Abbildung 48: Vergleich des Schälwiderstandes der NBR- und SBR-Probensandwichs nach 30 s bei 400 W	51
Abbildung 49: Schaft mit modifiziertem Helimitin 15782 HV bestrichen (links) und modifizierter Schuh aus Nubuckleider nach dem Sohleanspritzen (rechts)	52
Abbildung 50: IR-Aufnahmen zweier Sohlen direkt nach Entnahmen aus dem Mikrowellengerät	53
Abbildung 51: Versuchsaufbau (links) sowie IR-Aufnahmen von erwärmten Stellen nach 120 s bei 600 W (Mitte und rechts)	53
Abbildung 52: Versuchsschuh mit getrennter und neu gefügter Sohle	54
Abbildung 53: Schmorstelle an Leitungsband im Vorderfußbereich des Halbschuhs von Steitz Secura	55
Abbildung 54: Rauchentwicklung bei Schuh mit rauem Mikrofaserschaft durch 60 s Mikrowellenbehandlung bei 400 W	56
Abbildung 55: Angeschmolzene Sohle nach 180 s bei 600 W (links) und Schnitt durch die Schmelzstelle in der Zwischensohle im Fersenbereich (rechts)	57
Abbildung 56: Vorder- und rückseitige Ansicht einer Lederprobe mit Silver-Tech 30-Naht vor (a und b) und nach 10 s Mikrowellenbehandlung bei 400 W (c und d) und Vergleich der bestimmten Nahtfestigkeiten	58
Abbildung 57: Schäfte der Typen Oxford (links) und Derby (rechts) mit rot markiertem Verlauf der Nähte aus Silver-Tech 30	59
Abbildung 58: Auswahl verschiedener mikrowelleninduzierter Nahtschädigungen an offenliegenden und verstärzten Nähten	59
Abbildung 59: Granulat aus recyceltem PLA (rPLA)	63
Abbildung 60: Milchsäureertrag aus der thermochemischen Hydrolyse von rPLA bei 150 °C	65
Abbildung 61: PLA-basiertes Gestrick	65
Abbildung 62: Milchsäureertrag aus der thermochemischen Hydrolyse von PLA-Gewebe bei 150 °C	67
Abbildung 63: Miniaturschuh mit Lederschaft, Futter, Nähten und Schnürsenkeln aus PLA sowie Kautschuksohlen	67
Abbildung 64: Miniaturschuh vor und nach thermischem Aufschluss	68
Abbildung 65: 20 Paare Sicherheitsschuhe zur Zerkleinerung für Recyclingversuche bei der Carbolig GmbH	69
Abbildung 66: Zu Flocken zerkleinerte Schuhe aus Tabelle	70

Abbildung 67: Zerkleinerte Schäfte für die Recyclingversuche bei der Rittec Umwelttechnik GmbH.....	71
Abbildung 68: Rückgewonnene Terephthalsäure aus dem Schuh mit 40 % PET-Anteil, rechts: nach Aufreinigung, links: ausgefällt.....	72
Abbildung 69: Nähversuche mit 9-fach Zwirn aus PLA-Filamentfasern auf Leder: a) deutlich sichtbare Fadenspannungsprobleme an der Unterseite, b) 3-fach-Zwirn (oben), 9-fach-Zwirn (mittig) und Handnaht mit einfachem Rückstich (unten)	77
Abbildung 70: Einsatzbereite Compoundieranlage mit Sidefeeder, gravimetrischen Dosiergeräten, Abluftanlage und Down-Stream-Peripherie	78
Abbildung 71: PLA-Gluten-Granulat und.....	81
Abbildung 72: Resultierende Walzfelle der Versuchsreihen 1-4	81
Abbildung 73: Bilanzierung von organischen Anteilen und Chromgehalten nach thermischem Aufschluss (150 °C, 1 h Behandlungsdauer)	83
Abbildung 74: Statischer Gärtest im Technikum des PFI.....	84
Abbildung 75: Spezifischer Biogasertrag von thermisch aufgeschlossenen Wet-blue Lederproben.....	85
Abbildung 76: Absolute Biogas- und Methanerträge von thermisch aufgeschlossenen Wet-blue Lederproben (je kg Ausgangsmaterial)	86
Abbildung 77: Spezifischer Biogasertrag von thermisch aufgeschlossenen rPLA-Proben mit variierenden Additiven.....	86
Abbildung 78: Komponenten eines Musterschuhs nach thermischem Aufschluss	87
Abbildung 79: Spezifischer Biogas- und Methanertrag von thermisch aufgeschlossenem Obermaterial aus einer Leder-/PLA-Kombination	88
Abbildung 80: Schematische Darstellung des betrieblichen Rücknahmesystems mit Vorsortierung beim Verwertungsbetrieb.....	92
Abbildung 81: Blockdiagramm des Recyclingablaufes mit Projektgrenzen.....	95
Abbildung 82: Industrieller Trommelreiniger.....	96
Abbildung 83: Fließschema der hydrothermalen Aufschlussanlage für Sicherheitsschuhe	Fehler! Textmarke nicht definiert.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Komponenten	11
Tabelle 2: Aktuelle Schuhwerkstoffe - Temperaturen nach 180 s Mikrowellenbehandlung bei 200 W, 400 W oder 600 W	41
Tabelle 3: Kommerziell erhältliche Nahtmaterialien mit Metallbeschichtung, Metallfasern oder Kohlenstoffanteil mit Kurzbeschreibung der Versuchsergebnisse	43
Tabelle 4: Iterationsschritte der Masterbatchentwicklung mit auftretenden Maximaltemperaturen während der Mikrowellenbehandlung mit 400 W bzw. 600 W	47
Tabelle 5: Dielektrische Erwärmung nach Modifizierung mit Siliciumcarbid (SiC) und/oder Graphit (C).....	48
Tabelle 6: Dielektrische Erwärmung der compoundierten TPU-Mischungen	49
Tabelle 7: Bestimmte Sohlenhaftung angelehnt an DIN SPEC 53263 durch schrittweises Abreißen der Sohle vom Schaft	56
Tabelle 8: Versuchsparameter für die Hydrolyse von rPLA (Behandlungstemperatur 150 °C)	64
Tabelle 9: Versuchsparameter für die Hydrolyse von PLA-basierten Gewebe (Behandlungstemperatur 150 °C).....	66
Tabelle 10: Zusammensetzung der Schuhe R5, R9, R10, R11, R21, R22 und R23	70
Tabelle 11: Sohlenmaterialien unter Angabe der Rohstoffbasis und Recyclingmöglichkeiten	73
Tabelle 12: Textilien und Nahtmaterialien unter Angabe der Rohstoffbasis, Trennverfahren und Recyclingmöglichkeiten.....	74

Tabelle 13: Materialien für Sicherheitskomponenten unter Angabe der Rohstoffbasis, Trennverfahren und Recyclingmöglichkeiten	75
Tabelle 14: Aktuell zur Verfügung stehende Polymere und Kunststoffe	77
Tabelle 15: Zusätzlich beschaffte Kunststoffe sowie Füll- bzw. Verstärkungsstoffe	78
Tabelle 16: Verfahrensparameter und Resultierende der TPU-CB-Compounds	80
Tabelle 17: Verarbeitungsparameter und Resultierende der PLA-Gluten-Compounds	80
Tabelle 18: Charakterisierung der Lederfraktionen (Wet-blue)	82
Tabelle 19: Ergebnisse der durchgeführten Schadstoffprüfungen, zusammengefasst für alle drei Schuhe unter Angabe des höchsten erreichten Wertes; Befund 0 = Anforderung eingehalten, 1= Einzelmaterialprüfung sinnvoll	89

1. Allgemeine Angaben

1.1 Antragsteller

Institution: Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V.
Adresse: Marie-Curie-Str. 19, 66953 Pirmasens
Telefon, Telefax: 06331/2490-0, 06331/2490-62
E-mail, www-Adresse: info@pfi-germany.de, www.pfi-germany.de

1.2 Thema des Vorhabens

Verfahrensentwicklung zum verstärkten Einsatz ressourcenoptimierter und innovativer Werkstoffkombinationen unter Einbeziehung biobasierter Materialien in Entwurf, Produktion und End-of-Life-Nutzung von mehrkomponentigen Gebrauchsgegenständen und Produkten von KMU's am Beispiel von Sicherheitsschuhen

1.3 Zusammenfassung und Zielsetzung

Gegenstand des durchgeführten Forschungsprojekts war es, innovative Verfahren entlang der Wertschöpfungskette zu entwickeln, welche es Firmen künftig ermöglichen sollen, neuartige Werkstoffkombinationen unter Einbeziehung biobasierter Materialien und Berücksichtigung des Recyclinggedankens zur Herstellung von Mehrkomponenten-Produkten einzusetzen. Die hierzu erforderliche vorwettbewerbliche Forschung und Entwicklung wurde am Beispiel des äußerst komplexen Produkts „Sicherheitsschuh“ durchgeführt. Vor dem Hintergrund einer stetig steigenden Nachfrage nach ressourcenschonenden Materialien, nachhaltigen Produktionsverfahren und höheren Recyclingquoten über alle Industriezweige hinweg, stehen viele Unternehmen in Rheinland-Pfalz, auch aus der Schuhindustrie, vor wachsenden Herausforderungen. Umweltmanagement und Nachhaltigkeitsaspekte des Produktionsverfahrens und die Auswahl der im Produktionsverfahren einzusetzenden Rohstoffe stehen immer mehr im Fokus der Öffentlichkeit und somit des Endverbrauchers. Gleichzeitig erfordern geplante und auch bereits umgesetzte Gesetzesvorhaben eine zeitnahe und konforme Umsetzung der rechtlichen Rahmenbedingungen durch die Industrie. Diese Umstände eröffnen auch Wettbewerbsvorteile, da sich Unternehmen mit hohen Umweltstandards besser gegenüber dem Endverbraucher, aber auch Lieferanten und Kunden positionieren können. Bei gleichzeitig steigenden Energie- und Rohstoffpreisen eröffnen sich Schuhproduzenten und deren Zulieferern zusätzliche Chancen, dass sich Investitionen in

ressourcenschonende Produktionsverfahren, Bauweisen und Recyclingprozesse vergleichsweise schnell amortisieren.

Schuhe sind Multi-Material-Produkte, die meist aus einer Vielzahl unterschiedlicher Komponenten bestehen, bei nicht einheitlichen Fertigungsverfahren. Dies trifft insbesondere auf Sicherheitsschuhe zu; insofern lassen sich Lösungen, die für schuhtechnische Aufgabenstellungen im Sicherheitsschuhbereich gefunden werden, auch auf andere Bereiche der Schuhherstellung und darüber hinaus auch auf andere Mehrkomponenten-Produkte übertragen.

Im Rahmen des Projektes wurde daher schwerpunktmäßig die Wertschöpfungskette für die Produktion von Sicherheitsschuhen betrachtet. Hierbei wurde die gesamte Wertschöpfungskette betrachtet, einschließlich eingesetzter Materialien, der Konstruktion sowie der Bereiche Recycling und Entsorgung. Aufgrund der großen Werkstoffvielfalt am Schuh, wurde in Kooperation mit regionalen Unternehmen ein Verfahren zur Fraktionierung des Schuhs entwickelt, durch welches dieser in einzelne, definierbare Fraktionen zerlegt wird. Diese Entwicklung fand unter gleichzeitiger Betrachtung der Schuhkonstruktion statt, um zu gewährleisten, dass die einzelnen Fraktionen definierten Werkstoffgruppen entsprechen, die anschließend auf verschiedenen Recyclingwegen weiterverwertet werden können. Ziel war es, einzelne, isolierte Werkstoffgruppen oder unter Umständen ganze Schuhkomponenten (beispielsweise Schutzkappen) wieder für die Produktion von neuen Schuhen als Sekundärrohstoffe einzusetzen, z.B. als Rezyklate, Füllstoffe, etc. Ergänzend dazu erfolgte die Prüfung, inwieweit sich am Markt vorhandene Biopolymerwerkstoffe (PLA, Stärkecompounds, Cellulose-basierte Textilien, PBS etc.) modifiziert innerhalb verschiedener Schuhfraktionen einsetzen lassen, um bislang eingesetzte herkömmliche und biologisch nicht abbaubare Materialien zu substituieren. Ziel war es, nach der Fraktionierung mindestens eine biobasierte Werkstoffgruppe zu erhalten. Dadurch eröffnen sich neue Verwertungsmöglichkeiten für biotechnologische Verfahren, was eine einheitliche Verwertung unterschiedlicher Schuhbauteile ermöglicht, z.B. können dann Obermaterial, Hinter- bzw. Vorderkappen und Innenfutter in einem einzigen biotechnologischen Verfahren zusammen verwertet werden. Neben einer stofflichen, erfolgte auch eine Prüfung für eine energetische Nutzung der biobasierten Werkstoffe, indem das spezifische Biogaspotential an den im PFI vorhandenen Prüfmaschinen getestet wurde.

2. Stand der Arbeiten

2.1 Arbeitspaket 1 (Methodenentwicklung, Parameterbestimmung und Erstellung Werkstoffkatalog)

Zeitplan	Monate 1 bis 6 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	--

Task 1.1: Parameterbestimmung (M1 – M4)

Bei der Konzeption geeigneter Recyclingverfahren für Sicherheitsschuhe stehen zwei Themenschwerpunkte im Fokus der Entwicklungen:

1. Recyclinggerechte Schuhkonstruktion
2. Methoden zur Auftrennung in recycelbare Fraktionen

Für beide Aufgaben stellen die vielfältigen Materialien, unterschiedlichen Fügeverbindungen und verschiedensten Konstruktionen von Sicherheitsschuhen besondere Herausforderungen dar. Um diesen begegnen zu können, sind Kenntnisse über den Aufbau von Sicherheitsschuhen essenziell (Abbildung 1).

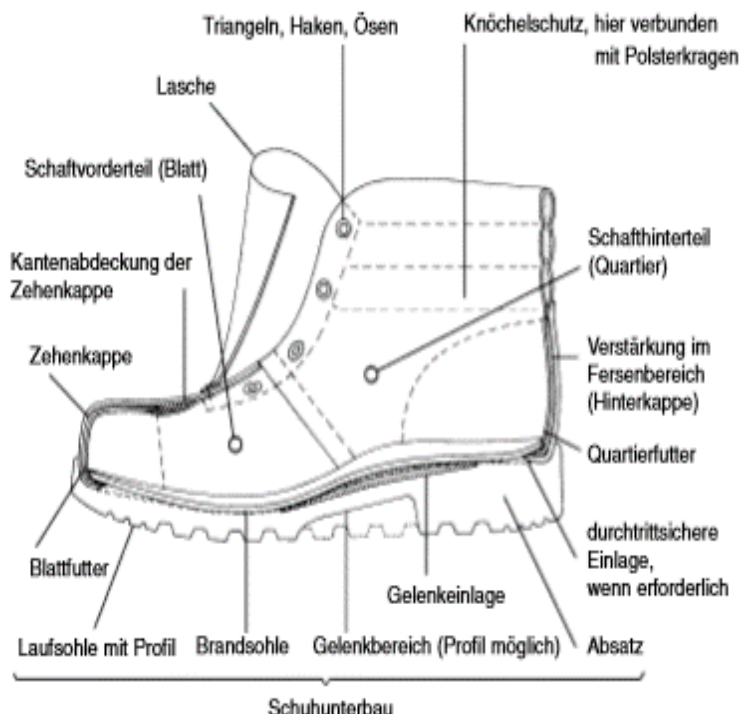


Abbildung 1: Bestandteile eines Sicherheitsschuhs, Quelle: „Benutzung von Fuß- und Knieschutz“ (BGR 191), BGM Ausgabe Januar 2007

Je nach Arbeitsbereich und den gestellten Anforderungen wird ein Sicherheitsschuh in Sicherheitsklassen nach EN ISO 20345:2011 unterteilt. Dementsprechend müssen definierte Eigenschaften nachgewiesen werden, zu denen beispielsweise in allen Sicherheitsklassen eine Zehenschutzkappe gehört.

Für die Entwicklungsarbeiten wurde die Sicherheitsklasse S3 als Mindestanforderung festgelegt. Diese umfasst mit den nachfolgenden Eigenschaften ebenfalls die Anforderungen der Klassen S1 und S2.

Anforderungen Sicherheitsklasse S3:

- Zehenschutzkappe (200 J)
- Antistatisch
- Kraftstoffbeständig
- Energieaufnahme im Fersenbereich
- Fersenbereich geschlossen
- Durchtrittssichere Sohle
- Kein Wasserdurchtritt (> 60 min)
- Profilierte Sohle

Um die Anforderungen der Sicherheitsklassen zu erfüllen, werden die in Abbildung 2 gezeigten sicherheitstechnischen Ausrüstungen verwendet.



Abbildung 2: Beispiele für sicherheitstechnische Ausrüstungen beim Fußschutz, Quelle: „Benutzung von Fuß- und Knieschutz“ (BGR 191), BGM Ausgabe Januar 2007

Für die Zehenkappen bestehen zusätzliche Normanforderungen nach DIN 12568 wie bspw. Schlagprüfung mit 200 Joule nach hoher und niedriger Temperatur sowie Säure-, Lauge- und Kraftstoffeinfluss. Zudem muss der Schuh als Gesamtteil bestimmte elektrischen Eigenschaften aufweisen. Um diese Leitfähigkeit sicherzustellen wurde der Maximalwert für den Widerstand im Neuzustand auf 100 k Ω festgelegt.

Task 1.2: Werkstoffkatalog erstellen (M3- M6)

Tabelle 1 zusammengefasst bestehen Sicherheitsschuhe aus einer Vielzahl an Komponenten und mindestens ebenso vieler möglicher Materialien.

In diesem Fall liegt die Herausforderung darin, dass die Eigenschaften der verschiedenen Komponenten zwar, in Abhängigkeit von Materialgruppe und Sicherheitsklasse, festgelegt sind (DIN EN ISO 20345), sich hierdurch jedoch nicht zwangsläufig konkrete Anforderungen an die Einzelmaterialien ergeben. Nachdem diese Informationen nahezu nicht ermittelbar sind, wurde ein Fragebogen über notwendige und präferierte Materialeigenschaften an verschiedene Sicherheitsschuhhersteller und -zulieferer gesendet.

Tabelle 1: Komponenten

Komponenten	In der Regel eingesetzte Materialien		Fügematerialien
Schuhoberteil:			
Obermaterial	Leder / Spaltleder		Nähfaden
	Textile-Materialien		
	Gummi		
	Polymerwerkstoff		
Zwischenfutter	Membrane		Thermoaktivierte Klebstoffe/ Nähfaden
Blattfutter- und Quartierfutter	Leder		
	Textil		
	Thermoregulatorische-Materialien		
Futter Fersenbereich	Leder		
	Textil		
	Thermoregulatorische-Materialien		
Sohle:			
Zwischensohle: Durchtrittshemmende Einlage	Metall	Bandstahlplatte	Kleber
	Nichtmetall	Textile zB Aramid	
Brandsohle	Zellstoffe		
	Lederfasserstoff		
Deckbrand/Einlegesohle	Schäume		Schalensohle/Kleber
	Vliese		Schalensohle/Kleber
Laufsohle	Polymerwerkstoff	Polyurethan (PUR)	Direct Moulding (direkt angespritzt) oder Schalensohle/Kleber
		Thermoplastischer Polyurethan (TPU)	Schalensohle/Kleber
		Gummi (Nitrilkautschuk)	Schalensohle/Kleber
Elemente:			
Hinterkappe	Pappe		Kleber
	Lefa		
	Thermoplastische Plattenware		
	Thermoplastischer Gummi Ohne (Formung der Laufsohle)		Kleber
Polster	Schaumstoff		
Zwischenraum:			
Dämpfung		PUR	
		TPU	Kleber
		EVA	
		Mix	Kleber
Überkappe (optional)	Gummi		
	Versiedene Leder		
	Karbonverstärktes Leder		
	Geschäumtes oder thermopl.	PUR (TPU)	
Zehenkappe	Metall	Stahl	Kleber oder Direct Moulding
		Aluminium	
	Kunststoff		
Schnürsenkel	Textil-Mischung		
Ösen	Metall	Messing	Kleber
	Plastik		

Gruppierung

Für ein effizientes Recycling müssen die einzelnen Werkstoffe eines Sicherheitsschuhs möglichst sortenrein getrennt und sortiert werden. Um dies trotz der unterschiedlichen Werkstoff- bzw. Materialgruppen und den starken Fügeverbindungen dazwischen, realisieren zu können, erfolgte eine systematische Gruppierung. Aufgrund der werkstoffbezogenen Zusammenfassung können hierdurch, zunächst unabhängig von der Konstruktion, gruppenweise Materialien hinsichtlich ihrer Recycelbarkeit und möglicher biobasierter Substituenten bewertet werden.

- **Laufsohle**
- **Obermaterial**
 - Leder (Hinterkappe, Brandsohle (Lederfasserstoff und Bindemittel))
- **Textilien und Nahtmaterial**
 - Textilien (Nähte, Innenfutter, Schnürsenkel, Brandsohle, etc.)
- **Sicherheitskomponenten und Verstärkungen**
 - Feststoffe (Zehenschutzkappe, Fersenkappe, Ösen, Gelenkeinlage/-Stück)
 - Weitere (Polster, Membrane, Füllstoffe, Dämpfungselemente, etc.)
- **Sonstige Bestandteile**

Neben der grundsätzlichen Werkstoffanforderungen erfolgte die Auswahl geeigneter Substituenten zudem noch nach der Rohstoffherkunft (recycelt, biobasiert) und der möglichen Verwertungsoptionen (Recycling, Bioabbau, Kompostierbarkeit, etc.).

Des Weiteren besteht ein enger Zusammenhang mit möglichen Trenn- und Demontagekonzepten, die weitere Werkstoffeigenschaften ein- bzw. auch ausschließen können.

Basierend auf den vorgestellten Vorgaben und Gruppierungen konnte bereits eine Eingrenzung möglicher Materialien vorgenommen werden. Diese werden in AP5 detailliert entsprechend der Verwendung und Verwertung aufgeführt.

2.2 Arbeitspaket 2 (Verfahrensentwicklung eines Fraktioniersystems mit Aufbau einer Demonstrationsanlage im Labormaßstab)

Zeitplan

Monate 1 bis 20 nach Beginn des Forschungsvorhabens

Task 2.1: Verfahrensentwicklung eines Fraktioniersystems zur Zerlegung von Sicherheits-schuhen in recycelbare Werkstoffgruppen (M1-M6) und

Ziel in AP2 ist es, eine sukzessive Zerlegung des Schuhs in einzelne Werkstofffraktionen zu erreichen. Ein Sicherheitsschuh besteht grundsätzlich aus zwei Hauptbaugruppen, der Sohlenkonstruktion und dem Schaft. Diese sind bei herkömmlichen Sicherheitsschuhen aus unterschiedlichen Werkstoffen hergestellt und sollen im Laufe des Fraktionierverfahrens jeweils in ihre Einzelteile zerlegt werden. Hierbei besteht der Vorteil, dass die im Vorderschuh eingebaute Zehenschutzkappe somit zu Beginn entfernt werden kann und im weiteren Prozessverlauf nicht stört.

Die Zehenschutzkappe besteht i.d.R. entweder aus Stahl, Aluminium, HDPE oder Compositen. Mit Ausnahme der Composite existieren hierfür jeweils bereits bestehende Recycling- bzw. Rücknahmesysteme, in welche die Kappen gegeben werden können.

Unabhängig von möglichen Vorbehandlungen, wurden bereits im Vorfeld zwei übergeordnete Methoden auf allgemeingültige Tauglichkeit getestet.

1.1. Methode 1:

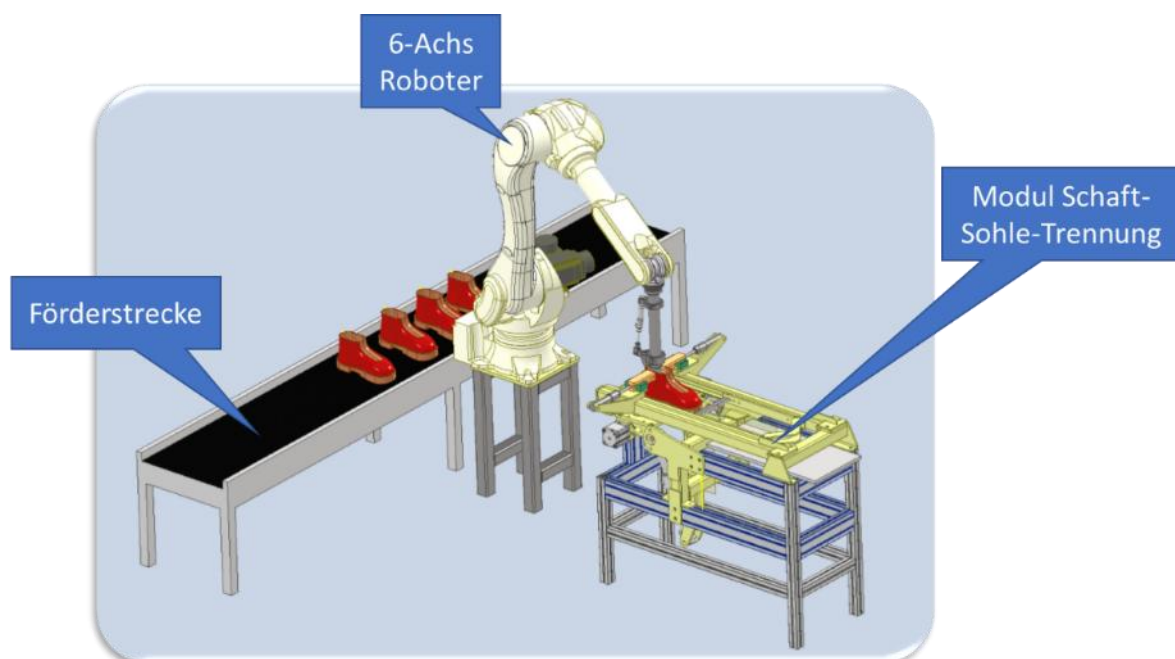


Abbildung 3: Übersicht maschinelle Trennung eines Sicherheitsschuhs

Nach Vorbehandlung der Klebstellen sowie der Nähte (Schwächung), wird der Schuh, mittels Robotertechnik, von einem Zuführungsband (Abbildung 3) abgegriffen und auf das Fraktioniermodul (Abbildung 4) gesetzt.

Dieses trennt dann voll autonom den Schaft von der Sohle, beide können zu weiteren Zerlegemodulen geführt werden.



Modul Schaft-Sohle-Trennung

- *Grundgestell aus Aluminiumprofilen*
- *Kraftbeanspruchte Teile werden in einer Stahlbaukonstruktion hergestellt*
- *Als Kraftquelle für die Aktoren wird ein Hydraulikaggregat eingesetzt.*
- *Das System arbeitet unabhängig von der Schuhgröße*

Abbildung 4: Fraktioniermodul 1

Um Schaft und Sohle voneinander zu trennen ist eine Fixierung beider Teile notwendig. Wie in Abbildung 5 gezeigt, wird hierzu der Schaft am inneren Halter geklemmt. Die Befestigung der Sohle erfolgt mittels Krallen an der unteren Halteplatte.

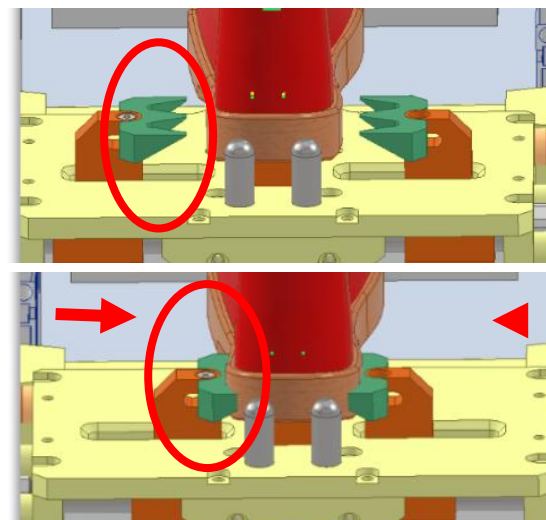


Abbildung 5: Mechanischen Ablauf der Klemmung des Schuhs

Um die Sohle abzutrennen, wird die untere Halteplatte durch einen Zugsylinder weggeschwenkt. Hierdurch wird der Absatz im Fersenbereich gelöst.

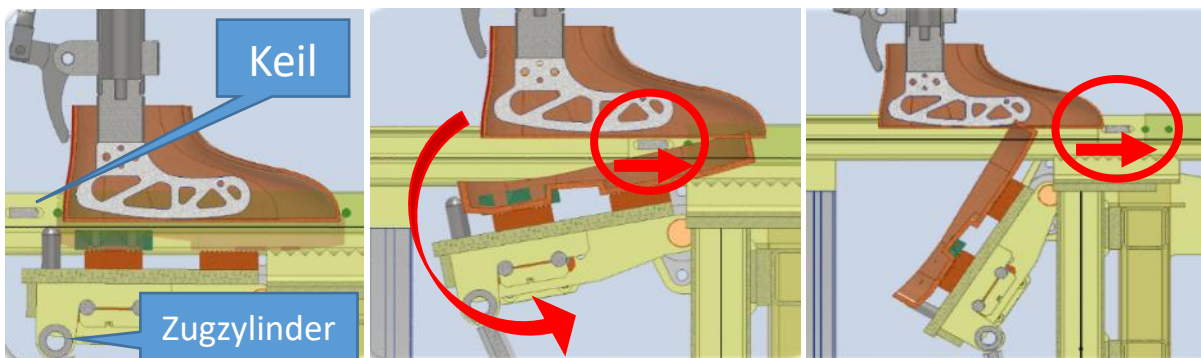


Abbildung 6: Ablauf der Trennung Schaft-Sohle

Während diesem Vorgang drückt sich zudem ein Keil in den sich bildenden Riss und unterstützt die Trennung der Sohle vom Schaft. Die vertikale und die horizontale Bewegung werden simultan ausgeführt.

1.2. Methode 2:

Die Methode 2 besteht darin den Schuh von „innenheraus“ in die 2 Hauptbaugruppen, Schaft und Sohle, zu trennen.

Durch Laborversuche wurde an handelsüblichen Sicherheitsschuhen die Trennbarkeit des Schafts und der Sohle untersucht. Ziel war es, festzustellen, ob eine Demontage des Schuhs von innen möglich ist und ob bei dem zu erwartenden Ergebnis weitere Demontevorgänge, anhand der plastischen Veränderung des Schuhs, möglich sind.

Der Versuchsablauf wurde in 2 Abschnitten durchgeführt:

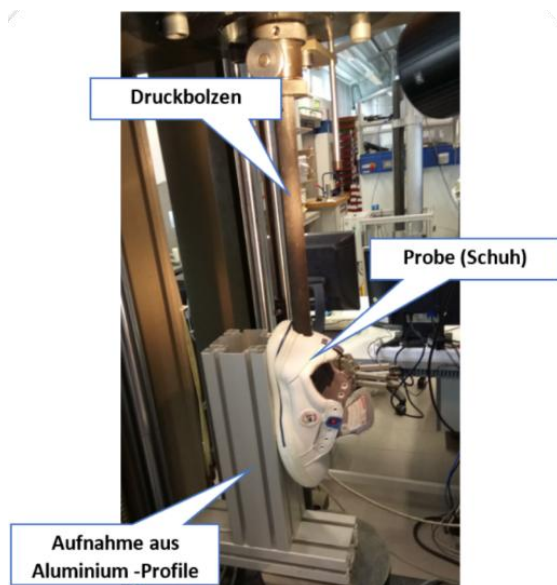


Abbildung 7: Aufbau der Prüfung

- Keine Veränderungen am Schuh selbst, lediglich das Anbringen einer Öffnung im Fersenbereich damit der Druckbolzen in Position gebracht werden kann (Abbildung 7).
- Zusätzliche Vorbehandlung in Form einer Kerbe, die dazu führen soll, dass sich an dieser Stelle die Kappe aus dem Schuh trennt (Abbildung 8).



Abbildung 8: Einbringen einer Kerbe mit einem Skalpell

Resultierend zeigt sich, dass ein Herauspressen der Schutzkappe auch ohne Vorbehandlung möglich ist, hierdurch jedoch eine unkontrollierte Zerstörung von Schaft und Sohle erfolgen (Abb.9, links). Wie auf der rechten Seite zu sehen, wird dies durch die Einkerbung des Vorderbereichs umgangen.

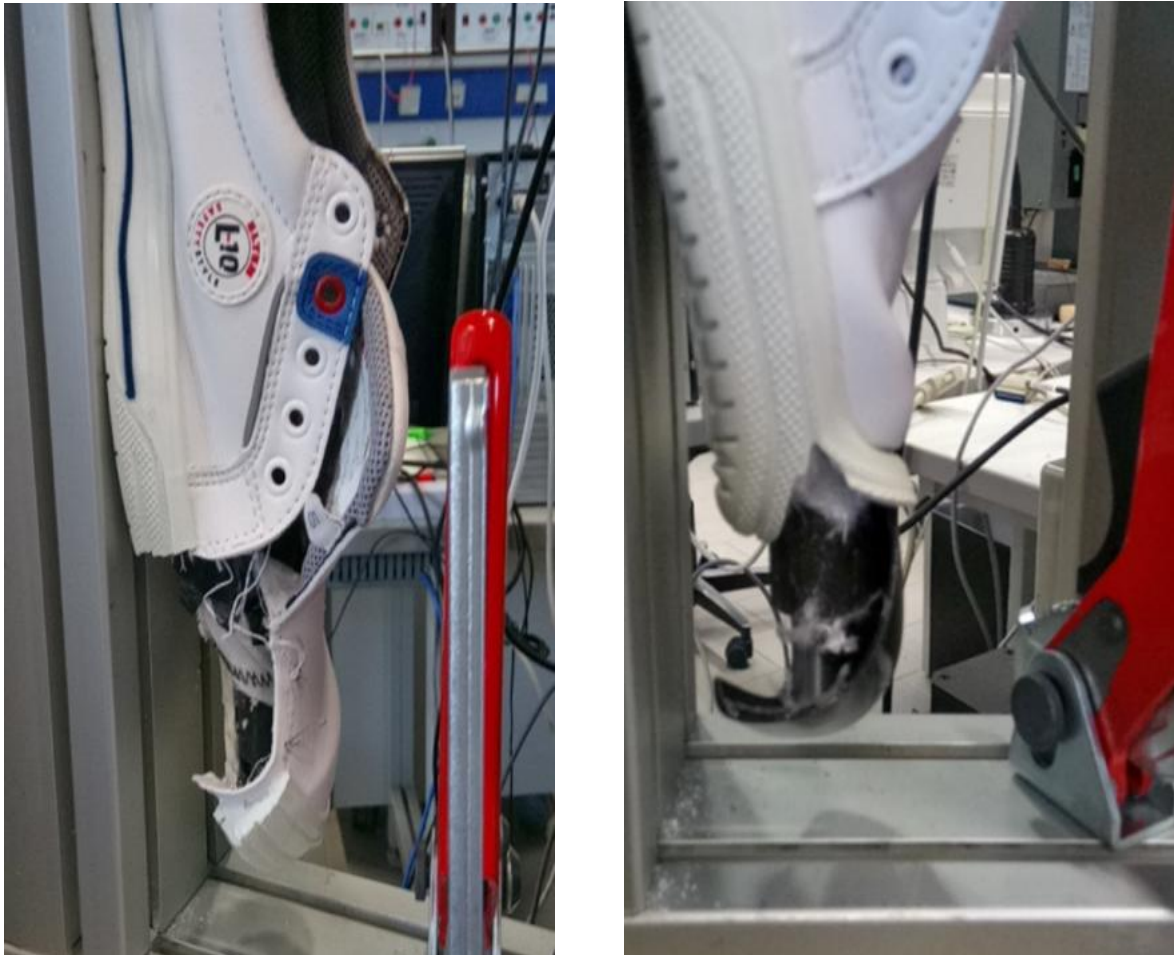


Abbildung 9: Zustand nach dem Druckversuch ohne Vorbehandlung (links) und mit Einkerbung (rechts)

Durch diese Methode könnte somit eine weitere Fraktionierung möglich werden. Dies setzt voraus, dass die Komponenten, sowohl im Design wie auch Material, dafür ausgelegt werden.

Mechanisches Konstruktionsbeispiel für die Methode 2:

- Bei diesem Beispiel (Abbildung 10) besteht der Antrieb aus einem Elektromotor.
- Eine weitere Variante wird auf Basis eines hydraulischen Aktors konstruiert.

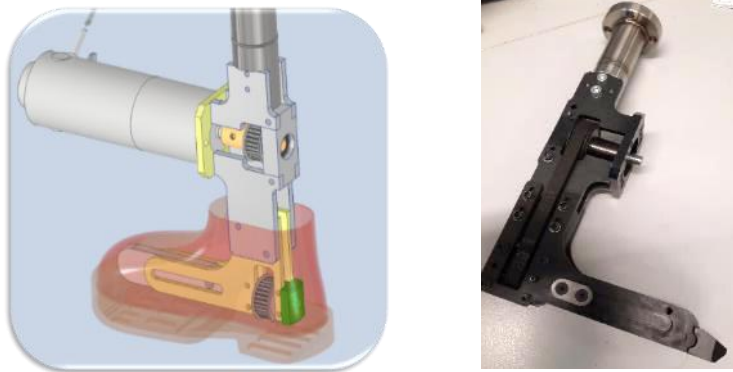


Abbildung 10: Links: Entwurf; Rechts: Konstruktion Methode 2

In Zusammenarbeit mit den beteiligten Firmen wurden in mehreren Sitzungen sowie gemeinsam beim Kick-Off-Meeting am 27.08.2020 ein Verfahrensablauf zur sinnvollen Fraktionierung der Schuhbaugruppen entwickelt (Abbildung 11). Hierbei wurde unter anderem diskutiert, welche möglichen Vorbehandlungsmethoden für eine Schwächung der Fügeverbindungen geeignet sind.

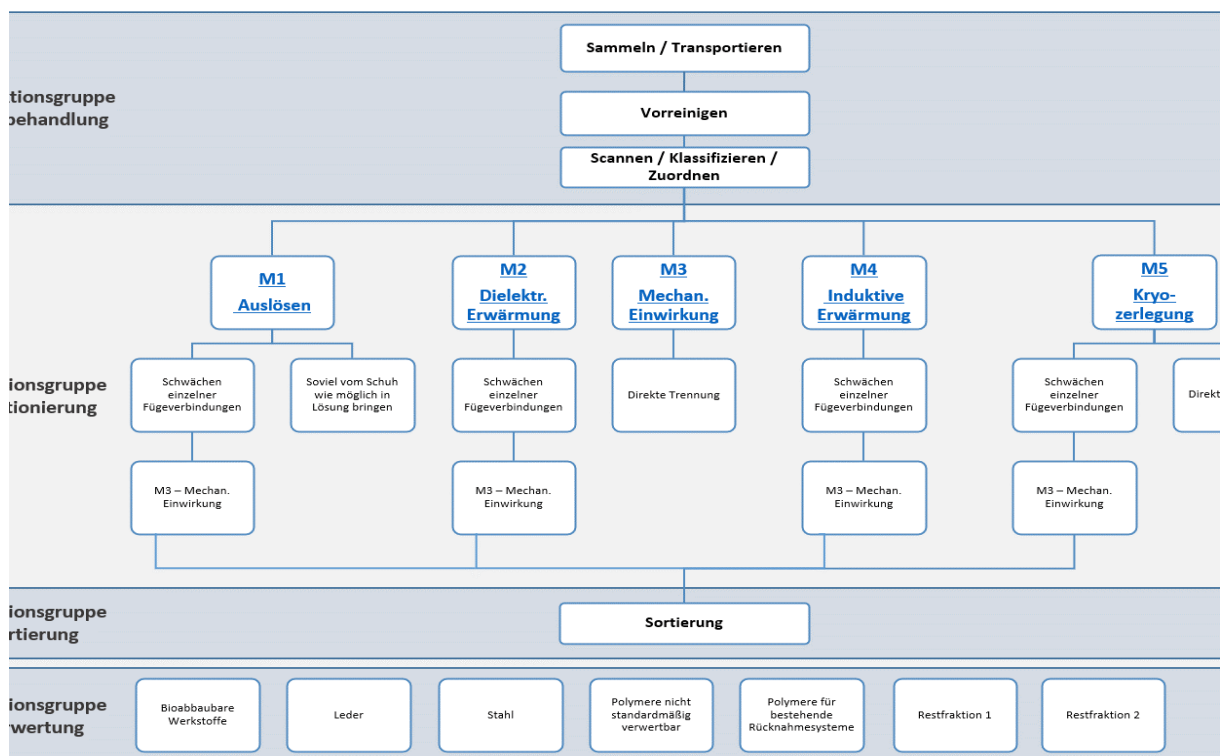


Abbildung 11: Verfahrensablauf zur Fraktionierung der Schuhbaugruppen

Im ersten Schritt wird die Funktionsgruppe der Fraktionierung bearbeitet, da sich die Vorbehandlungsverfahren (z.B. Reinigungsprozesse, Detektionsmethoden, etc.) je nach nachfolgender Variante unterscheiden können.

Diese Fraktionsvarianten (FV) haben grundsätzlich eine oder beide der nachfolgenden Aufgaben im Rahmen des jeweiligen Fraktioniervorganges zu erfüllen:

1. Schwächen der einzelnen Fügeverbindung
2. Trennung einzelner Bauteile bzw. Baugruppen

In FV1 wird ein etwas anderer Ansatz verfolgt, indem ein Auslösen bzw. Auflösen der Werkstoffe und Fügeverbindungen partiell oder vollständig erfolgt. Dieser Ansatz wird unter Task 4.2 behandelt. FV2 und FV4 können vorrangig Aufgabe 1 erfüllen und sind in Verbindung mit FV3 und FV5 zu betrachten. In den ersten Vorversuchen und in umfangreichen Recherchen sowie Einzelgespräche mit verschiedenen Firmen hat sich die Methode FV2 als aussichtsreicher Ansatz zur Lösung der Aufgabe 1 herausgestellt. Da sich hieraus jedoch umfangreiche Versuchsreihen ergeben, wird diese Variante im Rahmen von AP 3 dargestellt.

FV4 Induktive Erwärmung:

Um Vorversuche für FV4 durchführen zu können, konnte die Firma Alphatronic aus Karlsruhe gewonnen werden, ein Hersteller von Induktionsanlagen. Mit den in AP3 modifizierten Klebstoffen wurden Referenzprobekörper beschichtet und ans Technikum von Alphatronic geschickt, in dem Temperaturveränderungen an der Oberfläche mittels Thermographie detektiert werden können. In den Versuchen stellte sich jedoch heraus, dass die benötigte Erwärmung zur signifikanten Schwächung der Fügeverbindung nicht erreicht werden kann. Die eingebrachte Füllstoffmenge war zu niedrig, um einen durchgehenden Stromfluss zu erzeugen, der innere Widerstand der Fügeverbindung zu hoch. Damit sind die Bereiche, in denen sich die für die Erwärmung notwendigen Wirbelströme ausbilden können, zu klein. Auch eine Wiederholung der Versuche mit Hochfrequenzverfahren brachte nicht das gewünschte Ergebnis. Da sich der Füllstoffgehalt nicht weiter steigern lässt, ohne unzulässige Eigenschaftsverluste in der Fügeverbindung (für Verklebung wie auch für Direktanspritzung) zu erhalten, wurde dieser Ansatz für FV4 für das weitere Vorgehen ausgeschlossen.

Im weiteren Projektverlauf zeigte sich allerdings, die in vielen Sicherheitsschuhmodellen verbaute, metallische durchtrittssichere Einlage als induktiv gut erwärmbar. Hierdurch lässt sich nahe der Brandsohle ausreichend Wärmeenergie eintragen, um eine signifikante Schädigung und somit eine einfachere Zerlegung zu erreichen. Details zur Integration in die Fraktionieranlage finden sich unter AP 2.2 und 2.3.

FV 5 Kryozerlegung von Sohlenmaterial:

Die Grundidee bei Fraktionsvariante FV5 ist es, die Schwächung der Fügeverbindung zwischen den einzelnen Werkstoffen durch Versprödung herbeizuführen. Hierbei muss die Glasübergangstemperatur aller Werkstoffe deutlich unterschritten werden, um somit die elastischen Eigenschaften der eingesetzten Elastomere zu verlieren. Durch Aufbringung von entsprechenden Verformungskräften sollte damit eine Lösung der Fügeverbindung (Verklebung, Trennschicht bei Direktbesohlung oder Nahtverbindungen) erreicht werden. Da es hierzu keine Anlagentechnik am Markt gibt, wurde ein einfacher Versuchsablauf im Technikum des PFI durchgeführt. Zwei Sohlenreferenzmaterialien (NBR und SBR) wurden verklebt, durch Eintauchen in Flüssigstickstoff abgekühlt und anschließend mit entsprechenden Kräften beaufschlagt, u.a. mit Biegungs- und Rotationskräften (Abbildung 12). Es kam jedoch zu unkontrollierten Abbrüchen, die nicht ausschließlich in der Fügezone stattfanden, das Ergebnis war ein zerkleinert vorliegender Verbund, der sich noch schlechter fraktionieren lässt als größere Bauteile. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich darauf, dass sich der gesamte Werkstoffverbund unterhalb seiner TG befindet und der Unterschied in den Glasübergangstemperaturen zwischen den einzelnen Werkstoffen nicht groß genug ist, sodass eine annähernd gleiche Bruchdehnung und Biegesteifigkeit erreicht wird. Vor dem Hintergrund des hohen energetischen, verfahrenstechnischen sowie arbeitssicherheitstechnischen Aufwandes wurde dieser Ansatz ebenfalls nicht weiterverfolgt.

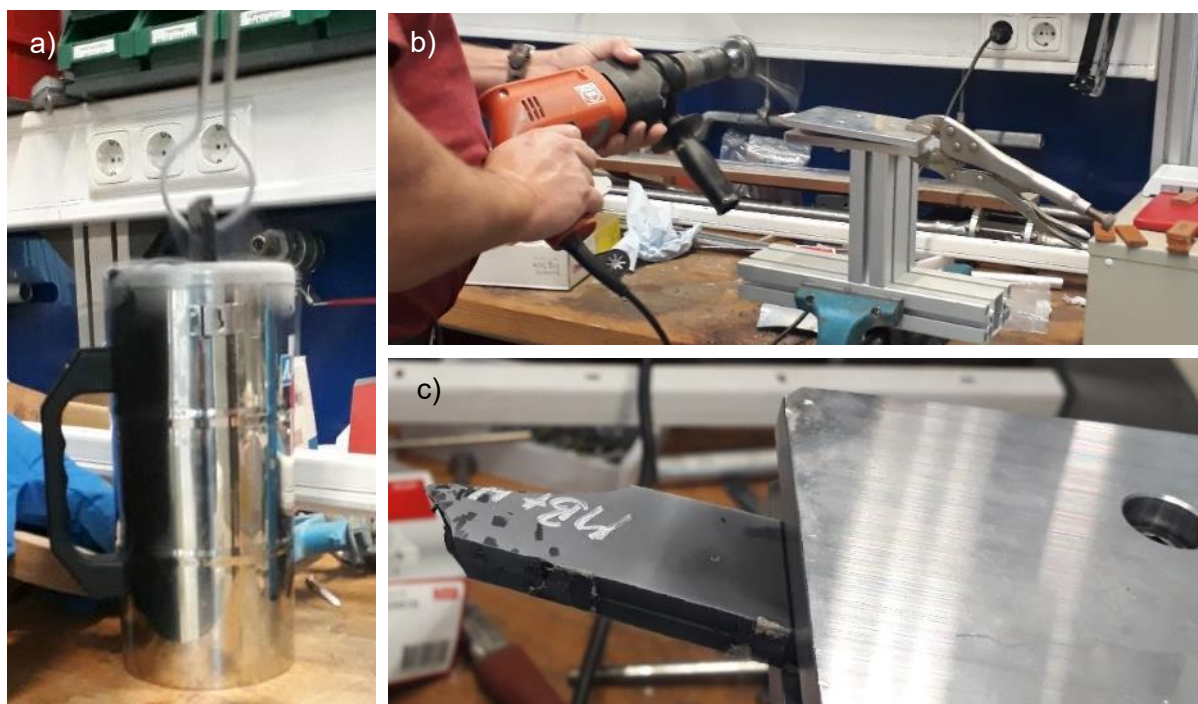


Abbildung 12: Versuchsablauf der Kryo-Zerlegung: a) Kühlung der Probe in flüssigem Stickstoff, b) mechanische Belastung der eingespannten Probe und c) zerstörte Probe mit noch intakter Klebeverbindung

FV 3 Mechanische Einwirkung:

Da FV1 nur für bestimmte Werkstoffkombinationen anwendbar ist, lässt sich grundsätzlich festhalten, dass aktuell auf dem Markt vorhandene Sicherheitsschuhe nicht ohne mechanische Einwirkung zerlegt werden können. Aus diesem Grund wurde direkt zu Projektbeginn begonnen, die entsprechenden Verfahren zu planen und zu testen, um für die Fraktionierstrecke vielversprechende Konzepte umsetzen zu können. Erste Ansätze inkl. der Konstruktion einer universellen Halteeinrichtung sind bereits im 1. Sachbericht dargestellt.

Ein Grundproblem bei der Zerlegung von Schuhen in deren einzelnen Rohstoffkomponenten ist, dass aktuell bei der Konstruktion und Herstellung nicht auf die Zerlegbarkeit und die Wiederverwendungsmöglichkeit der einzelnen Schuhkomponenten geachtet wird. Im Sinne einer hohen Produktqualität wird bei der konventionellen Schuhherstellung auf die Untrennbarkeit der Komponenten Wert gelegt. Ein wichtiger Punkt bei allen Fraktionsvarianten ist es, dass die Umstände, die zu einer Lösung der Fügeverbindungen führen, nicht im Alltagsgebrauch auftreten können. Dies ist, insbesondere bei Sicherheits- und Schwerechuhen relativ schwierig. Hinzu kommt, dass die Schuhe recyclinggerecht bzw. rohstoffspezifisch getrennt werden sollen ohne eine Zerstörung der Werkstoffstruktur (z.B. durch unzulässig hohe Erwärmung) herbeizuführen.

Um ein optimales Recycling, mit einer weitgehend rohstoffreinen Trennung zur Wiederverwertung zu erhalten, wurden die nachfolgenden Verfahren bzw. Methoden untersucht.

Im Rahmen des Anforderungskataloges wurde ein Aufgabenumfang definiert, der hersteller- und modellunabhängig den Fraktioniervorgang beschreibt. Als grundsätzliche funktionelle Anforderungen wurden nachfolgende Punkte definiert:

1. Größenunabhängige Funktion der Verfahren und technischen Umsetzungen
2. Funktion möglichst unabhängig von Macharten
3. Funktion möglichst unabhängig von eingesetzten Materialien am Schuh
4. Automatisierbarkeit / Minimierung der notwendigen menschlichen Arbeitsschritte
5. Keine Zerstörung der eigentlichen Werkstoffstruktur (thermisch, chemisch, etc.)
6. Möglichst sortenreine Trennung => Komponenten des Schuhs möglichst sauber separieren
7. Sicherer Prozess - Sichere Funktion und Sicherheit für den Bediener – Einhaltung der Maschinenrichtlinie, Betrachtung einer späteren CE-Kennzeichnung
8. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse
9. Geringer Wartungsaufwand
10. Sparsamer Energieverbrauch und Verschleiß

11. Ausreichende Schnelligkeit - Durchsatz

Weiterführend zu den Methoden aus dem ersten Sachbericht wurde weitere Vorversuche, parallel zum Aufbau des Fraktioniersystems durchgeführt.

Methode 3 Heißdrahttrennverfahren:

Hierbei wird versucht, mit einem heißen Draht die Sohle vom Schaft abzuschneiden/abzutragen.

Wie in Abbildung 13 gezeigt, schmilzt/zersetzt der elektrisch erhitzte Draht das Material und trennt somit, durch eine lineare Bewegung, parallel zur Sohlen-Schaft -Linie, die Sohle von dem Schaft. Diese Bewegung könnte durch einen Roboter ausgeführt werden.

Vorteile dieser Methode sind, dass die Punkte 1 bis 5 weitestgehend umsetzbar sind und keine Vorbehandlung des Schuhs notwendig ist. Nachteile sind u.a., dass dieses Verfahren recht zeitaufwendig ist, die Sohle nicht vollständig (z.B. Sohlenränder) erfasst wird und der Draht individuell geführt werden muss.

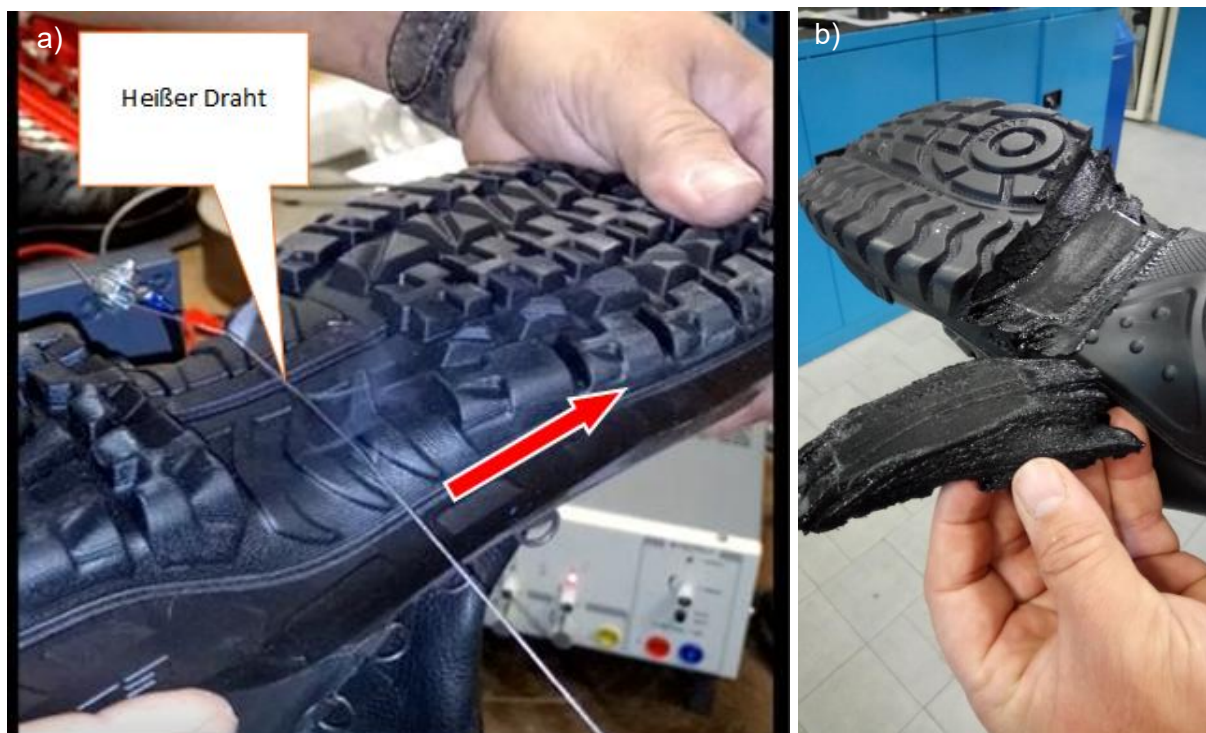


Abbildung 13: Versuchsablauf der Zerlegung mittels heißen Drahts: a) Eintauchen des erhitzten Drahtes in die Sohle und b) das resultierend herausgetrennte Stück.

Falls eine sortenreine Trennung unterschiedlicher Kunststoffe unbedingt erforderlich wäre, ist dieses Verfahren schwierig umzusetzen. In steter Weiterentwicklung befindliche Recyclingverfahren, wie Pyrolyse von Kunststoffen, zeigen jedoch einen Weg dahin, dass eine

strikt sortenreine Trennung der Kunststoffe nicht unbedingt erforderlich sein muss. Dementsprechend wird das Verfahren und Abwandlungen davon weiterverfolgt.

Methode 4 Hobelverfahren:

Bei dieser Methode wird die Sohle mittels einer stationären Hobeltechnik schichtweise entfernt.

Der Schuh wird dabei mit der zuvor programmierten, linearen Vorschubbewegung des Roboters über eine rotierende Klinge geführt, die das Sohlenmaterial abträgt (s. Abbildung 14). Dieses Verfahren könnte auch für die Abtragung anderer Schuhbaugruppen eingesetzt werden.

Vorteile dieser Methode sind, dass die Punkte 1 bis 6 weitestgehend umsetzbar sind und keine Vorbehandlung des Schuhs notwendig ist. Weiterhin ließen sich hiermit eventuelle Verschmutzungen vorab entfernen. Nachteilig sind ein hoher Energieaufwand und der hohe Verschleiß der Klinge, insbesondere bei Verunreinigungen. Ebenfalls ließe sich der Durchsatz nur bedingt steigern. Hinzu kommt ein hoher Programmieraufwand, da die Schuhmodell- und Typenerkennung durch Kamera oder Scan -Technik durchgeführt werden muss und für alle Varianten eine ziemlich exakte Roboterarmführung programmiert werden müsste.

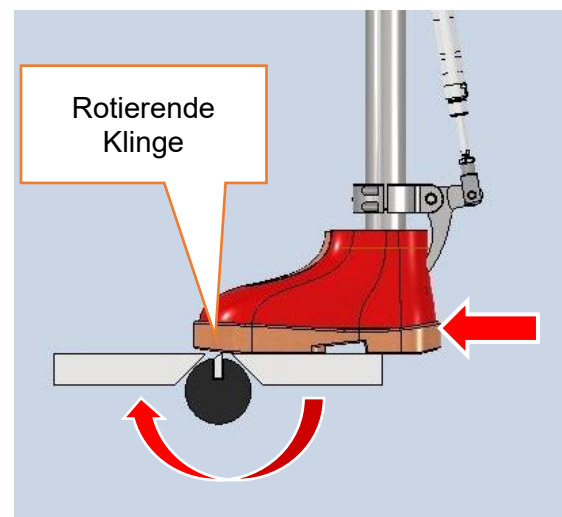


Abbildung 14: Konstruktionsbeispiel für die schichtweise Abtrennung der Sohle durch ein rotierendes Messer

Methode 5 Expansion:

Methode Nr.5 macht sich die Volumenausdehnung eines in den Schuhinnenraum eingeführten expandierbarem Druckkissen (Blasebalg) zu Nutze. Dieses wird soweit ausgedehnt, bis die vorbehandelten Fügeverbindungen auseinandergehen. Diese Methode ist in Verbindung mit Fraktionsvariante FV2 sehr interessant, da sich hier unabhängig von der Art der Fügeverbindungen arbeiten lässt.



Abbildung 15: Aufsprengen der Schuhstruktur mittels fluidisch expandierbarem

Nachdem die Fügeverbindungen durch Vorbehandlung geschwächt wurden, wird das Druckkissen in das Innere des Schuhs eingeführt (s. Abbildung 15). Durch die Einleitung eines unter Druck stehenden Fluids, bläht sich das Kissen auf und löst mit steigender Volumenausdehnung die Sohle vom Schaft. Je nach benötigtem Druck, kann hier pneumatisch wie auch hydraulisch gearbeitet werden.

Vorteile dieser Methode sind, dass die Punkte 1 bis 5 sowie 7-10 weitestgehend sehr gut umsetzbar sind. Inwieweit sich die Anforderungspunkte 6 und 7 umsetzen lassen, wird in weiteren Versuchsreihen am Fraktioniersystem untersucht. Das Verfahren ist zudem äußerst kostengünstig in Investitions- wie auch in Wartungskosten, da es sich bei dem Druckkissen um ein Standardbauteil für Membranausdehnungsgefäße in der Hydrauliktechnik handelt und in unterschiedlichsten Größen und Druckstufen kurzfristig lieferbar ist sowie eine hohe thermische und chemische Beständigkeit und sehr lange Lebensdauer aufweist.

Task 2.2: Planung, Konstruktion und Aufbau einer Demonstrationsanlage (M4-M14)

Zum Testen des Fraktionierverfahrens unter Produktionsbedingungen wird in der Produktionshalle am International Shoe Competence Center (ISC), einer der Abteilung des PFI, die Roboterzelle mit dem universellen Fraktioniermodul als Demonstrationsanlage installiert (Abbildung 16). Dort laufen die Vorbehandlungsverfahren für die Fügeverbindungen ab.



Abbildung 16: Positionierung der Roboterzelle mit Peripherie in der Fertigungshalle ISC

Um den Programmieraufwand zu Beginn möglichst niedrig zu halten, werden für die ersten Stufen der Trennmethoden z.T. manuelle Abläufe eingeplant (Abbildung 17). Um hier eine Gefährdung auszuschließen, wird aktuell eine Rotationsschleuse eingeplant, in der die Schuhe aus der Roboterzelle ein- und ausgegeben werden können. Da bei den thermischen Behandlungsverfahren entsprechend schädliche Ausgasungen entstehen können, wird zusätzlich eine Schweißrauchabsaugung installiert.

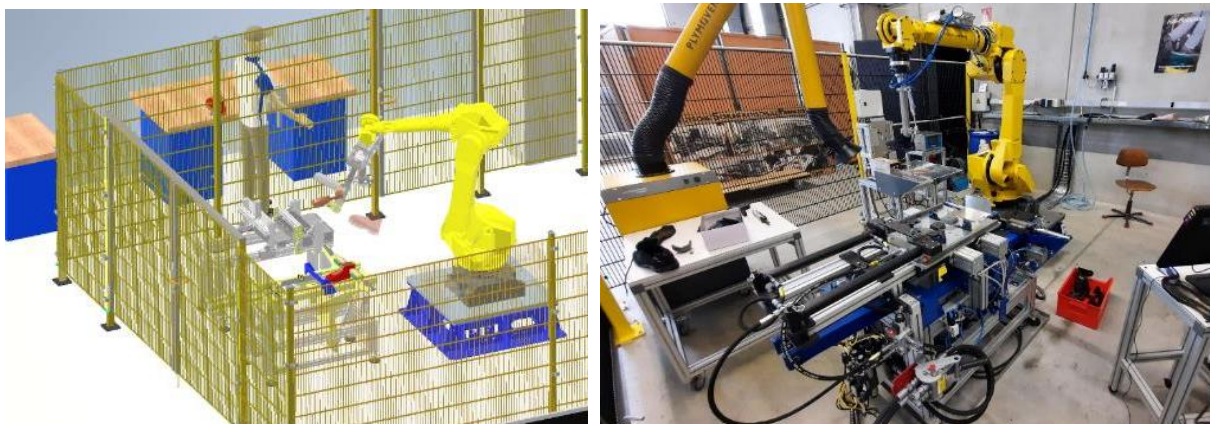


Abbildung 17: Rechts: Detailplanung der Roboterzelle mit Zerlegestellen; Links: Umsetzung der Anlage

Die Methode des Schwächens von Fügeverbindungen am zu recycelnden Schuh wurde im Projekt anhand unterschiedlicher Ansätze untersucht. Eine sichere, zuverlässige Schwächung konnte nur an der Sohle bei Schuhen mit metallischen durchtrittsicheren Einlagen über induktive Erwärmung erzielt werden. Sicherheitskappen können zuverlässig von dem Schuh separiert werden. Mit der Methode des Schwächens von Fügeverbindungen soll sich in einem weiteren Projekt gezielt und mit spezialisierten Projektpartnern befasst werden.

Eine Lösung des Problems stellt daher das Auftrennen des Schuhs in wenige, identifizierbare, weitgehend sortenreine Einheiten und eine Restfraktion dar (Laufsohle aus identifizierbarem Kunststoff, Metallkomponenten wie Schutzkappen und den Schaft) wobei die nicht eindeutig spezifizier- und separierbare Restfraktion einem geometrie- und weitgehend materialtolerantem Standardprozess zugeführt wird (Shreddern und Trennen; chemisch, physikalisch oder biologisch zu Rohstoff rückwandeln).

Die Demonstrationsanlage wurde weiterentwickelt und besteht nun aus einer Vielzahl an Bearbeitungs- und Handhabungsmodulen.

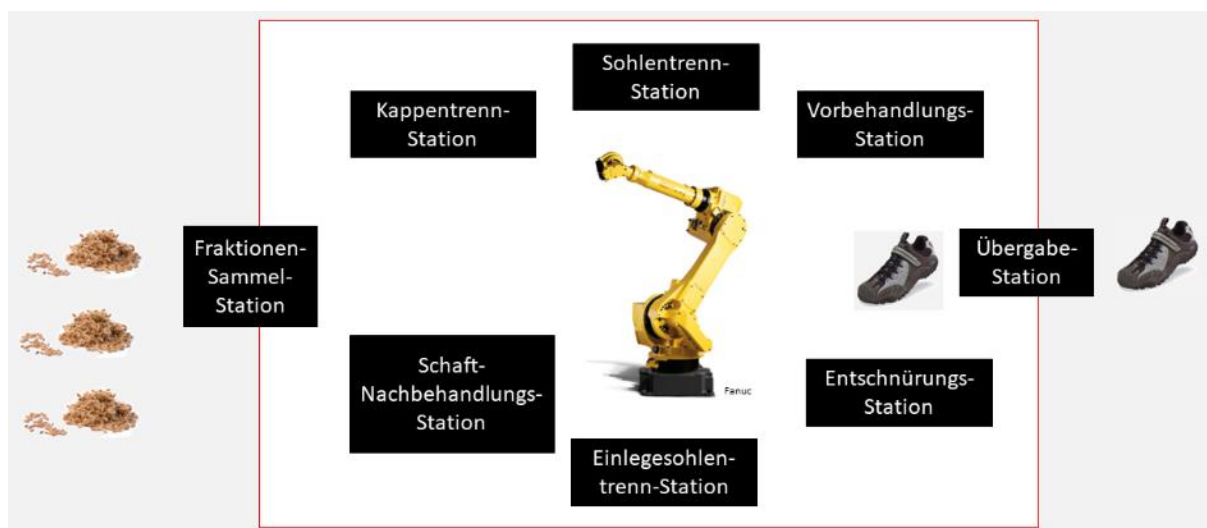


Abbildung 18: Modulares Konzept der Schuh-Demontageanlage

Von den geplanten Modulen (Abbildung 18) wurden die vorgesehenen Einheiten zum Bearbeiten der Schuhschäfte zugunsten weiterer Module zum sicheren Trennen der Sohlen, Kappen und Einlegesohlen vom Schuh zurückgestellt, da sich das Gesamtkonzept des Projektes hinsichtlich Schaftbearbeitung in Richtung material- und geometrietoleranter chemisch- physikalischer Aufspaltung des Schaftverbundes in Rohstoffe entwickelt hat.

Es wurde eine induktive Erhitzungsstation (Abbildung 19) integriert, mit den metallischen, durchtrittsicheren Einlegesohlen durch die Laufsohle hindurch berührungslos aufgeheizt

werden können und hierdurch eine irreversible Schwächung der Laufsohlenhaftung am Schuh erreicht wird.

Die Steuerung wurde ebenfalls um die entsprechenden elektrischen Hardware- und Softwaremodule erweitert, damit alle Bearbeitungsmodul bedient und gesteuert werden



Abbildung 19: Induktionseinrichtung mit gekühlter Induktions-Spule und erhitzter Sohle können.

Den jeweiligen Bearbeitungsmodulen sind jeweils eigenständige Steuermodule in der Software und weitgehend auch in der Hardware zugeordnet.

Als Antriebe der Demontagestationen sind elektrische Motoren, pneumatische und hydraulische Linear- und Drehzylinder eingesetzt. Die Hydraulik wird mit ca. 70 bar betrieben, bei einer hydraulischen Leistung von ca. 2 kW.

Ein Industrie-Roboter übernimmt die zentrale Verteilungsaufgabe und auch Trennfunktionen. Die Demonstrationsanlage besteht aus einem Bereich mit Bedieneingriff und einem davon sicher getrennten Bereich der Bearbeitung mit dem Roboter und den Modulen. Die Schnittstelle für zu trennende Schuhe bildet eine Übergabestation bzw. Schleuse (Abbildung 20).



Abbildung 20: Übergabemodul

Das Steuerungskonzept basiert auf einem PC-System. Gegenüber der ursprünglichen Planung, die Hardwareankopplung über eine kleine SPS zu realisieren, die mit dem Steuer-PC kommuniziert musste das Konzept teilweise auf PC-Einschubkarten geändert werden, da die entsprechenden Module nicht verfügbar waren (Corona, globale Lieferkrise).

Die Software zum Steuern der Referenzanlage wurde komplett selbst erstellt und bildet die Bearbeitungsfunktionen in entsprechende Softwaremodule mit den zugehörigen Bediener-schnittstellen und Anzeigen ab.

Das Versorgungs- und Steuer-Konzept für die einzelnen Module und Baueinheiten

Wie in Abbildung 21 und Abbildung 22 schematisch dargestellt, wurde das Steuerungs- und Versorgungskonzept entwickelt. Das zentrale Handhabungselement ist der Roboter, mit einer eigenen Steuerung und den eigenen Programmen, Greifern, Werkzeugen und Hilfseinrichtungen. Funktionen, die nicht direkt mit dem Roboter abgebildet werden können, beispielsweise das Sohlentrennen, werden in Funktionsmodulen realisiert, die über eine eigene Energieversorgung und Steuerung verfügen.

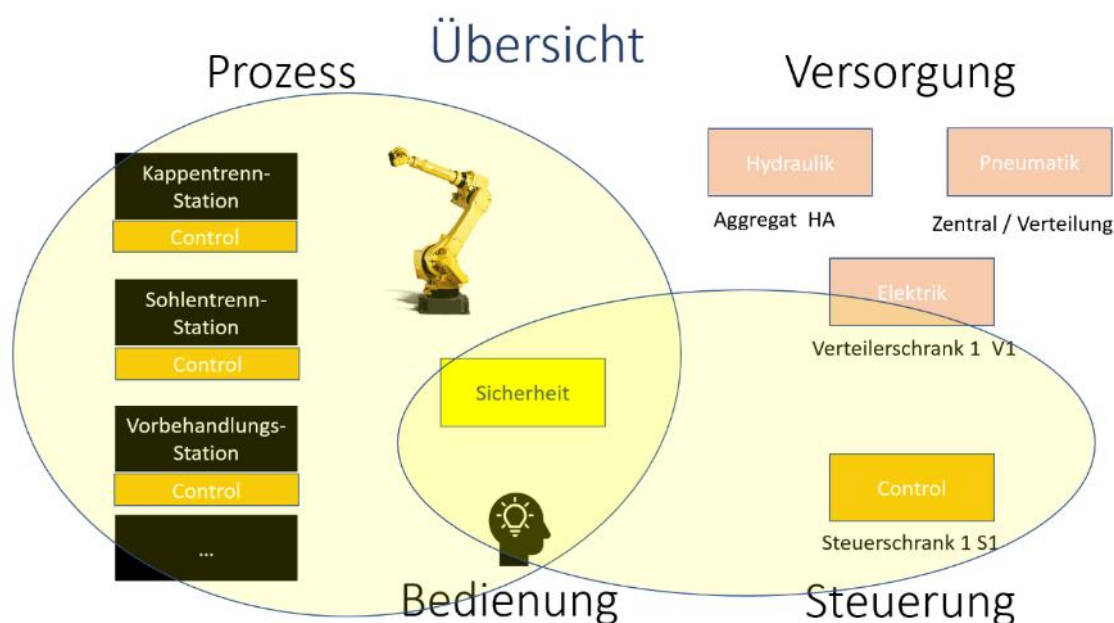


Abbildung 21: Übersicht der Versorgungs-, Steuerungs- und Prozesselemente

Die elektrische Energieversorgung wird über einen Verteilerschrank, V1, realisiert, die Druckluftversorgung erfolgt über die erweiterten Verteilstrukturen und die hydraulische Energieversorgung erfolgt über das Hydraulikaggregat. Die Sicherheitskreise und zentrale Steuerfunktionen, z.B. des Hydraulikaggregates, laufen über den Steuerschrank S1.

Module / Baueinheiten

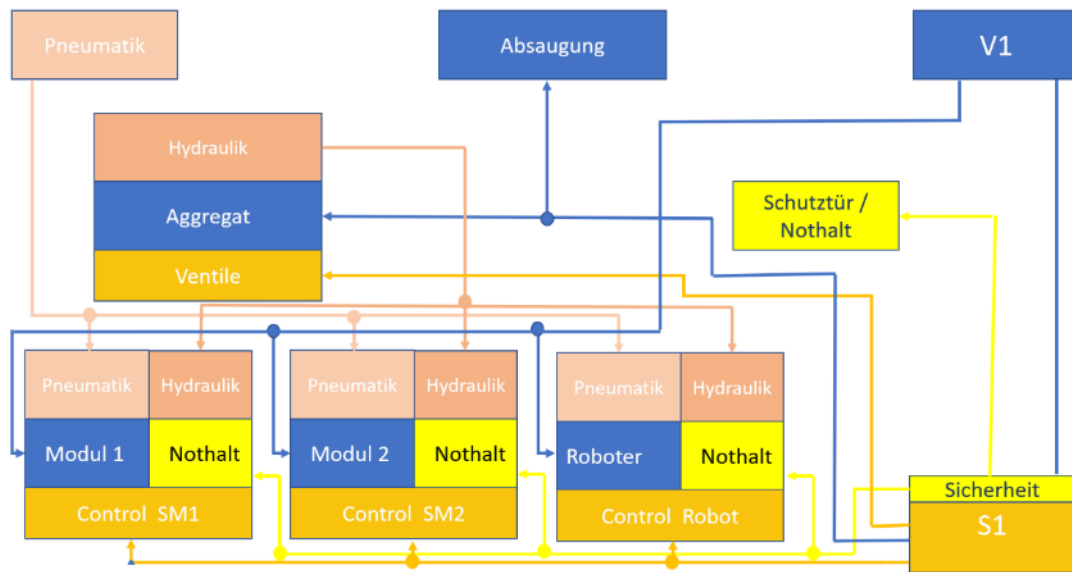


Abbildung 22: Steuerungs- und Versorgungskonzept

In Abbildung 23 ist das Hauptfenster der Software dargestellt, mit der Darstellung des Gesamtstatus der Anlage. Abbildung 24 zeigt die Steueroberfläche des Übergabemoduls.

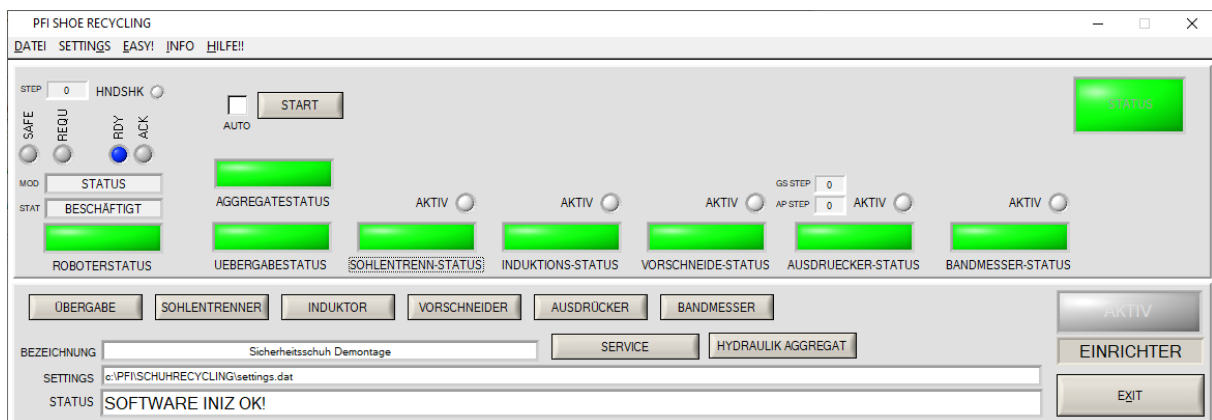


Abbildung 23 Hauptfenster der PC-Steuerung mit den Modul-Status

Die Module sind definiert über die Funktionen, die sie durchführen und in entsprechender Hardware umgesetzt. Die Kommunikation zwischen einzelnen Modulen erfolgt über Ethernet und einen SWD-Industriebus. Als Hardwareanbindung neben der Klein-SPS wurde eine PCIe-Interface-Karte in den Steuerungs-PC eingebaut, und mit entsprechenden Interface-Platinen die Anbindung an die 24V Steuerungsebene realisiert.

Abbildung 25 zeigt das Softwarefenster des Sohlentrennmoduls mit den einzelnen Aktor-Komponenten, den Sensoren und den Möglichkeiten der Steuerung gekoppelter Arbeitsbewegungen der hydraulischen Achsen.

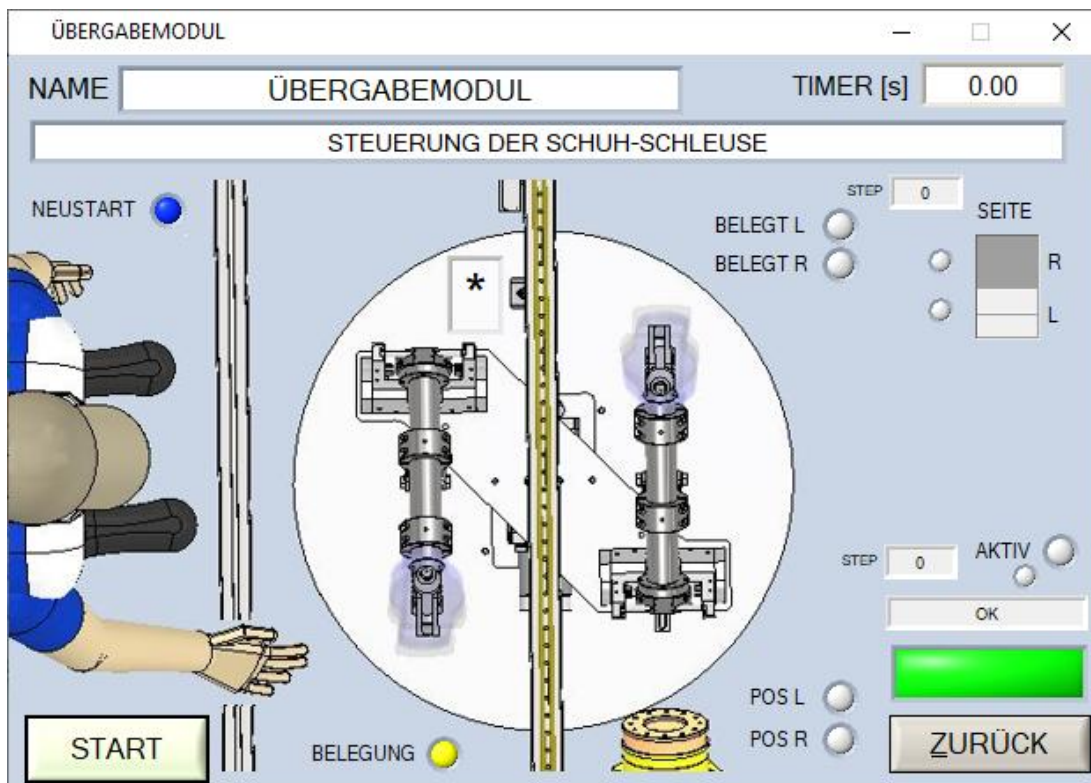


Abbildung 24 Softwarefenster des Übergabemoduls



Abbildung 25 Softwareoberfläche des Sohlen-Trennmoduls

Die elektrische Ausrüstung befindet sich im Wesentlichen in einem Haupt-Schaltschrank (Abbildung 26) und kleineren Unter-Schaltschränken. Die Steuerungen enthalten Reserven und sind grundsätzlich über weitere Schaltschränke und Module erweiterbar.

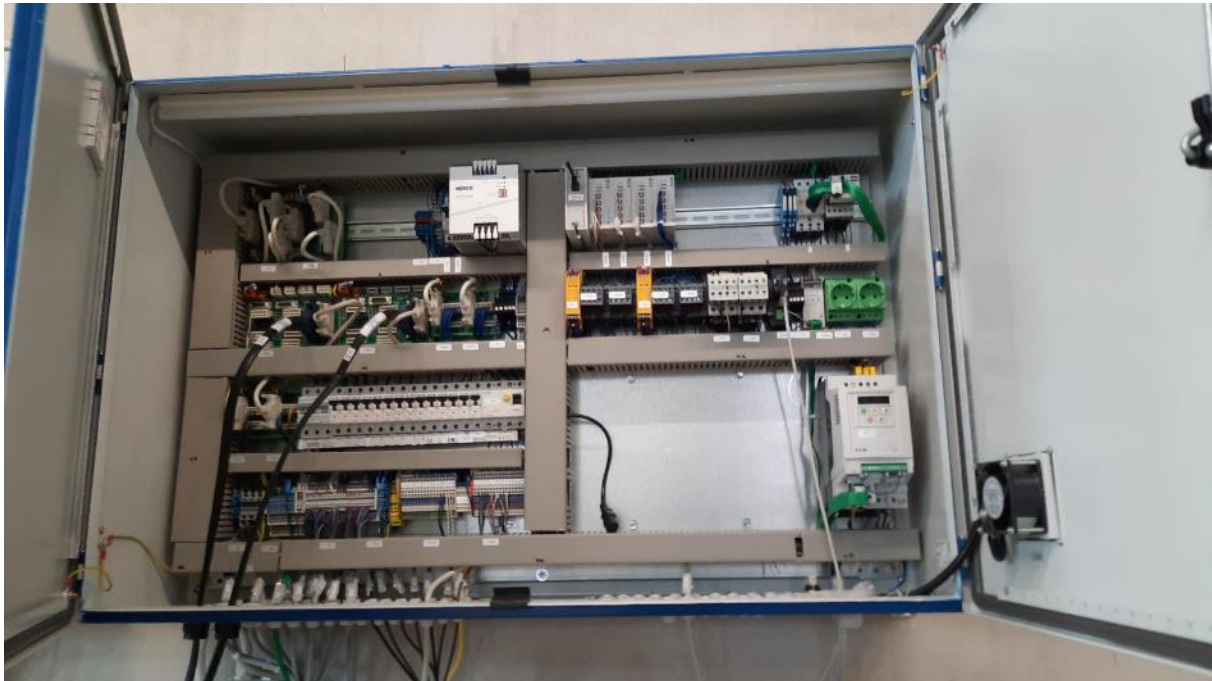


Abbildung 26 Haupt-Schaltschrank mit PC und IO-Baugruppen

Die im Rahmen des Projektes entwickelte und aufgebaute Hardware sowie die Softwaremodule zeigte sich als gut geeignet, um die Bedienung der Anlage und Herstellung der Funktionsfähigkeit der Module auch ohne Programmierkenntnisse zu bewerkstelligen und Optimierungen vorzunehmen. Das im Rahmen des Projektes entwickelte Synchronisationskonzept, zwischen autarkem Roboter und PC-Steuerung, wurde über konventionelle digitale Signale implementiert.

Die Roboterschulungen an der FANUC-Akademie

- Handling Tool Grundkurs (Bedienung und Programmierung am Teachpanel)
- Roboguide Basis Handling Pro (Programmiersoftware am PC)
- DCS (Sicherheitsmodul Roboter)

Die auf dem Markt verfügbaren Sicherheitsschuhe beinhalten eine Vielzahl an unterschiedlichen Komponenten und Materialien (Abbildung 27). So sind die Zehenschutzkappen aus Metall oder Kunststoff und der Durchtrittschutz aus Metall oder einem Alternativen Material wie Kevlar. Je nach Variante mit oder ohne Metall, werden die weiteren zu trennenden Komponenten wie folgt betrachtet:



Abbildung 27: Sicherheitschuh mit Metall

Sicherheitsschuhe mit Metall:

- Innenfutter Leder (muss nicht getrennt werden, die weitere Bearbeitung kann zusammen mit dem Außenschaft erfolgen)
- Membran (muss getrennt werden, da meist aus kritischem Material, z.B. PTFE)
- Metall (aus Sohle und Schaft, muss getrennt werden, Anhaftungen von Kunststoffen sind für die weitere Verwertung als Rohstoff zur Verhüttung weitgehend unkritisch)

Sicherheitsschuh ohne Metall:

- Membran im Innenschuh (muss getrennt werden)
- Kunststoff (aus dem Schaft muss gegebenenfalls getrennt werden)
- Sohle kann separiert werden

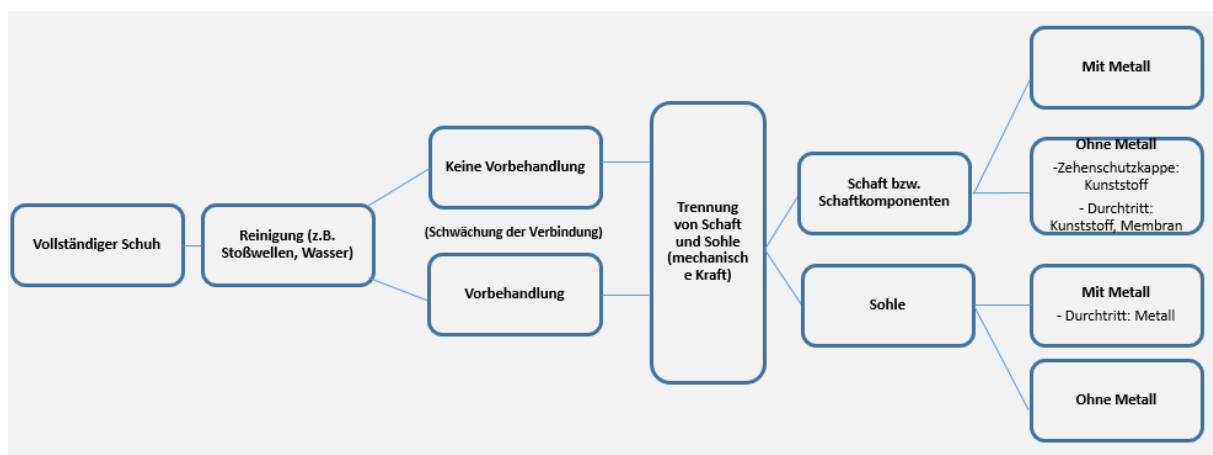


Abbildung 28: Ablaufdiagramm zur Fraktionierung eines Sicherheitsschuhs

Die mechanische Trennung der Schuhe konzentriert sich in erster Linie auf die Trennung der Sohle vom Schaft und der Metallkomponenten. Daraus ergibt sich das Ablaufdiagramm wie in Abbildung 28 dargestellt, das mit entsprechender Modulanzordnung zur Fraktionierung der Schuhe mit und ohne Metall führt.

Die Stahl-Kappe und der Stahl-Durchtrittsschutz sind die am häufigsten verwendete Schutzkomponente bei den Sicherheitsschuhen, die es zu trennen gilt. Um die Problematik näher zu veranschaulichen, ist in der Abbildung 29 der komplexe Aufbau und der Einsatz der Fügeverbindungen wie Kleber und Nähte, allein bei der Vorderkappe zu sehen. Hier gilt es, die Stahlkappe aus der Fülle der Materialien und Fügeverbindungen möglichst sortenrein zu trennen.



Abbildung 29: Zerlegte Bestandteile des vorderen Bereichs eines Sicherheitsschuhs

In der Sicherheitsschuhindustrie wird die Sohle überwiegend direktangespritzt, dieses erschwert die Trennung zusätzlich. Aufgrund des Schuhaufbaus und damit einhergehenden Fügeverbindungen (dazu gehört auch die angespritzte Sohle), ist eine sortenreine Trennung der Komponenten technisch sehr schwierig. Neue Möglichkeiten der Materialverwertung, z.B. der Pyrolyse, können unter Umständen zukünftig eine strikte sortenreine Trennung der unterschiedlichen Sohlenkunststoffe voneinander z.T. verzichtbar machen, so dass beispielsweise Laufsohlen und Zwischensohlen nicht voneinander getrennt werden müssen. Voraussichtlich können chemisch-thermische Kunststoffrecyclingverfahren zukünftig auch mit einer geringen Menge anhaftender textiler Materialien umgehen.

Bei Voruntersuchungen konnte über das Drahttrennverfahren durch eine gezielte Drahtführung die Sohle effektiv abgetragen werden (Abbildung 30).



Abbildung 30: Mit dem Draht abgetragene Laufsohle mit Überresten der Strobelsohle und des Schaftes

Zur Trennung der Schaftmaterialien (wie Oberleder und einer Membran) wurden, wie in AP3 beschrieben, weitere Versuche zu Schwächung der Fügeverbindungen im Labormaßstab durchgeführt. Um die Ansätze durch mechanische Trennung zu erweitern, wurde ein technisches Modul-Konzept zum Aufbau einer Trennwalze, entwickelt (Abbildung 31, links). Ziel dieses Moduls ist es, das Innenfutter von dem Obermaterial zu trennen.

Nach erfolgreicher Schwächung der Klebe bzw. Nahtverbindungen und der Abtrennung der Sohle soll durch die in diesem Modul integrierte Stachelwalzenkombination das Innenfutter von dem Obermaterial abgezogen und möglichst sortenrein getrennt werden.

Wie in Abbildung 31 (rechts) schematisch dargestellt, perforieren zwei synchronisiert angetriebene und eine gegenläufige Stachelwalze die Materialien innen und außen, spalten die Verbindung und trennen Innenfutter und Obermaterial.

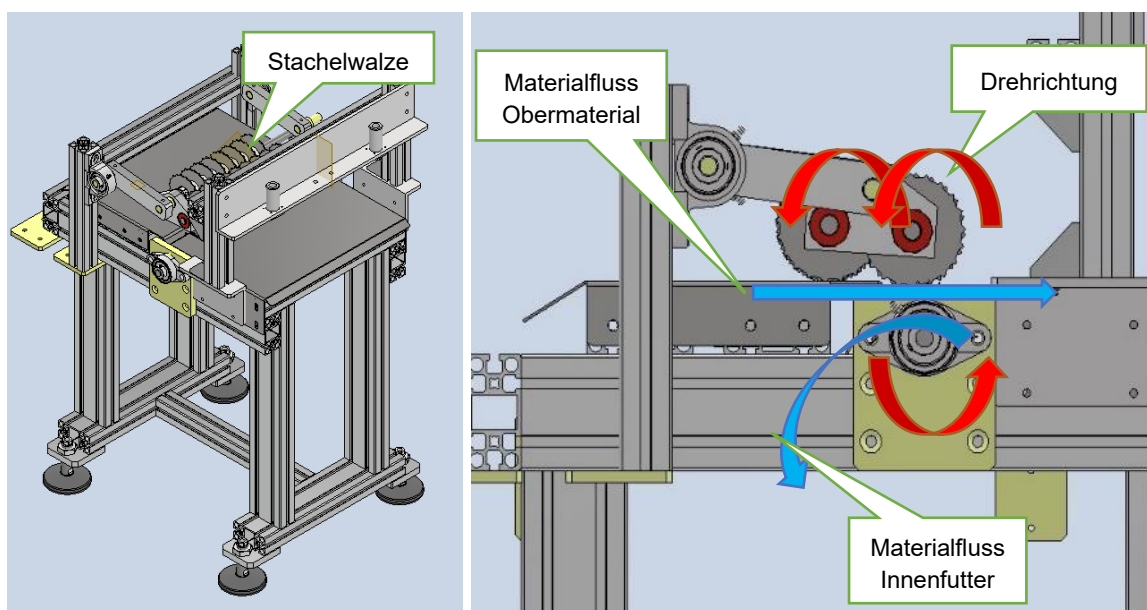


Abbildung 31: Modul zur Schaftzerlegung (links) mit Funktionsschema im Detail (rechts)

Task 2.3: Inbetriebnahme einer Demonstrationsanlage zur Fraktionierung von Sicherheitsschuhen (M12-M20)

Vor der Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage mussten beim Aufbau einige Änderungen vorgenommen werden. Für einen stabilen Stand des Roboters und die solide Ankopplung weiterer mechanischer Komponenten wurde die Robotergrundplatte durch einen Stahlbaupodest ergänzt. Hierzu wurde ein individuell angepasstes Podest (Abbildung 33, links), angefertigt. Die zur Luftreinheitseinhaltung vorgesehene Schweißrauchabsaugung wurde installiert.

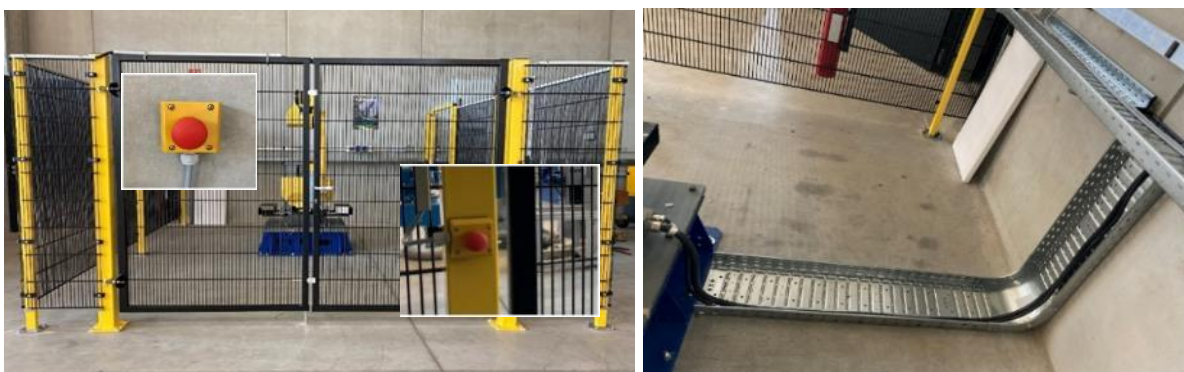


Abbildung 33: links: Schutzeinrichtung: Sicherheitszaun mit zwei Schutztüren, Notabschaltung,



Abbildung 32: links: Roboter, Robotergrundplatte, Podest (Blau). rechts: Schweißrauchabsaugung

Wie in Abbildung 32 (links) gezeigt, wurden Schutzmaßnahmen wie Sicherheitszaun, Schutztüren und Notschaltungen installiert. Auch Kabelführungsvorrichtungen zur sicheren Aufbewahrung der Leitungen (Schutz vor äußerlicher Einwirkung), wie auch zur Vermeidung von Stolperunfällen, wurden angebracht (Abbildung 32, rechts).

Die Anlage wurde in der Halle des „International Shoe Competence Center“ (ISC) aufgebaut, diese Halle wird auch von der Schuhfachschule und zur Schulung der Schuhindustrie, genutzt. Um die Aufmerksamkeit der Schüler nicht zu stören sowie Verletzungsgefahr für und durch Schaulustige, durch eventuell umfliegende Teile, zu vermeiden wurde eine Sichtschutzwand angefertigt und aufgebaut (Abbildung 34).

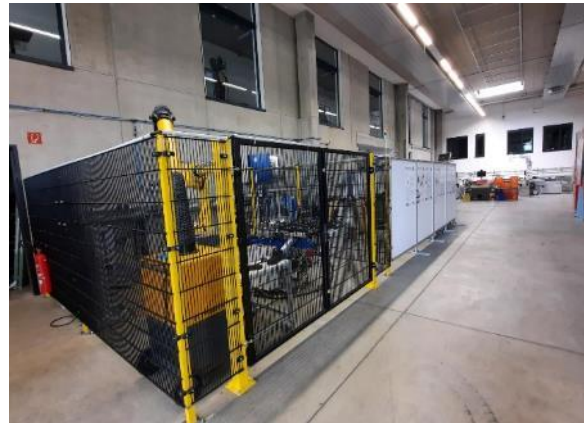


Abbildung 34: Schutzzaun und Sichtschutzwände

Nach Inbetriebnahme wurde die Anlage an dutzenden Schuhen und Komponenten erprobt, angepasst und erweitert. Wie zu Task 2.2 schon erläutert, wurde die Anlage um Module erweitert. Inbetriebnahme und Erweiterungen bzw. Anpassungen erfolgten in iterativen Durchläufen.

Auch konzeptuelle Anpassungen waren nötig, da für die vorgesehene Schwächung von Fügeverbindungen an Schuhen die Entwicklung nicht wie geplant verlief. Weder Kälte noch Hitze, noch Mikrowellen konnten, auch bei unterschiedlichen Vorbehandlungen, eine signifikante, zuverlässige Schwächung der Fügeverbindungen erzielen. Dementsprechend wurden die Trennvorgänge auf stärkere mechanische Einwirkungen, bei höheren Kräften und Drehmomenten umgestellt und abgeändert.



Abbildung 35: a) Roboter mit Schuh, b) Sohlen-Trenn-Modul, c) Induktiv erhitze und herausgelöste durchtrittsichere Sohle, d) Induktionsmodul und e) Getrennte Laufsohle nach induktivem Erhitzen



Abbildung 36: Im Fersenbereich aufgetrennte Laufsohle



Abbildung 37: Kappen-Ausdrück-Modul



Abbildung 38: Ausgedrückte Schutzkappe

Meilenstein 4 wurde erreicht. Die Auftrennung in sortenreine Materialien ist an aktuellen Schuhen und mit den bisherigen Methoden noch nicht umsetzbar. Hierzu wird neben recyclinggerecht konstruierten Schuhen vor allem ein funktionsfähiges Debonding on Demand benötigt. Nach aktuellem Stand der Technik werden jedoch physikalische-chemische (Hydrolyse, Pyrolyse, etc.) Verfahren zur Rückgewinnung von Grundstoffen (Monomer, Kohlenwasserstoffe) als geeignet bewertet. Die hierfür geltenden Anforderungen, metallischen Komponenten zu entfernen und eine Zerlegung in grobe Baugruppen, sind mit der entwickelten Fraktionieranlage erfüllbar.

2.3 Arbeitspaket 3 (Entwicklung deaktivierbarer polymerbasierter Füge-systeme)

Zeitplan	Monate 1 bis 24 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	---

Im Verlauf von AP3 wurden fortwährend neue Erkenntnisse gesammelt die Iterationsschleifen zur Folge hatten. Die beschriebenen Versuchsreihen (VR) fassen diese Arbeiten und deren Resultate thematisch innerhalb der entsprechenden Tasks zusammen und bauen somit nicht immer chronologisch aufeinander auf.

Task 3.1: Voruntersuchungen von Materialien (M1-M10)

Anhand der in AP1 festgelegten Materialien und Konstruktionsarten konnte eine erste Vorauswahl an Klebstoffen, Nahtmaterialien und Trägermaterialien getroffen werden.

Um eine wechselwirkungsfreie Charakterisierung der einzelnen Komponenten vornehmen zu können, wurden verschiedene Vorversuche durchgeführt.

Zur langfristigen Untersuchung auch größerer Proben, Baugruppen bzw. gesamter Schuhe wurde im Rahmen des Projektes ein Ethos.Lab Labor-Mikrowellengerät der Firma MLS-MWS angeschafft. Hierdurch wurde die Untersuchung der Proben ab Vorversuchsreihe 2 (VVR) auch ohne Aufschlussgefäße möglich und erlaubten die Ermittlung der Ist-Temperatur mittels Infrarot-Thermometer.

VVR1: Einfluss dielektrischer Behandlung auf unterschiedliche Klebstoffkonfigurationen

Im Rahmen der ersten Vorversuchsreihe wurden zwei Referenzklebstoffe in unterschiedlichen Konfiguration untersucht. Der Dispersionsklebstoff (Dispercoll U54) wurde mit 0 %, 5 % oder 10 % Härteranteil getestet, der Lösungsmittelklebstoff (Desmocoll 540/4) zusätzlich mit je 1 % Strontium Ferrit 56 und Strontium Ferrit 71 in den Proben mit 5 % Härteranteil. Bei den Ferriten handelt es sich um leitfähige Pulver die durch dielektrische Behandlung zu einem zusätzlichen Energieeintrag führen sollen.

Die Klebstoffe wurden zur Vergleichbarkeit auf Materialstandards aus Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) aufgebracht und sortenrein miteinander verklebt.

Die Vorbehandlung, Verklebung und Prüfung der Probekörper erfolgten einem gleichbleibenden Ablauf aus Halogenierung, Klebstoffauftrag, Aktivierung, Verpressung und Aushärtungszeit. Vor und nach der Mikrowellenbestrahlung wurden Zugprüfungen zur Ermittlung der Schälfestigkeit vorgenommen. Die Proben wurden 15 Minuten lang mit 400 W und optional weitere 15 Minuten mit 800 W bestrahlt.

Wie Abbildung 39 zu entnehmen, konnten grundsätzliche Systeminformationen festgestellt werden. Die Kombination aus SBR und Lösungsmittelklebstoff erreicht im Allgemeinen höhere Werte als die SBR-Proben mit dem Dispersionsklebstoff. Bei der Verklebung der NBR-Probekörper zeigt sich nahezu kein Unterschied zwischen Dispersions- und Lösungsmittelklebstoff. Der positive Einfluss des Härters ist vor allem zwischen 0 % und 5 % sichtbar und führt nur bei der Kombination von SBR und dem Dispersionsklebstoff zu einer weiteren Festigkeitserhöhung bei 10 % Zugabe. Der zusätzliche Einsatz der Ferrite führt zu einer tendenziellen Verfestigung.

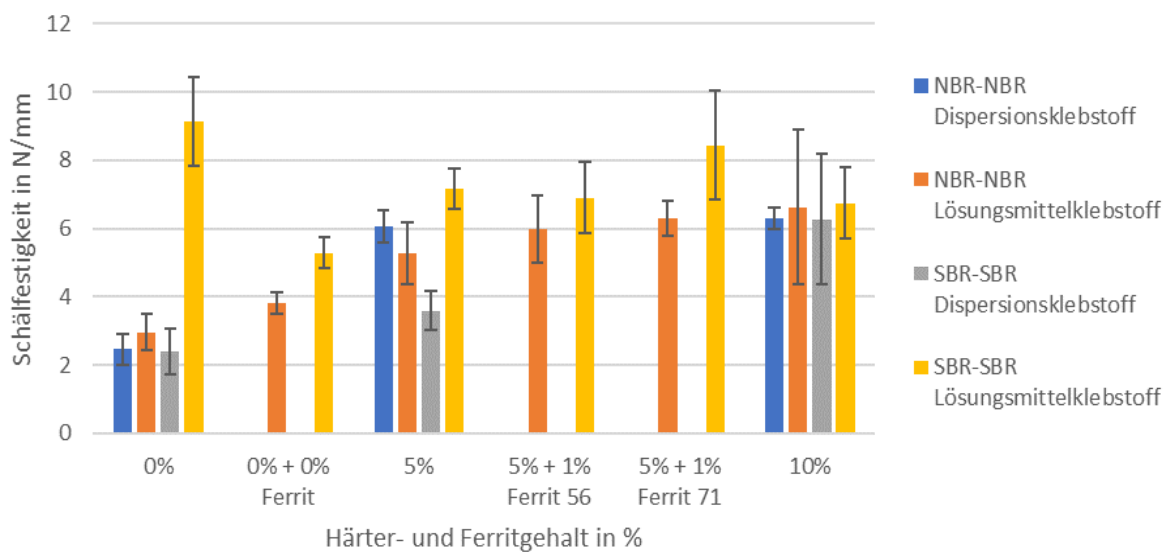


Abbildung 39: Schälfestigkeiten verschiedener Klebstoffkonfigurationen auf SBR- und NBR-Trägern vor der Mikrowellenbehandlung

Nachdem die Probekörper der Mikrowellenstrahlung ausgesetzt waren konnte eine grundsätzliche Schädigung der Klebeverbindungen festgestellt werden. Die Probekörper aus NBR zeigten nach 15 Minuten bei 400 Watt eine Delamination, bei den SBR-Proben stellte sich dieser Effekt erst nach 15 Minuten bei 400 Watt und 15 bei 800 Watt ein.

Aufgrund der vom Trägermaterial abhängigen Verhaltensmuster wurden zusätzliche Erwärmungsversuche der Einzelmaterialien vorgenommen.

VVR2: Erwärmungsverhalten der Einzelmaterialien bei 200 W

Nachdem in VVR1 nicht geklärt werden konnte, ob die Schädigung der Klebeverbindung durch die intrinsische Erwärmung der Klebstoffe oder der Trägermaterialien herrührt, wurden ergänzende Versuche an den Einzelmaterialien durchgeführt.

Hierbei wurden die Proben nicht in Aufschlussbehältern bestrahlt, sondern mittig auf einem Drehteller platziert. Durch eine Öffnung oberhalb wurde via IR-Kamera die Probekörpertemperatur bei 60, 120 und 180 Sekunden aufgenommen (vgl. Abbildung 40).

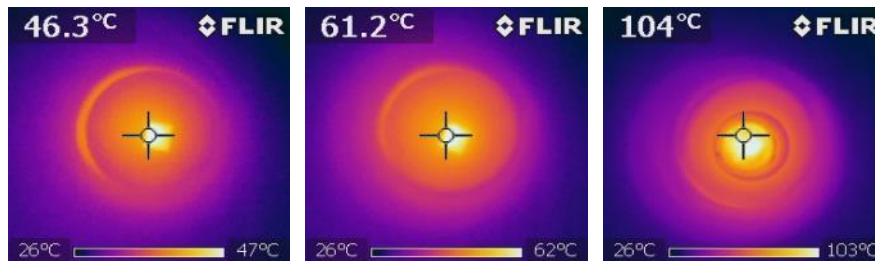


Abbildung 40: IR-Aufnahmen von Desmocoll 540/4 mit 5% Härter und 1 % Strontium Ferrite OP-56 nach 60 s, 120 s und 180 s

Die Untersuchungen verschiedener Schuhbestandteile aus den Bereichen Sohle, Schaft und Klebeverbindung zeigen, dass bei gleicher Bestrahlungszeit- und Intensität (200W), deutliche Unterschiede in der Temperierung auftreten. Wie in Abbildung 41 aufgeführt, erreichen zwei der NBR-Typen und die Mischung aus dem Lösungsmittelklebstoff mit 5 % Härter und 1 % Strontium Ferrite OP-56 innerhalb von 180 Sekunden Temperaturen über 100 °C. Die Klebstoffprobe ohne Ferrite erreicht im Vergleich nur 47 °C.

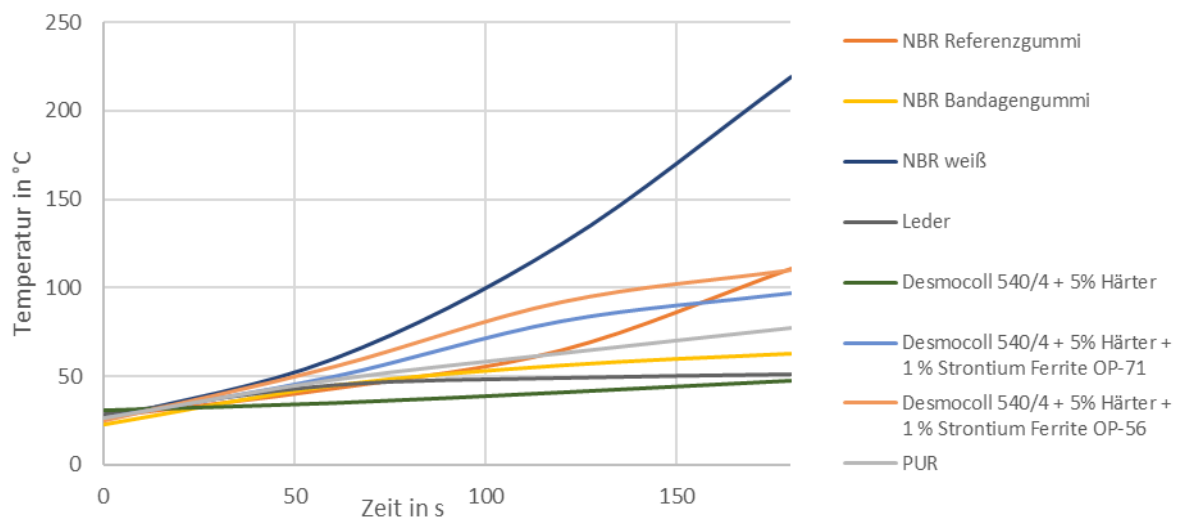


Abbildung 41: Erwärmung verschiedener Schuhmaterialien bei 200 W und 2,45 GHz

Hierdurch wird zum einen deutlich, dass durch die Ferrit-Beimischung ein zusätzlicher Energieeintrag in die Fügeverbindung erfolgt, zum anderen werden sich bei der Mikrowellenbestrahlung auch benachbarte Komponenten erwärmen. Ob dies prozessunterstützend wirken kann oder zu einer Schädigung zum Recycling gedachter Fraktionen führt, wird zukünftig genauer untersucht werden.

Bislang wurde eine, für den Schuhbereich, allgemeingültige Auswahl an (Referenz-) Materialien auf ihre dielektrische Erwärmbarkeit bei 200 W untersucht.

Diese konnte nach Rücksprache mit Schuh- und Klebstoffherstellern um weitere Materialien ergänzt werden, die aktuell in bei der Besohlung von (Sicherheits-)Schuhen zum Einsatz kommen. Die Versuche wurden hierbei um Behandlungen mit 400 W und 600 W ergänzt.

Tabelle 2: Aktuelle Schuhwerkstoffe - Temperaturen nach 180 s Mikrowellenbehandlung bei 200 W, 400 W oder 600 W

Anwendung (Her-/Bereitsteller)	Material	Temperatur in °C nach 180s bei		
		200 W	400 W	600 W
Klebstoff/ Vorstrich				
(H.B. Fuller Deutschland GmbH)	Helmitin 15782HV	-	46-55	121-122
Klebstoff	Keck 705d	-	68-73	96,8-117
Vorstrich	Keck 708	-	30,2	33,7
(Jakob Keck Chemie GmbH)				
Sohle – Gummi	Star Swing schwarz	93,3	224-254	300
(Schomburg & Graf GmbH & Co. KG)	Star Swing grau	37,8	55,8	-
	6-Eck schwarz	45,1	109-136	-
	3-Eck schwarz	45,8	84,6-109	-
Sohle – PUR	LJ4212	-	130-144	167-171
(Steitz Secura GmbH + Co. KG)	Soft 45	-	136-147	157-187
	Sempuran M II	-	85,8-99	147-157
	Sempuran M IV	-	73,9-88	132-143
Brandsohlen				
(Texon Components GmbH)	Versch. Typen aus Cellulose und Latex	<40 °C	-	-

Wie in Tabelle 2 aufgelistet zeichnet sich bei den meisten Materialien bereits eine signifikante Erwärmung ab, welche unterstützend auf den Auftrennvorgang wirken kann.

VVR3: Einfluss von Metallbeschichtungen auf Nahtmaterialien

Des Weiteren wurden bereits erste Mikrowellenbehandlungen an verschiedenen Nahtmaterialien durchgeführt.

Während reine Polyestergarne keine Temperaturerhöhung zeigen, führen metallische Beschichtungen zu einer punktuellen Zerstörung und somit zu einer potenziellen Schwächung der Nähte. Wie in Abbildung 42 sichtbar, verdampft innerhalb von 2 Sekunden ein Teil des Fadens mit der Metallbeschichtung.



Abbildung 42: Nähfaden aus Polyester/Polyamid mit metallisiertem Anteil nach Mikrowellenbehandlung bei 200 W und 2,45 GHz

In den nächsten Schritten ist die weitere Untersuchung verschiedener Garnwerkstoffe angedacht, die u. a. unter Vorspannung gebracht werden um eine mögliche Schwächung quantifizieren zu können. Zudem werden die metallisierten Garne in nahezu transparentes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer eingegossen um das Erwärmungs- und Zersetzungsverhalten ohne freiliegende Beschichtung untersuchen zu können.

Für weiterführende Versuche wurde die Einbettung der Garne in nahezu transparentem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) gewählt. Wie in Abbildung 43 gezeigt, bleibt somit die Probe sichtbar und die Zerstörungsstellen können ohne das Auftreten von Funkenschlag, durch eine freiliegende Beschichtung, untersucht werden.

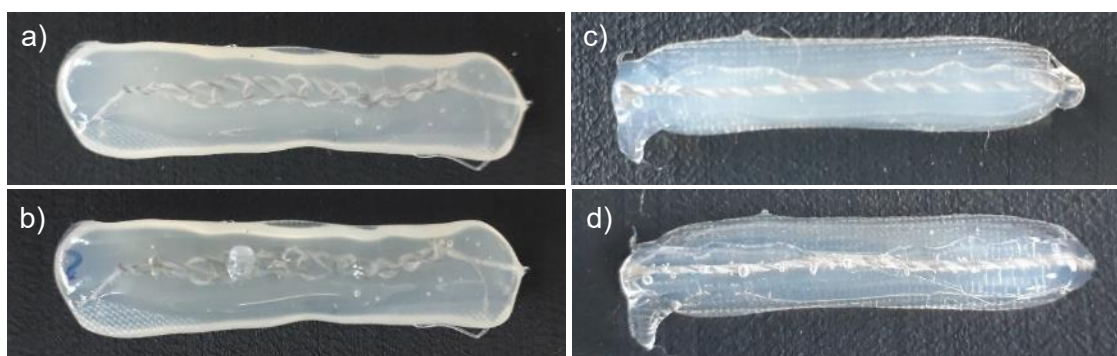


Abbildung 43: Fäden mit Metallbestandteilen in EVA-eingebettet: a) Luftmaschenraupe aus I-tech 20 vor und b) nach Mikrowellenbehandlung bei 200 W; c) gerader Faden aus Silver-tech 30 vor und d) nach Mikrowellenbehandlung bei 200 W

Die Garne wurden als einfaches, gerades Stück und als Luftmaschenraupe (in Anlehnung an die räumliche Orientierung als Naht) bei 200 W bzw. 400 W behandelt. Zudem wurden Versuche mit unter Spannung stehenden Proben durchgeführt, wodurch auch ohne



zusätzliche mechanische Prüfung die reduzierte Garnfestigkeit gezeigt werden konnte. Für diese Messungen wurde eine Probenhalterung hergestellt, in die der ummantelte Prüfling eingespannt wird (s. Abbildung 44). Der gesamte Aufbau wird in der Mikrowelle bestrahlt und die Zersetzung anhand der aufspringenden Halterung angezeigt. Die Beobachtung erfolgte durch die im Mikrowellengerät integrierte Kamera.

Abbildung 44: Durch Probenhalterung gespannte

Probe a) vor und b) nach der Mikrowellenbehandlung

Die einfachen Messungen wurden

an allen in Tabelle 3 aufgeführten Garnen durchgeführt, unter Spannung wurden nur die Garne I-tech und Silver-tech+ geprüft.

Tabelle 3: Kommerziell erhältliche Nahtmaterialien mit Metallbeschichtung, Metallfasern oder Kohlenstoffanteil mit Kurzbeschreibung der Versuchsergebnisse

Garn (Nr./Feinheit in tex)	Zusammensetzung (Funktion)	Ergebnis
I-tech (20/125)	Hybridzwirn aus Polyamid, Polyester und Edelstahlfasern (antistatisch)	Deutliche Zersetzungstellen mit Blasenbildung, EVA angeschmolzen, (s. Abbildung 43, a) und b)), gespannte Fäden reißen nur bei 400 W (s. Abbildung 44)
Silver-tech+ (100/33)	Polyamidzwirn mit Silberbeschichtung (antistatisch)	Keine Zersetzungstellen bei einfachen Messungen (bei 200 W), deutliche Zersetzung bei gespanntem Faden, EVA angeschmolzen (400 W)
Silver-tech (30/96, 50/, 120/28)	Polyamid-Polyester- Hybridzwirn mit Silberbeschichtung (antistatisch)	Bei allen Stärken vereinzelte Zersetzungstellen mit Blasenbildung in EVA (Abbildung 43, c) und d))

C-tech (80/35)	Hybridzwirn aus Polyester und mit Kohlenstoffpartikeln gefülltem Polyethylenterephthalat (antistatisch)	keine Erwärmung, keine Zersetzung
Steel-tech (100/93)	Hybridzwirn aus Polyester und Edelstahlfasern (elektrisch leitend)	Faden aus EVA-Umhüllung rausgeschmolzen, Funkenschlag, keine Zersetzung

Die Ergebnisse zeigen, dass auf dem Markt verfügbare Garne, ohne weitere Modifikation, durch eine Mikrowellenbehandlung bis zu einer signifikanten Schwächung erwärmbar sind. Die Typen C-tech und Steel-tech werden wegen der ausbleibenden bzw. zu starken Reaktion für weitere Versuche ausgeschlossen. An den anderen Garnen können in Task 3.3 Prüfungen mit realen Nähten erfolgen.

VVR4: Entwicklungsbasis für zersetzbaren Klebstoff durch dielektrische Erwärmung

Die Anforderungen an die Auftrennung einer geklebten bzw. durch z. B. Direktbesohlung erzeugten Fügeverbindung sind:

- Bergleichbare Haftung und Haltbarkeit wie konventionelle Fügeverbindung
- Aktivierungstemperatur für Auftrennung muss signifikant höher als auftretende Temperaturen bei Schuhherstellung und -Nutzung
 - o Erste Annahme: Aktivierungstemperatur zwischen 100-120 °C
 - o Januar 2021: Nach Information von Steitz Secura GmbH + Co. KG werden bei der Direktbesohlung durch die exotherme Reaktion Temperaturen bis ca. 160 °C erreicht → die Aktivierungstemperatur sollte mindestens bei 200 °C liegen
- Aktivierungstemperatur muss unabhängig von Trägermaterial erreicht werden

Basierend auf den Erkenntnissen der VVR 1 und 2 wird somit deutlich, dass die Erwärmung bei nur 200 W nicht ausreichend ist und auch bei 400 W bzw. 600 W noch kein Klebstoff die Zieltemperatur erreicht.

Zur Untersuchung geeigneter Additive wurde eine neue Prüfsystematik aufgestellt. Zunächst werden die entsprechenden Substanzen in den Referenzklebstoff auf PUR-Basis (Desmocoll 540/4) eingemischt und mit einem 500 µm-Rakel zu einer Folie ausgebracht. Die hierdurch erzeugte Geometrie ist mit der späteren Applikation vergleichbar und lässt somit präzisere Aussagen über das resultierende Erwärmungsverhalten zu. Analog zu den bisherigen

Versuchen werden die Folien an reproduzierbarer Stelle auf dem Drehteller der Mikrowelle plaziert und bis zu 180 s mit 400 W bzw. 600 W bei 2,45 GHz bestrahlt.

Zudem erfolgen Verklebungsversuche mit einem Sandwichtaufbau. Der zu prüfende Klebstoff wird zwischen zwei Laschen aus dem Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) bzw. Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR)-Referenzmaterialien aufgetragen und stehend in einem abgedeckten Messkolben bestrahlt. Für nachfolgende Schälversuche erfolgt die Behandlung an fünf quer halbierten Prüflingen bei 30 s mit 400 W bzw. 600 W bei 2,45 GHz. SBR erwärmt sich während der Bestrahlung kaum, die Resultate lassen sich somit ausschließlich auf die Anregung des Klebstoffs beziehen, während NBR Rückschlüsse auf thermische Synergien zulässt.

Von zusätzlichen Versuchen mit mindestens einer Trägereite aus Leder wurde abgesehen, da sich dieses durch die erzielten Temperaturen massiv verformt und keine nachgegliederten Schälversuche mehr möglich sind.

Die weiteren Versuche befassen sich zunächst mit einem ausreichenden Temperatureintrag in die Klebstoffmatrix. Wie in Abbildung 45 zu sehen, wurden hierzu verschiedene Zusätze getestet, die zu einer dielektrischen Anregung führen können.

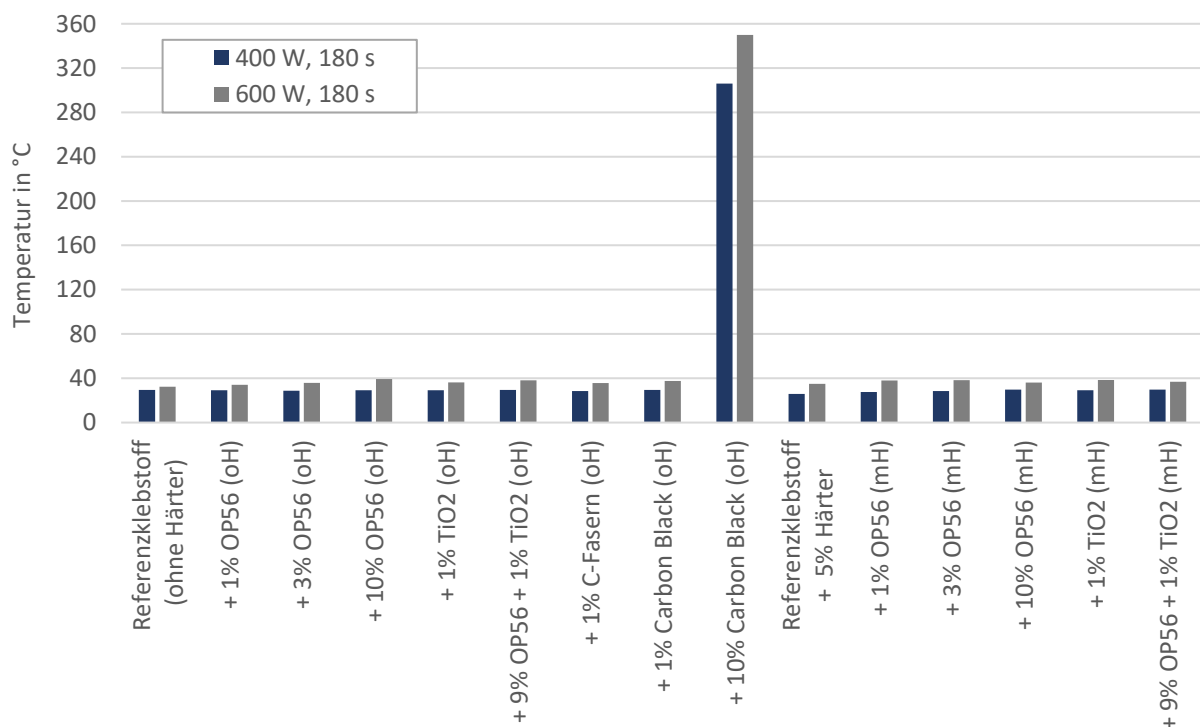


Abbildung 45: Vergleich der resultierenden Temperaturen des Referenzklebstoffs mit Strontium Ferrit (OP56), Titaniumdioxid (TiO₂), Kohlenstofffasern oder Ruß (Carbon Black) mit und ohne Härter nach 180 s Mikrowellenbehandlung bei 400 W oder 600 W

Anhand der Daten wird deutlich, dass Zugaben mit nur wenigen Massenprozent grundsätzlich nur minimale Temperaturerhöhung erzielen. Eine Oberflächentemperatur von 40 °C wird nicht

überschritten. Lediglich die Folie mit 10 % Carbon Black-Anteil (Ruß) erwärmt sich bei 400 W auf über 300 °C und erreicht bei 600 W innerhalb von 60 s die maximale Anzeigetemperatur des Infrarothermometers (350 °C) und wurde letztendlich zerstört.

Parallel befassten sich Versuche mit möglichen Treibmitteln, die nach thermischer Aktivierung zu einer zusätzlichen strukturellen Schwächung der Fügeverbindung führen sollen.

Für Vorversuche wurden zunächst Kollodium, Natriumazid (NaN_3) sowie Kaliumhydrogencarbonat (KHCO_3) herangezogen und zu einem späteren Zeitpunkt durch Blähgraphit 250T (BLG) ergänzt.

Hierbei ergab sich, dass lediglich BLG ohne weitere Zusätze eine dielektrische Erwärmung zeigt und somit die Aktivierungsenergie für andere Treibmittel vom Träger- bzw. Matrixmaterial bereitgestellt werden muss. Versuche mit bspw. dem Sohlenwerkstoff Star Swing schwarz (s. Tabelle 2) bestätigte dieses Bild. Alle weiteren Versuche wurden demnach mit Referenzklebstoff mit Carbon Black-Füllung als Matrix durchgeführt.

Task 3.2: Materialmodifizierung zur mikrowelleninduzierten Lösung (M6-M19)

Aufbauend auf den beschriebenen VVR wurden bislang drei Versuchsreihen (VR) abgeleitet. Deren Ziel sind die Optimierung der dielektrischen Erwärmung, die Reduzierung der Schälfestigkeit durch Treibmittel und die entsprechende Modifizierung etablierter Klebstoffe.

VR1: Entwicklung eines Masterbatch mit optimierten dielektrischen Eigenschaften

Als Ausgangspunkt für die Masterbatchentwicklung dient die in VVR4 ermittelte Rezeptur mit 10 % Carbon Black. Hierbei handelte es sich um eine erste Testrezeptur, bei der das Carbon Black Pulver dem Referenzklebstoff untergerührt wurde. Wie in Abbildung 46 a) gezeigt, resultierte eine heterogene Struktur mit ausgeprägten Agglomeraten, die keine gleichmäßige Aufrakelung der Folie ermöglichten. Zudem bestehen im Allgemeinen bei unzureichender Dispergierung geringer ausgeprägte Materialeigenschaften.



Abbildung 46: Folie aus Referenzklebstoff mit 10 % Carbon Black-Anteil a) handgerührt, b) homogenisiert und c) Masterbatch mit 5 % Carbon Black-Anteil

Wie in Tabelle 4 aufgelistet, wurden in weiteren Schritten die Herstellungsmethode optimiert und bei unterschiedlichen Carbon Black-Anteilen untersucht.

Tabelle 4: Iterationsschritte der Masterbatchentwicklung mit auftretenden Maximaltemperaturen während der Mikrowellenbehandlung mit 400 W bzw. 600 W

Status	Carbon Black-Gehalt in Gew.-%	Herstellung	Max. Temperatur bei 400 W / 600 W nach 180s (o. a.)
handgerührt	1	Carbon Black händisch in	29,4 / 37,6
	10	Referenzklebstoff eingerührt	306 / >350 (60 s)
homogenisiert	3	Carbon Black mit	57 / 120
	5	Dispergiergerät in	181 / > 350 (90 s)
	10	Referenzklebstoff eingerührt	>350 (<60 s) / >350 (10 s)
Masterbatch	5	Carbon Black mit Dispergiergerät in Lösemittel	
		eingerührt und nach dem Quellen des Desmocoll 540/4 erneut dispergiert	297 / >350 (30 s)
Masterbatch	3	Alle Komponenten vor der	150 / 174
getrocknet	5	Verarbeitung getrocknet, Ablauf analog Masterbatch	>350 / > 350

Nachdem die Beimischung in den Referenzklebstoff auch unter Einsatz des Dispergiergerätes Ultra Turrax T 25 von IKA noch deutliche Agglomerate aufweist (Abbildung 46, b)), wurde der Ablauf der Herstellung geändert. Durch die Eindispergierung in das Lösemittelgemisch wird eine gleichmäßige Verteilung des Carbon Black im späteren Klebstoff erreicht (Abbildung 46, c)). Hierdurch werden bereits bei 5 % Carbon Black Gehalt ähnliche Temperaturen wie bei der handgerührten Probe mit 10 % erreicht. Zudem verringert sich die notwendige Bestrahlungszeit.

Nachdem bereits Spuren von Feuchtigkeit bei der Dispergierung den Energieeintrag ins Material reduzieren, wurden nachgeschaltet noch Versuche mit getrockneten Einzelkomponenten durchgeführt. Hierbei konnte eine weitere Steigerung der resultierenden Temperaturen bzw. eine Beschleunigung der Erwärmung erreicht werden. Der Einfluss reicht jedoch nicht für eine weiteren Reduzierung des Carbon Black-Gehaltes aus.

Die reguläre Masterbatchrezeptur aus Tabelle 4 dient somit als Matrix für die weiterführenden Versuche.

In AP 3 Task 3.3 festgestellt, dass weitere Iterationsschritte bei der Entwicklung eines deaktivierbaren Fügesystems notwendig sind. Die Untersuchungen zeigten, dass die bis dato durchgeführten Modifikationen und deren Optimierung nur bei direkter Mikrowellenbestrahlung zur einer Zersetzung des Referenzklebstoffs führen. Bei Anwendung in Schuhen reicht die Strahlungseinkopplung u. a. aufgrund des zu geringen Volumens der Manipulationsschicht jedoch nicht aus. Mit dem Ziel die dielektrische Erwärmbarkeit weiter zu steigern, wurden im Rahmen von VR 1 weitere Rezepturen unter der Verwendung von Siliciumcarbids (SiC) und Graphit (C) nach der Methode des Masterbatchs hergestellt und untersucht. Die Versuche erfolgten an ausgerakelten Folienproben die mit Mikrowellen bei 200 W bzw. 400 W Leistung bestrahlt wurden. Wie in Tabelle 5 aufgeführt, erreichten alle Proben innerhalb weniger als 10 Sekunden den Darstellungsbereich der IR-Termometers von 350 °C.

Tabelle 5: Dielektrische Erwärmung nach Modifizierung mit Siliciumcarbid (SiC) und/oder Graphit (C)

Basisformulierung	Zusätze	200 W		400 W	
		Zeit in s	Temperatur in °C	Zeit in s	Temperatur in °C
Masterbatch	4 % SiC	< 5	> 350	< 5	> 350
	4 % C	< 10	> 350	< 2	> 350
	4 % SiC	< 4	> 350	< 4	> 350
	4 % C	< 4	> 350	< 4	> 350

Ergänzend wurden Überlegungen angestellt, die Schichtdicke der Manipulationsschicht zu verstärken um die Eikopplungswahrscheinlichkeit der Mikrowellenstrahlung zu erhöhen.

Ein Ansatz war, den metallischen Durchtrittsschutz, der häufig in der Sicherheitstklasse 3 genutzt wird, als Trägermaterial zu nutzen. Dies hätte zudem den Vorteil, dass die Schicht bereits im Vorfeld auf den Durchtrittsschutz aufgebracht werden kann und während der Schuhproduktion keine Mehrarbeit erfordern würde.

Um die prinzipielle Wirkungsweise zu testen wurden ca. 1,5 cm x 3 cm große Stahlblechstücke versuchsweise mit den vorhergenannten Rezepturen behandelt. Die gewählten Applikationsmethoden Aufpinseln, Aufbügeln und Einbetten zeigten jedoch alle Probleme in der Handhabung. Während auch bei mehrmaligem Aufpinseln keine ausreichende Schichtdicke erreicht werden konnte, trat beim Aufbügeln der ausgerakelten Folien bei zu hoher Anzahl Haftungsprobleme auf. Die Einbettung der Metallplättchen in die Klebstoffrezepturen führte aufgrund des Materialschwundes durch die Lösemittelabdampfung zu Fehlstellen. Zudem konnte bei keiner der Methoden die gewünschte Erwärmung des Gesamtsystems beobachtet werden

Tabelle 6: Dielektrische Erwärmung der compoundierten TPU-Mischungen

Polymerbasis	Zusätze	90 s, 200 W	90 s, 400 W
		Temperatur in °C	Temperatur in °C
Elastollan 1190A	10 % CB	24	-
	20 % CB	33	-
	30 % CB	101	152
	20 % CB, 10 % C, 5 % SiC	60	124
	30 % CB, 4 % SiC	46	-

Nachdem sich im Rahmen von AP2 die induktive Erwärmung der Stahleinlage als ein geeigneter Lösungsweg herausstellte, wurde für metallfreie Schuhe ein nichtadhäsiver Ansatz als Alternative zum lösemittelbasierten Klebstoffsystem überlegt. Um die den Wärmeabfluss im Schuhsystem zu kompensieren, kann ein artgleicher bzw. -verwandter Einsatz in den oberen Sohlenbereich eingebracht werden. Dieser wird analog der bisherigen Rezepturen zu einer verbesserten dielektrischen Erwärmung optimiert, verfügt jedoch über eine thermoplastische Materialbasis und kann entsprechend kunststofftechnisch geformt werden. Nachdem die Anpassung der ausgewählten Materialbasen mit dem Doppelschneckenextruder erfolgte, wird die entsprechende Verfahrenstechnik in AP5 weiter erläutert.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der vorherigen Versuche, wurde der Carbon Black-Gehalt (CB) der Masterbatchrezeptur als Maximalwert auf eine lösungsmittelfreie Matrix umgerechnet, in verschiedenen Konzentrationen und teils unter Zugabe von SiC bzw C in das thermoplastische Urethan Elastollan 1190A eincompoundiert. Die Compounds wurden als ca. 2 cm lange Strangstücke bzw. Granulate bei 200 W bzw. 400 W Leistung 90 s lang im Mikrowellengerät erwärmt. Nachdem im ersten Schritt nur die Rezeptur mit 30 % CB über 100 °C erreichte, wurde eine weitere Iteration mit 20 % CB, 10 % C und 5 % SiC hergestellt und untersucht. Auch in diesem Fall konnte keine bedeutende Steigerung der Erwärmbarkeit erreicht werden.

Nachdem alle untersuchten Ansätze nicht erfolgreich in einem Schuh angewendet werden konnten, wurden die Arbeiten in AP3 im März 2022 eingestellt. Meilenstein 5 ist entsprechend nur in Teilen erfüllt. An Probekörpern kann die Deaktivierung einer Klebeverbindung

reproduzierbar durchgeführt werden, jedoch konnte der Ansatz nicht auf gesamte Schuhe übertragen werden.

Um die Thematik Debonding on Demand im Schuhbereich mit anderen Forschungsansätzen weiter zu verfolgen, wurde das Gespräch mit dem Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) in Bremen gesucht. Diese verfügen über tiefgehendes Know-How im Bereich der Füge- und Klebtechnik und der chemischen Modifizierung von Klebstoffsystemen. Die Problematik soll zukünftig im Rahmen eines separaten Forschungsprojektes der Institute PFI und IFAM weiter untersucht werden.

VR2: Reduzierung der Schälfestigkeit durch Treibmittel

In VVR4 konnten die Auswahl möglicher Treibmittel schon auf Natriumazid (NaN_3), Kaliumhydrogencarbonat (KHCO_3) und Blähgraphit 250T (BLG) eingegrenzt werden.

Weiterführend wurden alle drei Stoffe zu je 1 % und BLG zusätzlich zu 0,1 %, 0,3 % und 0,5% in den Masterbatch eingerührt, zu Folie ausgerakelt und bei 400 W bzw. 600 W in der Mikrowelle behandelt.

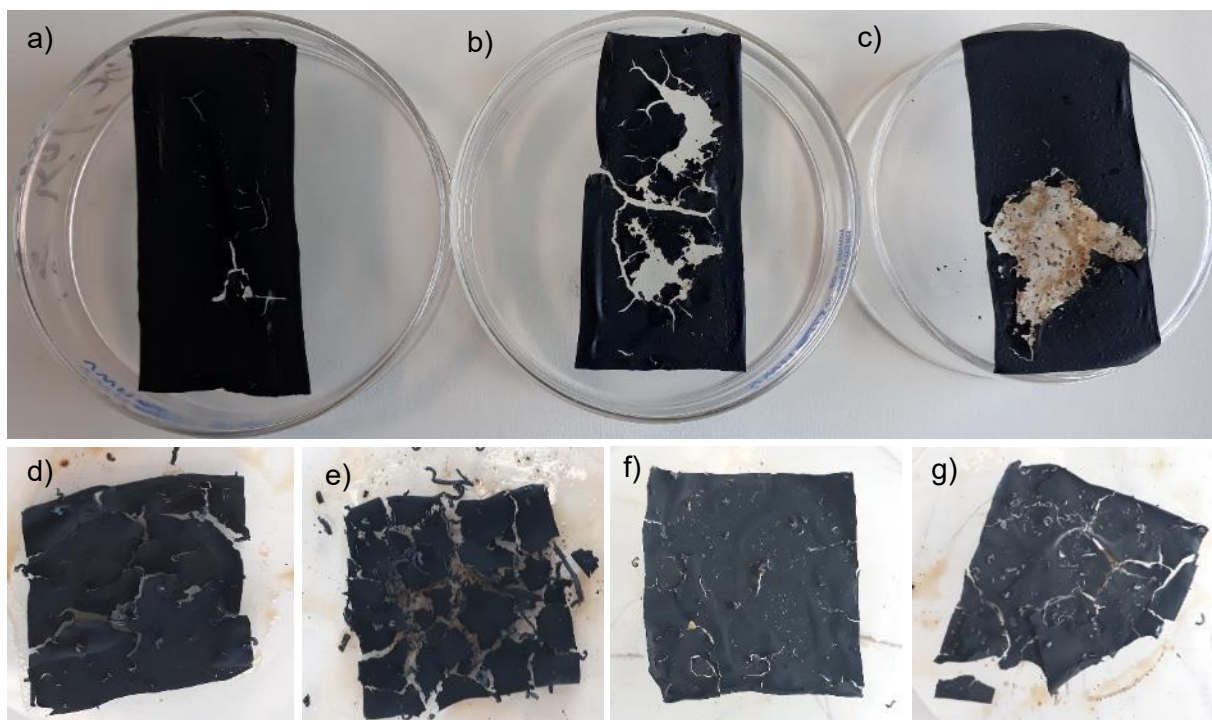


Abbildung 47: Zerstörte Folien nach 180s Behandlung bei 600 W: a) Masterbatch ohne Treibmittel, b) 1 % KHCO_3 , c) 1 % NaN_3 , d) 0,1 % BLG, e) 0,3 % BLG, f) 0,5 % BLG und g) 1% BLG

Wie in Abbildung 47 gezeigt, konnte durch die Behandlung mit 600 W bei allen Rezepturen eine offensichtliche Zerstörung der Probe erzielt werden. Dies zeigt sich ebenfalls bei der Prüfung der entsprechenden Probensandwichs. Wie in Abbildung 48 nachzuvollziehen, reduziert sich der Schälwiderstand der erwärmten Proben gegenüber der unbehandelten Proben deutlich.

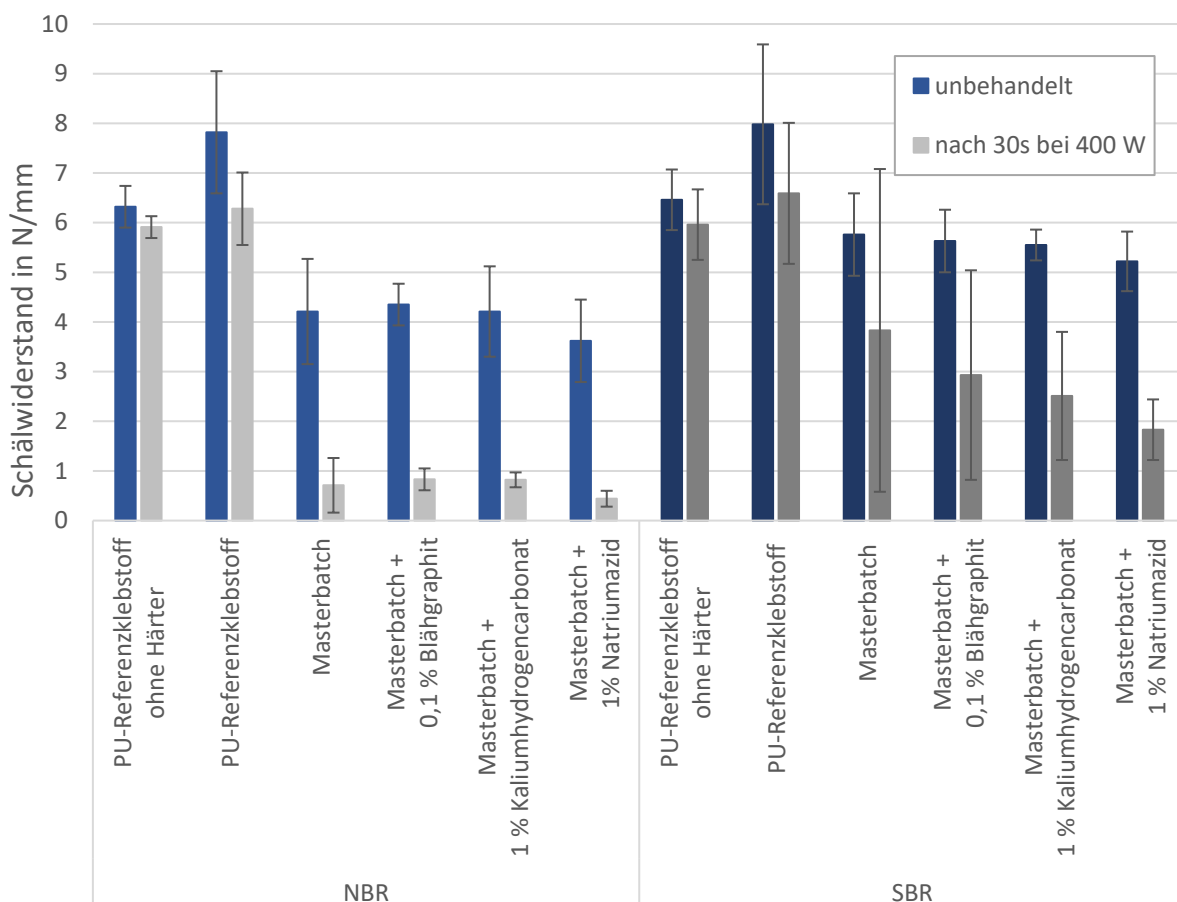


Abbildung 48: Vergleich des Schälwiderstandes der NBR- und SBR-Probensandwichs nach 30 s bei 400 W

Nachdem Anfang 2021 von der Firma Steitz Secura konkrete Informationen über die auftretenden Prozesstemperaturen eingingen, wird das Kaliumhydrogencarbonat aufgrund der zu geringen Aktivierungsenergie zukünftig nicht weiter untersucht. Das Natriumazid erfüllt zwar alle thermischen Anforderungen, wird jedoch ebenfalls zurückgestellt. Mit Blähgraphit als mögliche Alternative, kann auf das giftige, gesundheits- und umweltschädliche Natriumazid verzichtet werden.

VR3: Modifizierung etablierter Klebstoffe

Wie in VVR2 bereits festgestellt, erfüllen die bisher geprüften, etablierten (Schuh-)Klebstoffe nicht die Anforderungen an die dielektrische Erwärmbarkeit.

Nachdem bei der Sicherheitsschuhfertigung hauptsächlich eine Direktbesohlung erfolgt, wurde zur Modifizierung Helmitin 15782 HV von H.B. Fuller als Matrix ausgewählt. Dieser Dichtklebstoff auf Polyurethanbasis (PU) wird üblicherweise vor dem Anspritzen mit Gummi- oder PU-Sohlen zum Beschichten von Schäften verwendet und ebenfalls vom Kooperationspartner Steitz Secura genutzt. Durch die Zugabe von 5 g Carbon Black und 45 g Lösungsmittel auf 100 g Helmitin 15782 HV konnte eine Folie hergestellt werden, die nach 3 sekundiger Bestrahlung mit 400 W über 350 °C erreichte und deutliche Zersetzungszeichen zeigte.



Abbildung 49: Schaft mit modifiziertem Helimitin 15782 HV bestrichen (links) und modifizierter Schuh aus Nubuckleder nach dem Sohleanspritzen (rechts)

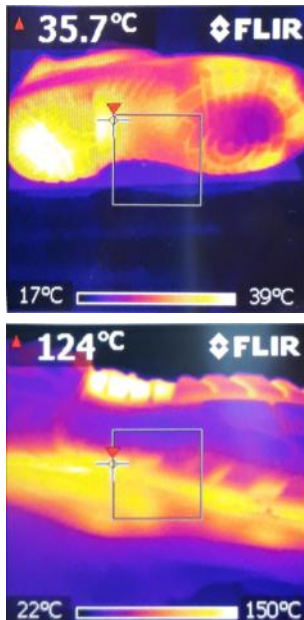
Nachdem es sich bei dieser Matrix nicht um einen Klebstoff im herkömmlichen Sinne sondern eher um einen Haftvermittler handelt, erfolgte keine Prüfung verklebter NBR- und SBR-Laschen. Stattdessen wurde die Rezeptur mit 1 % Blähgraphit als Treibmittel (VR2) versetzt und direkt auf Schäfte aufgetragen (Abbildung 49), die Steitz Sekura zur Verfügung stellte und im regulären Besohlungsprozess mit verarbeitet. Um den Einfluss verschiedener Obermaterialien zu sehen, fiel die Wahl auf Schäfte aus Glattleder, Nubuckleder sowie glatter und rauer Mikrofaser.

VR4: Ergänzungsuntersuchungen zu modifizierten Schuhen

Aufgrund der Sohleenschmelzungen und ausbleibenden Aktivierung des Treibmittels in VR5.2 wurden verschiedene Ergänzungsuntersuchungen und -versuche vorgenommen.

Zur weiteren Bewertung der Schmelzeentwicklung im Fersenbereich der Sohle, wurden im Rahmen der regulären Versuche mit Ganzschuhen besonderes Augenmerk auf die Temperaturverteilung im Sohlenbereich gelegt.

Wie in den IR-Aufnahmen in Abbildung 50 zu sehen, wurden hierbei zwei Phänomene deutlich:



1. Bei gleichem Material erwärmen sich größere Volumina besser als kleinere. Bereits bei geringen Leistungen zeigt sich eine bevorzugte Erwärmung des Fersenbereichs.
2. Ein Stahldurchtrittsschutz stört das Mikrowellenfeld durch Streuung und Reflexion deutlich und reduziert die Erwärmung im Vergleich zu Schuhen ohne Stahlteile. Dies zeigt sich unter anderem in der Temperaturverteilung mit erwärmten Rand und kühlerem Mittelteil.

Abbildung 50: IR-Aufnahmen zweier Sohlen direkt nach Entnahmen aus dem Mikrowellengerät

Nachdem der Schuh ohne Stahleinlage (a)) in VR5.1 einen ausgehöhlten Fersenteil zum Einlegen eines Dämpfungselements besitzt, weist die Sohle eine weitgehend einheitliche Dicke auf, eine bevorzugte Erwärmung fand somit nicht statt. Da jedoch nicht alle Schuhe über eine solche Kavität verfügen, wurde die Nutzung der abschirmenden Wirkung von Metallen angedacht. Entsprechend dem Versuchsaufbau in Abbildung 51 (links) wurden die für VR5.2 hergestellten modifizierten Schuhe (ohne Stahleinlage) in einer rudimentären Form aus Aluminiumfolie je 120 s bei 400 W bzw. 600 W bestrahlt. Hierbei konnten zwar Erwärmungen

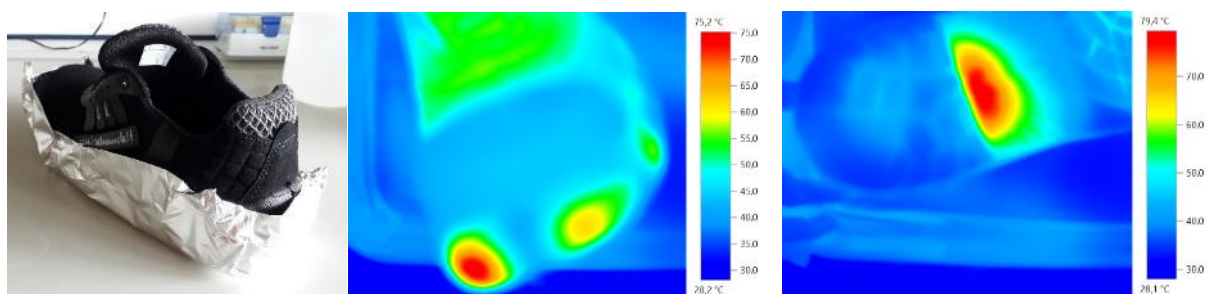


Abbildung 51: Versuchsaufbau (links) sowie IR-Aufnahmen von erwärmten Stellen nach 120 s bei 600 W (Mitte und rechts)

an der Spitze und im Gelenk am Übergang zur Sohle (Abbildung 51 Mitte und rechts) festgestellt werden, jedoch überstieg die Oberflächentemperatur an der Sohle zu keinem Zeitpunkt 100 °C und es waren nur geringfügige Anzeichen für eine potenzielle Aufschmelzung im inneren wahrnehmbar.

Für den folgenden Projektverlauf sind weiterführende Versuche mit einer besser kontourierteren Form angedacht, um die Einkopplung der Strahlung in die Sohle zu verhindern und auf eine optimiertere Modifikationsschicht zu lenken.



Abbildung 52: Versuchsschuh mit getrennter und neu gefügter Sohle

Aufgrund der aufwändigen Herstellung von modifizierten Schuhen mit angespitzten Sohlen, fiel die Wahl für die Ergänzungsversuche auf unmodifizierte Schuhe aus dem Fundus (s. VR5.1). Deren Sohlen wurden entlang der Brandsohle bzw. dem Durchtrittschutz abgeschnitten und mit verschiedenen Rezepturen des Masterbatchs wieder zusammengefügt (Abbildung 52). Auf diesem Weg können die Rezepturen vereinfacht im Gesamtsystem Schuh auf ihre Reaktion getestet werden. Bei erfolgsversprechendem Ergebnis werden die entsprechenden Modifikationen auf Schäfte übertragen, die nachfolgend direktbesohlt werden.

Task 3.3: Material- und Eigenschaftsprüfung der modifizierten Materialien (M16-M24)

Aufbauend auf den im Vorfeld beschriebenen Vorversuchsreihen (VVR) und Versuchsreihen (VR) der Tasks 3.1 und 3.2 wurden weiterführende Versuchsreihen u. a. an Schuhen bzw. Schuhteilen durchgeführt.

VR5: Dielektrisches Erwärmungsverhalten von un-/ modifizierten Schuhen

Die Versuche der VR5 befassen sich mit verschiedenen Schuhen mit und ohne Modifikationen.

1. Dielektrische Erwärmung von unmodifizierten Schuhen

Vorbereitend auf die spätere Untersuchung von modifizierten Schuhen wurden zunächst zwei verschiedene Arten Sicherheitsschuh aus dem Fundus des PFI mit der Mikrowelle behandelt und nachfolgend untersucht. Die Schuhe unterschieden sich in Hersteller, Aufbau und Sicherheitsklasse:

- a) Halbschuh, Steitz Secura, S2, ESD
- b) Stiefelette, Engelbert Strauss, S3
- c) Stiefelette, Park Side, S3

Die Schuhe wurden senkrecht stehend jeweils in Summe 120 s (30s mit Spitze nach unten, 30s mit Spitze nach oben, 60s mit Spitze nach oben) bei 400 W erwärmt und bei jedem Schritt thermisch, optisch und olfaktorisch bewertet. Bemerkenswert war vorallem die ausbleibende Erwärmung der Metallösen, Stahlzehenschutzkappen und des Stahldurchtrittsschutzes (nur b)) sowie die Ausbildung von Schmorstellen an der Perforation im Vorderfußbereich von a).

Wie in Abbildung 53 zu sehen begrenzen sich die Stellen auf die Perforation, was auf die Erwärmung der elektrisch leitfähigen Kontaktfläche (schwarze Kreise) zurückzuführen ist. Abseits dieser Beobachtung weisen beide Modelle unter den genannten Bedingungen keine Erwärmungen über 70 °C auf.



Abbildung 53: Schmorstelle an Leitungsband im Vorderfußbereich des Halbschuhs von Steitz Secura

2. Dielektrische Erwärmung von modifizierten Schuhen

Je Obermaterial wurde ein rechter Schuh 60 s und ein linker 120 s bei 400 W mikrowellenbehandelt. Bei allen Schuhen wurde eine deutliche Rauch- und Geruchsentwicklung festgestellt (Abbildung 54), die mit Temperaturen bis 280 °C im Schuhinneren zusammengingen. Aussenseitig konnte eine Erwärmung der Sohlen festgehalten werden, die bei 60 s ca. 40 °C erreichte und nach 120 s bis zu 75 °C.

Eine spätere Zerteilung der Schuhe ergab, dass erneut die Ableitfläche zu Zersetzung führte. Die modifizierte Schicht Helmitin 15782 HV zeigt nach optischer Begutachtung bei keinem der untersuchten Schuhe eine Reaktion. Zur Bestätigung wurden zudem mechanisch die Sohlenhaftung in Anlehnung an DIN SPEC 53263 bestimmt. Die Schuhe werden hierzu schaftseitig mit einem Spannleisten fixiert und die Sohle an der Spitze mit einer Klammer gefasst. Durch schrittweises rechtwinkliges Abziehen der Klammer wird die Sohle vom Schaft abgerissen und die hierfür notwendigen Kräfte aufgenommen. Wie in Tabelle 7 am Beispiel des Modells mit Glattlederschaft aufgeführt, zeigen die ermittelten Werte keine Hinweise auf eine Schwächung der modifizierten Fügeverbindung durch die Mikrowellenbehandlung.



Abbildung 54:
Rauchentwicklung bei Schuh mit rauem Mikrofaserschaft durch 60 s Mikrowellenbehandlung bei 400 W

Tabelle 7: Bestimmte Sohlenhaftung angelehnt an DIN SPEC 53263 durch schrittweises Abreißen der Sohle vom Schaft

Zustand	Kraft an Position in N			
	Spitze	Ballen 1	Ballen 2	Gelenk
Unbehandelt	857	900	1000	1030
60 s 400 W	754	870	1030	1020
120 s 400 W	835	920	900	1040

In weiterführenden Versuchen wurde die Reaktion der Modifizierung auf eine höhere Leistung bzw. Vortemperierung überprüft. Um hierbei die störenden Einflüsse der Ableitfläche auszuschließen wurde der vordere Schuhteil entfernt. Nach einer sukzessiven 3 minütiger Erwärmung (30s +30 s +60 s +60 s) bei 600 W ergaben sich im inneren des Schuhs Temperaturen um 135 °C sowie an der Sohlenoberfläche 120 °C. Vergleichbare Ergebnisse ergaben sich nach 12-stündiger Vortemperierung auf 110 °C und nachfolgender Behandlung über 60 s bei 600 W. Bei keinem der Versuche konnte eine Delamination der Sohle festgestellt werden, jedoch wiesen alle Schuhe Aufschmelzungen im Fersenbereich der Sohlen auf (Abbildung 55).



Abbildung 55: Angeschmolzene Sohle nach 180 s bei 600 W (links) und Schnitt durch die Schmelzstelle in der Zwischensohle im Fersenbereich (rechts)

Da eine Anforderung an die Treibmittel (VVR4) eine Aktivierungstemperatur um 200 °C ist, reicht die erzielte Erwärmung nicht zur Reaktion aus. Aufgrund der vergleichsweise langen Erwärmzeit und der deutlich sichtbaren Schmelzstellen wird zudem geschlossen, dass das Sohlenmaterial mehr Anregung und somit Erwärmung durch die Mikrowellen erfährt als die Manipulationsschicht. Dies wird auf das größere verfügbare Materialvolumen zurückgeführt, welches zudem im Schmelzezustand eine bessere Einkopplung der Strahlung ermöglicht.

Hieraus resultieren folgende Nachforderungen für den nächsten Iterationsschritt bei der Entwicklung der Manipulationsschicht:

1. Verbesserung der Mikrowelleneinkopplung in das Material und somit Steigerung der dielektrischen Heizleistung im Vergleich zum Umfeld → z.B. Erhöhung des CB-Gehaltes, Verwendung von SiC
2. Erhöhung der statistischen Trefferwahrscheinlichkeit der Mikrowellen auf die Manipulationsschicht → Vergrößerung des manipulierten Volumens z.B. durch stärker Schichtdicke

VR6: Schwächung von metallisierten Nähten

Aufbauend auf VVR3 (Einfluss von Metallbeschichtungen auf Nahtmaterialien) wurden Nahtversuche durchgeführt und die Nahtfestigkeit vor und nach der Mikrowellenbehandlung bestimmt.

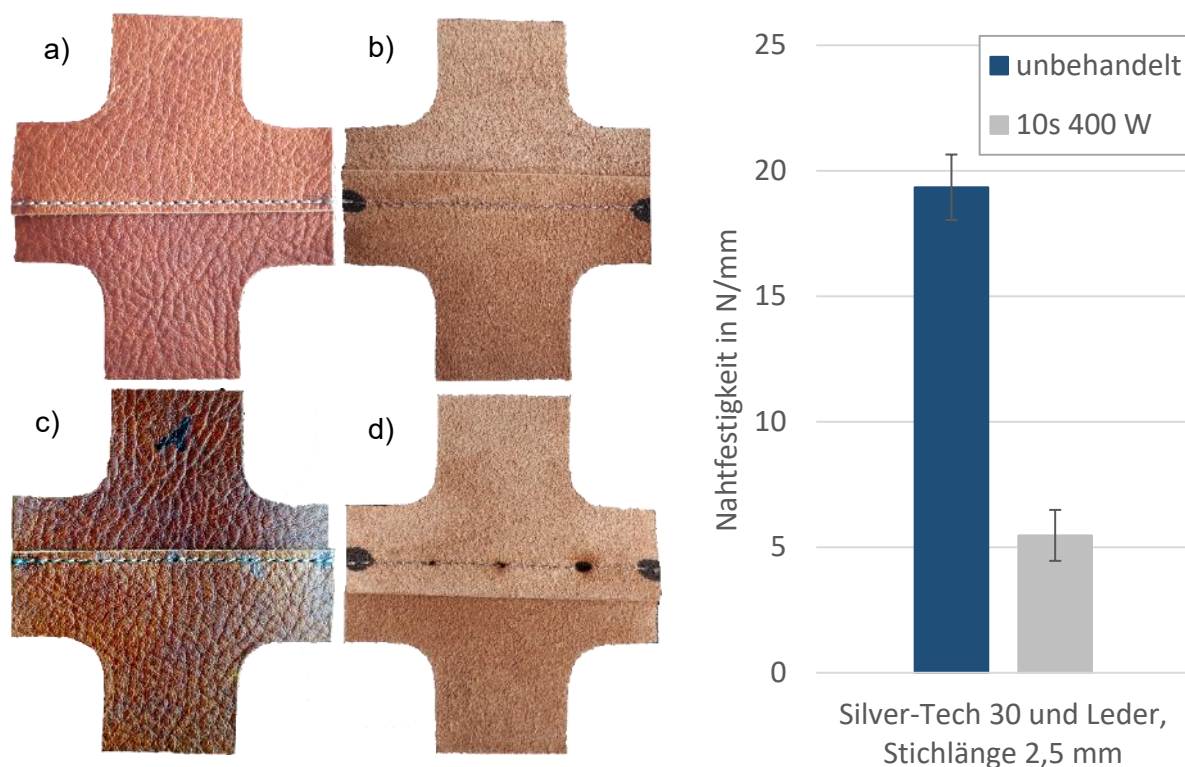


Abbildung 56: Vorder- und rückseitige Ansicht einer Lederprobe mit Silver-Tech 30-Naht vor (a und b) und nach 10 s Mikrowellenbehandlung bei 400 W (c und d) und Vergleich der bestimmten Nahtfestigkeiten

Entsprechend Abbildung 56 wurden hierfür, mit einer Stichlänge von 2,5 mm, zwei Lederstreifen mit Silver-Tech 30-Garn vernäht und nachfolgend Probekörper nach ISO 17697-B ausgestanzt. Zur Fixierung der freien Nahtenden wurde jeweils ein Tropfen Sekundenkleber verwendet. Direkt bei Beginn der Mikrowellenbehandlung bei 400 W traten Entladungen auf und führten nach ca. 10s zu leichter Rauchentwicklung. Entsprechende Brandstellen sind entlang der Naht sichtbar. Zudem zeigen die unbehandelten Proben eine Nahtfestigkeit von $(19,34 \pm 1,30)$ N/mm während nach der Behandlung nur noch $(5,47 \pm 1,01)$ N/mm festgestellt werden können. Nähte mit metallisierten Garnen können somit mittels Mikrowellenvorbehandlung innerhalb von Sekunden auf etwa ein Drittel der ursprünglichen Festigkeit reduziert werden.

Um die Anwendbarkeit in der Geometrie eines Schafts zu überprüfen, wurden zwei Schaftmodelle mit metallisiertem Garn hergestellt. Diese bestehen aus je einem regulär vernähten Ierdernen Aussenschaft und Futterteil, welche, inklusive Versteifungskappen aus Lefa, durch eine Latex-Dispersion aufeinander gefügt wurden. Die Verbindungsnahte durch beide Lagen erfolgten mit Silver-Tech 30-Garn (s. Abbildung 57, rote Markierungen). Die Nahte des Derby-Schafts verlaufen offenliegend entlang des Schuheinstiegs und der Lasche. Der Typ Oxford wurde entlang der oberen Schaft- und Laschenkante verstärzt vernäht und zeigt nur entlang der Schnürung und der Quatiere offenliegende Nahte.



Abbildung 57: Schäfte der Typen Oxford (links) und Derby (rechts) mit rot markiertem Verlauf der Nahte aus Silver-Tech 30

Durch die Wahl der Nahte soll nach der Schwächung des Garns eine maschinelle Trennung der beiden Schaftlagen erfolgen können (Siehe AP2).



Abbildung 58: Auswahl verschiedener mikrowelleninduzierter Nahtschädigungen an offenliegenden und verstärzten Nahten

Beide Schäfte wurden je 30 s lang bei 400 W in der Mikrowelle behandelt. Wie in Abbildung 58 gezeigt, resultieren hieraus analoge Schädigungsmuster wie bei den vorab geprüften Nahtfestigkeitsproben. Auf eine mechanische Prüfung der Nahtfestigkeit an den Schäften wurde aufgrund der komplexeren Geometrie verzichtet.

2.4 Arbeitspaket 4 (Verwertbarkeitsuntersuchung von recycelbaren Schuhwerkstoffen)

Zeitplan	Monate 4 bis 22 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	---

Task 4.1: Untersuchung der Werkstoffklassen Metall, Polymere, Textilien sowie einzelner Bauteile (M4 – M12)

Aufbauend auf den ersten Erkenntnissen aus den Arbeitspaketen 1 und 5 wurde eine erste Auswahl an anfallenden Materialien zusammengestellt, die bei der Zerlegung der Sicherheitsschuhe anfallen können. Parallel dazu erfolgte die Konzeptionierung verschiedener Zerlegeabläufe, die auch technologische Alternativen mit einbeziehen. Aufgrund der Vielfalt und Komplexität bei der Materialzusammenstellung wie auch der konstruktiven Eigenheiten muss davon ausgegangen werden, dass eine ausschließliche Behandlung mit Mikrowellenstrahlung und anschließender mechanischer Demontage nicht ausreichend sein könnte. Während die Verwendung von Induktion- und Lasertechnologien weitere Möglichkeiten zur gezielten Deaktivierung von Fügeverbindungen sind, werden auch Ansätze der chemischen oder enzymatischen Auflösung diskutiert. In diesem Fall könnten nicht nur die Fügeverbindung in Lösung gebracht werden, sondern auch ganze Bauteile. Das Verfahren entspräche dann gleichzeitig einer Trenn- wie auch einer Recyclingmethode.

Aufgrund der Pandemiesituation 2020 und 2021 konnten erste Überlegungen kaum mit geeigneten Kontakten aus entsprechenden Industriezweigen in großer Runde diskutiert werden. Der dokumentierte Kenntnisstand zu den Themen Wiederverwertung und Recycling basiert zunächst weitgehend auf der Literaturrecherche.

Lediglich hinsichtlich der Polyurethan-Verwertung war ein perspektivisches Gespräch mit der Firma Rampf Eco Solutions möglich, die die grundsätzliche Polyolrückgewinnung aus bspw. abgetrennten Sohlen bestätigt. Hierzu muss allerdings zunächst ein spezifischer Polyolyseprozess entwickelt werden, wobei ein bestimmtes Maß an Verunreinigungen nicht überstiegen werden darf und dieser nicht für alle PUR-Typen gleichzeitig anwendbar ist.

Entsprechend der Arbeitspakete 2, 3 und 5 wird zunächst von einer Zerlegung der Schuhe in der Trennebene zwischen Sohle und Brandsohle (Schaft) ausgegangen. Weiterführend erfolgt die Zerteilung des Schaftes in Einzelkomponenten. Analog zu den bereits genutzten Gruppierungen, resultieren folgende Materialfraktionen:

Sohle:

Nach Recherche und Umfrage bei verschiedenen Sicherheitsschuhherstellern, besteht ein Sicherheitsschuh zu etwa 50 Vol.-% aus den Sohlenwerkstoffen Poly(ester)urethan (PUR),

Thermoplastischem Polyurethan (TPU) und/oder Nitrilkautschuken (NBR).

Für alle drei Kunststoffarten bestehen Recycling-Ansätze, die im Allgemeinen bereits in industriellem Maßstab für sortenreine Fraktionen genutzt werden.

PUR:

Aufgrund der dreidimensionalen Vernetzung können PUR-Produkte nicht wieder aufgeschmolzen werden. Neben der thermischen Verwertung bestehen allerdings mechanische, chemische und thermische Recyclingoptionen:

Das mechanische Recycling erfolgt durch Zerkleinerung, beispielsweise (Kryo-)Vermahlen. Hieraus resultiert PUR-Mehl, das nachfolgend im ein- bis zweistelligen Prozentsatz als Füllstoff bei der Verarbeitung von neuem PUR beigefügt werden kann.

Im Rahmen des chemischen Recyclings werden drei mögliche Polyolyse-Reaktionen genutzt (Acidolyse, Glycolyse, Hydrolyse). Nach Rücksprache mit der Firma RAMPF Eco Solutions GmbH & Co. KG bestehen jedoch diverse Einschränkungen. Zunächst muss der Polyolyse-Prozess spezifisch auf eine Materialkomposition angepasst werden, die nachfolgend nur bedingt variieren darf. Eine Beimischung von PUR-Sohlen als Seitenstrom zu bestehenden Prozessen ist somit unrealistisch. Auch muss die Auswirkung anhaftender bzw. absorbierter Verunreinigungen (Öl, Salz, Kraftstoff, Metallspäne) auf den Prozess geklärt werden. Des Weiteren entsprechen die resultierenden Recyclingpolyole nicht den Ausgangspolyolen. Hierdurch weisen sie alternative Eigenschaften auf und sind nicht zwangsläufig wieder im Schuhbereich einsetzbar, sondern benötigen möglicherweise andere Absatzwege.

Um zunächst einen grundsätzlichen Recyclingablauf aufzustellen, müsste erst eine zeit- und kostenintensive Prozessentwicklung durch einen Fachbetrieb (RAMPF Eco Solutions GmbH & Co. KG, anace GmbH o.ä.) erfolgen. Dies wurde hinsichtlich der zu erwartenden Materialmengen und des begrenzten Zeit- und Finanzrahmens im aktuellen Projekt ausgeschlossen.

Anhand der Projekte RePURpose und PUReSmart zeigt sich allerdings eine aktive Forschungspräsenz die möglicherweise mittelfristig alternative Recyclingoptionen aufweisen werden.

Die Saarländische Firma Pyrum AG erforscht aktuell im Rahmen eines ZIM-Projektes das Recycling von PUR durch eine Kombination aus hydrothormaler Carbonisierung und Pyrolyse. Hierdurch können Carbon Black, Blähgraphit und Aktivkohle gewonnen werden, die in Teilen wieder Einsatz in recyclebaren Schuhen finden können.

TPU:

TPU werden bereits regranuliert. Somit kann eventuell die Zusammenführung mit anderen Quellen erfolgen, denen die Fraktion aus Sicherheitsschuhen zur Rezyklierung zugesetzt

werden kann.

NBR:

Bei dem Recycling von NBR bestehen aufgrund der Vernetzung ähnliche Herausforderungen wie bei PUR. Neben dem Vermahlen zu NBR-Mehl und der Pyrolyse zu Pyrolyseöl und Carbon Black sind vermutlich auch thermomechanische und biotechnologische Ansätze geeignet.

Durch eine gezielte Prozessführung auf einem Planetwalzenextruder (Entex GmbH) oder mittels Hochleistungs-Ultraschalls (Hielscher Ultrasonics GmbH) können spezifische Gummikompositionen devulkanisiert werden. Hierbei entsteht eine unvernetzte Schmelze, die wieder zu neuen Produkten vernetzt werden kann.

Neuere Publikationen weisen zudem auf die biotechnologische Devulkanisation hin. In diesem Fall werden die vernetzten Ketten durch Bakterien aufgespalten. Ob dieses Verfahren für kontaminiertes Material wie Schuhsohlen geeignet ist muss noch geklärt werden.

Textilien und Nahtmaterial:

Bislang werden Textilien kaum stofflich recycelt. Zwar zeigen Forschungsprojekte wie Resyntex, Tex2Mat und gr3n, dass in letzter Zeit aktive Forschung in diesem Bereich betrieben wurde bzw. noch wird, jedoch bestehen bislang noch keine etablierten Strukturen, denen Textilfraktionen aus Sicherheitsschuhen zugeführt werden können.

Dank der allgemeinen Verwendung von Thermoplasten wie Polyethylenterephthalat (PET), Polytremethylenterephthalet (PTT), Polyamid 6 (PA6) und Polyamid 6.6 (PA 6.6) besteht bei sortenreinen Textilien grundsätzlich die Möglichkeit der Rezyklierung. Aufgrund des hohen Hydrolyserisikos von PET und PA 6 sind zudem Depolymerisationskonzepte interessant wie sie z. B. von der Firma Rittex Umwelttechnik GmbH (revolPET) vertrieben werden. Hierbei wird das PET erst zu Monoethylenglykol und Terephthalsäure zerlegt und nachfolgend neu synthetisiert. Ähnlich wird mit PA6 verfahren, das zu Caprolactam aufgespalten und neu polykondensiert wird. Hier ermöglicht sich möglicherweise langfristig eine Kooperation mit der Firma Aquafil S.P.A. aus Spanien, die bereits die Recyclinggarn Econyl auf dem Markt hat und auch Rücknahmeprojekte mit einigen Modelabels testen.

Für die anvisierte Nutzung von Textilien aus biobasierten Polymeren besteht noch kein Recyclingkonzept. Hierzu werden zunächst allgemeine Rückgewinnungs- und Wiederaufbereitungsversuche in Task 4.2 und 5.3 durchgeführt.

Sicherheitskomponenten und Verstärkungen:

Im Rahmen der Sicherheitskomponenten wird aktuell mit Metall- oder Polymerwerkstoffen gerechnet.

Für Schutzkappen und Durchtrittschutz aus Stahl bzw. Aluminium stehen bereits etablierte Recyclingkreisläufe zur Verfügung, denen die Kappen zugeleitet werden können.

Bestehen die Komponenten aus Kunststoff besteht eine Abhängigkeit von der spezifischen Zusammensetzung. Thermoplaste können im Allgemeinen wieder aufbereitet werden, hierbei sind vor allem Olefine geeignet. Sind die Kunststoffe mit Glas- oder Carbonfasern verstärkt muss besonders die Verkürzung der Fasern beachtet werden, da sich hierdurch die Materialeigenschaften deutlich verändern.

Hinsichtlich des Recyclings von biobasierten Thermoplasten wird ebenfalls auf die Versuche in Task 4.2 und 5.3 verwiesen.

Bereits etablierte Verstärkungen wie Lefa-Produkte können möglicherweise als Füllstoff für während der Aufbereitung der Biokunststoffe genutzt werden.

Werden Textilien aus Aramid für beispielsweise den Durchtrittschutz genutzt, können diese möglicherweise durch ein Rücknahmesystem wieder an einen recycelnden Hersteller (z. B. Teijin Aramid) zurückgegeben werden.

Task 4.2: Untersuchung biobasierter und organischer Werkstoffe (M9 – M16)

Rohstoffrückgewinnung von PLA durch Thermodruckhydrolyse

Für die Verwertbarkeitsuntersuchungen biobasierter recycelter Polymere wurde zunächst PLA untersucht. Hierbei stellte sich die Frage ob Werkstoffe aus recycelten PLA im Anschluss wieder zum Laktat hydrolysiert werden können. Hierdurch könnte, auch nach mehrmaligem werkstofflichem Recycling, eine Rückgewinnung des Rohstoffes erreicht werden. Für die Untersuchungen wurden regranuliertes Recycling-PLA (rPLA, s. Abbildung 59) eingesetzt.



Abbildung 59: Granulat aus recyceltem PLA (rPLA)

Für die Hydrolyse wurde eine saure Thermo-Druck-Hydrolyse bei 150 °C mit HNO₃ als mineralischer und Milchsäure als organischer Säure eingesetzt. Ziel war die Ermittlung

optimaler Hydrolysebedingungen über variierende Feststoff/Flüssigkeitsverhältnisse, Säurekonzentrationen und Inkubationszeiten (s. Tabelle 8).

Tabelle 8: Versuchsparameter für die Hydrolyse von rPLA (Behandlungstemperatur 150 °C)

Ansätze	Zeit In min	Einwaage rPLA in g	HNO₃	Milchsäure (90%)
H-01 / 13	60 / 90	1 [2%]	1 %	
H-02 / 14	60 / 90	2 [4%]	1 %	
H-03 / 15	60 / 90	5 [10%]	1 %	
H-04 / 16	60 / 90	1 [2%]	3 %	
H-05 / 17	60 / 90	2 [4%]	3 %	
H-06 / 18	60 / 90	5 [10%]	3 %	
H-07 / 19	60 / 90	1 [2%]	/	3%
H-08 / 20	60 / 90	2 [4%]	/	3%
H-09 / 21	60 / 90	5 [10%]	/	3%
H-10 / 22	60 / 90	1 [2%]	/	6 %
H-11 / 23	60 / 90	2 [4%]	/	6 %
H-12 / 24	60 / 90	5 [10%]	/	6 %

Bei geringem Säuregehalt (1 % HNO₃) und 60 min Behandlungszeit zeigte sich ein begrenzter Hydrolysegrad von 25 – 30 % bezogen auf den theoretischen Maximalertrag (s. Abbildung 60). Mit erhöhten Säureeinsatz (3 % HNO₃) konnten zwischen 70-80 % des PLA in Milchsäure hydrolysiert werden. Durch Erhöhung der Inkubationsdauer von 60 auf 90 min konnte die Aufschlusseffizienz noch mal deutlich gesteigert werden. Bereits bei niedriger Säurezugabe wurde eine nahezu vollständige Hydrolyse des PLAs erreicht (> 96 %; Ansätze H-13 bis H-15; Abbildung 60). Höhere Säurekonzentrationen führten bei 90 min Inkubationsdauer bereits zur thermischen Zersetzung der Milchsäure. Wird Milchsäure als Katalysator bei der thermochemischen Hydrolyse von PLA eingesetzt sind generell höhere Startkonzentrationen notwendig (3 bis 6 %). Bei 60 min Inkubation bleibt die Hydrolyseeffizienz mit 10 bis maximal 26 % dennoch deutlich hinter den Aufschlussansätzen mit mineralischer Säure zurück. Bei 90 min Inkubation werden allerdings auch mit Milchsäure Hydrolysegrade von > 80 % erzielt (s. Abbildung 60; Ansätze H-20, H-22). Hierdurch eröffnen sich verfahrenstechnische Ansätze einer thermisch induzierten Auto-Hydrolyse von PLA-Werkstoffen. Dadurch könnte der Einsatz einer mineralischen Säure vermieden werden sofern sich diese für Folgeprozesse (z.B. erneute Polymerisation der Milchsäuren zu PLA) als nachteilig erweist.

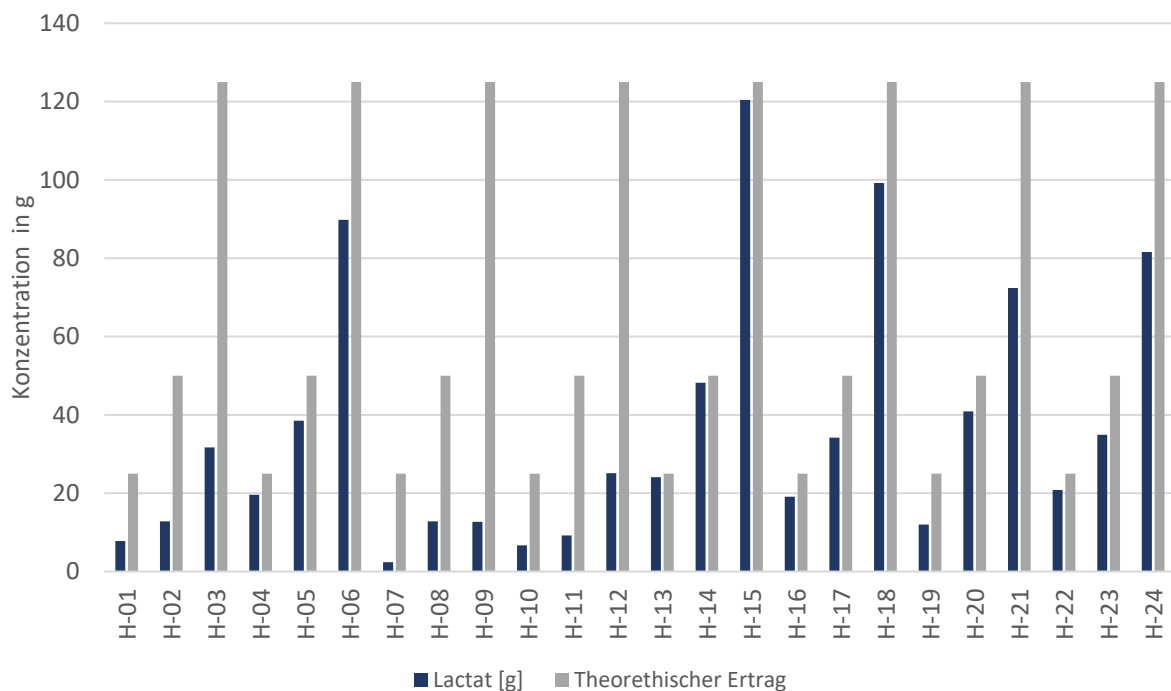


Abbildung 60: Milchsäureertrag aus der thermochemischen Hydrolyse von rPLA bei 150 °C

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass Verfahren der Thermodruckhydrolyse bei moderaten Aufschlussbedingungen für eine Rohstoffrückgewinnung von recycelten PLA-Fractionen gut geeignet sind. Hieraus können sich weitere Verfahrensansätze im Bereich der Trennung von Verbundwerkstoffen mit PLA-Anteilen ergeben. Weiterhin bezüglich der Auflösung von PLA-haltigen Bauteilen am Sicherheitsschuh, wenn ein werkstoffliches Recycling nicht wirtschaftlich umsetzbar ist (z.B. aufgrund sehr geringer Gewichtsanteile). In diesen Zusammenhang erfolgten weitere Untersuchungen zur Behandlung von zu Fasermaterial verarbeitetem PLA. Die Herstellung von PLA-basierten Zwirn bzw. Gestrick



Abbildung 61: PLA-basiertes Gestrick

erfolgte im Unterauftrag durch das Textilinstitut TITV. Das Fasermaterial kann in entsprechend konfektionierter Form im Schuh für Gewebe / Innenfutter, Schnürsenkel sowie Nähte eingesetzt werden (siehe Abbildung 61, PLA-basiertes Strickmuster).

Im Rahmen von Aufschlussexperimenten wurde überprüft, inwieweit sich das Material durch thermochemische Behandlung hydrolysieren lässt. Da im Sicherheitsschuh auch die Kombination der Materialien PLA und Leder möglich ist, wurde neben HNO₃ und Milchsäure auch der Einsatz von NaOH als chemisches Additiv untersucht. Hintergrund war, dass sich im Rahmen der Untersuchungen zur Behandlung der Lederfraktion und der Extraktion des Chroms aus Leder NaOH als geeignetes Additiv erwiesen hatte (siehe AP6). Der Einsatz von NaOH würde somit eine einstufige Behandlung erlauben, bei der Lederaufschluss, Chromextraktion und PLA-Hydrolyse in einem Verfahrensschritt durchgeführt werden kann. Die nachfolgende Tabelle 9 zeigt eine Auswahl der durchgeführten Aufschlussexperimente bei einer einheitlichen Einwaage von 2 g auf 20 g Aufschlusslösung (10 %) und einer Behandlungstemperatur von 150 °C.

Tabelle 9: Versuchsparameter für die Hydrolyse von PLA-basierten Gewebe
(Behandlungstemperatur 150 °C)

Ansätze	Zeit In min	NaOH	HNO₃	Milchsäure (90%)
P-01	90	1 %	/	/
P-02	60	3 %	/	/
P-03	90	3 %	/	/
P-04	90	/	1 %	/
P-05	60	/	3 %	/
P-06	90	/	/	6 %

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass mit NaOH als Additiv eine vergleichbare Hydrolyse wie mit HNO₃ und Milchsäure erreicht wird (siehe Abbildung 62). Bereits bei 1 % NaOH und 90-minütiger Behandlung werden > 85 % des PLA vollständig zu Milchsäure hydrolysiert (Ansatz P-01). Bei 3 % NaOH kann sogar eine vollständige Hydrolyse des PLA erreicht werden (Ansatz P-03).

Somit konnte gezeigt werden, dass NaOH als Additiv für die thermochemische Behandlung von PLA-basierten Materialien geeignet ist. Aufgrund dessen besteht die prinzipielle Möglichkeit einer einstufigen Behandlung von Sicherheitsschuhen in denen sowohl Leder als auch PLA verarbeitet wurden

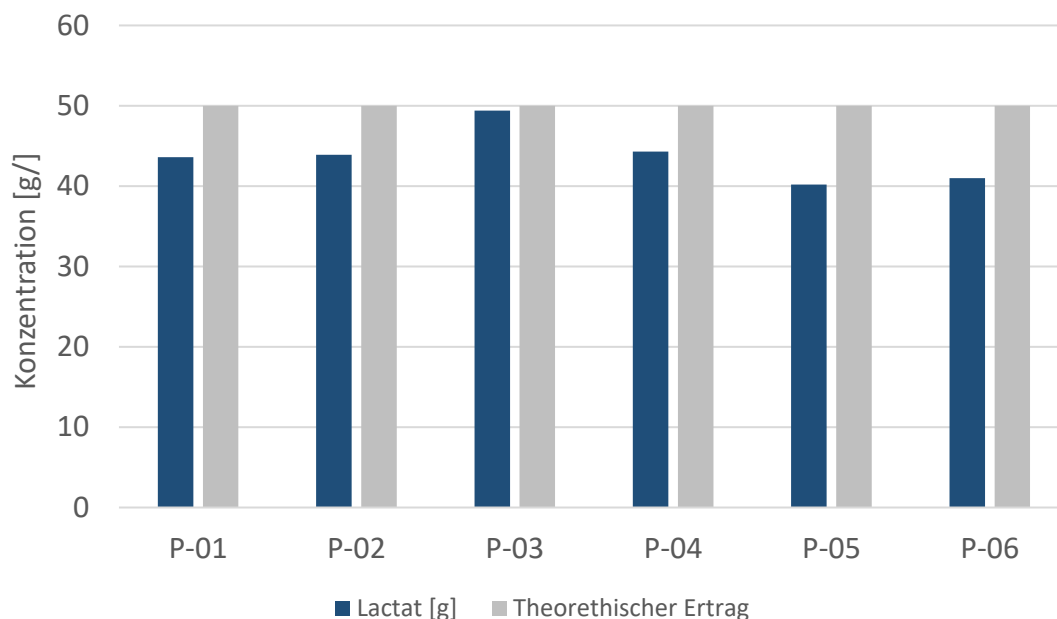


Abbildung 62: Milchsäureertrag aus der thermochemischen Hydrolyse von PLA-Gewebe

Aufschluss von PLA-Leder Materialverbänden

Im bisherigen Projektverlauf konnten die verfahrenstechnischen Grundlagen für den Aufschluss von PLA mit verschiedenen Additiven gelegt werden. Neben Aufschlüssen unter sauren Bedingungen mit HNO_3 und Milchsäure als Katalysator, konnte auch eine effektive Hydrolyse des PLAs mit NaOH demonstriert werden. Im Hinblick auf Materialverbände aus



Abbildung 63: Miniaturschuh mit Lederschaft, Futter, Nähten und Schnürsenkeln aus PLA sowie Kautschuksohlen

PLA und Leder ist dies maßgeblich, da eine effektive Chromextraktion aus Leder nur unter basischen Bedingungen möglich ist.

Zur Testung eines kombinierten PLA-Leder-Aufschlusses wurde ein am PFI konstruierter Miniaturschuh mit Lederschaft, Futter, Nähten und Schnürsenkeln aus PLA sowie Kautschuksohle eingesetzt (siehe Abbildung 63).

Das Gesamtgewicht eines Schuh belief sich auf 75 g, davon entfielen ca. 9 g auf PLA-basierte Komponenten, ca. 42 g auf die Sohle und 22 g auf den Lederanteil (ca. 2 g sonstige Komponenten, Kleber, Farbstoffe, Metallösen etc.).

Der Aufschluss des Miniaturschuhs erfolgte in einen 1L Berghof Druckreaktor mit 400 ml einer 4-%igen NaOH-Lösung bei einer Temperatur von 150 °C und einer Behandlungsdauer von 1 h. Nach Abschluss der Behandlung hatten sich der Leder- sowie der PLA-Anteil vollständig gelöst und lagen in einen dunkelgefärbten Hydrolysat vor. Die Kautschuksohle lag nach der Behandlung, abgesehen von einer leichten Verfärbung, in unveränderter Form vor (siehe Abbildung 64).

Als weitere sichtbare Feststoffe lagen die Metallösen sowie Klebstoffreste vor. Das Hydrolysat wurde im Anschluss filtriert und die resultierenden Fraktionen Permeat (Durchfluss) und Retentat (Filterkuchen) chemisch analysiert.



Abbildung 64: Miniaturschuh vor und nach thermischem Aufschluss

Im Retentat wurden 450 mg (absolut) Chrom nachgewiesen, während die Chromkonzentration im Permeat lediglich bei 7 mg/l lag (entspricht 3,5 mg absolut). Somit konnte eine effektive Chromextraktion (> 99 % des Chromanteils im Retentat) demonstriert werden. Weiterhin

wurde im Permeat eine Milchsäurekonzentration von 20,8 g/l ermittelt, dies entspricht ca. 8,3 g PLA. Somit wurde die im Schuh eingesetzte PLA Menge nahezu vollständig in freie Milchsäure überführt. Das Permeat wurde in weiteren Untersuchungen des AP6 (AP 6.2) hinsichtlich des bioenergetischen Potentials untersucht (siehe 6.2).

Die Untersuchungen zur Behandlung und Verwertung biobasierter und organischer Fraktionen im Sicherheitsschuh, einschließlich einer Verfahrensentwicklung zum kombinierten Aufschluss von PLA und Leder, konnten somit erfolgreich abgeschlossen werden.

Recycling durch Verflüssigung von organischen Werkstoffen

Konventionelle Recyclingmethoden die auf mechanischen (zerkleinern) oder thermomechanischen Prinzipien beruhen (schmelzen, aufbereiten), haben den Nachteil, dass häufig eine Downcycling stattfindet und nur Werkstoffe mit ausreichender Qualität sowie hoher Sortenreinheit verwendet werden können. Nachdem die kooperierenden Verwerter auf, die im Schuhrecycling zu erwartenden, geringen Fraktionsgrößen und den zu geringen ökonomischen Wert der Materialien hinwiesen, wurden weitere Herangehensweisen recherchiert.

Wenn einzelne Fraktionen oder gesamte Schuhe bzw. Baugruppen nicht in einen größeren Recyclingströmen eingebracht werden können, können chemische Recyclingtechnologien eine Lösung sein. Solche Prozesse sind bereits für die vernetzten, nicht schmelzbaren Polyurethan- und Synthesekautschuk-Fraktionen angedacht. Zudem existieren auch Technologien, die Mischungen aus Kunststoffen bzw. anderen organischen Werkstoffen chemisch Recyceln können. Bei der von Carboliq GmbH verwendeten Anlage werden kohlenstoffbasierte Materialien durch kombinierte Anwendung thermischer, katalytischer und mechanochemischer Mechanismen verflüssigt. Das resultierende Recyclingöl dient als



Abbildung 65: 20 Paare Sicherheitsschuhe zur Zerkleinerung für Recyclingversuche bei der Carboliq GmbH

Alternative zu Raffinerieöl und wird bereits heute von Chemiekonzernen als Zusatz-Rohstoffquelle in Steamcrackern verwendet.

Nach Gesprächen mit Carbolig wurde eine Voruntersuchung im Labormaßstab vereinbart. Hierzu stellt das PFI etwa 20 Liter repräsentative, geschredderte Werkstoffmischung zur Verfügung, die jedoch über keine Metallteile mehr verfügen darf. Um eine hinreichende Repräsentanz und einen realitätsnahen Verunreinigungsgrad zu erreichen, wurde hausintern eine Schuhsammlung gestartet. Wie in Abbildung 65 zu sehen, konnten hierdurch 15 Paare getragene und aussortierte Sicherheitsschuhe und -Stiefel gesammelt werden, die mit fünf Paaren neuwertigen Sicherheitsschuhen ergänzt wurden. Diese wurden händisch fraktioniert, und die enthaltenden Materialien FTIR-spektroskopisch klassifiziert

Sieben verschiedene Exemplare der getragenen Sicherheitsschuhe wurden mit einer Schneidmühle zu feinen Flocken zerkleinert (s. Abbildung 66). Hieraus ergaben sich ca. 5,15 kg Leder-Kunststoff-Mischung mit der Zusammensetzung aus Tabelle 10 sowie 876 g im Vorfeld herausgetrennte Metalle. Der metallfreie Anteil wurde der Firma Carbolig GmbH zur Durchführung von Versuchen zugeschickt.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Schuhe R5, R9, R10, R11, R21, R22 und R23

	Anteil in %	Masse in g	
Metalle	14,5	876	
Polyester	14,3	865	
PU + TPU	47,1	2841	
Leder	14,5	875	
NR	0,3	21	
PVC	0,2	14	
Olefine, EVA + Mischungen	1,7	107	
Andere Polymere	9,6	4,0	239
Andere Polymere mit PTFE-Anteil	1,5	91	
Andere Organik	1,3	76	
Undefinierbarer Rest	0,5	32	
Summe	100	6037	



Abbildung 66: Zu Flocken zerkleinerte Schuhe aus Tabelle

In den von Carbolig durchgeführten Laborcharakterisierungen konnte die grundsätzliche Prozessfähigkeit des gesendeten Materials bestätigt werden.

Wie bereits in SB4 geschrieben, besteht die Möglichkeit eines industriellen Testlaufs an der Pilotanlage in Enningerloh. Hierzu würden 10-20 t gesammelter Schuhe und ein Finanzvolumen von ca. 140.000 € benötigt werden, was im Rahmen dieses Projektes nicht umsetzbar war.

Depolymerisation der Polyethylenterephthalat (PET)-Fraktion in Schäften

Eine weitere Untersuchung wird in Zusammenarbeit mit der Firma Rittec Umwelttechnik GmbH durchgeführt.

Rittec hat mit dem revolPET-Verfahren eine kontinuierliche alkalische PET-Hydrolyse entwickelt, die mittels Monoethylenglykol (MEG), Natriumhydroxid (NaOH) und Schwefelsäure (H_2SO_4) die Synthesebestandteile von PET (Terephthalsäure (TA) und MEG) mit einer Ausbeute bis 97 % rückgewinnen lässt. Der Prozess läuft bei maximal 160 °C und 1 bar Druck innerhalb von weniger als 2 Minuten ab. Das PET kann hierbei auch im Beisein anderer Polymere recycelt werden. Lediglich Metalle und anorganischen Bestandteile können mechanisch prozessstörend wirken. Zudem besteht die Gefahr, dass bestimmte im Ausgangsmaterial vorhandene Polyurethanbestandteile (PUR) giftige Zersetzungsprodukte bilden.

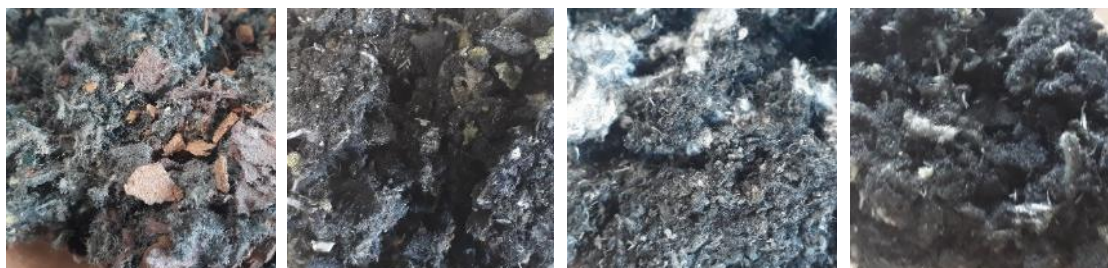


Abbildung 67: Zerkleinerte Schäfte für die Recyclingversuche bei der Rittec Umwelttechnik GmbH

Um die Recyclingfähigkeit der in Schäften verarbeiteten PET-basierten Textilien zu untersuchen, wurden Rittec zwei neuwertige und zwei getragene Schäfte, mit PET-Anteilen mit 40 % und 49 %, zerkleinert zur Verfügung gestellt (s. Abbildung 67). Aufgrund der Metall- und PUR-Problematik wurden Ösen, Sicherheitskappen und Sohlenanteile im Vorfeld entfernt. In den Schäften verarbeitete PUR-Schaumstoffe wurden soweit möglich ebenfalls entfernt, die Polymerbasis (Polyester- oder Polyetherurethan) festgestellt und separat dem jeweiligen Schaft beigelegt.

Rittec meldete zurück, dass die Rückgewinnung der TA aus den Schuhen grundsätzlich möglich war. Aufgrund des hohen Fremdstoffanteils und bestehender Verschmutzungen

wurde jedoch nur eine begrenzte Ausbeute und Reinheit erreicht. Zudem wurde die Textilmischung aus verfahrenstechnischer Sicht als herausfordernd bewertet.

Abbildung 68 zeigt die rückgewonnenen TA aus dem Schuh mit 40 % PET-Gehalt. Wie an diesem Beispiel zu sehen, konnte Rittec bereits mit dem Standardvorversuch eine Ausbeute von 50 % erzielen und eine recht reine TA rückgewinnen. Die Rückgewinnung von MEG wurde nicht vorgenommen ist jedoch möglich. Vor allem unter Berücksichtigung möglicher Optimierungen in der Vorbehandlung und Prozessanpassungen werden die Ergebnisse als positiv bewertet.



© Rittec Umwelttechnik GmbH

Abbildung 68: Rückgewonnene Terephthalsäure aus dem Schuh mit 40 % PET-Anteil, rechts: nach Aufreinigung, links: ausgefällt

Task 4.3: Einsatzprüfung als Rezyklate / Füllstoffe (M16 – M22)

Bei den Depolymerisations- und Verölungs- bzw. Pyrolyseversuche bei Rittec und Carbolig, werden die Produkte keine Polymere mehr enthalten und sind entsprechend nicht im Sinn eines Kunststoffrezyklats wieder einsetzbar. Seiten des PFI sind entsprechend keine eigenen Versuche geplant.

Die bei der Hydrolyse von PET erzeugten Chemikalien MEG und TA werden bereits im revolPET-Prozess von anderen polymeren Bestandteilen und Störstoffen abgetrennt. Beide Produkte können nachfolgend wieder zur Polymerisation von neuen PET verwendet werden. Dieses liegt wieder in der Qualität von Neuware vor und ist entsprechend ohne Einschränkungen einsetzbar.

Das im Verölungsprozess gewonnene Pyrolyseöl kann grundsätzlich zu einem Naphtha-Ersatz aufbereitet werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass Qualität und Ausbeute des Pyrolyseöls signifikant von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und der Eignung des gewählten Prozesses abhängig sind. Eine Zerlegung der Schuhe in je eine PUR-dominierte, gemischte Restpolymer- und Lederfraktion ist somit auch im chemischen Recycling naheliegend, um optimal angepasste Prozesse nutzen zu können.

Das Endprodukt wird in der Chemieindustrie gemeinsam mit petrobasiertem Naphtha verwendet und bspw. im Steamcracker zu Chemikalien für u. a. die Polymersynthese aufgespalten. Die Kreislaufführung von verölten Mischkunststoffen wie Schuhen ist somit allein im Schuhbereich nicht möglich und auch nicht ausschließlich auf die Kunststoffherstellung zu

beziehen. Durch die Nutzung von geeigneten Pyrolyseölen kann jedoch in der Gesamtbilanz die Verwendung von Erdöl in chemischen Anwendungen reduziert werden.

2.5 **Arbeitspaket 5** (Materialprüfung und Anpassung zum Einsatz biobasierter Werkstoffe und Entwicklung biotechnologischer Recyclingverfahren)

Zeitplan	Monate 3 bis 26 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	---

Task 5.1: Auswahl und Bewertung biobasierter Werkstoffe (M3-M6)

Basierend auf den Ergebnissen und Erkenntnissen der AP 1-3 wurde eine erste Eingrenzung möglicher nachhaltiger (biobasierter und/oder recycelter) Materialien zum Einsatz im Sicherheitsschuh vorgenommen. Entsprechend der Vorgruppierung aus AP 1 werden folgende Rohstoffe und Halbzeuge für weitere Untersuchungen herangezogen:

Laufsohle:

Tabelle 11: Sohlenmaterialien unter Angabe der Rohstoffbasis und Recyclingmöglichkeiten

Material	Nachwachsende Rohstoffbasis	Vorbehandlung Trennverfahren	Mögliche Recyclingoption
Polyurethan (PUR)	bis 38 % ¹		Polyolrückgewinnung
Thermoplastisches Polyurethan (TPU)	bis 55 % ²	Abh.	Rezyklierung
Naturkautschuk (NR)	> 90 %?	Fügeverfahren	von und
Nitrilkautschuk (NBR)	?	Füllstoff	Energetische Verwertung

¹z.B. Innovative - InnoGreen BIO Serie, Rampf Eco Solutions – PUR-Systeme mit Recyclinganteil

²z.B. APILON™ - 52 BIO POLYESTER TPU

Bislang konnte noch kein neuartiges Material die kombinierten Anforderungen an Elastizität, Dämpfung, Abriebfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit erfüllen. Jedoch gibt es einzelne teilbiobasierte Typen aus bereits etablierten Materialgruppen des Sohlenbereiches, welche auf ihre Eignung geprüft werden (Tabelle 11).

Obermaterial:

Als Obermaterial wird Leder als erste Wahl beibehalten.

Neben bereits etablierten Gründe, wie biobasierte Herkunft und allgemein sehr gute Eignung als strapazierfähiges Obermaterial, spricht auch die mögliche Chrom IV-Rückgewinnung (AP 6) und die Nutzung der Reststoffe als Biogassubstrat für den Einsatz in einem nachhaltigen Schuh.

Grundsätzlich ist zudem der Einsatz von Kunstleder auf Polyurethanbasis möglich, die analog den Sohlenwerkstoffen teilweise eine biosbasierte Rohstoffbasis aufweisen und zur Polyolrückgewinnung geeignet sein können.

Auch Polyester oder Polyamid für Sicherheitsschuhe im Sneakers-Design sind denkbar, die dann mit den nachfolgend beschriebenen Textilien recycelt werden können.

Textilien und Nahtmaterial:

Für die Substitution textiler Komponenten stehen eine breite Auswahl biobasierter Fasertypen zur Auswahl (Tabelle 12). Aufgrund des besonderen Klimas innerhalb eines Schuhs und den Ansprüchen an die Abriebfestigkeit, wird der Fokus jedoch zunächst auf synthetische Materialien biobasierten oder recycelten Ursprungs gesetzt.

Die Wahl des entsprechenden Faserwerkstoffs und somit die Rohstoffbasis wie auch die Recyclingoption ist dabei von dem anvisierten Trennverfahren abhängig.

Tabelle 12: Textilien und Nahtmaterialien unter Angabe der Rohstoffbasis, Trennverfahren und Recyclingmöglichkeiten

Material	Rohstoffbasis	Vorbehandlung Trennverfahren	Mögliche Recyclingoption
Polylactid (PLA) Casein Sojaprotein	biobasiert	enzymatisch	Enzymatische Rohstoffrückgewinnung
Recyceltes Polyethylenterephthalat (rPET) Recyceltes Polyamid 6 (rPA 6)	recycelt	In Prüfung dielektrisch	Rezyklierung, Chemische Rohstoffrückgewinnung
Polyamid 410 (PA 410) Polyamid 11 (PA 11)	66 % biobasiert biobasiert	In Prüfung dielektrisch	
Polybutylensuccinat (PBS)	biobasiert	enzymatisch	Rezyklierung, Enzymatische Rohstoffrückgewinnung

Die Eignung für andere Trennverfahren bspw. durch Induktion oder Tiefsttemperaturen müssen zunächst mit geeigneter Additivierung und entsprechenden Versuchsaufbauten getestet werden.

Eine besondere Herausforderung stellt die Verfügbarkeit von Textilien aus nachhaltigen bzw. recycelten Werkstoffen dar. Aktuell lassen sich lediglich rPET- und rPA 6-Nahtmaterialien bzw. -Stoffe kommerziell beziehen. PLA-Garne werden bereits auf Versuchsanlagen hergestellt, müssen nachfolgend jedoch noch zu Fäden und Stoffen weiterentwickelt werden. Proteinfasern sind aktuell im europäischen Raum nicht erhältlich, konnten aber für

Vorversuche in Indien bestellt werden. Alle weiteren Materialien (grau) werden zwar als technisch möglich beschrieben, konnten allerdings noch nicht beschafft werden.

Sicherheitskomponenten und Verstärkungen:

Für die Herstellung der meisten Sicherheits- und Verstärkungskomponenten kommen, neben Metallen, auch polymere Formmassen in Frage. Wie in AP 1 evaluiert, bestehen allerdings vor allem an Sicherheitskomponenten, wie den Zehenkappen, besondere Anforderungen bezüglich mechanischer Belastung nach Temperatur- und Medieneinfluss.

Dies stellt vor allem den Einsatz von biobasierten Polymerwerkstoffen vor große Herausforderungen. Da die Datenlage bezüglich der spezifischen Medienbeständigkeit vieler neuartiger Materialien noch nicht flächendeckend ist, werden für alle angedachten Compoundiermaterialien entsprechende Vorversuche geplant.

Des Weiteren genügen die mechanischen Eigenschaften von unverstärkten Kunststoffen nicht zwangsläufig den Anforderungen zur Verwendung in Sicherheitsschuhen. Um die Polymere entsprechend anzupassen werden, neben konventionellen Füll- und Verstärkungsstoffen (z.B. Kreide, Glasfasern), vor allem biobasierte Stoffe wie Lignin und Naturfasern eincompoundiert und untersucht. Wie der Tabelle 13 zu entnehmen, werden auch weiterhin konventionelle Materialien mit einbezogen, die wie Polypropylen, auf biobasierter Rohstoffbasis hergestellt bzw. wie Stahl sehr gut recycelt werden können. Die weiteren Positionen werden in Task 5.2 weiter untersucht. Eine konkrete Zuordnung zu den einzelnen Komponenten ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich.

Tabelle 13: Materialien für Sicherheitskomponenten unter Angabe der Rohstoffbasis, Trennverfahren und Recyclingmöglichkeiten

Material	Rohstoffbasis	Vorbehandlung Trennverfahren	Mögliche Recyclingoption
Stahl			
Polypropylen (PP)	Evt. recycelt auch biobasiert	mechanisch	Wiedereinschmelzen Rezyklierung
para-Aramid	petrochemisch		Pulpeherstellung ¹
Polyhydroxyalkanoate (PHA)			
Polylactid (PLA) ?			
Polybutylensuccinat (PBS)	biobasiert	In Prüfung	Rezyklierung, enzymatische Rohstoffrückgewinnung
Polybutylenadipaterephthalat (PBAT)			
Flachs-, Hanf-, Grasfasern, Lignin Holz Cordenka-Faser (Rayon)	biobasiert	-	Vermutlich separates möglich
			kein Recycling

Für ein effizientes Recycling ist naheliegend eine Werkstoffbasis zu nutzen, die für möglichst viele Komponenten geeignet ist. Dies wird bei den Entwicklungen in Task 5.2 ebenfalls berücksichtigt.

Sonstige Bestandteile:

Bei den sonstigen Bestandteilen wird weitgehend von der Entwicklung spezifischer Materiallösungen abgesehen. Nachdem der Einsatz dieser unterschiedlichsten Bestandteile stark von Hersteller und Schuhmodell abhängig ist, wären zahlreichen Lösungsansätze für je vergleichsweise geringe Materialmengen notwendig. Zudem verbergen sich hinter einzelnen Anwendungen (z.B. Membranen) separate Technologien, die im Rahmen des Projektes nicht kompetent angepasst werden können.

Soweit möglich werden wiederkehrende Bestandteile wie Polsterungen, Schnürösen oder Dämpfungseinsätze im Rahmen der anderen Gruppierungen mitberücksichtigt.

Basierend auf den Materialvorauswahlen für die einzelnen Schuhbaugruppen wurde deren Beschaffung anvisiert. Der Fokus lag hierbei zunächst auf den beiden Themen „Textilien und Nahtmaterial“ und „Sicherheitskomponenten und Verstärkungen“, da hierbei ein großer Zeitaufwand für die Herstellung bzw. Aufbereitung und Prüfung angenommen wird.

Textilien und Nahtmaterial:

Nach aktuellem Stand sind kaum biobasierte Textilien kommerziell verfügbar.

Es konnten jedoch PLA-Filamentgarne über die Trevira GmbH bezogen werden, die weiterführend zu Zwirn und Gestrick weiterverarbeitet werden sollen. Hierzu wurde das TITV Greiz (Textilforschungsinstitut Thüringen-Vogtland e.V.) mit eingebunden, wo ein rudimentäres, zweistufiges Garn, (zunächst 3-fach-, dann 9-fach-Zwirn) hergestellt wurde. Auf Basis des 9-fach-Zwirns soll ein Gestrick für die Anwendung als Futterstoff hergestellt werden. Die beiden Zwirnstufen wurden zwischenzeitlich geliefert, jedoch steht die Herstellung des Gestricks pandemiebedingt bislang noch aus.

Nach ersten Versuchen stellte sich heraus, dass das Garn aufgrund seiner einfachen Herstellung bislang nur bedingt nutzbar ist. Die Gleiteigenschaften reichen für die Herstellung von Maschinennähten nicht aus (Abbildung 69, a)) und macht die händische Herstellung von Nahtproben notwendig. Die in Abbildung 69, b) gezeigte Naht wurde mit einem einfachen händischen Rückstich hergestellt und soll weiterführend mechanisch geprüft (Task 5.3) und entsprechend der in Task 4.2 beschriebenen Lösungsmethode behandelt werden.



Abbildung 69: Nähversuche mit 9-fach Zwirn aus PLA-Filamentfasern auf Leder: a) deutlich sichtbare Fadenspannungsprobleme an der Unterseite, b) 3-fach-Zwirn (oben), 9-fach-Zwirn (mittig) und Handnaht mit einfachem Rückstich (unten)

Eine weitere Quelle für Textilien aus biobasierten Polymeren wurde in Indien gefunden. Bereits im Juni 2020 wurde mit „White Arc Sourcing“ die Herstellung von Garn und Gestrick auf Basis von Casein und Sojaprotein vereinbart. Nach mehrmaligen Verzögerungen aufgrund der Pandemielage in Neu-Delhi, wurde 2021 die Internet- und Emailpräsenz anscheinend eingestellt und es ist kein Kontakt mehr möglich.

Ob ein alternativer Hersteller gefunden und die gesuchten Textilien noch im Zeitrahmen des Projektes hergestellt werden können, ist aktuell noch nicht absehbar.

Sicherheitskomponenten und Verstärkungen:

Entsprechend der Vorauswahl konnten bereits einige Probenmaterialien für kompakte Kunststoffkomponenten in Sicherheitsschuhen beschafft werden (Tabelle 14).

Details zu den durchgeführten Versuchen befinden sich unter Task 5.2.

Tabelle 14: Aktuell zur Verfügung stehende Polymere und Kunststoffe

Type	Hersteller	Polymer
Mirel 2100, 2200, 4100, 4300	Metabolix	P(3HB-co-4HB)
rPLA 20A-30-CL	Looplife	PLA
BioPBS FD92PM	PTT MCC Biochem	PBS

Task 5.2: Materialprüfung und Anpassung zum Einsatz biobasierter Werkstoffe (M4-M19)

Stand Juli 2021 konnten alle Arbeiten an der Peripherie der Compoundieranlage beendet werden. Wie in Abbildung 70 gezeigt, ist die Anlage nun mit zwei gravimetrischen Dosiergeräten, einer Abluftanlage zum Abzug flüchtiger Bestandteile vollständig aufgebaut und einsatzbereit.

Dies wurde bereits mit einfachen Compoundiersversuchen (rPLA, PLA und Pigment) getestet. Weitere Versuche zur Handhabung der Maschine und den Einsatz des Sidefeeders laufen aktuell.



Abbildung 70: Einsatzbereite Compoundieranlage mit Sidefeeder, gravimetrischen Dosiergeräten, Abluftanlage und Down-Stream-Peripherie

In Vorbereitung auf die ersten Compoundierungen von Materialien für den Einsatz im (Sicherheits-) Schubbereich wurden weitere Materialien beschafft. Neben weiteren Polymeren wurde der Fokus auch auf Füll- und Verstärkungstoffe gelegt (Tabelle 15).

Type	Hersteller	Einsatz
Ingeo 2003D	NatureWorks	Polymer, PLA
Ingeo 3D850		Polymer, PLA
Rayon-Stapelfaser, 2mm	Cordenka	Verstärkungsfaser, Zelluloseregenerat
Seitan-Basis (Gluten)	Veganz	Protein-Füllstoff
Ackerbohnenmehl HS nativ	Roland Mills United	Protein-Füllstoff
Ackerbohnenmehl nativ		
Ackerbohnenmehl HP 60 Nativ		

Tabelle 15: Zusätzlich beschaffte Kunststoffe sowie Füll- bzw. Verstärkungstoffe

Wie bereits beschrieben, sind mögliche biobasierte Kunststoffrezepturen für den Einsatz im Bereich „Sicherheitskomponenten und Verstärkungen“ angedacht. Hierbei liegt die Herausforderung in einer hinreichenden Versteifung und Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit (HDT) der Biopolymere bei gleichzeitiger Schlagzähigkeitsmodifizierung.

Nach bisheriger Quellenrecherche sind in diesem Kontext der Einsatz des elastischen Proteins, Gluten, und die Verwendung von Zelluloseregeneratfasern in einer PLA-Matrix aussichtsreich. Während Gluten zu einer Vernetzung des PLA führt, werden durch die Verstärkungsfasern die Festigkeit, HDT und vermutlich auch die Schlagzähigkeit erhöht. Die Rayon-Fasern bieten hierbei den Vorteil, dass sie zwar aus nachwachsender Cellulose bestehen, jedoch durch den Viskoseprozess einheitliche und ernteunabhängige mechanische Eigenschaften aufweisen. Zudem ist die thermische Stabilität im Vergleich zu natürlichen Zellulosefasern deutlich erhöht, wodurch keine Reduzierung der Eigenschaften durch die Verarbeitung im Extruder auftritt.

In weiteren Schritten ist somit die Herstellung und Untersuchung von Compounds mit verschiedenen Zusammensetzungen aus PLA, der Rayon-Faser, Gluten und Ackerbohnenmehl geplant. Ergänzend sind zudem Versuche mit PHA und PBS angedacht.

Die Compoundieranlage wurde im Rahmen des Projektes nicht nur zur Aufbereitung von biobasierten Kunststoffmischungen genutzt. Wie bereits in AP2 erwähnt, wurde mit der Compoundierung eine alternative Herstellungsrouten für die Einsatzstoffe zur Schwächung der Sohlen-Schaft-Verbindung gewählt.

Angelehnt an den vorhergehenden Versuchen mit Lösemittelbasis wurden Compounds aus thermoplastischem Urethan (Elastollan 1190A, BASF), Carbon Black (CB; Carbon Black, acetylene, 99,9+ %, Alfa Aesar) und/oder Graphit (C, Graphite Powder, synthetic, APS 7-11 micron, 99 %, Alfa Aesar) sowie Siliciumcarbid (SiC, Corundum 0,037 mm, VWR Chemicals) hergestellt. Die Gesamtkonzentration der Zusatzstoffe variierte dabei zwischen 10 % und 35 %. Für die Herstellung der Versuchsmengen wurde der in Tabelle 16 aufgeführte Prozess aufgestellt. Die Rezepturen bis 30 % Zusatzstoffgehalt wurden in einem Schritt, durch Zugabe der Gesamtmenge durch das Seitendosierwerk, hergestellt. Rezeptur 4 wurde auf Basis der Formulierung mit 20 % CB aufbereitet, der in einem zweiten Schritt eine Vormischung aus C und SiC (2:1) seitlich zudosiert wurde.

Tabelle 16: Verfahrensparameter und Resultierende der TPU-CB-Compounds

Nr	Dosierung Haupt: \dot{m} in kg/h Seite: \dot{V} in %	Drehzahl (Haupt/Seite) n in rpm	Dreh- moment M_D in %	Massedruck P_m in Okay	Massetemperatur ϑ_m in °C
Zylindertemperaturen ϑ_{\perp} : 195/185/185/185/195/195/190/190/195/195/200					
1	H: Elastollan, 1,44 S: CB, 10 %	70 40	36-45	13-17	189
2	H: Elastollan, 1,28 S: CB, 20 %	70 40	41-53	18-25	189
3	H: Elastollan, 1,25 S: CB, 30 %	75 45	46-55	31-47	189
Zylindertemperaturen ϑ_{\perp} : 200/185/185/195/195/205/200/210/200/210/215					
4	H: Nr. 2, 128 S: C:SiC, 2:1, 20%	75 40	42-49	33-42	193

Im Bereich der biobasierten Rezepturen wurden erste Arbeiten im Bereich der Polylactid (PLA)-Gluten-Compounds unternommen. Basierend auf den Arbeiten des KUZ¹ und Mohamed et al.² erfolgten erste Verarbeitungsversuche mit den in Tabelle 17 gelisteten Parametern. Die Einzelmaterialien wurden hierzu im Vorfeld im Verhältnis 80:20 im Dry-Blend gemischt.

Tabelle 17: Verarbeitungsparameter und Resultierende der PLA-Gluten-Compounds

Dosierung Haupt: \dot{m} in kg/h	Drehzahl n in rpm	Drehmoment M_D in %	Massedruck P_m in bar	Massetemperatur ϑ_m in °C
Zylindertemperaturen ϑ_{\perp} : 200/200/200/205/205/205/205/205/210/210/200				
4,8	85	35-50	27	199

¹ <https://www.kuz-leipzig.de/industriennahe-forschung/spritzgiessen/gluplast-glutenhaltige-polylactidblends/>

² Mohamed et al - 2005 - Thermal Characteristics of Polylactic Acid/Wheat Gluten Blends (<https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2006.00073.x>)

Nach den ersten Versuchen wurde deutlich, dass die Zugabe als Dry-Blend bei den gewählten Temperaturen nicht geeignet ist. Wie in Abbildung 71 gezeigt konnte das Gluten aufgrund der einsetzenden Maillardreaktion nicht ausreichend dispergiert werden. Bei weiteren Ansätzen wird somit zum einen eine niedrige Verarbeitungsreaktur angestrebt, zum anderen das Gluten über das Seitendosierwerk zugegeben. Zudem werden verschiedene biobasierte Plastifiziermittel auf ihre Eignung und die bereits in SB3 erwähnte Cordenka-Faser auf ihren Einfluss geprüft.



Abbildung 71: PLA-Gluten-Granulat und

In ersten Vorversuchen auf einem Laborkneteter konnte auch bei niedrigeren Temperaturen um 140 °C Gluten in plastifiziertes PLA eingearbeitet werden. Unter Zuhilfenahme von epoxidiertem Naturkautschuk ließ sich zudem eine verbesserte Glutenverteilung erreichen (s. V3, Abbildung 72). Im Rahmen der Knetversuche konnte auch gezeigt werden, dass sich Cordenka-Fasern problemlos einmischen lassen (V4).



Abbildung 72: Resultierende Walzfelle der Versuchsreihen 1-4
PLA-Gluten-Verhältnissen 4:1 (V1, V3-4) und 4:2 (V2)

Task 5.3: Recyclingverfahren für biobasierte Werkstoffe (M11-M26)

Die bislang produzierten Granulate entsprechen Zwischenergebnissen der Materialmodifikation. Eine Überprüfung der Wiedereinschmelzbarkeit und der darauf resultierenden Materialänderungen ist entsprechend noch nicht erfolgt.

Basierend auf den Erkenntnissen aus den AP 4, 6 und 8 muss darauf hingewiesen werden, dass der Einsatz eines mechanische Recyclingverfahrens, wie das Wiedereinschmelzen, bei in (getragenen) Schuhen verarbeiteten Materialien weitgehend ausgeschlossen ist. Soweit

nicht die gesamte Baugruppe (bspw. Schaft oder Sohle) vollständig aus der jeweiligen Materialbasis besteht, ist auch unter Einbeziehung der Zerlegungsanlage keine entsprechende Materialfraktion zu erwarten die einen separaten Recyclingprozess ermöglicht oder wirtschaftlich rechtfertigt.

Für biobasierte und bioabbaubare Materialien ist jedoch das in AP 4 Task 4.2 diskutierte Verfahren der Rohstoffrückgewinnung durch Thermodruckhydrolyse ein möglicher Lösungsweg.

2.6 **Arbeitspaket 6** (Prüfung der Lederfraktion, Verfahrensentwicklung zur Chromextraktion und energetische Nutzung von Restfraktionen)

Zeitplan

Monate 17 bis 24 nach Beginn des Forschungsvorhabens

Task 6.1: Prüfung der Lederfraktion und Verfahrensentwicklung zur Chromextraktion (M17-M24)

Task 6.1. beschäftigte sich mit der Verfahrensentwicklung zur Extraktion von Chrom aus der Lederfraktion um den organischen Anteil des Leders anschließend energetisch nutzen zu können. Aufgrund des Stands der Technik und eigenen Projekterfahrungen konzentrierten sich die Entwicklungen auf eine thermochemische Behandlung der Lederfraktion im Temperaturbereich 130 – 160 °C unter Verwendung von Natronlauge oder Salpetersäure als Prozesskatalysatoren. Für die Verfahrensentwicklung und -optimierung wurden zunächst Wet-blue Leder (gegerbtes Leder vor Trocknung/Färbung/Konfektionierung) auf Basis von Rindshaut eingesetzt. Die Spannweite der ermittelten prozessrelevanten Parameter sind der nachfolgenden Tabelle 18 zu entnehmen.

Tabelle 18: Charakterisierung der Lederfraktionen (Wet-blue)

Parameter	Ergebnis	Einheit
Org. Trockenmasse (oTS)	86 – 94	% TS
Kjedahl-Stickstoff	14,0 – 14,5	% TS
Proteingehalt	875 – 906	g/kg TS
Rohfett	2,0 – 37	g/kg TS
Chromgehalt	29 - 34	g/kg TS
Chrom-IV	<0,6	mg/kg TS

Ersichtlich ist, dass der überwiegende Teil (> 95 %) des organischen Anteils aus Protein besteht, ein kleinerer Anteil ist Fetten zuzuordnen. Die Chromgehalte lagen zwischen 3 und 3,5 % der Trockenmasse, was der typischen Spannweite von chromgegerbtem Leder

entspricht. Ziel der anschließenden Laboraufschlussversuche war es, eine thermochemische Hydrolyse des Leders zu erreichen, um das kovalent an das Protein gebundene Chrom zu extrahieren und gleichzeitig die gelöste organische Phase zu separieren.

Hierzu wurden Serienversuche in einem 1L Berghof – Aufschlussreaktor unter variierenden Temperaturen sowie verschiedenen Konzentrationen von Lauge (NaOH) und Säure (HNO₃) durchgeführt. Hierbei entstanden jeweils zwei Fraktionen, eine Festphase mit unlöslichen Bestandteilen sowie eine Flüssigphase mit vollständig gelösten Inhaltsstoffen. Diese wurden mittels Filtration separiert und jeweils getrennt auf die organischen Anteile sowie die Chromgehalte analysiert. Die Ergebnisse der thermochemischen Behandlung bei 150 °C mit unterschiedlichen HNO₃ und NaOH-Konzentrationen (sowie H₂O ohne Additiv als Referenz) sind in Abbildung 73 beispielhaft dargestellt.

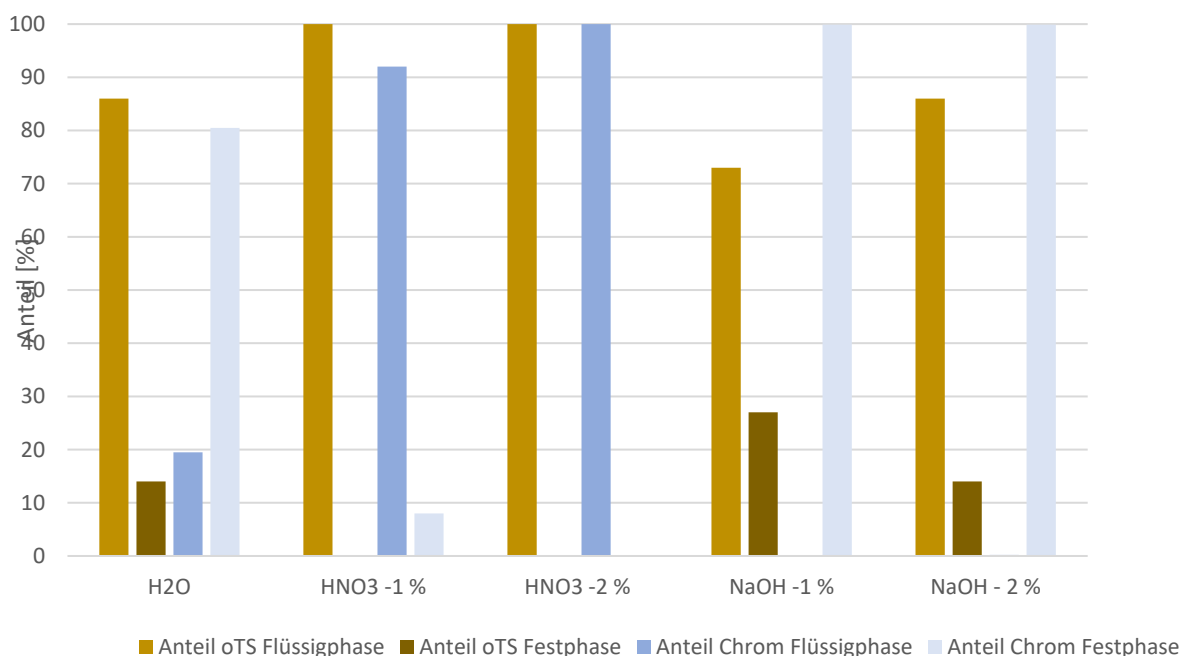


Abbildung 73: Bilanzierung von organischen Anteilen und Chromgehalten nach thermischem Aufschluss (150 °C, 1 h Behandlungsdauer)

Es zeigte sich, dass bei einer Temperatur von 150 °C bereits ohne Additiv (Ansatz H₂O) ein Großteil der Organik (~ 85 %) vollständig gelöst wird. Allerdings gehen auch rund 20 % des Chroms in die Flüssigphase, so dass keine ausreichende Trennung von Organik und Chrom erreicht wird. Durch Zugabe von HNO₃ wird die Hydrolyse der Organik noch mal deutlich verstärkt, unter diesen sauren Bedingungen findet sich der gesamte organische Anteil in der Flüssigphase. Allerdings wird auch der Chromanteil nahezu vollständig gelöst und findet sich ebenfalls in der Flüssigphase. Andere Ergebnisse zeigten sich hingegen unter basischen Bedingungen. Der Zusatz von NaOH war zwar weniger effektiv hinsichtlich der Hydrolyse der

Organik (ca. 75 – 85 % gelöst), führte aber zu einer nahezu vollständigen Fällung des Chroms. Dementsprechend fanden sich > 99 % des Chroms in den Festphasen wieder, während die Flüssigphasen nahezu chromfrei waren. Diese Ergebnisse konnten in der Tendenz unter variierenden Temperaturen und Additivgehalten bestätigt werden. Somit hat sich der verfahrenstechnische Ansatz unter basischen Bedingungen als aussichtsreich erwiesen. Die gewonnenen chromfreien und mit Organik angereicherten Flüssigfraktionen werden in der zweiten Phase des AP6 auf energetische Verwertbarkeit geprüft (Task 6.2.).

Im Rahmen des Tasks 6.1 konnte ein umfassender verfahrenstechnischer Ansatz für die Behandlung der Lederfraktion am Beispiel von Wet-blue Leder entwickelt und optimiert werden. Weiterführende Untersuchungen konnten bestätigen, dass sich die optimierten Behandlungsparameter auf verarbeitetes Leder übertragen lassen. So konnte eine Überführung von > 80 % der Organik in die flüssige Phase sowie eine Abtrennung von ca. 99 % des Chromanteils bei verarbeitetem Leder demonstriert werden. Weiterer Optimierungsbedarf hinsichtlich der Additivierung zeigte sich bei einem kombinierten PLA-Leder-Aufschluss. Je nach Massenverhältnis zwischen Leder und PLA ist eine Erhöhung der Einsatzmenge des NaOH notwendig. Dies wird durch die Hydrolyse des PLA zu freier Milchsäure und der hieraus resultierenden Absenkung des pH-Wertes verursacht. Entsprechende Untersuchungen zeigten, dass bei einem Leder/PLA-Massenverhältnis von 3:1 eine Erhöhung der NaOH-Konzentration in der Aufschlusslösung von 2 auf ca. 3 % notwendig ist um eine ausreichende Extraktion des Chromanteils (>95 %) zu erreichen.

Task 6.2: Energetische Nutzung von Restfraktionen (M20-M28)

Für die Untersuchungen zur bioenergetischen Nutzung von Reststofffraktionen wurden statische Gärtests mit thermisch aufgeschlossenen Lederresten, PLA und Leder/PLA-Kombinationen in Anlehnung an VDI 4630 (Vergärung organischer Stoffe) durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde eine automatisierte Testapparatur zur Ermittlung des Biogas- und Methanpotentials eingesetzt (siehe Abbildung 74). Die Gärtests wurden unter mesophilen Bedingungen (40 °C) über einen Untersuchungszeitraum von 12 bis 21 d durchgeführt.



Abbildung 74: Statischer Gärtest im Technikum des PFI

Zunächst erfolgten statische Gärtests mit thermisch aufgeschlossenen Lederproben bei variierenden Temperaturen. Hierzu wurden Wet-blue Lederzuschnitte eingesetzt welche zwischen 130 und 160 °C für eine Stunde in basischer Lösung (2 % NaOH) aufgeschlossen wurden. Nach Abtrennung der Feststoffe mittels Filtration wurden die flüssige organische Phase auf das Biogas- und Methanpotential untersucht.

Abbildung 75 zeigt die spezifische Biogasproduktion der Versuchsansätze 130 bis 150 °C. Mit 523 N/kg oTS wurde bei 150 °C der höchste spezifische Biogasertrag erzielt. Der Ansatz mit 140 °C lag mit 508 NI/kg oTS nur geringfügig niedriger. Ein deutlicherer Rückgang des Gaspotentials war bei der Behandlungstemperatur von 130 °C feststellbar. Die ermittelten 460 NI/kg oTS bedeuten im Vergleich zum Ansatz 150 °C einen Minderertrag von ca. 12 %. Die Methangehalte im Biogas variierten zwischen 56 und 57 %, signifikante Unterschiede zwischen den Ansätzen waren nicht feststellbar. Unter Berücksichtigung der Einsatzmengen und den ermittelten Gaserträgen ergeben sich Abbaugrade in Bezug auf die organische Trockensubstanz zwischen 65 und 73 %.

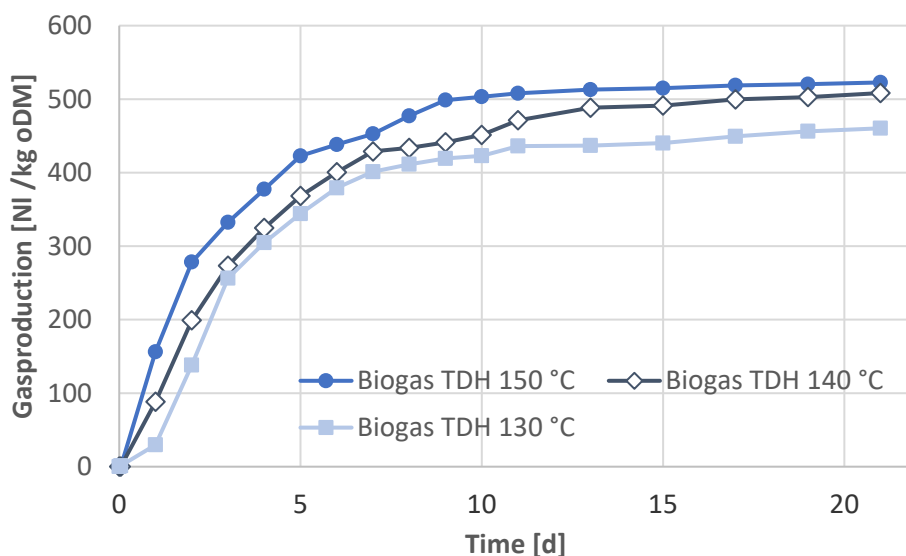


Abbildung 75: Spezifischer Biogasertrag von thermisch aufgeschlossenen Wet-blue Lederproben

In Bezug auf die absoluten Biogas- und Methanerträge ist der prozentuale Anteil der organischen Trockenmasse in den Hydrolysaten sowie die jeweilige Hydrolysatmenge von Bedeutung. Da sich bei höheren Temperaturen der organische Anteil in den Hydrolysaten erhöht, ergeben sich bezüglich der absoluten Gaserträge aus einem Kilo Ausgangsmaterialien z.T. variierende Potenziale (siehe Abbildung 76).

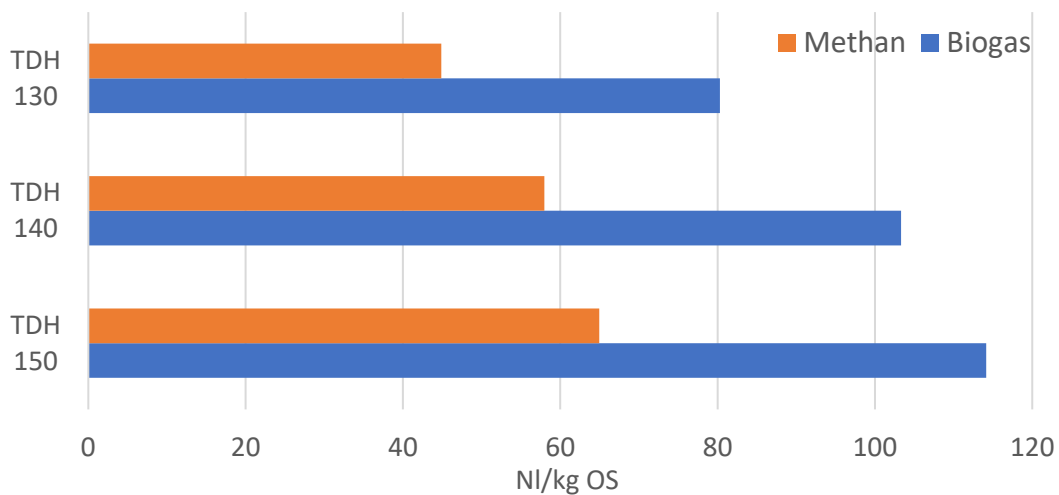


Abbildung 76: Absolute Biogas- und Methanerträge von thermisch aufgeschlossenen Wet-blue Lederproben (je kg Ausgangsmaterial)

Auf dieser Basis können bei der thermischen Behandlung bei 150 °C aus 1 t Leder ca. 115 m³ Biogas bzw. 65 m³ Methan gewonnen werden. Bei niedrigeren Behandlungstemperaturen reduziert sich der absolute energetische Ertrag auf 58 m³ (TDH 140 °C) bzw. 45 m³ (TDH 130 °C) Methan. Im zweiten Schritt erfolgten Versuche zur Hydrolyse und bioenergetischen Verwertung von PLA-basierten Materialien. Für die Untersuchungen wurden regranuliertes Recycling-PLA eingesetzt. Die thermischen Aufschlüsse erfolgten für 1h bei 150 °C mit HNO₃ (2 %) und NaOH (2 und 3 %) als Additiv. Bei allen Ansätzen konnte ein weitgehender Abbau des hydrolysierten PLAs nachgewiesen werden (siehe Abbildung 77). Die ermittelten

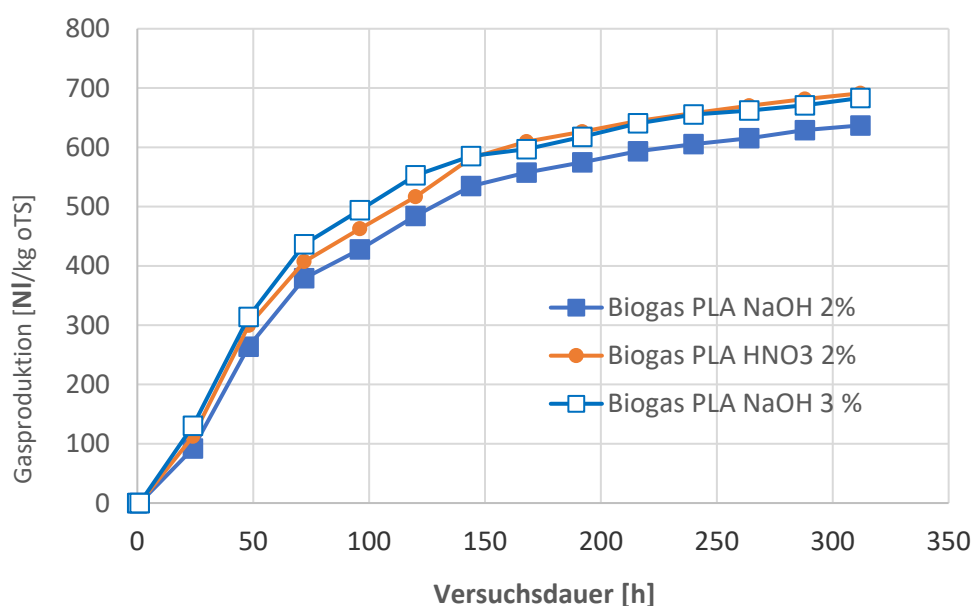


Abbildung 77: Spezifischer Biogasertrag von thermisch aufgeschlossenen rPLA-Proben mit variierenden Additiven

spezifischen Biogaserträge korrespondieren mit 87 bis 95 % Abbaugrad bezogen auf die eingesetzte PLA-Menge.

Abschließend erfolgten Untersuchungen zum Gasertrag von Leder-PLA-Kombinationen auf Basis eines thermisch behandelten Musterschuhs (siehe AP4.2). In Folge der thermischen Behandlung wurden die organischen Bestandteile des Obermaterials nahezu vollständig in flüssiges Hydrolysat überführt. Als Feststoffe verbleiben lediglich die Sohle, Kappe, Ösen sowie Kleberreste (Abbildung 78).



Abbildung 78: Komponenten eines Musterschuhs nach thermischem Aufschluss

Das Hydrolysat enthielt 37,1 g/l organische Anteile, davon entfielen rund 21 g/l auf Milchsäure. Um die anaerobe Abbaubarkeit zu prüfen, wurde mit dem Hydrolysat ein statischer Gärtest unter mesophilen Bedingungen (40 °C) mit einer Versuchsdauer von 21 d durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass das die aufgeschlossene Milchsäure/Protein-Gemisch gut für eine Biogasproduktion geeignet ist. So zeigte sich keine lag-Phase (verzögerte Ausgasung) welche auf schwer abbaubare Anteile oder Hemmstoffe hindeutet. Vielmehr setzte die Ausgasung unmittelbar nach Start der Untersuchung ein und zeigte innerhalb der ersten 10 Tage eine hohe Ausgasungsgeschwindigkeit von durchschnittlich knapp 40 NI/d (Abbildung 79).

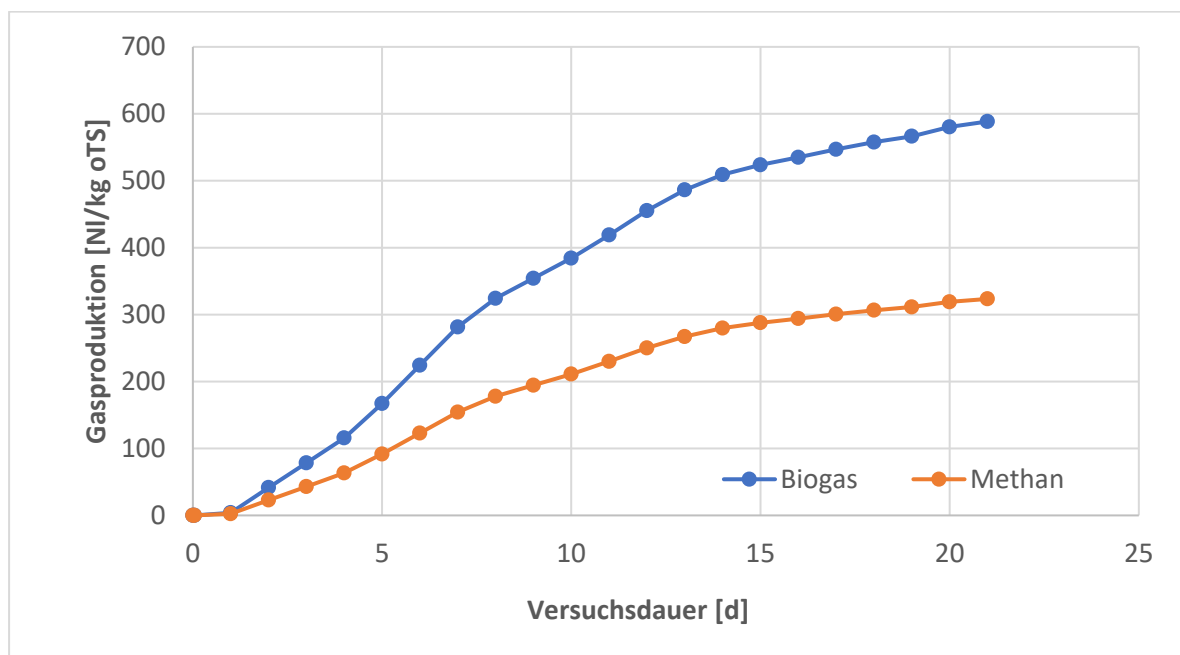


Abbildung 79: Spezifischer Biogas- und Methanertrag von thermisch aufgeschlossenem Obermaterial aus einer Leder-/PLA-Kombination

Zum Ende der Untersuchung hatte das Material ein spezifisches Biogaspotential von 588,5 NI/kg oTS erreicht, mit einem Methangehalt von 54,9 %. Dies entspricht einem Abbaugrad von ca. 75 %. Somit zeigen die Untersuchungen, dass bei einer PLA/Leder-Kombination eine thermochemische Behandlung und eine anschließende bioenergetische Verwertung eine potentielle Nutzungsoption darstellt.

2.7 Arbeitspaket 7 (Betrachtung der Restfraktionen, Schadstoffanalysen, Einsatzprüfung als Sekundärrohstoffe)

Zeitplan

Monate 25 bis 30 nach Beginn des Forschungsvorhabens

Aufgrund der bereits beschriebenen Bandbreite verschiedener (Sicherheits-)Schuhmodelle und entsprechender hoher Materialvielfalt, ist eine finale Restfraktion nicht direkt definierbar. Abhängig von Materialzustand, Zerlegbarkeit, nutzbaren Recyclingverfahren und Definition der Betrachtungsgrenzen³ kann die Restfraktion zwischen 0 und 100 % des Schuhs betragen. In diesem Kontext wurde beschlossen die Schadstoffanalysen an den gesammelten Alt-Schuhen durchzuführen. Drei, anhand ihrer verschiedenen Materialien, ausgewählte Sicherheitsschuhe wurden hierfür den regulären Schadstoffanalysen unterzogen, die alle Neuschuhe regulär im Rahmen ihrer Zertifizierung durchlaufen. Hierbei wurde abgeprüft, ob durch

³ Werden z. B. Reststoffe nach den Filtrvorgängen der biotechnologischen bzw. chemischen Verfahren noch mitgezählt?

Alterung, Kontamination oder Verschärfung der Grenzwerte seit der jeweiligen Zertifizierung Schadstoffwerte erreicht werden, die die heutigen Anforderungen nicht erfüllen.

Wie Tabelle 19 zu entnehmen ist, wurden 13 Schadstoffprüfungen an verschiedensten Materialien bzw. Schuhkomponenten durchgeführt. Diese decken alle relevanten Schadstoffe ab, die bei der in Umlaufbringung eines Schuhs auf Basis der verwendeten Standards als relevant eingestuft werden. Aus Schadstoffperspektive wäre nach einem mechanischen Recycling eine Wiederverwendung der geprüften Materialien in Schuhen grundsätzlich möglich. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die einzelnen Schuhhersteller strengere Regularien verfolgen können, welche einzelne Materialien ausschließen können. Analog verhält es sich mit dem Einsatz der Materialien in anderen Branchen.

Tabelle 19: Ergebnisse der durchgeführten Schadstoffprüfungen, zusammengefasst für alle drei Schuhe unter Angabe des höchsten erreichten Wertes; Befund 0 = Anforderung eingehalten, 1= Einzelmaterialprüfung sinnvoll

Parameter	Standards	Materialien/ Schuhkomponenten	Ergebnis	Befund
Chlorparaffine, kurzkettig	DIN EN ISO 18219-1:2021 DIN EN ISO 22818:2021	Kunststoffe kompakt Sohle Zwischenmaterial Schaumstoff	< 1000 mg/kg	0
Chrom IV	DIN EN ISO 17075-2:2017	Oberleder Decksohlenleder Futterleder Hinterkappe	< 3,0 mg/kg	0
Dispersionsfarbstoffe, allergisierend	DIN 54231:2022 BVL B 82.02-10:2007-03	Futtermaterial Schnürband Obermaterial Textil	n.n.	0
Farbstoffe, krebserregend	DIN 54231:2022 BVL B 82.02-10:2007-03	Futtermaterial Schnürband Obermaterial Textil	n.n.	0
Formaldehyd Leder	DIN EN ISO 17226-1:2021	Oberleder Decksohlenleder Futterleder Hinterkappe	5,1 mg/kg	0
Formaldehyd Textil	DIN EN ISO 14184-1:2011 BVL B 82.02-1:1985-06 Modifikation: Bestimmung mittels Plattenphotometer	Futtermaterial Schnürband Obermaterial Textil Zwischenmaterial Textil Brandsohle Textil	< 20 mg/kg	0
Nonylphenoethoxyate, NPEO (Summe)	DIN EN ISO 18218-1:2015 DIN EN ISO 18254-1:2016	Futtermaterial Schnürband Obermaterial Textil Zwischenmaterial Textil Brandsohle Textil	< 100 mg/kg	0

Phthalate	DIN EN ISO 14389:2023 DIN EN ISO 16181-1:2021 In Anlehnung an CPSC-CH-C1001-09.4	Kunststoff kompakt Sohle Zwischensohle Zwischenmaterial Schaumstoff	0,01 % DEHP 0,07 % DBP 0,2 % DINP	0 1 0
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, PAK (Summe)	DIN EN 17132:2019 DIN EN ISO 16190:2022	Kunststoff kompakt Sohle Zwischensohle Zwischenmaterial Schaumstoff	0,2 mg/kg Anthracen 0,2 mg/kg Naphthalin 2,1 mg/kg Phenanthren 0,8 mg/kg Fluoranthren 0,6 mg/kg Pyren	0
Schwermetalle löslich, gesamt	DIN EN ISO 17072-1:2019 DIN EN 16711-2:2016	Futtermaterial Schnürband Obermaterial Textil Brandsohle Textil	18 mg/kg Antimon 90 mg/kg Kupfer 6,1 mg/kg Nickel	0
Schwermetalle nach Vollaufschluss, Blei	ISO 17072-2:2022 DIN EN 16711-1:2016 DIN EN 16711-1:2016 (DIN EN 14602: 2012, inkl. DIN EN 1122:2002) Modifikation DIN EN 1122:2002	Kunststoff kompakt Sohle Zwischensohle Zwischenmaterial Schaumstoff	< 10 mg/kg	0
Schwermetalle nach Vollaufschluss, Cadmium	Mikrowellenaufschluss und Bestimmung mittels ICP-OES oder ICP-MS CPSC-CH-E1002-08.3 / CPSC-CH-E1003-09.1	Kunststoff kompakt Sohle Zwischensohle Zwischenmaterial Schaumstoff	< 10 mg/kg	0
Verbotene aromatische Amine, AZO	EN ISO 17234-1:2020 DIN EN ISO 17234-2:2011 BVL B 82.02-3(V):2004 DIN EN 14362-1:2017 BVL B 82.02-2:2004 BVL B 82.02-4:2004 DIN EN 14362-3:2017 BVL B 82.02-9:2006 Berichtigung: 2008	Oberleder Decksohlenleder Futterleder Hinterkappe	< 30 mg/kg	0

Ergänzend ist zu erwähnen, dass bei anderen Recyclingmethoden andere Parameter resultieren können und das Verwendungsspektrum deutlich weiter ausfallen kann. Allein die Fraktionierung der Schuhkomponenten (AP2) ermöglicht bei Bedarf die Aussortierung unerwünschter Materialien. Zudem wird am Beispiel der in AP4 gezeigten Depolymerisierung von PET deutlich, dass mögliche Verunreinigungen und Schadstoffe während dem Recyclingprozess abgetrennt werden und somit in der zukünftigen Anwendung keine Bedeutung mehr haben.

2.8 **Arbeitspaket 8** (Konzeptionelle Bewertung und Auslegung eines Recyclingkonzeptes unter Berücksichtigung technischer und logistischer Aspekte)

Zeitplan

Monate 1 bis 6 und 21 bis 26 nach Beginn des Forschungsvorhabens

Vorüberlegungen im ersten Bearbeitungszeitraum (M1 – M6)

Das Recyclingkonzept basiert auf mehreren Teilschritten.

Zunächst muss ein geeignetes System für die Rücknahme der Schuhe aufgebaut und etabliert werden. Hierbei wird von zwei relevanten Stoffströmen ausgegangen, die unterschiedliche Sammelkonzepte erfordern.

Vorerst wird der Fokus auf die Sammlung von (groß-)betrieblich genutzten Sicherheitsschuhen gesetzt. Wie in Abbildung 80 schematisch dargestellt, besteht so die Möglichkeit einen Sammelbehälter auf dem Werksgelände aufzustellen und diesen in regelmäßigen Intervallen oder auf Abruf durch Sammelfahrzeuge des Verwertungsbetriebs leeren zu lassen. Bei den Behältern kann bei hinreichend großem Schuhaufkommen auf bewährte Containerformen z. B. der Altglas- oder Altkleidersammlung zurückgegriffen werden. Die gesammelten Schuhe werden nachfolgend einer Vorsortierung und Vorreinigung unterzogen. Anhand im Schuh integrierter (RFID-Chip) oder aus einer Datenbank abgerufener (EAN- oder QR-Code als Link) recyclingrelevanter Informationen erfolgt die Zuordnung zu unterschiedlichen Auftrenn- bzw. Recyclingmethoden.

Der Einsatz von Transpondern in Sicherheitsschuhen wurde von einzelnen Herstellern bereits erfolgreich getestet (u.a. Elten GmbH).

In Gesprächen mit den Verwertungsbetrieben Veolia Umweltservice GmbH und Süd-Müll GmbH & Co.KG wurde die grundsätzliche Sammlungsstrategie als praktikabel bewertet.

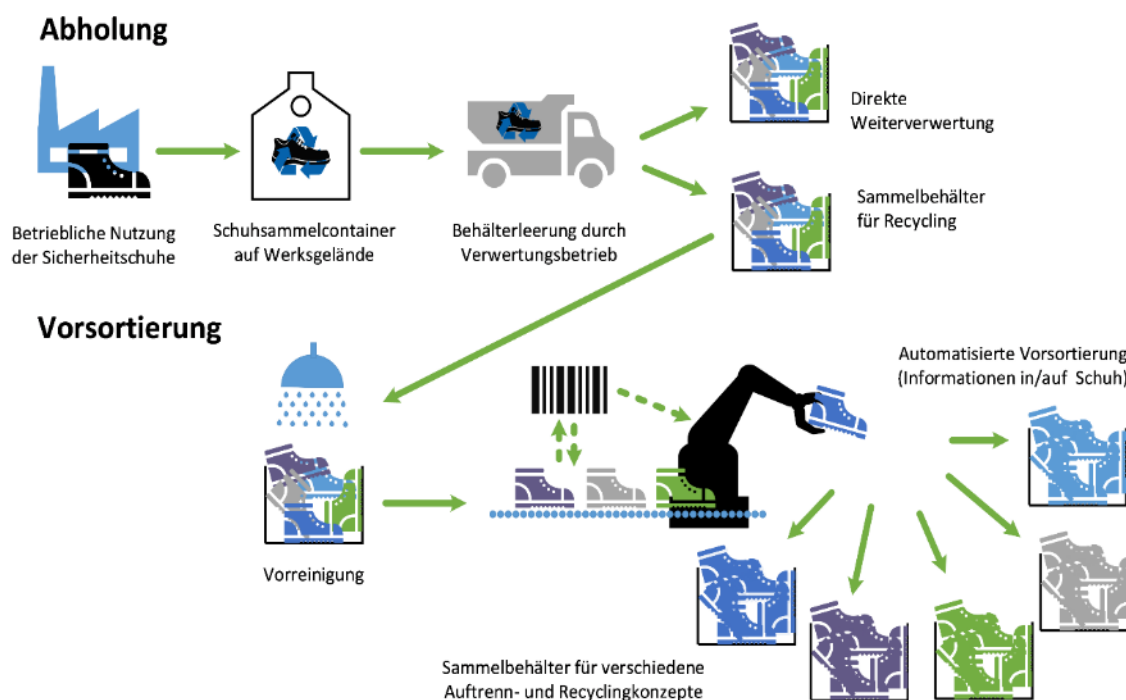


Abbildung 80: Schematische Darstellung des betrieblichen Rücknahmesystems mit Vorsortierung beim Verwertungsbetrieb

Weiterhin ergaben die Diskussionen, dass für eine systematische Sammlung und Auftrennung komplexer Mehrkomponentenprodukte hinreichende Materialmengen notwendig sind. Wichtig ist hierbei, eine zu hohe Materialvielfalt bei den relevanten Baugruppen möglichst zu vermeiden. Ansonsten ist bei bestimmten Baugruppen (z.B. Obermaterial) mit zu geringen spezifischen Materialmengen zu rechnen. Vor diesem Hintergrund wurde die Notwendigkeit der Vereinheitlichung von Werkstoffen innerhalb der Baugruppen und damit die Reduktion der Materialvielfalt betont. Dies gilt insbesondere für Stoffe, die nur mit hohem Energieaufwand wiederaufbereitet werden können.

Auf der Grundlage erster Annahmen und Abschätzungen sind je Aufbereitungsanlage (Demontage und Fraktionierung, ggf. mit Recycling oder Bereitstellung der Rohfraktion) für einen wirtschaftlichen Betrieb 1000 – 2000 Tonnen/a Input-Material notwendig. Unter logistischen Aspekten wären deutschlandweit mindestens 4-5 Anlagen notwendig. Um unter diesen Umständen eine genügende Auslastung zu realisieren, wäre, wenn man nur den Bereich der Sicherheitsschuhe betrachtet, eine Rücklaufquote von 60-75 Prozent anzustreben. Diese Kalkulation beruht auf ca. 10 Mio. Paar jährlich zu entsorgenden Sicherheitsschuhen und ca. 1,4 kg Material je Paar (14.000 t Bruttomaterial/a). Dabei müsste sichergestellt werden, dass durch die Ausweitung des Produktangebotes über einen

recyclebaren „Quotenschuh“ hinaus sowie durch Reduzierung der Materialvielfalt hinreichend hohe Einzelmaterialeinheiten zusammenkommen. Auf Seiten der Entsorger muss ein effizientes Rücknahmesystem etabliert werden, das eine bundesweite und herstellerunabhängige Schuhsammlung ermöglicht.

Detailliertere Konzeption im zweiten Bearbeitungszeitraum (M21 – M26)

In Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden Erkenntnisse aus Recherchen, Versuchen und Firmengesprächen über den Projektverlauf hinweg dokumentiert und sind in die Zusammenfassung mit eingeflossen.

Bei der Erstellung des Recyclingkonzeptes für Sicherheitsschuhe wurden die Untersuchungsinhalte aus allen vorhergehenden Arbeitspaketen gesammelt und zusammengeführt. Eine Einteilung des Sicherheitsschuhs in werkstoffbezogene Baugruppen ist die Grundlage für die konzeptionelle Aufstellung des Fraktioniersystems und der weiteren Verwertungswege. Hierbei soll in 3 Hauptbaugruppen fraktioniert werden:

1. Metallische Sicherheits- und Versteifungskomponenten
2. Laufsohle
3. Schaft

Bauteile der Baugruppe 1 sind z.B. die Zehenschutzkappe, Gelenkversteifungen oder die durchtrittsichere Sohleneinlage. Durch die vorgeschaltete Entfernung dieser Bauteile ergeben sich mehrere Vorteile für die nachfolgenden Fraktionier- und Verwertungsschritte. Zum einen ist der Schuh soweit vorgeschädigt, dass nachfolgende Trennschritte mit wesentlich geringerem Aufwand durchgeführt werden können. Weiterhin gibt es kein Recyclingverfahren, das eine Verwertung der polymeren und rein organischen Werkstoffe (z.B. Leder) am Schuh zusammen mit den metallischen Sicherheitsbauteilen ermöglicht. Die Bauteile müssten in späteren Prozessschritten sowieso abgetrennt werden. Zudem besteht für metallische Rohstoffe deutschlandweit ein engmaschiges Rücknahmesystem, welches neben geringen Anforderungen an die Reinheit vor allem einen gewissen Verkaufswert aufgrund des vergleichsweise hohen Rohstoffpreises verspricht.

Die Laufsohle besteht i.d.R. aus einer anderen Werkstoffbasis als der Schaft (siehe AP1) und ist in den meisten Fällen in mindestens 2 Ebenen (Laufsohle und Zwischensohle) aufgeteilt. Abhängig vom anschließendem Recyclingverfahren ist nicht bei jeder Materialkombination eine gemeinsame Verwertung mit dem Obermaterial möglich bzw. sinnvoll. Eine Aufstellung der Verwertbarkeit verschiedener Stoffströme ist in AP4 erfolgt.

Der Schaft ist grundsätzlich in mind. 3 weitere Baugruppen unterteilbar, das Obermaterial, das Innenfutter und die Brandsohle, ggf. kommen noch Sonderbauteile wie Ösen, Schnursenkel, Einlegesohlen, etc. hinzu (siehe auch AP1). Aufgrund des geringen Rohstoffwertes, der hohen Varianz an Werkstoffkombinationen, Füge- und Fertigungsverfahren sowie der Formgebung ist eine weitere maschinelle Zerlegung des Schaftes nach jetzigem Stand weder ökonomisch noch ökologisch darstellbar. Der schnelle (z.T. halbjährliche) Wechsel von Design und Material, die große Zahl an Herstellern, die internationale und nicht immer nachvollziehbare Fertigung sowie hohe Varianz an Größen sind in einem automatisierten Verfahren schwer umsetzbar, da sich eine Vielzahl von Freiheitsgraden ergeben. Von daher stehen Verwertungsverfahren im Fokus, die eine Gesamtverwertung des Schaftes zulassen und unabhängig von der Formgebung sind. Neben bereits durchgeführten Verfahren wie dem Schreddern („Downcycling“) haben sich die Verfahren des chemischen Recyclings als die erfolversprechendsten Varianten erwiesen. Der große Vorteil ist hierbei, dass sich bei schwankenden Vorproduktzusammensetzungen und sehr niedrigen Anforderungen an die Sortenreinheit ein Endprodukt (Pyrolyseöl / Naphtha) generieren lässt, für das es eine gleichbleibende und stabile Nachfrage am Markt gibt und sich noch ein gewisser Rohstoffpreis erzielen lässt. Da ein werkstoffliches Recycling des Schaftmaterials technisch fast nicht möglich ist, besteht im stofflichen Recycling durch chemische Verfahren die einzige, in industriellem Maßstab vorhandene Methode eine gewisse Wertschöpfung zu generieren. Zudem sind Verfahren des chemischen Recyclings sehr gut skalierbar, und zeichnen sich beim Upscaling durch stark sinkende Betriebskosten im Bezug zur Produktionsmenge aus. Dies ist bei rein mechanischen Trenn- und Aufbereitungsverfahren nicht in gleichem Maße der Fall. In Verbindung mit steigenden Rohstoffpreisen und dem immer stärker aufkommendem Wunsch unabhängiger von Rohstoffimporten zu werden, ist hiermit ab bestimmten Umsatzmengen ein wirtschaftlicher Betrieb denkbar. Das gesamte Verwertungskonzept ist als Blockdiagramm durch insgesamt 4 in Reihe geschaltete Funktionsgruppen beschrieben (Abbildung 81).

Die **Funktionsgruppe der Vorbehandlung** beinhaltet neben der Sammlung von Altschuhen und ggf. Produktions- und Ausschusswaren auch die optionale Auslesung bzw. Erfassung von Material- und Produktdaten am Anlageneingang. Hier wäre eine Arbeit mit entsprechender Sensorik (Metalldetektoren, NIR-Analysetechnik, etc.) möglich, um bereits im Vorfeld Werkstoffdaten zu sammeln und die spätere Sortierung zu vereinfachen. Weiterhin ist bei einer technischen Planung der Anlage auch die Annahmetechnik zu berücksichtigen. Da eine Anlieferung per Tieflader erfolgt, ist ein Abkippen in einen überdachten Annahmehunker denkbar, aus dem per Förderschnecke oder Elevator eine Einzelstückentnahme erfolgt und gleichzeitig eine Abscheidung von Störstoffen, grobem Schmutz und kleineren Fremdkörpern erfolgen kann. Am Markt etablierte Firmen, die entsprechende Bunkersystem anbieten sind z.B. die Fa. Rhein-Nadel Automation (RNA), die Fa. Afag oder die Fa. Gebhardt Fördertechnik. Bei den exemplarischen Altschuhsammlungen im Laufe des Projektes hat sich gezeigt, dass insbesondere bei Sicherheits- und Arbeitsschuhen eine intensivere Grobreinigung zu empfehlen ist, da anhaftender, zum Großteil anorganischer Schmutz, nachfolgende Fraktionier- und Recyclingprozesse stören kann. Hier bieten sich im industriellen Maßstab Trommelreiniger an (Abbildung 82), die standmäßig ein oder mehrere Abscheider beinhalten und mit vergleichsweise geringem Energieaufwand ein hohes Maß an Störstoffbeseitigung bieten.

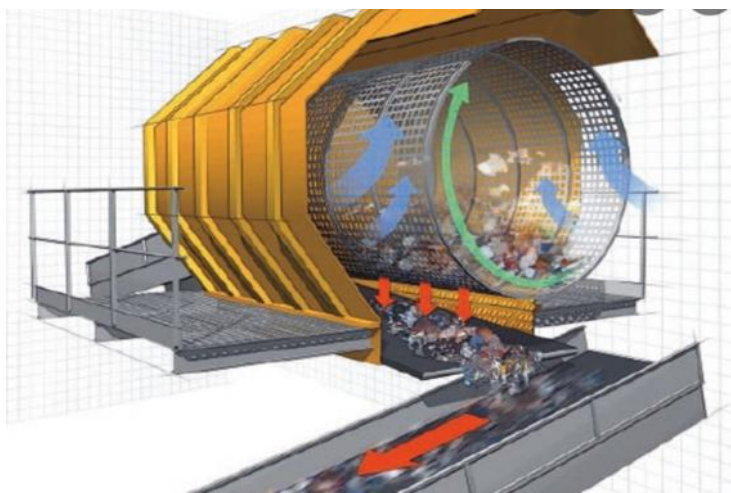


Abbildung 82: Industrieller Trommelreiniger

Die **Funktionsgruppe der Fraktionierung** beinhaltet zuerst die Identifikation und Ausrichtung der Schuhe, um eine nachfolgende lagerichtige Positionierung auf die Roboterentnahmestellen zu ermöglichen. Durch diverse, ggf. auch kameragestützte Systeme und flexible Schikanen kann jeder Schuh im Laufe der Förderstrecke lagerichtig positioniert werden. Durch den Einsatz von KI -Technologie im Bereich der Bildbearbeitung entsteht die Möglichkeit, die Schuhe bei Bedarf nach ihren Bauarten (Stiefel, Halbschuh, Größe, etc.) zu separieren. Diese Daten werden durch eine Steuerung verarbeitet und über Schnittstellen an

die verschiedenen Aktoren, Schleusen und Robotersysteme weitergeleitet, die dann den Schuh auf die Weiterverarbeitung (Fraktionierung) vorbereiten (ausrichten). Alle vorgenannten Systeme sind am Markt verfügbar und können individuell auf das Sortiergut abgestimmt werden. Hersteller sind z.B. die Firmen Keyence, Baumer, Visicontrol, Festo oder Cognex.

Innerhalb der eigentlichen Schuhfraktionieranlage erfolgt das Handling des Schuhs mithilfe eines Industrieroboters wie sie z.B. von den Firmen Fanuc, Yaskawa, ABB, Kuka, Stäubli, Cloos oder Omron angeboten werden. Für das automatisierte Greifen und Positionieren des Schuhs, muss ein angepasstes Greifersystem entwickelt werden. Neben der Variante einer Halterung von außen über Greiferzangen (Fa. Festo, Fa. J+K Robotik, Fa. Schunk, etc.), stellt die Greifung von innen, z.B. über einen Blasebalg, eine vielversprechende Variante dar.

Um die Fraktionierung zu ermöglichen, bzw. zu erleichtern, wurden Verfahren zur Schwächung bzw. Deaktivierung einzelner Fügeverbindungen entwickelt (AP3). Da biobasierte/bioabbaubare Werkstoffe in der Sicherheitsschuhfertigung noch nicht weit verbreitet sind, spielen dafür entwickelte Löseverfahren für die Gesamtkonzeptionierung einer zeitnahen industriellen Umsetzung nur eine untergeordnete Rolle.

Die Schwächung von geklebten oder direktangespritzten Materialverbindungen im Gesamtschuh mithilfe von Mikrowellenstrahlung konnte, aufgrund thermodynamischer Effekte, im Rahmen dieses Projektes nicht erzielt werden (siehe AP3). Die Erwärmung von Metallbauteilen im eingebauten Schuh über Induktionsverfahren erwies sich dagegen als sehr erfolgreich. Die im S3-Schuh befindliche Stahleinlegesohle lässt sich über einem Induktionsfeld schnell und reproduzierbar erwärmen, die anschließende Trennung des Sohlenverbundes lässt sich danach durchführen. Eine thermische Schwächung von Nahtverbindungen, ist über metallisierte Nähte ebenfalls sehr gut realisierbar. Diese sind bereits im Handel erhältlich und werden in der Schuhfertigung standardmäßig eingesetzt. Der Vorteil ist hierbei, dass sich die Schuhe ohne herstellerseitige Eingriffe zerlegen lassen. Bei metallfreien Sicherheitsschuhen muss eine herstellerseitige Manipulation bereits in der Produktion stattfinden, um deaktivierbare Systeme in die Fügeverbindungen direkt zu integrieren. Hier ist allerdings noch weitere Entwicklungsarbeit notwendig.

Der eigentliche Fraktioniervorgang des Sicherheitsschuhs verläuft innerhalb mehrerer Einzelmodule gemäß nachfolgendem Ablauf:

1. Greifen des gerichteten Schuhs durch Roboter
2. Rundumschnitt an Grenzbereich Schaft/Sohle
3. Vorerwärmung / Vorbehandlung der Schaft- / Sohlentrennebene
4. Trennen des Schaft- / Sohlenverbundes
5. Ausdrücken der Zehenschutzkappe
6. Entfernung der durchtrittsicheren Einlage (soweit vorhanden)

7. Ggf. Vorsortierung oder Weitergabe der Bauteile auf die Fördereinrichtungen

Eine weitere Aufbereitung der einzelnen Baugruppen geschieht dann abhängig vom konkreten Recyclingverfahren. Beim stofflichen Recycling durch chemische Verfahren muss z.B. das Vorhandensein von Metallbestandteilen (z.B. Ösen) ausgeschlossen werden. Eine Überprüfung auf Metallrestbestandteile ist hierbei unerlässlich, kann aber über handelsübliche Metalldetektoren für Sortieranlagen umgesetzt werden. Die Sortenreinheit bei den zu trennenden Metallteilen ist für das Metallrecycling nicht ausschlaggebend, weshalb ein grobes Ausstanzen oder Abschneiden der Schaftbereiche mit Metallteilen (z.B. Ösen) ausreichend ist.

Die **Funktionsgruppe der Zuordnung** beinhaltet die Zuordnung und Sortierung der Bauteile nach der Fraktionierung in Ihre Werkstoffgruppen. Diese Sortierung hängt von den jeweils folgenden Recyclingverfahren ab, eine grundsätzliche Sortierung in die eingangs genannten 3 Hauptbaugruppen wird aber in jedem Fall erfolgen. Hinzu kommen ggf. noch weitere Werkstofffraktionen wie z.B. Leder, bioabbaubare Polymerwerkstoffe oder Polyurethane.

Die Material- bzw. Werkstoffgruppendetektion lässt sich mit handelsüblichen Spektrometern (z.B. Nahinfrarotspektrometern – NIR) realisieren, eine Ausführung als Förderbandmesskopf ist die gängigste Variante (z.B. der PAS-H-A03 Distanzmesskopf Fa. Polytec). Wichtig ist hierbei, eine Überlappung einzelner Bauteile zu verhindern, was sich mit Entzerrbändern am günstigsten erreichen lässt. Der Messkopf gibt die entsprechende Auswahl für die jeweilige „Materialstrecke“ an die Ausschleuse-Systeme weiter. Hierfür bieten sich sog. Pick-&-Place-Systeme mit Greifern an, die entweder als Portal- oder als Kransystem ausgeführt sind (Hersteller bspw. Afag, Epson, Igus, etc.). Alternativ können auch Schikanensysteme mit Weichen zum Einsatz kommen, die direkt in/auf die Förderbänder integriert sind.

Aufgrund der hohen Formen-, Größen- und Gewichtsvielfalt der Teile, wird wahrscheinlich die Wahl auf die 2. Variante fallen (Hersteller bspw. MTA-Innovations, Gebhardt-Group, Schubert-Group, etc.). Viele der vorgenannten Hersteller treten auch als Systemanbieter am Markt auf, wahrscheinlich lässt sich diese Funktionsgruppe auch komplett von einem externen Anbieter auslegen und bauen. Da es sich bei den Inhalten dieser Funktionsgruppe Großteils um Aufgabenstellungen handelt, die mit handelsüblichen Systemen gelöst werden können, war deren Ausarbeitung auch nicht Teil des aktuellen Forschungsvorhabens.

Die **Funktionsgruppe der Verwertung** oder Aufbereitung beinhaltet das eigentliche Recycling der zuvor definierten Werkstoffgruppen, die jeweiligen Zuordnungen und ggf. Aufbereitungsverfahren. Grundsätzlich können nach ihrer Verwertungsart die nachfolgenden Stoffgruppen gebildet werden, welche sich getrennt recycelt lassen. Ob dies technisch machbar bzw. ökonomisch/ökologisch sinnvoll ist, hängt neben anderen Faktoren vor allem

an der Machart und Werkstoffkombination der Schuhe sowie der Abnahme der aufbereiteten Rohstoffqualitäten ab.

1. Metallische Werkstoffe werden ohne weitere Aufbereitung/Reinigung direkt in die bestehenden Rücknahmesysteme für Metalle gegeben, dort erfolgt dann das mechanisch / thermische Recycling. Eine besondere Reinheit der abgetrennten Metallfraktionen ist nicht erforderlich.
2. Polyurethane können über eine Polyolyse (z.B. Verfahren Rampf Eco Systems) recycelt werden, allerdings ist dabei hohe Sorten-/Typenreinheit erforderlich. Wie bereits oben erwähnt, ist ein eigenes Verfahren nur für Schuhabfallwerkstoffe nicht wirtschaftlich, eine Integration in bestehende PUR-Recyclinganlagen notwendig.
3. Leder, bioabbaubare Polymere, Naturfasern sowie Textilien auf Stärke- oder Cellulosebasis können biotechnologisch verwertet werden (AP5 & AP6). Bei einer Nutzung von chromgegerbtem Leder, ist eine Abtrennung des Chroms zwingend erforderlich. Hier wurde ein geeignetes Verfahren im Technikumsmaßstab vom PFI entwickelt (TDH – Thermodruckhydrolyse), in Zusammenarbeit mit Gerbereien konnte eine Wiederverwendung des extrahierten Chroms für erneute Gerbungen nachgewiesen werden (AP6). Die verbleibende Biomasse lässt sich zusammen mit o.g. Stofffraktionen biotechnologisch und / oder in Abfallvergärungsanlagen verwerten. Voraussetzung hierfür ist eine sortenreine Trennung der bioabbaubaren Fraktionen von den restlichen Werkstoffen. Ein solches Verfahren könnte parallel zum bisher beschriebenen Prozess laufen, um Teilfraktionen aufzubereiten.
4. Eine vollständig sortenreine Trennung der Materialien des Sohlen-Schaft Verbundes ist mit aktuellen Verfahren nicht möglich bzw. nicht wirtschaftlich darstellbar (AP2/3). Nach aktuellem Stand des Verfahrens, liegt die Trennebene zur Laufsohle hin unterhalb der Brandsohle, d.h. eine Abtrennung der Laufsohle ohne Verunreinigungen durch das Schaftmaterial ist möglich, Reste vom Laufsohlenrand bleiben dann allerdings am Schaft hängen. Nach Entfernung aller Metallteile vom Schaft, ist die aktuell technisch/wirtschaftlich sinnvollste Version, die Schuhe einem spezifischen chemischen Recycling zuzuführen (Siehe AP5). Das Pyrolyse-Verfahren der Fa. Carbolig kann grundsätzlich eine sehr breite Werkstoffbasis aufnehmen und schließt den Werkstoffkreislauf, indem das entstehende Produkt (Naphtha) wieder für die Kunststoffherstellung genommen werden kann.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Im Laufe des Projektes konnte erfolgreich ein Werkstoffkatalog erstellt und die Entwicklung und Konstruktion eines Fraktioniersystems im Labormaßstab fertiggestellt werden. Nach Inbetriebnahme der skalierbaren Laboranlage wurde eine Fraktionierung des Schuhs erfolgreich demonstriert und mit verschiedensten Schuhmodellen unterschiedlicher Hersteller getestet. Weiterhin wurde ein Verfahren zur Verwertung und bioenergetischen Nutzung von Materialkombinationen aus Leder und biobasierten Kunststoffen entwickelt und anhand von Musterschuhen ebenfalls erfolgreich demonstriert. Darüber hinaus konnte die Möglichkeit zum Einsatz mikrowelleninduzierter deaktivierbarer Klebeverbindungen anhand von planaren Prüfkörpern prinzipiell nachgewiesen werden. Eine erfolgreiche Demonstration der Technologie am Sicherheitsschuh konnte im Rahmen der Projektlaufzeit allerdings nicht realisiert werden. Als wesentliche Herausforderung erwies sich der punktgenaue Eintrag der Mikrowellenstrahlung bei komplexen Bausteilen. Weiterführende Entwicklungen bei deaktivierbaren Klebeverbindungen sind Gegenstand aktueller Kooperationen des PFI mit Partnern aus den Bereichen Materialwissenschaft und chemische Modifizierung von Klebstoffen.

Auf Basis der gewonnenen Daten, der Firmenumfragen und vieler Fachgespräche wurde ein in Funktionsgruppen gegliedertes Recyclingkonzept erstellt (AP8 und M6). Im Rahmen eines erfolgreichen Workshops wurden der Branche die Projektergebnisse vorgestellt und die Fraktionierung des Schuhs „live“ demonstriert. Die Inhalte aus den anregenden Diskussionen und Beiträgen der zahlreichen teilnehmenden Unternehmen wurden dokumentiert und sind in die weiteren Projektarbeiten mit eingeflossen.

Insgesamt zeigen die Projektergebnisse, dass die wirtschaftliche Etablierung eines Recyclingsystems in der Schuhindustrie ein recyclingorientiertes Design der Schuhe erfordert, bei dem bereits in der Entwicklung die spätere Verwertung berücksichtigt wird. Vor allem betrifft dies die Reduktion der Werkstoffvielfalt bei einzelnen Modellen oder alternativ der Einsatz von Materialien an bestimmten Schuhen oder Hauptbaugruppen des Schuhs, für die ein einzelnes Recyclingverfahren verfügbar ist (z.B. Lederwerkstoffe oder Polyurethane).

Wie bei allen technischen Prozessen, setzen erst ab bestimmten Mengen die bekannten Skaleneffekte ein, mit denen sich bestimmte Fixkosten auf hohe Stückzahlen umlegen lassen, von daher ist ein entscheidender Punkt, eine hohe Rücklaufquote von Altschuhe zu erreichen. Deutschland weist eine engmaschige und vielfältige Entsorgungsinfrastruktur für unterschiedlichste Werkstoffe, auf wie z.B. Papier, Glas, Altkleider, PET, Metalle, Biomasse, etc. Von daher sind, nach einer erfolgten Sammlung z.B. bei Herstellern, Großkunden oder in Geschäften, die Voraussetzungen geschaffen, damit die Schuhe flächendeckend zu zentralen

Aufbereitungsanlagen geliefert werden und die gewonnenen Werkstoffe wieder in den Produktionsprozess von Bauteilen zurückgeführt werden können. Dies wurde von führenden Recyclingunternehmen bestätigt. Zu beachten ist noch, dass die in der Sicherheitsschuhindustrie anfallenden Abfallmengen zu klein sind, um ausschließlich industriinterne Recyclingverfahren zu nutzen. Gewisse Stoffströme (z.B. Altmetalle, Polyurethane, Biomasse, etc.) sollten in andere Industriezweige fließen, um eine ökonomische und ökologische Wiederverwertung zu gewährleisten.