Sachbericht III 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:	01.03.2021 – 31.08.2021
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
stefan.droege@pfi-biotechnology.de ; benjamin.pacan@pfi-biotechnology.de;

christian.schadewell@pfi-biotechnology.de; peter.schultheis@pfi-germany.de

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

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

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **3**

Tabellenverzeichnis **3**

1.1 Antragsteller 5

1.2 Thema des Vorhabens 5

1.3 Zusammenfassung und Zielsetzung 5

2. Stand der Arbeiten **7**

2.1 Arbeitspaket 1 (Methodenentwicklung, Parameterbestimmung und Erstellung Werkstoffkatalog) 7

2.2 Arbeitspaket 2 (Verfahrensentwicklung eines Fraktioniersystems mit Aufbau einer Demonstrationsanlage im Labormaßstab) 7

2.3 Arbeitspaket 3 (Entwicklung deaktivierbarer polymerbasierter Fügesysteme) 14

2.4 Arbeitspaket 4 (Verwertbarkeitsuntersuchung von recycelbaren Schuhwerkstoffen) 23

2.5 Arbeitspaket 5 (Materialprüfung und Anpassung zum Einsatz biobasierter Werkstoffe und Entwicklung biotechnologischer Recyclingverfahren) 27

2.6 Arbeitspaket 6 (Prüfung der Lederfraktion, Verfahrensentwicklung zur Chromextraktion und energetische Nutzung von Restfraktionen) 30

2.7 Arbeitspaket 7 (Betrachtung der Restfraktionen, Schadstoffanalysen, Einsatzprüfung als Sekundärrohstoffe) 32

2.8 Arbeitspaket 8 (Konzeptionelle Bewertung und Auslegung eines Recyclingkonzeptes unter Berücksichtigung technischer und logistischer Aspekte) 32

2.9 Arbeitspaket 9 (Wirtschaftlichkeitsbetrachtung) 32

2.10 Arbeitspaket 10 (Projektmanagement) 33

3. Zusammenfassung und Ausblick **34**

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: links: Roboter, Robotergrundplatte, Podest (Blau). Rechts: Schweißrauchabsaugung 8
Abbildung 2: links: Schutzeinrichtung: Sicherheitszaun mit zwei Schutztüren, Notabschaltung, ... 9
Abbildung 3: Sichtschutzwände 9
Abbildung 4: Übersicht der Versorgungs-, Steuerungs- und Prozesselemente 10
Abbildung 5: Steuerungs- und Versorgungs-Konzept 10
Abbildung 6: Sicherheitsschuh mit Metall 11
Abbildung 7: Ablaufdiagramm zur Fraktionierung eines Sicherheitsschuhs 12
Abbildung 8: Zerlegte Bestandteile des vorderen Bereichs eines Sicherheitsschuhs 12
Abbildung 9: Mit dem Draht abgetragene Laufsohle mit Überresten der Strobelsohle und des Schaftes 13
Abbildung 10: Modul zur Schaftzerlegung (links) mit Funktionsschema im Detail (rechts) 14
Abbildung 11: Schaft mit modifiziertem Helimitin 15782 HV bestrichen (links) und modifizierter Schuh aus Nubuckleder nach dem Sohleanspritzen (rechts) 15
Abbildung 12: IR-Aufnahmen zweier Sohlen direkt nach Entnahmen aus dem Mikrowellengerät 16
Abbildung 13: Versuchsaufbau (links) sowie IR-Aufnahmen von erwärmten Stellen nach 120 s bei 600 W (Mitte und rechts) 16
Abbildung 14: Versuchsschuh mit getrennter und neu gefügter Sohle 17
Abbildung 15: Schmorstelle an Leitungsband im Vorderfußbereich des Halbschuhs von Steitz Secura 18
Abbildung 16: Rauchentwicklung bei Schuh mit rauem Mikrofaserschaft durch 60 s Mikrowellenbehandlung bei 400 W 19
Abbildung 17: Angeschmolzene Sohle nach 180 s bei 600 W (links) und Schnitt durch die Schmelzstelle in der Zwischensohle im Fersenbereich (rechts) 20
Abbildung 18: 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 21
Abbildung 19: Schäfte der Typen Oxford (links) und Derby (rechts) mit rot markiertem Verlauf der Nähte aus Silver-Tech 30 22
Abbildung 20: Auswahl verschiedener mikrowelleninduzierter Nahtschädigungen an offenliegenden und verstürzten Nähten 22
Abbildung 21: PLA-basiertes Gestrick 23
Abbildung 22: Milchsäureertrag aus der thermochemischen Hydrolyse von PLA-Gewebe bei150 °C 25
Abbildung 23: Miniaturschuh mit Lederschaft, Futter, Nähten und Schnürsenkeln aus PLA sowie Kautschuksohlen 25
Abbildung 24: 20 Paare Sicherheitsschuhe zur Zerkleinerung für Recyclingversuche bei der Carboliq GmbH 26
Abbildung 25: Einsatzbereite Compoundieranlage mit Sidefeeder, gravimetrischen Dosiergeräten, Abluftanlage und Down-Stream-Peripherie 28
Abbildung 26: Bilanzierung von organischen Anteilen und Chromgehalten nach thermischen Aufschluss (150 °C, 1 h Behandlungsdauer) 31

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bestimmte Sohlenhaftung angelehnt an DIN SPEC 53263 durch schrittweises Abreißen der Sohle vom Schaft 19
Tabelle 2: Versuchsparameter für die Hydrolyse von PLA-basierten Gewebe (Behandlungstemperatur 150 °C) 24

Tabelle 3: Zusätzlich beschaffte Kunststoffe sowie Füll- bzw. Verstärkungsstoffe 28
Tabelle 4: Charakterisierung der Lederfraktionen (Wet-blue) 30
Tabelle 5: Zeitplan.....**Fehler! Textmarke nicht definiert.**
Tabelle 6: Meilensteine.....**Fehler! Textmarke nicht definiert.**

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 geplanten Forschungsprojekts ist 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 wird 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 wird daher schwerpunktmäßig die Wertschöpfungskette für die Produktion von Sicherheitsschuhen betrachtet. Hierbei soll die gesamte Wertschöpfungskette betrachtet werden, einschließlich eingesetzter Materialien, der Konstruktion sowie der Bereiche Recycling und Entsorgung. Aufgrund der großen Werkstoffvielfalt am Schuh, soll in Kooperation mit regionalen Unternehmen ein Verfahren zur Fraktionierung des Schuhs entwickelt werden, durch welches dieser in einzelne, definierbare Fraktionen zerlegt wird. Diese Entwicklung findet 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 ist es, einzelne, isolierte Werkstoffgruppen oder unter Umständen ganze Schuhkomponenten (beispielsweise Schutzkappen) wieder für die Produktion von neuen Schuhen als Sekundärrohrstoffe einzusetzen, z.B. als Rezyklate, Füllstoffe, etc. Ergänzend dazu erfolgt 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 ist 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, erfolgt auch eine Prüfung für eine energetische Nutzung der biobasierten Werkstoffe, indem das spezifische Biogaspotential an den im PFI vorhandenen Prüfmaschinen getestet wird.

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 und Task 1.2 sind abgeschlossen (siehe Sachbericht I). Die Parameter und der Werkstoffkatalog werden im weiteren Projektverlauf stetig aktualisiert, neue Entwicklungen und Erkenntnisse aus der Projektarbeit fließen in den Katalog mit ein. Am Projektende wird eine überarbeitete, finale Version des Kataloges ausgegeben.

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 Sicherheitsschuhen in recycelbare Werkstoffgruppen (M1-M6)

Der Task 2.1 ist abgeschlossen (siehe Sachbericht I). Die aktuellen Erkenntnisse zu den Verwertungsverfahren fließen in das Gesamtverfahren sowie in die Anforderungsliste mit ein und werden regelmäßig aktualisiert.

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

<u>Ergänzung zu Methode 3 Heißdrahttrennverfahren:</u>

Da sich im bisherigen Projektverlauf zeigte, dass insbesondere bei Schuhen mit angespritzten Sohlen die Schwächung der Fügeverbindung über Mikrowellenstrahlung und/oder Induktion für eine effektive mechanische Trennung von Sohle und Obermaterial nicht ausreichend ist, wurde als zusätzliche Methodik das Heißdrahttrennverfahren in die Verfahrensentwicklung integriertr. Hierbei wird versucht, mit einem heißen Draht die Sohle vom Schaft abzuschneiden/abzutragen. Hierbei schmilzt der erhitzte Draht das Material und trennt somit, durch eine lineare Bewegung, parallel zur Sohlen-Schaft -Linie, die Sohle von dem Schaft. Durch die Einbindung dieses neuen Verfahrensansatzes, der in der ursprünglichen Planung nicht vorgesehenen war, in Projektablauf ergeben sich Verzögerungen im Zeitplan (siehe auch

Pkt. 4). Dies betrifft u.a. auch die notwendigen Umplanungen und technischen Ergänzungen zur Integration des Verfahrens in die Demonstrationsanlage.
Falls eine sortenreine Trennung unterschiedlicher Kunststoffe unbedingt erforderlich ist, 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.

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 1, links), angefertigt. Die zur Luftreinheitseinhaltung vorgesehene Schweißrauchabsaugung wurde installiert.

Abbildung 1: links: Roboter, Robotergrundplatte, Podest (Blau). Rechts: Schweißrauchabsaugung

Wie in Abbildung 2 (links) gezeigt, wurden die Schutzmaßnahmen wie Sicherheitszaun, Schutztüren, Notschaltungen installiert. Auch Kabelführungsvorrichtungen zur sicheren Aufbewahrung der Leitungen (Schutz vor äußerlicher Einwirkung), wie auch zur Vermeidung von Stolperunfällen, wurden angebracht (Abbildung 2, rechts).

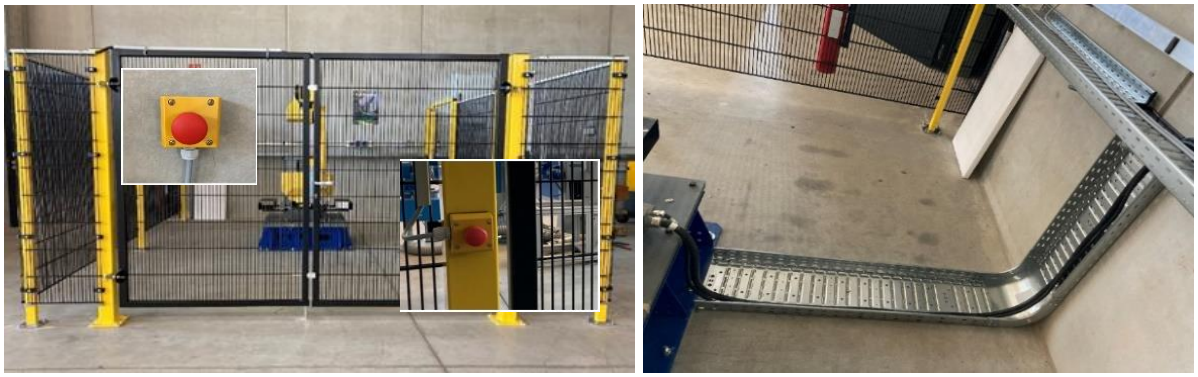


Abbildung 2: links: Schutzeinrichtung: Sicherheitszaun mit zwei Schutztüren, Notabschaltung, rechts: Kabelführungsvorrichtung

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 3).

Abbildung 3: Sichtschutzwände

<u>Das Versorgungs- und Steuer-Konzept für die einzelnen Module und Baueinheiten</u>

Wie in Abbildung 4 und Abbildung 5 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.

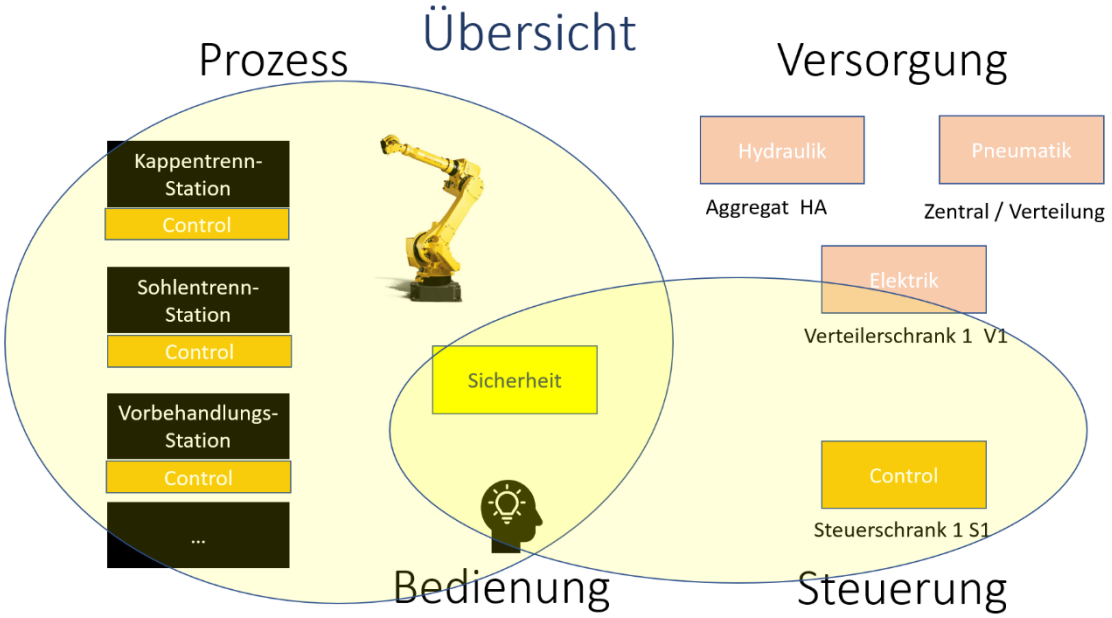


Abbildung 4: Übersicht der Versorgungs-, Steuerungs- und Prozesselemente

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.

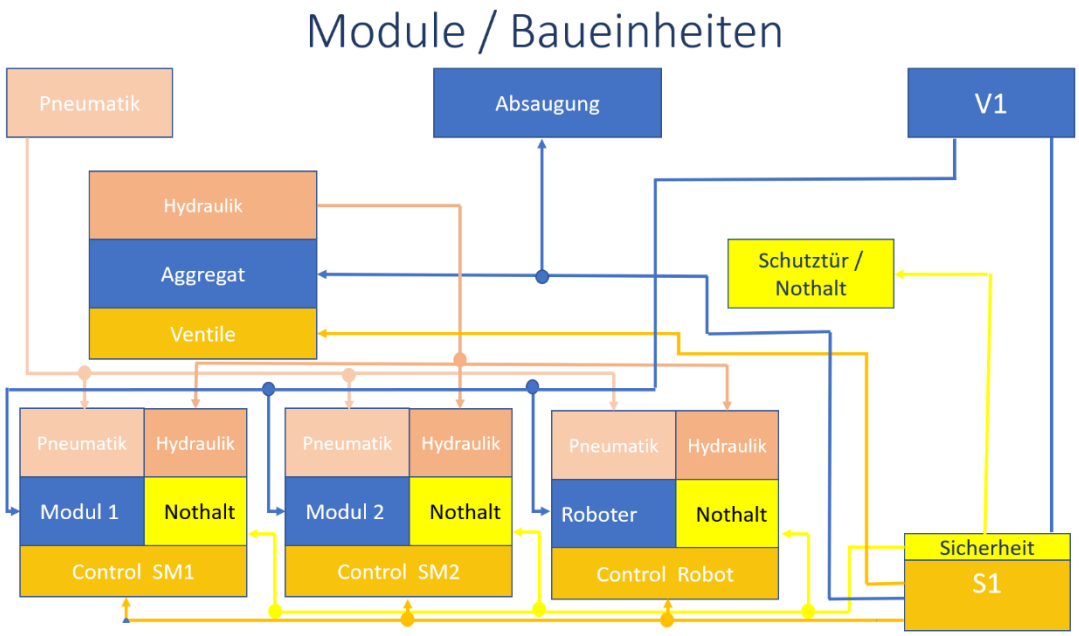


Abbildung 5: Steuerungs- und Versorgungs-Konzept

Die Roboterschulungen an der FANUC-Akademie

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

fanden Aufgrund von der Corona Pandemie, erst in den Monaten Juni, Juli und August (Projektmonate:17,18,19 – 2021) statt, was zu Verzögerungen der Roboter-Inbetriebnahme führte.

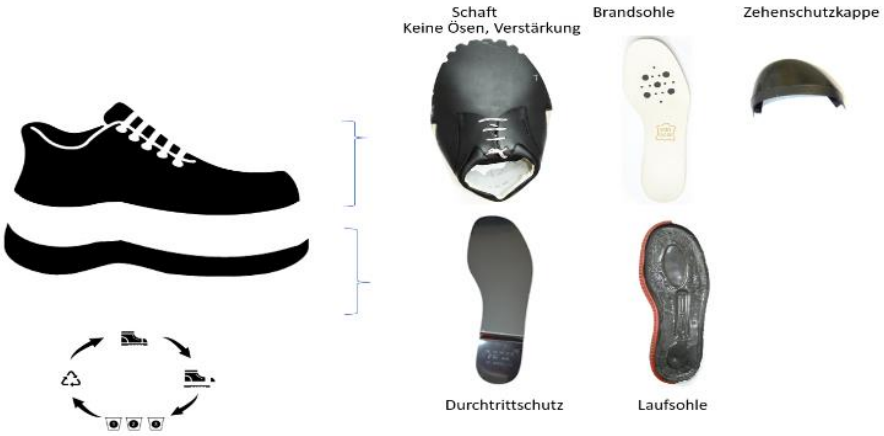


Abbildung 6: Sicherheitsschuh mit Metall

Die auf dem Markt verfügbaren Sicherheitsschuhe beinhalten eine Vielzahl an unterschiedlichen Komponenten und Materialien (Abbildung 6). 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:

<u>Sicherheitsschuhe mit Metall:</u>

- 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)

<u>Sicherheitsschuh ohne Metall:</u>

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

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 7 dargestellt, das mit entsprechender Modulanordnung zur Fraktionierung der Schuhe mit und ohne Metall führt.

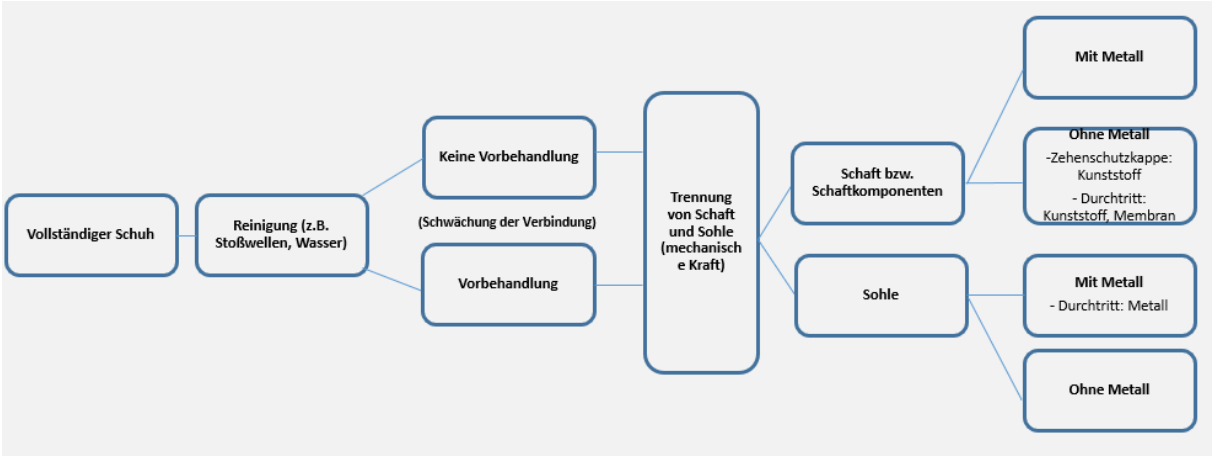


Abbildung 7: Ablaufdiagramm zur Fraktionierung eines Sicherheitsschuhs

Die Stahl-Kappe und der Stahl-Durchtrittsschutz sind immer noch die am häufigsten verwendete Schutzkomponente bei den Sicherheitsschuhen, die es zu trennen gilt. Um die Problematik näher zu veranschaulichen, ist in der Abbildung 8 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 8: 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 9).

Abbildung 9: 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 10, 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 10 (rechts) schematisch dargestellt, perforieren zwei synchronisiert angetriebene und eine gegenläufige Stachelwalze die Materialien innen und außen, spalten die Verbindung und trennen Innenfutter und Obermaterial.

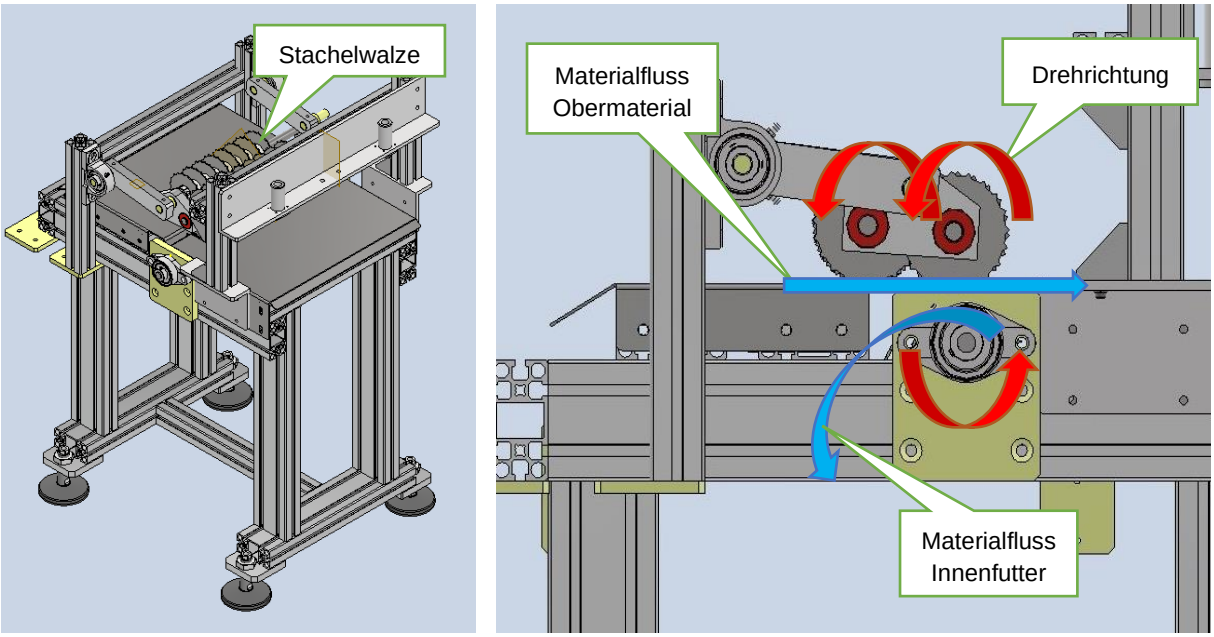


Abbildung 10: Modul zur Schaftzerlegung (links) mit Funktionsschema im Detail (rechts)

2.3 **Arbeitspaket 3** (Entwicklung deaktivierbarer polymerbasierter Fügesysteme)

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)

Die Arbeiten des Task 3.1 sind abgeschlossen (siehe Sachbericht 2).

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

<u>Ergänzung VR1: Entwicklung eines Masterbatch mit optimierten dielektrischen Eigenschaften</u>

Im Gespräch mit der Firma MLS-MWS, wurde ein Verfahren zur indirekten Erhitzung von dielektrisch schwer erwärmbaren Medien diskutiert. Bei diesem wird dem zu erwärmenden Element neben Carbon Black auch Siliziumkarbid (SiC) verwendet.

In einem Ergänzungsversuch wurde der bereits diskutierten Masterbatchrezeptur 4% SiC zugesetzt. Der zusätzliche Versuchsansatz war notwendig, da ohne die entsprechende Optimierung der Masterbatchrezeptur keine ausreichende Erwärmung bestimmter Materialkomponenten erreicht werden konnte. Analog der vorhergehenden Versuche wurde das Gemisch mit einem 500 µm-Rakel ausgerakelt und zu Folie abdampfen lassen. Bei der Mikrowellenbehandlung bei 400 W wurden in 10 s Temperaturen über 350 °C erreicht. Die Vergleichsrezepturen „Masterbatch“ und „Masterbatch getrocknet“ erreicht in 10 s nur 65 °C bzw. 93 °C.

Ergänzung zu VR3: Modifizierung etablierter Klebstoffe

Nachdem bei der Sicherheitsschuhfertigung hauptsächlich eine Direktbesohlung erfolgt, wurde zur Modifizierung Helmitin 15782 HV 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 sekündiger Bestrahlung mit 400 W über 350 °C erreichte und deutliche Zersetzungszeichen zeigte.

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-

Abbildung 11: Schaft mit modifiziertem Helimitin 15782 HV bestrichen (links) und modifizierter Schuh aus Nubuckleder nach dem Sohleanspritzen (rechts)

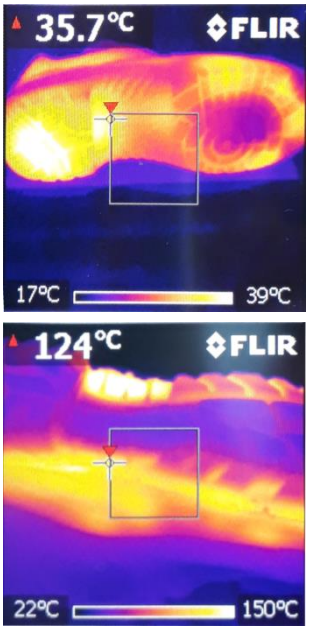
Laschen. Sattdessen wurde die Rezeptur mit 1 % Blähgraphit als Treibmittel (VR2) versetzt und direkt auf Schäfte aufgetragen (Abbildung 11), die Steitz Sekura zur Verfügung stellte und im regulären Besohlungsprozess mit verarbeitete. Um den Einfluss verschiedener Obermaterialien zu sehen, fiel die Wahl auf Schäfte aus Glattleder, Nubukleder sowie glatter und rauer Mikrofaser.

VR4: Ergänzungsuntersuchungen zu modifizierten Schuhen

Aufgrund der Sohlenaufschmelzungen 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 12 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 Fernsbereichs.

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 12: 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 Erwämung 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 13 (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

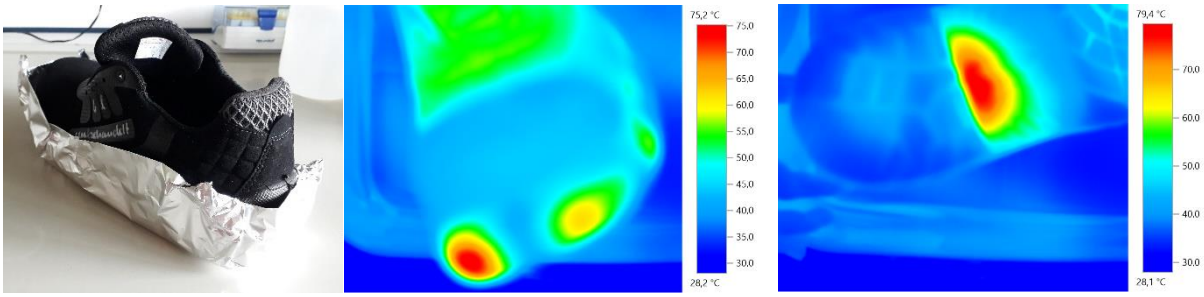


Abbildung 13: Versuchsaufbau (links) sowie IR-Aufnahmen von erwärmten Stellen nach 120 s bei 600 W (Mitte und rechts)

an der Spitzte und im Gelelenk am Übergang zur Sohle (Abbildung 13 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 besser zu verhindern und auf eine optimiertere Modifikationsschicht zu lenken.

Abbildung 14: 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 Durchtrittsschutz abgeschnitten und mit verschiedenen Rezepturen des Masterbatchs wieder zusammengefügt (Abbildung 14). 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.

<u>VR5: Dielektrisches Erwärmungsverhalten von un-/ modifizierten Schuhen</u>

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)) sowei die Ausbildung von Schmorstellen an der Perforation im Vorderfußbereich von a).
Wie in Abbildung 15 zu sehen begrenzen sich die Stellen auf die Perforation, was auf die

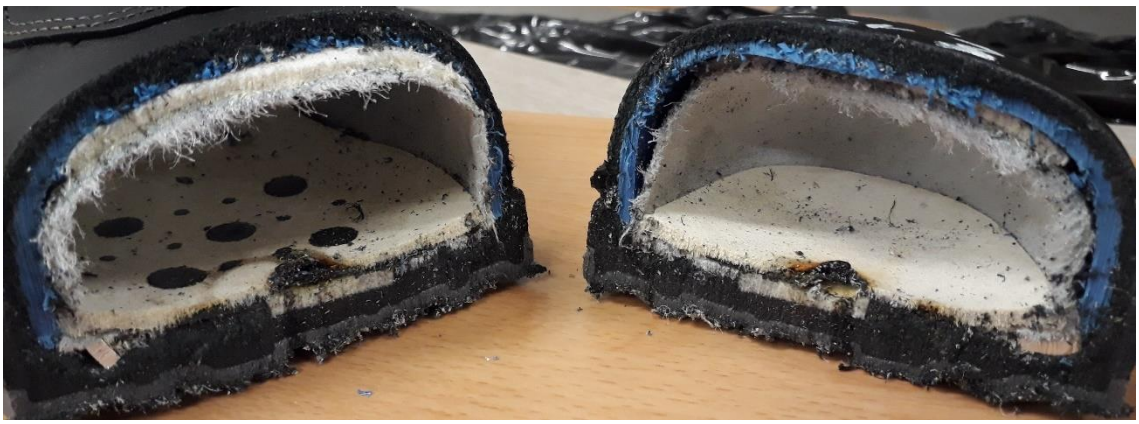


Abbildung 15: Schmorstelle an Leitungsband im Vorderfußbereich des Halbschuhs von Steitz Secura

Erwärmung der elektrisch leitfähigen Kontaktfläche (schwarze Kreise) zurückzuführen ist. Abseits dieser Beobachtung weisen beide Modelle unter den genannten Bedingungen keine Erwämungen über 70 °C auf.

2. Dielektrische Erwämung 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 16), 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 Anlehlung 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 1 am Beispiel des Modells mit Glattlederschaft aufgeführt, zeigen die ermittelten Werte keine Hinweise auf eine Schwächung der modifizierten Fügeverbindung durch die Mikrowellenbehandlung.

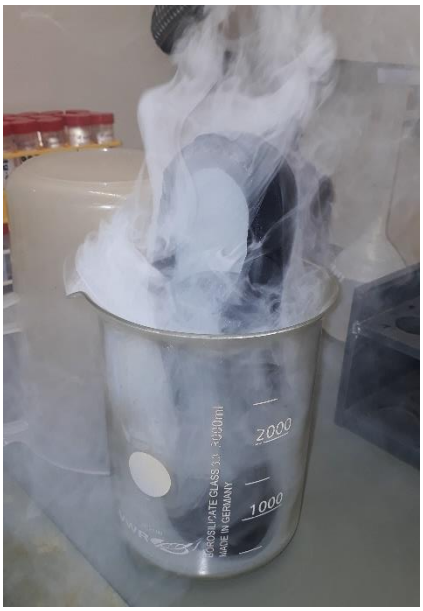


Abbildung 16: Rauchentwicklung bei Schuh mit rauem Mikrofaserschaft durch 60 s Mikrowellenbehandlung bei 400 W

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

Tabelle 1: Bestimmte Sohlenhaftung angelehnt an DIN SPEC 53263 durch schrittweises Abreißen der Sohle vom Schaft

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 nachvolgender 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 17).

Abbildung 17: 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 Erwämzeit und deutlich sichtbare Schmelzstellen wird zudem geschlossen, dass das Sohlenmaterial mehr Anregung und somit Erwämung durch die Mikrowellen erfährt als die Manipulationsschicht. Dies wird auf das größere verfügbare Materialvolumen zurückgeführt, das 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

Sind die notwendigen Optimierungen abgeschlossen können weitere Realversuche durchgeführt werden.

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.

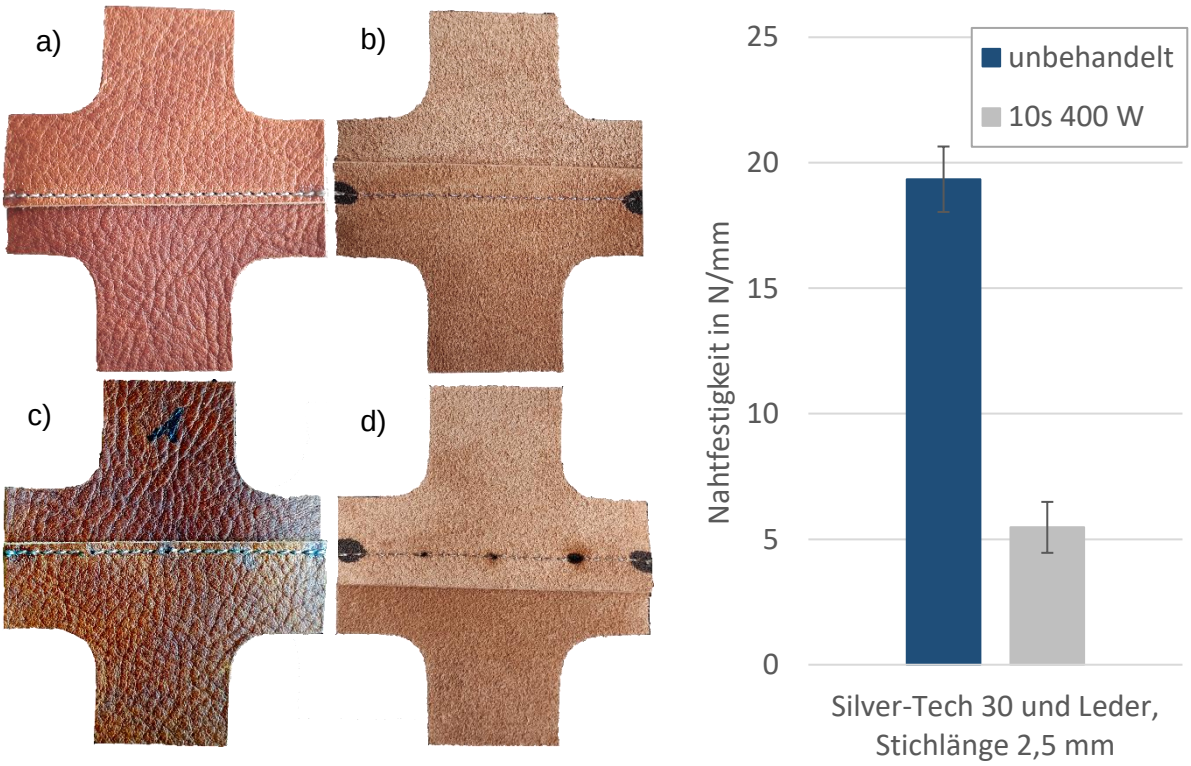


Abbildung 18: Vorder- und rückseitige Ansicht einer Lederprobe mit Silver-Tech 30-Naht vor (a und b) und nach 10 s Mikrowellenbehandlung bei 400 W (c und d) und Vergleich der bestimmten Nahtfestigkeiten

Entsprechend Abbildung 18 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 einem 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±1,30) N/mm während nach der Behandlung nur noch (5,47±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 lerdernen Aussenschaft und Futterteil, welche, inklusive Versteifungskappen aus Lefa, durch eine Latex-Dispersion aufeinander gefügt wurden. Die Verbindungsnähte durch beide Lagen erfolgten mit Silver-Tech 30-Garn (s. Abbildung 19, rote Markierungen). Die Nähte des Derby-Schafts verlaufen offenliegend entlang des Schuheinstiegs und der Lasche. Der Typ Oxford wurde entlang der oberen Schaft- und Laschenkante verstürzt vernäht und zeigt nur entlang der Schnürung und der Quatiere offenliegende Nähte.

Abbildung 19: Schäfte der Typen Oxford (links) und Derby (rechts) mit rot markiertem Verlauf der Nähte aus Silver-Tech 30

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

Abbildung 20: Auswahl verschiedener mikrowelleninduzierter Nahtschädigungen an offenliegenden und verstürzten Nähten

Beide Schäfte wurden je 30 s lang bei 400 W in der Mikrowelle behandelt. Wie in Abbildung 20 gezeigt resultieren hieraus analoge Schädigungsmuster wie bei den vorab geprüften Nahfestigkeitsproben. Auf eine mechanische Prüfung der Nahtfestigkeit an den Schäften wurde aufgrund der komplexeren Geometrie verzichtet. Sobald das Modul zur Trennung der Schaftlagen betreibsbereit ist, sollen deren Trennung hierdurch erfolgen.

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)

Die Arbeiten des Task 4.1 sind abgeschlossen (siehe Sachbericht 2).

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

Rohstoffrückgewinnung von PLA durch Thermodruckhydrolyse

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass Verfahren der Thermodruckhydrolyse bei moderaten Aufschlussbedingungen für eine Rohstoffrückgewinnung von recyclierten PLA-Fraktionen 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 verarbeiteten PLA. Die Herstellung PLA-basierten Zwirn bzw. 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 21, PLA-basiertes Strickmuster).

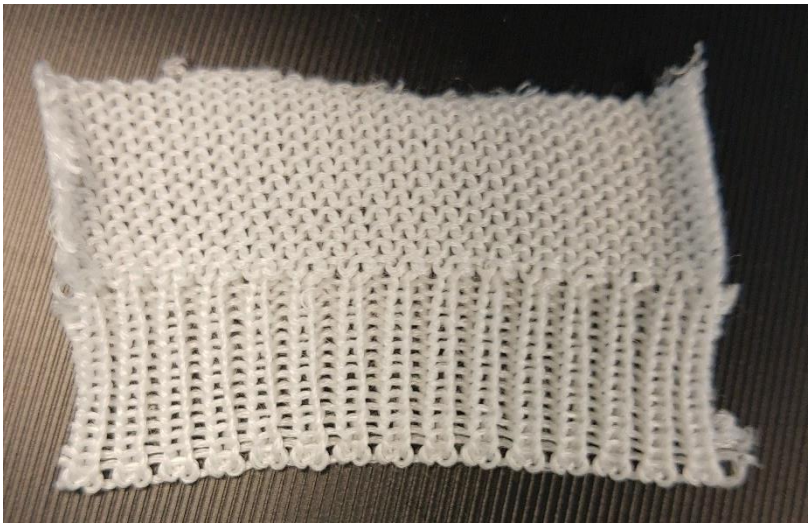


Abbildung 21: PLA-basiertes Gestrick

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 HNO_3 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 5 zeigt eine Auswahl der durchgeführten Aufschlussexperimente bei einer einheitlichen Einwaage von 2 g auf 20 g Aufschlusslösung (10 %) und einer Behandlungstemperatur von 150 °C.

Ansätze	**Zeit In min**	**NaOH**	**HNO_3**	**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 %

Tabelle 2: Versuchsparameter für die Hydrolyse von PLA-basierten Gewebe (Behandlungstemperatur 150 °C)

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass mit NaOH als Additiv eine vergleichbare Hydrolyse wie mit HNO_3 und Milchsäure erreicht wird (siehe Abb. 23). 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.

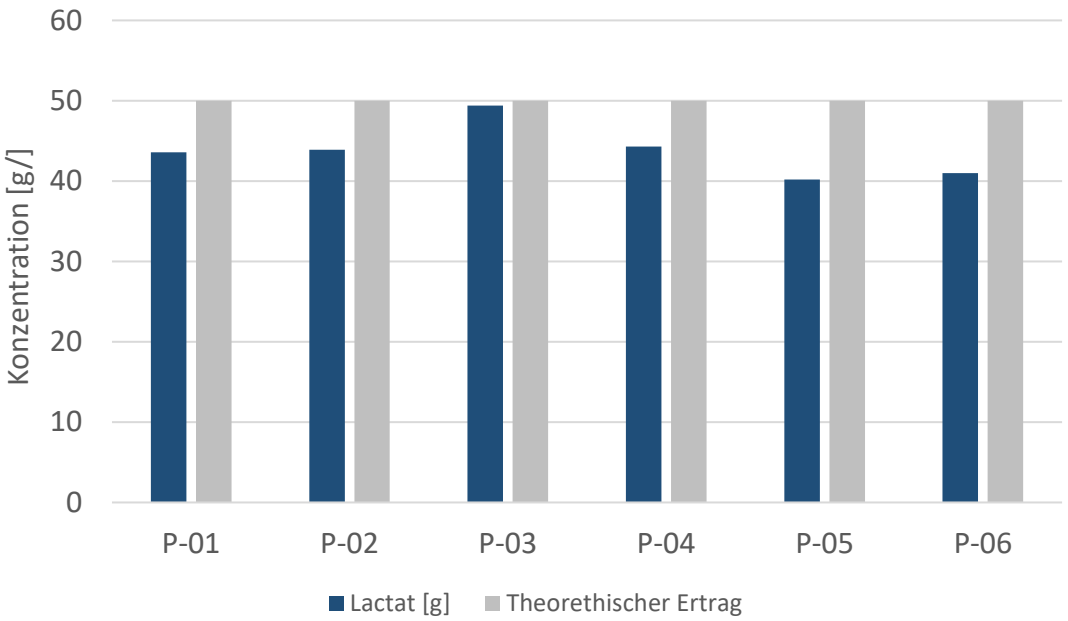


Abbildung 22: Milchsäureertrag aus der thermochemischen Hydrolyse von PLA-Gewebe bei150 °C

Entsprechende Untersuchungen von Leder/PLA Mischfraktionen mit variierenden Massenverhältnissen sowie die weitere Optimierung der Aufschlussparameter sind Gegenstand laufendender Arbeiten.

Nach erfolgreicher Optimierung sollen die Aufschlussparameter an Gesamtschuhen wie den am PFI und ISC gefertigten Miniaturschuhen in Abbildung 23 angewendet werden.

Abbildung 23: Miniaturschuh mit Lederschaft, Futter, Nähten und Schnürsenkeln aus PLA sowie Kautschuksohlen

Recycling durch Verflüssigung von organischen Werkstoffen

Konventionellen Recyclingmethoden die auf mechanischen (zerkleinern) oder thermomechanischen Prinzipen 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 ein größeren Recyclingströmen eingebracht werden können, können chemische Recyclingtechnologien eine Lösung sein. Wie bereits im Rahmen von Sachbericht II erwähnt, sind solche Prozesse 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

Abbildung 24: 20 Paare Sicherheitsschuhe zur Zerkleinerung für Recyclingversuche bei der Carboliq GmbH

verwendeten Anlage werden kohlenstoffbasierte Materialien durch kombinierte Anwendung thermischer, katalytischer und mechanochemischer Mechanismen verflüssigt. Das resultierende Recyclingöl dient als Alternative zu Raffinerieöl und wird bereits heute von Chemiekonzernen als Zusatz-Rohstoffquelle in Steamcrackern verwendet.

Nach Gesprächen mit Carboliq 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 24 zu sehen, konnten hierdurch 15 Paare getragene und aussortierte Sicherheitsschuhe und -Stiefel gesammelt werden, die mit fünf Paaren neuwertigen Sicherheitsschuhen ergänzt wurden. Diese werden aktuell händisch fraktioniert, klassifiziert und zuletzt die metallfreien Fraktionen zerkleinert. Das zerkleinerte Material wird gemischt an Carboliq weitergegeben.
Bei erfolgsversprechenden Ergebnissen bestünde die Möglichkeit eines industriellen Testlaufs an der Pilotanalage in Enningerloh. Hierzu würden 10-20 t gesammelter Schuhe und ein Finanzvolumen von ca. 140.000 € benötigt werden.

Task 4.3: Einsatzprüfung als Rezyklate / Füllstoffe (M16 – M22)
Bislang wurden mögliche Einsatzbereiche für mögliche Rezyklate nur theoretisch betrachtet (s. Task 4.1 und 4.2). Sobald reale Fraktionen vorliegen, sind praktische Versuche geplant.

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

Zeitplan	Monate 3 bis 26 nach Beginn des Forschungsvorhabens

Die seit Herbst 2020 bestehenden Verzögerungen konnten nicht aufholt werden, da erst im Frühjahr 2021 alle Maschinen der Compoundierstrecke geliefert wurden. Notwendige periphere Arbeiten, wie

- elektrische Einbindung der Dosiergeräte
- Installation des Zu- und Abwassers und
- Aufbau der Abluftanlage

konnten somit erst beauftragt werden als die finale Positionierung und Ausrichtung der Gesamtanlage abgeschlossen war.

Task 5.1: Auswahl und Bewertung biobasierter Werkstoffe (M3-M6)
Die Arbeiten des Task 5.1 sind abgeschlossen (siehe Sachbericht 2).

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 25 gezeigt, ist die Anlage nun mit zwei gravimetrischen

Dosiergeräten, einer Abluftanlage zum Abzug flüchtiger Bestandteile vollständig aufgebaut und einsatzbereit.

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

Abbildung 25: Einsatzbereite Compoundieranlage mit Sidefeeder, gravimetrischen Dosiergeräten, Abluftanlage und Down-Stream-Peripherie

In Vorbereitung auf die ersten Compoundierungen von Materialien für den Einsatz im (Sicherheits-) Schuhbereich wurden weitere Materialien beschafft. Neben weiteren Polymeren wurde der Fokus auch auf Füll- und Verstärkungsstoffe gelegt (Tabelle 3).

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 3: Zusätzlich beschaffte Kunststoffe sowie Füll- bzw. Verstärkungsstoffe

Wie bereits in Sachbericht II 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 Ackebohnenmehl geplant. Ergänzend sind zudem Versuche mit PHA und PBS angedacht.

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

Die in Task 5.3 angedachten Versuche und Untersuchungen konnten bislang noch nicht durchgeführt werden. Sobald erfolgsversprechende Rezepturen und Compounds erarbeitet wurden, werden diese hinsichtlich eines thermomechanischen Recyclings untersucht und geeignete biotechnologische Verfahren zur bioenergetischen Reststoffverwertung entwickelt.

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. beschäftigt 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 Spannbreite der ermittelten prozessrelevanten Parameter sind der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen.

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

Tabelle 4: Charakterisierung der Lederfraktionen (Wet-blue)

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 Spannbreite 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 H_2O ohne Additiv als Referenz) sind in Abbildung 26 beispielhaft dargestellt.

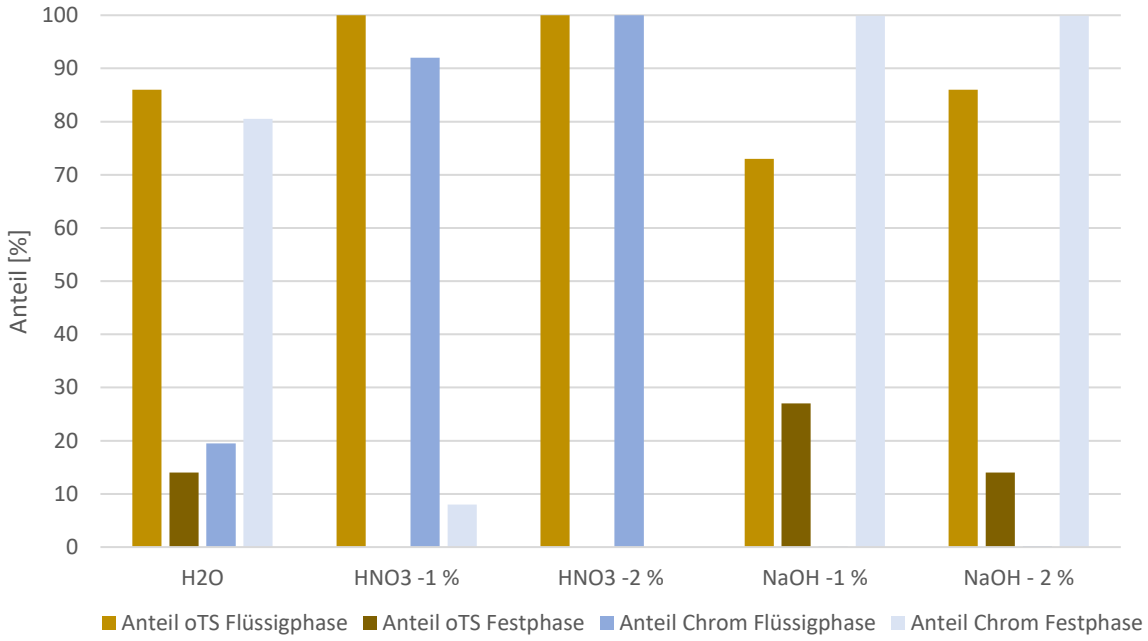


Abbildung 26: Bilanzierung von organischen Anteilen und Chromgehalten nach thermischem Aufschluss (150 °C, 1 h Behandlungsdauer)

Es zeigte sich, dass bei einer Temperatur von 150 °C bereist ohne Additiv (Ansatz H_2O) ein Großteil der Organik (~ 85 %) vollständig gelöst wird. Allerdings gehen auch rund 20 % des Chroms in die Flüssigphase so das 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 weitere Optimierung der Aufschlussbedingungen ist Gegenstand laufender Arbeiten. Weiterhin erfolgen entsprechende Untersuchungen an verarbeiteten Altlederfraktionen, um zu prüfen, ob im Vergleich zu Wet-blue Leder weitere verfahrenstechnische Anpassungen notwendig sind. Die gewonnenen chromfreien und mit Organik angereicherten

Flüssigfraktionen werden in der zweiten Phase des AP6 auf energetische Verwertbarkeit geprüft (Task 6.2.).

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

Zu diesem Task wurden im Berichtszeitraum noch keine Arbeiten durchgeführt.

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

Zeitplan	Monate 25 bis 30 nach Beginn des Forschungsvorhabens

Zu diesem Arbeitspaket wurden im Berichtszeitraum noch keine Arbeiten durchgeführt.

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

Die erste Phase des Arbeitspaketes 8 wurde planmäßig abgeschlossen (siehe Sachbericht I). Die zweite Phase des Arbeitspaketes wird planmäßig in Monat 26 begonnen, Erkenntnisse aus Recherchen und Firmengespräche werden über den Projektverlauf hinweg dokumentiert und fließen in die Arbeiten mit ein.

2.9 **Arbeitspaket 9** (Wirtschaftlichkeitsbetrachtung)

Zeitplan	Monate 27 bis 30 nach Beginn des Forschungsvorhabens

Zu diesem Arbeitspaket wurden im Berichtszeitraum noch keine Arbeiten durchgeführt.

2.10 **Arbeitspaket 10** (Projektmanagement)

Zeitplan	Monate 1 bis 30 nach Beginn des Forschungsvorhabens

Im Rahmen des Projektmanagements wurde auf Projektebene ein Steuerungsteam bestehend aus den Koordinatoren und den Leitern der Abteilungen Technik und Forschungsanlagen gebildet. Das Team ist verantwortlich für die Gesamtkoordination, die Ablauf- und Meilensteinplanung und das projektinterne Qualitätsmanagement. Weiterhin obliegt dem Team die Abstimmung mit den beteiligten Unternehmen sowie die Organisation und Durchführung von Projekttreffen und die Öffentlichkeitsarbeit. Das Steuerungsteam trifft sich monatlich, um den Projektverlauf zu besprechen und das weitere Vorgehen zu planen. Auf der Arbeitsebene wurden mehrere AP-Teams eingerichtet, die für die Versuchsdurchführung und Ergebnisdokumentation in den einzelnen Arbeitspaketen verantwortlich sind und regelmäßig an die verantwortlichen Mitarbeiter des Steuerungsteams berichten. Weiterhin war es möglich, viele Einzelgespräche mit den beteiligten Firmen sowie weiteren Unternehmen und Instituten bezüglich der Bereitstellung von Materialien und Mustern sowie der Anfertigung von modifizierten Baugruppen durchzuführen. Ergänzend dazu besteht regelmäßiger Kontakt zu Verbänden aus der Schuhindustrie und verschiedenen Recyclingunternehmen. Dabei wurden u.a. auch schon Erfahrungen mit genehmigungsrechtlichen Hindernissen bei der Sammlung und Logistik festgestellt.

Im Hinblick auf die Öffentlichkeitsarbeit sind einigte Veröffentlichungen sowie Tagungsbesuche noch in diesem Jahr geplant, weiterhin wird die eigene Webseite für das Projekt aktualisiert (www.innoprokmu.de).

3. Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund des aktuellen Bearbeitungsstandes in den Arbeitspaketen 2 und 3, den neuen Erkenntnissen sowie den geplanten Versuchen in Task 4.2., den Lieferverzögerungen für die Extrusionsanlage (AP 5 – siehe auch SBII) sowie den aktuellen Lieferschwierigkeiten bei Bauteilen und Werkstoffen gehen wir von einer Projektverzögerung von ca. 3 - 5 Monaten aus. Insbesondere die Lieferschwierigkeiten bei Elektronikbauteilen erschweren Optimierungen an der Steuerung der Fraktioniereinheiten erheblich. Da die Ergebnisse der Einzelversuche sich auch auf die Verwertbarkeitsuntersuchungen und Optimierungen in anderen Arbeitspaketen auswirken, verschiebt sich die Fertigstellung der Tasks 2.3, 3.2, 3.3, 4.2, 4.3, 5.2 und 5.3 sowie die Meilensteine M4, M5 und M6 um den angegebenen Zeitraum. Es ist davon auszugehen, dass sich die Arbeitspakete AP 6, AP7, AP8 und AP9 ebenfalls um den gleichen Zeitraum nach hinten schieben. Die weiteren Versuche in AP3 an den modifizierten Gesamtschuhen (siehe VR4) werden zeigen, inwieweit eine rein chemische Vorbehandlung des Schuhes bei der Fertigung ausreichend ist oder ob zusätzliche mechanische Eingriffe erfolgen sollten, um die Fraktionierung gemäß des Anforderungskataloges durchzuführen. Dies wird dann mit aktuellen Erkenntnissen von den Entsorgern, den Herstellern und externen Unternehmen abgeglichen, um u.a. den Umfang der einzelnen Werkstofffraktionen zu spezifizieren.

Die neuen Ansätze für die chemischen Recyclingverfahren (Task 4.2) sind grundsätzlich sehr vielversprechend, insbesondere Verfahren mit denen der gesamte enthaltene Kohlenstoff gemeinsam in einer Werkstofffraktion recycelt werden kann und Verunreinigungen und Alterungsprozesse an den Altschuhen keine große Rolle spielen. Dies würde auch den Aufbau der Fraktioniereinheiten einfacher gestalten und sich positiv auf die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung auswirken. Angaben zur Realisierbarkeit lassen sich jedoch erst nach den Laborversuchen machen.

Bezugnehmend auf die Verwertbarkeit von biobasierten Werkstoffen wurde, aufbauend auf den in SBII vorgestellten Grundlagen, ein Durchbruch erzielt, indem die Leder- und PLA-Fraktionen gemeinsam in einem Verfahren verwertet werden konnten (siehe AP6) und dies unabhängig davon, ob die PLA Fraktion als Gewebe vorliegt oder nicht. Dies eröffnet grundsätzlich neue Anwendungsfelder, insbesondere im Schaftbau. Wenn sich weitere Schaftbauteile (Hinterkappen, Schäume, Polster oder Verstärkungen) ebenfalls aus PLA und/oder Leder fertigen ließen und eine gemeinsame, biotechnologische Verwertung möglich ist, wäre dies ein paralleler Ansatz die Fraktionierung und das Recycling von Sicherheitsschuhen zu vereinfachen.