

NanoAdd

Ergebnisbericht

Die Bedeutung von funktionellen
Füllstoffen und nanoskaligen
Additiven für Kunststoffe in der
Kreislaufwirtschaft

Bundesministerium für Verkehr, Innovation und
Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien
www.bmvit.gv.at
infothek.bmvit.gv.at

Projektverantwortliche AutorInnen:

Part, Florian
Prenner, Stefanie
Pavlicek, Anna
Greßler, Sabine
Kurz, Andrea
Jung-Waclik, Sabine
Resch, Susanne
Falk, Andreas
Lielacher, Robert
Huber-Humer, Marion

Korrespondenz: florian.part@boku.ac.at

Wien, 31.01.2019

Projektverantwortliche Institutionen:

Universität für Bodenkultur Wien
 Department für Wasser – Atmosphäre – Umwelt
 Institut für Abfallwirtschaft
 Muthgasse 107, 1190 Wien
 Homepage: <https://boku.ac.at/wau/abf>



DI Dr. Florian Part (Projektleiter)
 Univ.Prof.ⁱⁿ DIⁱⁿ Dr.ⁱⁿ Marion Huber-Humer (Co-Projektleiterin)
 Anna Pavlicek, MSc., MSc.

Wissenschaftliche PartnerInnen:

Mag.^a Sabine Greßler (freiberufliche Wissenschaftlerin)

Brimatech Services GmbH
 Lothringerstraße 14/3, 1030 Wien
 Homepage: <https://www.brimatech.at/>



DIⁱⁿ Stefanie Prenner
 Mag. Dr.ⁱⁿ Sabine Jung-Waclik
 Mag. DIⁱⁿ Andrea Kurz

BioNanoNet Forschungsgesellschaft mbH
 Steyergasse 17, 8010 Graz
 Homepage: <https://www.bnn.at/>



Mag.^a Susanne Resch, MSc.
 Andreas Falk, MSc.

IndustriepartnerInnen:

POLYMERWERKSTATT GmbH
 Dr.-Franz-Wilhelm-Straße 2, 3500 Krems an der Donau
 DI Robert Lielacher, MSc
 Homepage: <http://polymerwerkstatt.com>



Im Rahmen des österreichischen Programmes NANO Environment Health and Safety mit Unterstützung von:

Bundesministerium
 Verkehr, Innovation
 und Technologie

Bundesministerium
 Landwirtschaft, Regionen
 und Tourismus

FFG
 Österreichische
 Forschungsförderungsgesellschaft

Inhalt

Kurzfassung	1
1 Einleitung	3
1.1 Ziele der 5. Ausschreibung im NANO EHS Programm	3
1.2 Projekthintergrund und -ziele	3
1.3 Begriffserläuterungen	6
2 Vorgehensweise und angewandte Methoden	9
2.1 Wissenschaftliches Review	10
2.2 ExpertInnen-Workshop	10
2.3 Unternehmensanalyse	11
2.4 Auswertung von technischen Datenblättern	12
2.5 Stoffflussanalyse	13
3 Studienergebnisse	14
3.1 Nano-Additive im Überblick	14
3.2 Darstellung der Marktsituation nach TRLs	18
3.2.1 Angewandte Forschung (TRL 1 bis 4)	18
3.2.2 Prototypenentwicklung (TRL 5 bis 7)	25
3.2.3 Markt- oder serienreife Entwicklungen (TRL 8 bis 9)	26
3.3 Marktsituation in Österreich	28
3.3.1 Ergebnisse aus ExpertInnen-Workshop	28
3.3.2 Ergebnisse aus Unternehmensanalyse	31
3.3.3 Auswertung technischer Datenblätter zur Nano-Klassifikation	34
3.3.4 Abschätzung des Marktpotentials in Österreich	37
3.4 Die Rolle in der Kreislaufwirtschaft	39
3.4.1 Auswahl eines relevanten Produktbeispiels	39
3.4.2 Stoffflussanalyse für Autoreifen mit Carbon Black	39
4 Kernaussagen	45
5 Fazit und Empfehlungen	46
Literaturverzeichnis	49
Anhang	58

Kurzfassung

Der sichere Umgang mit „Advanced Materials“ und Nanomaterialien ist bis dato noch nicht ausreichend erforscht. Zu diesen neuartigen Materialien zählen auch Nano-Additive, welche in der Herstellung von Kunststoffen eingesetzt werden. Solche „Polymer-Nanokomposite“ (engl. *Polymer-Nanocomposites* – PNCs) weisen besondere Eigenschaften auf, welche die mechanischen, elektrisch / thermisch leitfähigen, bioziden, flammschützenden oder Barriere-Eigenschaften von Kunststoffen verbessern. Durch ihren Einsatz können sowohl positive Umwelteffekte (z. B. durch Gewichtseinsparung und dadurch bedingte Ressourcenschonung, Substitution von umweltproblematischen Substanzen), als auch negative Auswirkungen resultieren (z. B. durch unbeabsichtigte Freisetzung und inhalative Aufnahme). Im Projekt „NanoAdd“ wurde daher die Rolle der Nano-Additive in der Kreislaufwirtschaft von Kunststoffen und ihre möglichen Umweltauswirkung näher untersucht. Der Stand des Wissens wurde zuerst in Form eines „NanoTrust-Dossiers“ publiziert¹. Zudem wurden Unternehmensbefragungen, ein ExpertInnen-Workshop sowie vertiefende Marktanalysen auf Basis von technischen Datenblättern und branchenspezifischen Datenbanken durchgeführt. Ausgehend von den gesammelten Informationen wurde ein repräsentatives Produktbeispiel ausgewählt, für welches eine Stoffflussanalyse (SFA) durchgeführt wurde.

PNCs werden weltweit bereits als Verpackungsmaterialien, in der Automobilindustrie, der Luft- und Raumfahrt sowie in der Energietechnologie, aber auch in Sportartikeln oder medizinischen Produkten eingesetzt. Anhand der vertiefenden Marktanalysen stellte sich jedoch heraus, dass sich derzeit nur wenige kommerzielle Anwendungen erfolgreich durchsetzen konnten. Die befragten österreichischen Unternehmen (Kunststoffhersteller im Spritzgussverfahren) gaben an, dass nanoskaliges Carbon Black (CB), Carbon Nanotubes, Nano-Tone, Titan- und Siliziumdioxid in der Produktentwicklung bereits in Betracht gezogen und getestet wurden. Die tatsächlichen Einsatzmengen sind jedoch nicht genau bekannt, da die in Kunststoffen verarbeitenden Mengen nur im Falle von Bioziden, Kosmetika oder Lebensmittelkontaktmaterialien nach europäischen Chemikalienrecht gemeldet werden müssen. Oftmals ist es für die verarbeitenden Betriebe (Compoundierer und Spritzgießer) kaum nachvollziehbar, ob überhaupt ein Nanomaterial vorliegt, da eine Nano-Klassifikation nach europäischer Definition aufgrund fehlender Herstellerangaben zur Primärpartikelgröße und/oder spezifischen Oberfläche der im Handel erhältlichen Additive zumeist fehlt. Eine selbst durchgeführte Abschätzung auf Basis der Industriedatenbank zu Produktionskapazitäten hat ergeben, dass das theoretische Marktpotential in Österreich für PNC-Produkte und -Halbzeuge zwischen 3.000 und 16.000 t pro Jahr liegt. Die tatsächliche Verwendung

¹ Greßler et al. (2019) downloadbar unter: <http://epub.oeaw.ac.at/0xc1aa5576%200x003b0f5b.pdf>

von Nano-Additiven wird laut Befragungen vorwiegend durch die hohen Marktpreise im Vergleich zu konventionellen Additiven / Füllstoffen und die schlechte Verarbeitbarkeit (Dispergierbarkeit) gehemmt. Neue PNC-Produkte führen darüber hinaus zu hohen Entwicklungskosten (aufgrund des zusätzlich nötigen (externen) Fachwissens, eventueller Umstellung der Produktion, schwer vorhersehbarer Patentierungskosten etc.). Zusätzlich müsste deren erwarteter Nutzen gegenüber dem konventionellen Produkt nachgewiesen werden, um eine Marktdurchdringung sicherstellen zu können. Die Unternehmen gaben auch bekannt, dass weiterhin Bedenken hinsichtlich des ArbeitnehmerInnenschutzes, möglicher Freisetzung von Nano-Additiven während des Gebrauchs sowie der nicht auszuschließenden Anreicherung in Recyclingprodukten (Verschleppung potenzieller Schadstoffe) existieren. Als markt- und mengenrelevantes Produktbeispiel wurde Carbon Black (CB) identifiziert, welches nanoskalig als Pigment für diverse Kunststoffe oder mikroskalig als Füllstoff in Autoreifen eingesetzt wird. Die SFA bzw. Emissionsmodellierung am Beispiel von CB-haltigen Fahrzeugreifen hat ergeben, dass durch Reifenabnutzung in Österreich jährlich ca. 15.600 t an abgeriebenen Nano- und Mikroplastikpartikel in die Umwelt freigesetzt werden und somit zu erhöhten Ultra-/Feinstaub-belastung führen. Im Hinblick auf die Entsorgungsphase wird ca. 24% des in Altreifen befindlichen CBs durch Rundumerneuerung der Reifen (Reuse) und stofflicher Verwertung im Kreislauf gehalten. Der Großteil des CBs wird jedoch während der Altreifen-Mitverbrennung zu CO₂ umgewandelt oder nach der Abfallbehandlung als CB-haltiger Reststoff deponiert. Im Sinne des Vorsorgeprinzips sollte daher im Falle neuartiger Kompositmaterialien an Designkonzepten wie „Safe by Design“ und „Design for Recycling“ gearbeitet und sicherheitsrelevante Informationen frei zugänglich gemacht werden.

1 Einleitung

1.1 Ziele der 5. Ausschreibung im NANO EHS Programm

Im März 2010 wurde vom Ministerrat der Österreichische Aktionsplan für Nanotechnologie (ÖNAP) verabschiedet, um gezielt die umwelt- und gesundheitsbezogene Forschung zur Abschätzung der Risiken von synthetischen Nanomaterialien zu fördern. Eines der Instrumente zur Umsetzung ist das österreichische „*NANO Environment, Health and Safety*“ Forschungsprogramm (kurz NANO EHS).

In der gegenständlichen, 5. nationalen Ausschreibung des NANO EHS Programmes war es Ziel, die Rolle von „Nanomaterialien“ und „Advanced Materials“ in der Kreislaufwirtschaft näher zu untersuchen. Laut Ausschreibungsleitfaden der FFG (2017) sollen folgende operativen Ziele verfolgt werden:

- Entwicklung von Bewertungskonzepten für die Rolle von Nanomaterialien und „Advanced Materials“ in der Kreislaufwirtschaft
- Stoffstromanalyse von Nanomaterialien und „Advanced Materials“ in der Kreislaufwirtschaft: Hierfür sind die Stoffströme von „Nanomaterialien“ und „Advanced Materials“ in der Kreislaufwirtschaft zu analysieren. Des Weiteren sind „im Zuge der Ermittlung der Exposition in der Umwelt die relevanten Eintragspfade zu identifizieren. Dazu soll ausreichendes Wissen über die Herstellung und den Recycling- beziehungsweise Entsorgungsweg von „Nanomaterialien“ und „Advanced Materials“ in Produkten und Anwendungen und die Freisetzungsmöglichkeiten aus diesen erarbeitet werden.“

1.2 Projekthintergrund und -ziele

Kunststoffe sind sowohl im Alltagsleben als auch in der Industrie weit verbreitete und unverzichtbare Materialien geworden. Sie übernehmen vielfältige Funktionen und Aufgaben, die zur Bewältigung einer Reihe gesellschaftlicher Herausforderungen beitragen. Im Jahr 2016 betrug die weltweite Kunststoffproduktion ca. 335 Mio. Tonnen, wobei 60 Mio. Tonnen aus Europa stammen, das entspricht einem leichten Anstieg von zwei Millionen Tonnen gegenüber dem Vorjahr (PlasticsEurope, 2017). Im internationalen Vergleich entfällt knapp ein Fünftel der Kunststofferzeugung auf Europa, das damit zweitgrößter Produktionsstandort hinter China (29%) und knapp vor den NAFTA-Ländern (18%) bleibt (PlasticsEurope, 2017). In Mitteleuropa ist insbesondere Deutschland Hauptabnehmer von Kunststoff: Etwa ein Viertel der europäischen Nachfrage konzentriert sich auf Deutschland, gefolgt von Italien mit ca. 14% und Frankreich mit knapp 10%. Aus einem Bericht der Europäischen Kommission (EC, 2018b) geht ebenso hervor, dass die wichtigste Abnehmerbranche die Verpackungsindustrie darstellt (ca. 40%), gefolgt vom

Baugewerbe (ca. 20%) und dem Automobilbau (ca. 9%). Die Art und Weise in der Kunststoffe gegenwärtig hergestellt, verwendet und entsorgt werden lässt jedoch allzu oft die wirtschaftlichen Vorteile einer stärker „kreislauforientierten“ Wirtschaft ungenutzt und schadet somit der Umwelt. In Europa entstehen jährlich Kunststoffabfälle in Höhe von rund 25,8 Mio. Tonnen. Davon werden ca. 30% im Sinne der Kreislaufwirtschaft wertstofflich weiterverwendet. Rund 39% der Alt-Kunststoffe werden energetisch genützt und 31% weiterhin deponiert (EC, 2018). Somit wird ein Großteil dieser potentiellen Sekundärressourcen nicht im Kreislauf geführt. In Österreich fallen somit jährlich ca. 300.000 Tonnen alleine an Verpackungsmaterialien an, wobei lediglich 26% dieser Altstoffe als Regranulate wertstofflich genützt und 74% energetisch verwertet werden (Van Eygen et al., 2018). Diese Kunststoffverpackungen fallen vorwiegend als Folien, Hohlkörper und PET-Flaschen (aus LDPE, PET und PP) an, wobei ca. 58% dieser Abfälle getrennt gesammelt (z. B. via „Gelber Sack“ oder „Gelbe Tonne“) und ca. 42% über Siedlungsabfälle weiterbehandelt werden. Laut Van Eygen et al. (2018) wurden lediglich 26% der Altverpackungsmaterialien als Regranulate wertstofflich wiederverwertet, wohingegen rund 74% energetisch genutzt und somit dem Kunststoffkreislauf irreversibel entzogen werden. Van Eygen et al. (2018) stellten auf Basis der durchgeföhrten Stoffflussanalyse (SFA) fest, dass die Recyclingraten nach europäischer Auffassung zwar bei weitem erreicht werden können (>99% werden stofflich oder energetisch genutzt), aber im Hinblick auf eine sinngemäß funktionierende Kreislaufwirtschaft (engl. *Circular Economy*) noch Verbesserungsmaßnahmen erfolgen müssen, um die wertstoffliche Verwertungsrate von 26% verbessern zu können.

Die Nachfrage nach recycelten Kunststoffen macht derzeit nur rund 6% der Kunststoffnachfrage in Europa aus (EC, 2018). In den vergangenen Jahren hatte die Recyclingbranche in der EU aufgrund niedriger Rohstoffpreise und unsicherer Absatzmöglichkeiten mit Problemen zu kämpfen. Schätzungen zufolge entstehen durch die Herstellung von Kunststoffen und die Verbrennung von Kunststoffabfällen weltweit jährlich rund 400 Mio. Tonnen CO₂. Durch die verstärkte Verwendung von recycelten Kunststoffen könnten die Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen sowie die CO₂-Emissionen verringert werden (EC, 2018). Abgesehen davon hat eine funktionierende Kreislaufwirtschaft ebenso zum Ziel, die weltweite Umweltverschmutzung durch Kunststoffe soweit wie möglich zu vermeiden (d.h. durch adäquate Kunststoffsammlung zur wertstofflichen Verwertung soll auch das Kunststoff-Littering eingedämmt werden). In diesem Sinne verabschiedete die Europäische Kommission im Dezember 2015 einen Aktionsplan zur Kreislaufwirtschaft (EC, 2015). Darin identifizierte sie Kunststoffe als einen zentralen Schwerpunktbereich und verpflichtete sich zur Ausarbeitung einer Strategie, „um die von Kunststoffen ausgehenden Probleme entlang der gesamten Wertschöpfungskette und unter Berücksichtigung ihres gesamten Lebenszyklus zu bewältigen“. Im Jahr 2017 bekraftigte die Kommission, sie werde den Schwerpunkt auf die Herstellung und Verwendung von Kunststoffen legen und darauf hinarbeiten, dass bis 2030 alle Kunststoffverpackungen recycelt werden können (EC, 2017).

Um der von der Europäischen Kommission im Jahre 2015 ins Leben gerufenen Initiative zur forcierten Kreislaufwirtschaft von Kunststoffabfällen gerecht werden zu können, muss ebenso bedacht werden, dass Kunststoffe aufgrund zunehmender Materialeffizienz bzw. durch den Einsatz von innovativen Additiven und/oder durch die Kombination vielfältiger Materialien immer „dünner“, „more advanced“ oder „smarter“ bzw. funktioneller werden, aber dadurch ihre Recyclingfähigkeit leiden kann. Im Projekt „NanoAdd“ wurde die Rolle dieser „Advanced Nano-Komposite“ in der Kreislaufwirtschaft von Kunststoffen und ihre Auswirkung auf die Recyclingfähigkeit der Produkte näher untersucht. Es wurden Unternehmensbefragungen, ein Stakeholder-Workshop sowie vertiefende ExpertInneninterviews durchgeführt, welche durch die Auswertung von branchenspezifischen Datenbanken unterstützt wurden. Dies hat ermöglicht, verlässliche Daten hinsichtlich der tatsächlich eingesetzten Mengen an innovativen Füllstoffen und Additiven zu generieren. Diese Daten waren wiederum die Grundlage für eine Stoffflussanalyse, um die Bedeutung von innovativen Additiven im österreichischen Kunststoffkreislauf quantitativ abbilden zu können. Die Projektergebnisse wurden in einer Abschlussveranstaltung mit den Verantwortlichen des nationalen NANO EHS Programmes näher diskutiert, um daraus Handlungsempfehlungen zu konkretisieren. Zusammengefasst hatte diese Studie zum Ziel, die in der österreichischen (europäischen) Kunststoffindustrie tatsächlich eingesetzten Nanomaterialien sowie ihre Mengen zu erheben und die potenziellen Umweltauswirkungen und Recyclingfähigkeit dieser „Advanced Nanokompositen“ qualitativ abzubilden und zu beurteilen.



Abbildung 1. Idealisierter Kunststoffkreislauf mit Hinblick auf die Projekteziele von „NanoAdd“.

1.3 Begriffserläuterungen

Im Folgenden werden jene Fachbegriffe näher erläutert, die im Rahmen des gegenständlichen Projekts relevant waren:

Advanced Materials: Derzeit gibt es trotz einiger Definitionsansätze keine allgemein gültige oder konsensuale Definition des Begriffs „Advanced Material“. Generell können diese Materialien neue Funktionalitäten oder verbesserte Eigenschaften aufweisen und gleichzeitig den Wert von bestehenden Produkten oder Prozessen auf eine nachhaltige Art und Weise verbessern. Die Forschung in diesem Bereich kann entweder direkt beim Material selbst ansetzen (z. B. Biomaterialien), beim jeweiligen Industriesektor (z. B. Metallurgie) oder beim Anwendungsbereich (z. B. Energie, Gesundheit, Transport) (EC, 2014).

Synthetische Nanomaterialien (ENMs): Nach internationalen Standards werden Nanomaterialien als Materialien bezeichnet, die zumindest ein oder mehrere, externe Dimensionen oder Strukturen im Ausmaß von 1–100 nm besitzen (ISO/TS 80004-1:2015). Nanomaterialien werden in Nano-Objekte (Nanofasern, -plättchen und -partikeln) und in nanostrukturierte Materialien unterteilt. Nach ISO/TS 80004-1:2015 sind synthetisch hergestellte Nanomaterialien Substanzen, die für einen bestimmten Zweck oder für ein bestimmtes Produkt hergestellt werden. Es sei darauf hingewiesen, dass nach der von der Europäischen Kommission empfohlenen Definition von Nanomaterialien nicht zwischen natürlich vorkommenden, unbeabsichtigt anfallenden und synthetisch hergestellten Nanomaterialien unterschieden wird (EC, 2011). Zur Vereinfachung werden in der gegenständlichen Arbeit ausschließlich synthetisch hergestellte Nanomaterialien betrachtet und mit „ENMs“ abgekürzt (aus dem Englischen für *Engineered Nanomaterials*).

Nano-Additive: Kunststoffen, wie etwa Polyester (z. B. Polyethylenterephthalat, PET), Polyolefinen (z. B. Polypropylen, PP) oder Polyamiden (PA) werden Additive zugesetzt, um entweder die Verarbeitbarkeit zu verbessern, die Produkteigenschaften zu verändern oder um sie gegen Wärme- oder UV-Lichteinflüsse zu schützen. Zu den Kunststoff-Additiven zählen Antioxidantien, Lichtschutzmittel, PVC-Stabilisatoren, Säurefänger, oberflächenaktive Zusatzstoffe, Nukleierungsmittel und Transparenzverstärker, Farbstoffe, optische Aufheller, Treibmittel, Flammschutzmittel sowie Füllstoffe und Verstärkungsmittel. Des Weiteren können auch Additive mit biozider Wirkung zugesetzt werden (Maier und Schiller, 2016). In den letzten Jahrzehnten hat sich das Forschungsgebiet rund um Kunststoff-Additive durch den Einsatz von Nanomaterialien rasant weiterentwickelt. Ein „Nano-Additiv“ weist zumindest in einer Dimension eine Größenordnung von unter 100 nm auf (Xanthos, 2010).

Polymer-Nanokomposite (PNCs): Kunststoffe bestehen vorwiegend aus organischen Polymeren (Matrix), die mit Additiven einen Verbund eingehen. Daher zählen Kunststoffe zu den Verbundwerkstoffen und werden auch Polymerkomposite genannt. Bei einem Nanokomposit weisen die Additive zumindest in einer Dimension, eine Größenordnung von unter 100 nm auf und können plättchen-, faser- oder partikelförmig sein (Greßler et al., 2019). Polymer-Nanokomposite (aus dem

Englischen für *Polymer Nano-Composites* mit „PNCs“ abgekürzt) bestehen im Allgemeinen aus Multiphasenmaterialien, die sich aus mindestens zwei Komponenten zusammensetzen, welche wiederum aus einer Matrix (kontinuierliche Phase) und aus einer nanoskaligen, diskontinuierlichen Phase bestehen (Azeredo et al., 2011). PNCs werden in Dispersion produziert, wobei inerte Nano-Additive in eine Polymermatrix integriert werden, um verbesserte Materialeigenschaften gewährleisten zu können (Adame und Beall, 2009; Duncan, 2011a). Die Verwendung von ENMs in Polymermatrizen wird generell als „Nanotechnologie der Polymere“ bezeichnet (Silvestre et al., 2011).

Nanoprodukte: Nach dem österreichischen „NanolnformationsPortal“ werden Nanoprodukte wie folgt definiert²: „Ein "Nano-Produkt" kann die verschiedensten Nanomaterialien bzw. Nanopartikel in den unterschiedlichsten Formen enthalten, die entweder fest in ein Trägermaterial (z. B. Kunststoff) eingearbeitet sind oder frei vorliegen. Das Nanomaterial selbst kann löslich oder unlöslich sein, biologisch abbaubar oder nicht-abbaubar sein.“ Bei manchen Produkten bezieht sich „nano“ lediglich auf eine sehr dünne Beschichtung mit einer chemischen Substanz.“

Nanoabfälle: In der gegenständlichen Arbeit werden Nanoabfälle als ENM-haltige Produkte definiert, welche nach ihrer Nutzungsdauer beabsichtigt entsorgt werden. Obwohl dieser Begriff zum ersten Mal im neuen Bundesabfallwirtschaftsplan erwähnt wurde (BMNT, 2017), gibt es bis dato keine international gültige Definition des Begriffs „Nanoabfall“. In wissenschaftlichen Publikationen sind bereits Ansätze zur Definition der Nanoabfälle (engl. *Nanowaste*) zu finden (z. B. in Boldrin et al., 2014; Greßler et al., 2014; Musee, 2011), jedoch weisen Part et al. (2018) in ihrem Review darauf hin, dass eine eindeutige Abgrenzung dieses Begriffes derzeit sehr schwierig ist. Begründet wird dies dadurch, dass der Ursprung bzw. die Entstehungsquellen von nanoskaligen Abfällen nicht eindeutig mittels analytischen Nachweismethoden nachvollziehbar sind (im Sinne des Verursacherprinzips). Aus diesem Grund schlagen die AutorInnen vor, Nanoabfälle als alle jene Abfälle zu bezeichnen, welche ENMs enthalten können – unabhängig von ihrem Ursprung (z. B. aus Nanoprodukten oder ENM-haltigen Produktions- oder Sekundärabfällen, wie Klärschlämmen oder Verbrennungsrückständen).

Nanoemissionen: In Anlehnung an Part et al. (2018) wird in der gegenständlichen Arbeit ebenso zwischen Nanoabfällen und Nanoemissionen unterschieden. Demnach werden Nanoemissionen als unbeabsichtigt anfallende Nebenprodukte aus diversen Prozessabläufen oder als unbeabsichtigt in die Umwelt freigesetzte Nanomaterialien bezeichnet, welche während der Produktions-, Nutzungs- oder Entsorgungsphase durch physikalische, chemische, biologische oder thermische Einwirkungen entstanden sind (z. B. Ultrafeinstäube aus Recyclingprozessen). Im Gegensatz zu Nanoabfällen können Nanoemissionen nicht nur von Nanoprodukten bzw. -abfällen, sondern auch von nicht-nanomaterialhaltigen Produkten stammen – beispielsweise durch nanoskaligen Abrieb, welcher

² Quelle: <https://nanoinformation.at/bereiche/anwendungen/produkte-nano.html>

durch mechanische Einwirkungen unbeabsichtigt entsteht (Part et al., 2018). Im Allgemeinen wird zwischen primären (synthetisch hergestellten ENMs) und sekundären (durch Prozesse unbeabsichtigt freigesetzten) Nanomaterialien unterschieden.

Technology Readiness Level (TRL): Anhand des Technologie-Reifegrades (aus dem Englischen abgekürzt mit „TRL“) kann eine Bewertung des Entwicklungsstands von neuen Technologien durchgeführt werden. Die für das gegenständliche Projekt herangezogenen TRLs orientieren sich an der Definition der Europäischen Kommission (EC, 2014), die in Österreich als „Forschungskategorien“ der FFG bezeichnet und wie folgt definiert sind (FFG, 2018):

Forschungskategorie	Technology Readiness Level
Oriентierte Grundlagenforschung	TRL 1 Nachweis der Grundprinzipien
Industrielle Forschung	TRL 2 Ausgearbeitetes (Technologie-)Konzept TRL 3 Experimentelle Bestätigung des (Technologie-)Konzepts auf Komponentenebene TRL 4 Funktionsnachweis der Technologie im Labor(-maßstab) auf Systemebene
Experimentelle Entwicklung	TRL 5 Funktionsnachweis der Technologie in simulierter, dem späteren Einsatz entsprechender Umgebung – beim industriellen Einsatz im Fall von Schlüsseltechnologien TRL 6 Demonstration der Technologie in simulierter, dem späteren Einsatz entsprechender Umgebung – beim industriellen Einsatz im Fall von Schlüsseltechnologien TRL 7 Demonstration des Prototyp(-systems) in Einsatzumgebung TRL 8 System technisch fertig entwickelt, abgenommen bzw. zertifiziert
Markteinführung	TRL 9 System hat sich in Einsatzumgebung bewährt, wettbewerbsfähige Produktion im Fall von Schlüsseltechnologien

Abbildung 2: Definition der Forschungskategorien in Österreich gemäß FFG (Bildquelle: FFG, 2018).

2 Vorgehensweise und angewandte Methoden

Um die Forschungsfragen rund um PNCs adressieren zu können, wurde mit einer Desktop-Recherche bzw. einem wissenschaftlichen Review begonnen. Der Stand des Wissens wurde im NanoTrust-Dossier Nr. 52 (Greßler et al., 2019) veröffentlicht. Im nächsten Schritt wurden die Zwischenergebnisse des Projekts in einem ExpertInnen-Workshop vorgestellt, der am 19.3.2019 in Wien stattgefunden hat. Am Ende des Workshops wurde ein „World Café“ organisiert, um die österreichische Marktsituation mit den eingeladenen Stakeholdern näher zu diskutieren. Die Erkenntnisse daraus dienten als Grundlage für vertiefende Markterhebungen, die mittels leitfadengestützter Interviews in österreichischen Unternehmen durchgeführt wurden. Mit zunehmendem Detailierungsgrad war es auch möglich, ein konkretes Produktbeispiel zu identifizieren, für welches eine Stoffflussanalyse (SFA) durchgeführt wurde, um die Material- bzw. Stoffflüsse sowohl auf „Güter-“, als auch auf „Stoffebene“ quantitativ darstellen zu können. Die Projektendergebnisse wurden den Verantwortlichen des nationalen NANO EHS Programms am 15.1.2020 präsentiert, um Handlungsempfehlungen zu diskutieren und in weiterer Folge auch ableiten zu können. Die folgende Abbildung zeigt die zuvor beschriebene Herangehensweise im gegenständlichen Projekt. In den folgenden Unterkapiteln werden die angewandten Methoden näher erläutert.



Abbildung 3: Methodische Herangehensweise in „NanoAdd“ unterteilt in Arbeitspakete nach Arbeitspaketen (AP).

2.1 Wissenschaftliches Review

Es wurde eine umfangreiche Literaturrecherche zu wissenschaftlichen Artikeln über PNCs durchgeführt. Der Fokus lag hierbei auf sogenannten internationalen, wissenschaftlichen, „peer-reviewed Journal Articles“. Die Recherche erfolgte in verschiedene Online-Datenbanken wie „BOKU Lit-Search“, „Scopus“ oder „Google Scholar“ und direkt auf den Homepages relevanter Journale wie beispielsweise „NanolImpact“ (Elsevier B.V.) oder „Environmental Sciences: Nano“ (Royal Society of Chemistry). Für diese Literaturrecherche wurden die Schlüsselwörter "Nanomaterial", "Kunststoff", "Polymer", "eingebettet", "Polymer-Nanoverbund", "Kunststoffprodukt", "Kunststoff" und "Nanomaterial" verwendet. Diese Schlüsselwörter wurden auf verschiedene Weise kombiniert. Nach dieser ersten systematischen Recherche in Online-Datenbanken, wurde anhand des Schneeballprinzips nach weiteren relevanten Artikeln gesucht.

2.2 ExpertInnen-Workshop

Am 19.3.2019 wurde ein ExpertInnen-Workshop am Institut für Technikfolgenabschätzung der österreichischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt. In Zusammenarbeit mit dem Projekt „NanoTrust“³ sowie unter Verwendung des E-Mail-Verteilers des Projektpartners „BioNanoNet“ wurden ausgewählte ExpertInnen auf dem Gebiet Nanotechnologie und Nanowissenschaften ausgewählt. Neben BehördenvertreterInnen sowie Personen aus Wissenschaft und Forschung wurden auch in der österreichischen Kunststoffbranche tätige Unternehmen eingeladen. Nach einer Präsentation der Zwischenergebnisse sowie einem Keynote-Vortrag von Dr. Emile Van Eygen (TU Wien) mit dem Titel „Wo stehen wir am Weg zur Circular Economy von Kunststoffverpackungen“ wurden in Kleingruppen mittels „World-Café-Methode“ ausgewählte Schwerpunktthemen diskutiert. Die Diskussion wurde von jeweils zwei ProjektmitarbeiterInnen moderiert und festgehalten. Nach einer 20-minütigen Gruppendiskussion wurden die wichtigsten Diskussionspunkte zusammengefasst. Die Schwerpunkte wurden in den drei Themenblöcken „Anwendungspotentiale“, „Chancen und Risiken“ sowie „Herausforderung im Recycling“ näher diskutiert. Die Ergebnisse wurden nach der Veranstaltung in Form eines Protokolls an alle TeilnehmerInnen, mit der Bitte um Feedback, ausgesendet. Die Ergebnisse des Workshops inklusive des eingearbeiteten Feedbacks wurden bei der Erstellung eines Interview-Leitfadens herangezogen, um auf Basis dessen eine vertiefende Unternehmensanalyse durchführen zu können. Weitere Informationen und Ergebnisse zum ExpertInnen-Workshop sind im Kapitel 3.3.1 sowie im Anhang zu finden.

³ Mehr Informationen unter: <https://www.oeaw.ac.at/ita/projekte/aktuelle-projekte/nanotrust/>

2.3 Unternehmensanalyse

Um herauszufinden, ob und in welchem Ausmaß in Österreich Nano-Additive in Kunststoffteilen eingesetzt werden, wurden mehrere qualitativ-explorative Interviews durchgeführt, bei denen auch Trends und erwartete zukünftige Entwicklungen beim Einsatz von Nano-Additiven abgefragt wurden.

Qualitativ-explorative Interviews sind eine valide Forschungsmethodik, insbesondere wenn die Antwortkategorien dem/der ForscherIn nicht im Voraus bekannt sind. Neben den qualitativen Interviews wurde eine Sekundärerhebung im Internet durchgeführt. Diese Art der Recherche lieferte einen guten Ausgangspunkt und erste Ideen für die anstehenden Interviews. Dafür wurde hauptsächlich das Internet als Quelle herangezogen. Die Kombination von Desk-Research und qualitativer Datenerhebung ermöglichte, ein facettenreiches, komplexes und vor allem realitätsnahes Bild zu erhalten.

In Absprache mit dem Projektkonsortium wurde der Auswahlbereich für mögliche InterviewpartnerInnen auf die Automobil- und Elektro/Elektronikbranche eingegrenzt. Anfangs wurde die Identifikation von relevanten GesprächspartnerInnen auf die Internetrecherche gestützt. Im Zuge der Gespräche wurden dann die InterviewpartnerInnen gebeten, weitere relevante Unternehmen und Forschungseinrichtungen zu benennen. Dabei wurden österreichische AkteurlInnen aus der angewandten Forschung und Entwicklung, Basischemikalienhersteller, Compoundierer sowie Verarbeiter berücksichtigt.

Der Umfang solch einer Umfrage hängt im Allgemeinen stark von der Komplexität des untersuchten Themas und der strukturellen Heterogenität des untersuchten Feldes ab. Im Rahmen von „NanoAdd“ wurden zehn Interviews durchgeführt. Froschauer und Lueger (1992) erläutern, dass nur dann, wenn die Interviews keine zusätzlichen Informationen über Änderungen der verwendeten Annahmen offenbaren oder Redundanzen aufweisen und darüber hinaus davon ausgegangen werden kann, dass die strukturelle Heterogenität des untersuchten Feldes berücksichtigt wurde und Diskrepanzen in die Interpretation einbezogen wurden, die Arbeit als vorläufig beendet angesehen werden kann. Dieser beschriebene Zustand war nach den zehn Befragungen erreicht. Die durchschnittliche Dauer der durchgeföhrten qualitativen Interviews betrug 30-60 Minuten.

Als Grundlage für die Befragungen wurde, in Rücksprache mit dem Projektkonsortium, ein Interview-Leitfaden erstellt (siehe auch Anhang). Die Reihenfolge der Fragen war nicht vordefiniert, sondern ergab sich aus der spezifischen Situation in jeder einzelnen Interviewumgebung. An jedem Interview waren zwei InterviewerInnen beteiligt, was eine bessere Abdeckung möglicher Fragen gewährleistet sowie eine breitere Sichtweise auf das Thema mit sich bringt. Die meisten Interviews wurden stichwortartig notiert und zusätzlich noch mit einem Tonbandgerät aufgezeichnet. Nach jeder Befragung wurden diese Notizen und die aufgezeichneten Daten in Textdokumenten festgehalten. Darüber hinaus fand ein Austausch zwischen den InterviewerInnen statt, um die in den Interviews erhaltenen Ergebnisse zu diskutieren und die nächsten Befragungen auf Themenfelder zu lenken, in denen Fragen offengeblieben waren bzw. um neu entstehende Themen zu klären. Die daraus

resultierenden Änderungen im Interviewleitfaden sind eine Stärke dieser Technik. Die erhaltenen Daten wurden anonymisiert, in eine Übersichtstabelle eingetragen und anhand von den gelisteten Parametern ausgewertet:

- Stakeholdergruppe und Sektor
- jährlich eingesetzte Kunststoffmenge
- verwendete Basispolymere
- Exportanteil
- verwendete nanoskalige Additive, deren Einsatzmenge und Funktionalität
- Gründe für den Einsatz bzw. nicht-Einsatz von nanoskaligen Additiven
- Rechtliche Regelungen und Anforderungen im Umwelt- und Chemikalienrecht
- Entsorgung und Recycling
- Potentielle Anwendungen und gesuchte Eigenschaften
- Trends

2.4 Auswertung von technischen Datenblättern

Weiteres wurde eine vertiefende Marktrecherche auf Basis technischer Datenblätter diverser Additive und Füllstoffe durchgeführt. Die Recherche erfolgte mit Fokus auf jenen Nano-Additive, die im NanoTrust-Dossier Nr. 52 (Greßler et al., 2019) zusammengefasst wurden. Zusätzlich wurden Anfragen bei Anbietern, die Additive für den österreichischen Kunststoffmarkt vertreiben, durch den Firmenpartner „Polymerwerkstatt GmbH“ durchgeführt, um jene technischen Datenblätter zu erhalten, die online nicht frei zugänglich waren. Eine Nano-Klassifikation wurde anhand der Herstellerangaben zur Partikelgröße durchgeführt. War diese Information nicht vorhanden, wurde vom Projektteam versucht, eine Nano-Klassifikation auf Basis der spezifischen Oberfläche durchzuführen. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, dass eine Klassifikation von Nanomaterialien ebenso möglich ist, wenn die sogenannte „Volume-Specific Surface Area“ (kurz VSSA) größer als $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ist (EC, 2011). Eine weiterführende, ausführliche Erläuterung zur Bestimmung der VSSA kann in Wohlleben et al. (2017) nachgelesen werden.

Die Auswertung technischer Datenblätter ermöglichte es, die derzeitige Marktsituation näher zu beschreiben. Des Weiteren wurde einer nicht öffentlich zugänglichen und kostenpflichtigen Industriedatenbank über österreichische Betriebe, die in der verarbeitenden Kunststoffindustrie tätig sind, herangezogen, um das theoretische Marktpotential an Nano-Additiven quantitativ abschätzen zu können. Diese Abschätzung erfolgte vor allem auf Basis von Angaben zu Produktionskapazitäten und unter der eigenen Annahme, dass die Betriebe Kunststoffteile erzeugen, die bestimmte Funktionen erfüllen müssen (z. B. elektrisch oder thermisch leitfähig), welche durch den Einsatz von Nano-Additiven theoretisch gewährleistet werden können. Detailergebnisse aus dieser vertiefenden Marktanalyse können in Kapitel 3.3.3 näher nachgelesen werden.

2.5 Stoffflussanalyse

Im Allgemeinen ist die Material- bzw. Stoffflussanalyse (kurz SFA) eine Methode, um eine Massenbilanz auf Ebene von Gütern (Produkten) oder von einzelnen Stoffen systematisch erstellen zu können. Die Ergebnisse werden in Stoffflussdiagrammen dargestellt, die als Grundlage zur Ableitung von Handlungsempfehlungen dienen können. In „NanoAdd“ erfolgte die Durchführung der angewandten SFA anhand eines Produktbeispiels, welches mit Hilfe folgender Kriterien ausgewählt wurde:

- Häufigkeit der Nennung eines bestimmten ENMs (z. B. Carbon Black) in wissenschaftlichen Artikeln über PNCs.
- Höhe der Informationsdichte zur erwarteten Funktionsweise (z. B. Verbesserung der UV-Stabilität) und zu weltweiten Produktionsmengen sowie zu sogenannten Transformationskoeffizienten bzw. Freisetzungsraten, um die Stoffströme nach bestimmten Prozessen (z. B. Abnutzung während des Gebrauchs) in der Massenbilanz aufteilen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die von Brunner und Rechberger (2004) und gemäß ÖNORM S 2096-1 definierten Begriffe zur SFA verwendet. Für die Berechnungen in dieser Arbeit wurde eine probabilistische Stoffflussanalyse (PSFA) in Anlehnung an Gottschalk et al. (2010) verwendet. Die Unsicherheitsbetrachtung basierte auf dem Modellierungsansatz von Laner et al. (2016). Alle für die SFA verwendeten Daten wurden mit dem vorgeschlagenen Ansatz für Expertenschätzungen bewertet. Die SFA wurde auf zwei verschiedenen Ebenen durchgeführt: Auf der „Stoffebene“ (i.e. ENM) sowie auf der „Güterebene“ (i.e. Nanoprodukt bzw. PNC). Für die Realisierung des Modells auf Stoffebene wurde das Softwaretool „STAN“ verwendet. Mit vordefinierten Komponenten bzw. Prozessabläufen erstellt STAN ein grafisches Modell für das betrachtete System. Die Modellierung mittels STAN erfolgte somit auf ENM-Ebene. Auf der Güterebene wurde die Software „e!Sankey“ für die SFA von Fahrzeugreifen eingesetzt. Die Fahrzeugreifen bezogen sich in diesem Zusammenhang auf den Anteil des verwendeten Elastomers inklusive Weichmacher, Vulkanisations- und Stabilisierungsmittel, andere Chemikalien sowie Füllstoffe (Continental Reifen, 2013). Die Eingangsdaten für die angewandte SFA stammten aus relevanten wissenschaftlichen Artikeln sowie öffentlich zugänglichen, statistischen Datenbanken (z. B. von STATISTIK AUSTRIA). Eine nähere Beschreibung der Modell-Inputdaten kann in den Arbeiten von Prenner (2020) und Prenner et al. (2020) nachgelesen werden. Die Ergebnisse der durchgeföhrten SFA werden in Kapitel 0 zusammenfassend beschrieben.

3 Studienergebnisse

3.1 Nano-Additive im Überblick

Kunststoffen werden unterschiedliche Additive zugesetzt, um entweder die Verarbeitbarkeit zu verbessern, die Produkteigenschaften zu verändern oder um sie gegen Wärme-, UV- bzw. Lichteinflüsse zu schützen. Bei einem PNC weisen die Additive zumindest in einer Dimension eine Größenordnung von unter 100 nm auf und können plättchen-, faser- oder kugelförmig sein. Sie dienen vor allem der Verbesserung der Zugfestigkeit, der Wärmeformbeständigkeit, des Brandschutzes, der optischen und elektrischen Eigenschaften sowie der Barriereeigenschaften des Kunststoffs. Im Allgemeinen können Nano-Additive folgendermaßen unterteilt werden (Greßler et al., 2019):

- **Schichtsilikate** (z. B. ultrafeines Kaolin, Talk oder Montmorillonit)
- **kohlenstoffbasierte Additive** (z. B. ultrafeines Carbon Black, CNTs oder Graphen)
- **Metalloxide** (z. B. nano-SiO₂, -TiO₂ oder -Al₂O₃)
- **Metalle** (z. B. nano-Ag, -Au oder -Cu)
- **Organische Additive** (z. B. Nanozellulose- oder -lignin)

Neben der Ressourceneinsparung und der Gewichtsreduktion haben Nano-Additive auch das Potential schädliche Substanzen, wie umweltproblematische halogenierte Flammschutzmittel, zu ersetzen. PNCs werden weltweit bereits als Verpackungsmaterialien, in der Automobilindustrie und im Transportwesen, der Luft- und Raumfahrt sowie in der Energietechnologie, aber auch in Sportartikeln eingesetzt. Weiterführende Informationen wurden im Rahmen dieses Projekts im „NanoTrust-Dossier Nr. 52 – Polymer-Nanokomposite: Additive, Eigenschaften, Anwendungen, Umweltaspekte“ zusammengefasst, welches im Anhang zu finden oder auch im Internet in deutscher und englischer Sprache freiverfügbar ist⁴. Im Folgenden werden Auszüge aus Greßler et al. (2019) über die relevantesten Nano-Additiv-Typen und deren erwartenden Eigenschaften zusammenfassend wiedergegeben:

Schichtsilikate, wie Kaolin, Talk oder Montmorillonit, sind natürlich vorkommende Tonminerale und gehören zu den am häufigsten untersuchten Nanomaterialien für die Herstellung von Polymer-Nanokompositen. Vor allem Montmorillonit ist Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten und findet bereits Anwendung. Nanoskaliges Montmorillonit ist ein Natrium-Aluminium-Silikat und wird auch „Nano-Ton“ genannt (engl. „nanoclay“), da diese Schichtsilikate

⁴ Freiverfügbarer Download möglich unter: <http://epub.oeaw.ac.at/0xc1aa5576%200x003b0f5b.pdf>

mindestens eine Dimension im Nanometermaßstab aufweisen. Die Dicke der Plättchen beträgt nur einen bis einige wenige Nanometer, die Länge mehrere Hundert bis Tausende Nanometer. Die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen, wie Zugfestigkeit, Bruchfestigkeit und Formbeständigkeit, lassen sich durch den Zusatz von Schichtsilikaten verbessern. Darüber hinaus weisen derartige Polymer-Nanokomposite eine hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien und eine gute Barriereeigenschaft gegenüber Gasen auf.

Kohlenstoffbasierte Additive. Das derzeit am häufigsten eingesetzte auf Kohlenstoff basierende Nano-Additiv in Polymeren ist der Industrieruß (Carbon Black), der durch unvollständige Verbrennung oder thermische Zersetzung von gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen unter kontrollierten Bedingungen hergestellt wird. Carbon Black ist ein feines Pulver, dessen Primärpartikel in einer Größenordnung von 15 bis 300 nm vorliegen und auch Agglomerate im Mikrometerbereich bilden. Eingesetzt wird Carbon Black für die verschiedensten Produkte, so wird es etwa zum UV-Schutz von Kunststoffen genutzt und findet aufgrund seiner Leitfähigkeit auch Einsatz im Bereich der Elektroindustrie und der Elektronik. Die Polymermatrix von Autoreifen enthält schon seit Jahrzehnten dieses Material. Durch den Einsatz dieses Additivs wird die UV-Beständigkeit sowie Verschleiß- und Abriebfestigkeit verbessert, wodurch eine erhöhte Kilometerleistung sowie geringere Partikel-Emissionen pro gefahrenem Kilometer möglich werden. Der Gehalt an Carbon Black in Autoreifen (sowohl nano- als auch mikroskalig) liegt zwischen 22 und 45%. Aufgrund dieser hohen Anteile wird bei Autoreifen auch oft von „Nanofüllstoffen“ gesprochen.

Gegenwärtig wird auch verstärkt an Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. Carbon Nanotubes, kurz CNTs) als Additiv in der Reifenherstellung geforscht. CNTs bestehen aus graphitartigem Kohlenstoff. Sie weisen einen Durchmesser von etwa 1 bis 100 nm auf und können bis zu einigen Mikrometern oder gar Millimetern lang werden. Es gibt einwandige (Single Wall Carbon Nanotube, SWCNT) und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Multi Wall Carbon Nanotube, MWCNT). CNTs besitzen außergewöhnliche mechanische und elektrische Eigenschaften und eignen sich für zahlreiche Anwendungen. Eine weitere Klasse auf Kohlenstoff basierender Nanomaterialien ist Graphen, bestehend aus einer einatomigen Lage reinen Kohlenstoffs mit einer Stärke von nur rund 0,3 nm. Graphen kann mit Sauerstoff zu Graphenoxid umgewandelt werden, das ebenfalls als Additiv in Kunststoffen eingesetzt werden kann.

Nano-Metalloxide. Die am häufigsten in Polymerkompositen eingesetzten Nano-Oxide sind Siliziumdioxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titandioxid (TiO_2), vor allem um deren Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischen Einflüssen zu erhöhen und die Abnutzung zu

verringern. Auch die Hitzebeständigkeit lässt sich durch Einsatz von Nano-Oxiden verbessern. Nano-TiO₂ kann darüber hinaus auch als UV-Schutz für Kunststoffe dienen. Für eine brandhemmende Wirkung bei Kunststoffen müssen Flammenschutzmittel (FSM) zugesetzt werden. In den letzten Jahrzehnten wurde der Einsatz von nanoskaligen FSM, wie ultrafeines Aluminumhydroxid (Al(OH)₃), Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂) oder Antimonoxid (Sb₂O₃), erforscht. Darüber hinaus werden ultrafeines Sb₂O₃, Zinkborat, doppelagige Hydroxide (z. B. Hydrotalkit oder polyedrisches, oligomeres Silsesquioxan (POSS), aber auch „Nano-Ton“ und CNTs, als sogenannte Synergisten eingesetzt, um die Brandhemmung anderer FSM verbessern zu können. Diese halogenfreien Nano-Additive haben großes Potential, um halogenierte FSM – welche teilweise krebsverregend und hormonaktiv und daher in der EU verboten worden sind (z. B. Octabromdiphenylether) – in naher Zukunft zu ersetzen.

Nano-Metalle. Nanosilber weist eine antimikrobielle Wirkung auf und kann in Kunststoffen etwa zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen, wie Folien oder Behälter, eingebracht werden, um Lebensmittel vor dem Verderb zu schützen. In der EU ist Nanosilber allerdings bislang nicht für Lebensmittelkontaktmaterialien zugelassen. Es bestehen Bedenken hinsichtlich möglicher Risiken für die menschliche Gesundheit und vor allem für die Umwelt, sollten gelöste Ionen aus den Nanosilber-Partikeln in Gewässer gelangen. Darüber hinaus wird Nanosilber, wie auch Nanogold und -kupfer, Graphen-Plättchen, Graphenoxid oder CNTs, aufgrund ihrer elektrisch leitfähigen Eigenschaften in flexiblen Elektronikgeräten verwendet.

Mittels 2D-Printing werden Nanomaterial-haltige Tinten auf unterschiedliche Substrate, wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyimid (PI) oder Polyethylennapthalat (PEN), aber auch auf Textilien und Solarzellen aufgebracht. Der Markt für gedruckte, flexible und organische Elektronik wurde für 2018 auf insgesamt ca. 31 Mrd. USD geschätzt und soll sich in den nächsten 10 Jahren mehr als verdoppeln. Des Weiteren können mittels 3D-Printing (auch Additive Fertigung genannt) Nanokomposite Lage für Lage gefertigt werden. Zum 3D-Printing wird vor allem im biomedizinischen Bereich geforscht, wobei auf Basis natürlicher oder synthetischer Polymere und unter Einsatz sogenannter Photoinitiatoren (PI) künstliches Gewebe oder künstliche Organe gedruckt werden könnten. In diesem Zusammenhang wird auch an nanopartikulären PI geforscht. So können beispielsweise photokatalytische Halbleiter-Metall-Nanostäbe (CdSe/CdS-Au) als PI für das 3D-Printing verwendet werden. Während des 3D-Drucks haben die PI die Funktion, die Photopolymerisation von photosensitiven Monomeren und Oligomeren auszulösen. Durch diese Technik entstehen sogenannte Photopolymere, wie Methacrylat-basierende Harze, um technische oder medizinische Bauteile (z. B. Spezialwerkzeuge oder -düsen) maßgeschneidert herzustellen. Gemeinsam mit keramischen Nanofasern (Zirkonium-, Silizium- und/oder Yttrium-basiert), werden Photopolymere auch für die Herstellung von Zahnfüllungen verwendet.

Organische Nano-Additive. Zur Erhöhung der Festigkeit werden Kunststoffen häufig Glas- oder Kohlenstofffasern zugesetzt. Die Herstellung dieser Fasern braucht jedoch große Mengen an Energie. Naturfasern, deren Ausgangsmaterialien und Herstellung aus ökologischer Sicht als weitgehend unbedenklich gelten, rücken als Alternativen zunehmend in den Fokus. Vor allem auch für die Herstellung von Bio-Polymerkompositen sind derartige organische Additive von Interesse, da sie nicht nur deren Eigenschaften verbessern, sondern auch biologisch abbaubar sind. Naturfaser-verstärkte Kunststoffe reichen jedoch noch nicht an die Qualität von Glas- oder Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffen heran. Hier sind noch einige technische Probleme zu überwinden, wie etwa die geringe Haftung der (hydrophilen) Naturfasern an (hydrophobe) Polymere. Zudem ist auch eine gleichmäßige Verteilung in der Polymermatrix außerordentlich schwierig und die Qualität der Naturfasern unterliegt größeren Schwankungen als bei synthetisch hergestellten Fasern, da Wetter- und Umwelteinflüsse direkt auf die Eigenschaften der Fasern wirken.

Nanozellulose gewinnt aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie hoher Zugfestigkeit, Biokompatibilität und hohem Aspektverhältnis, immer mehr an Interesse, sowohl von Seiten der Forschung als auch der Industrie. Die potentiellen Anwendungsbereiche reichen von der Medizin bis zum Bauwesen. Nanozellulosefibrillen weisen Festigkeiten und Steifigkeiten auf, die jenen von Glasfasern überlegen sind. Sie können im sogenannten „Top-Down-Prozess“ aus verschiedenen erneuerbaren Quellen extrahiert werden, etwa aus Holzzellstoff, Nutzpflanzen oder organischem Abfall. Fibrillendurchmesser von bis zu 2 nm sind hierbei möglich, wobei die Länge einige Mikrometer beträgt. Auch Bakterien können aus Zucker Zellulose-Makromoleküle aufbauen und diese als Schutzfilm einsetzen. Dieser besteht aus hochreiner Nanozellulose mit einem Anteil an kristallinen Strukturen von bis zu 90% und Fibrillendurchmessern von 10 bis 100 nm und einer Länge von einigen Mikrometern. Nanocellulose hat das Potential erdölbasierter Material für die Herstellung von Folien, Beschichtungen oder Verpackungen zu ersetzen. Das Material stellt nach derzeitigem Kenntnisstand keine Gefahr für die menschliche Gesundheit oder die Umwelt dar.

Lignozellulose ist der Bestandteil der Zellwände von verholzten Pflanzenteilen und dient als Strukturgerüst. Das Material besteht zu 40-80% aus Zellulose, 5-25% Lignin und 10-40% Hemizellulose. Holz- und Strohabfälle stehen weltweit in großen Mengen zur Verfügung und werden derzeit hauptsächlich zur Energiegewinnung genutzt. Auch Lignin lässt sich in Bioraffinerieanlagen daraus gewinnen um Lignin-Nanopartikel herzustellen. Diese sind Gegenstand der Forschung für die verschiedensten Anwendungsgebiete. Lignin zeigt einige herausragende Eigenschaften, wie hohe Beständigkeit gegen Fäulnis, UV-Absorption, hohe Steifheit und die Fähigkeit Oxidationsprozesse zu verlangsamen oder zu verhindern. Eingearbeitet etwa in Biokunststoffe kann Nanolignin die Festigkeit des Kunststoffes erhöhen.

Erste Forschungsergebnisse zeigen auch, dass sich dieses Material als UV-Schutz oder aufgrund seiner bioziden Eigenschaften als Kunststoffadditiv eignen würde.

Des Weiteren wird darauf hingewiesen, dass der Stand des Wissens über potenzielle Umweltauswirkungen, der zuvor beschriebenen Nano-Additive, in den Arbeiten von Greßler et al. (2019) sowie Prenner (2020) und Prenner et al. (2020) nachgelesen werden können.

3.2 Darstellung der Marktsituation nach TRLs

3.2.1 Angewandte Forschung (TRL 1 bis 4)

Die folgende Abbildung 4 zeigt eine Auswertung von 40 wissenschaftlichen Artikeln, die sich mit PNCs näher auseinandergesetzt haben. Die Auswertung dieser Artikel bzw. die gegenständliche Datengrundlage ist im Anhang zu finden. In den 40 Artikeln wurden insgesamt 214 Produkte erwähnt, in denen 36 verschiedene Typen an Nano-Additiven eingesetzt wurden. Abbildung 4 zeigt, dass Nano-Additive am häufigsten für Beschichtungen eingesetzt wurden, wobei in der Literatur 54 verschiedene Kunststoffprodukte in dieser Kategorie beschrieben wurden. Die am häufigsten genannten Produktspezifikationen in diesem Produktsektor sind Farben (z. B. für den Außen- und Innenbereich) (siehe z. B. in: Duncan und Pillai, 2015; Singh et al., 2019; Vermeiren et al., 2002). Diese Nano-Additive sind vorwiegend in Duroplasten, wie Harzen, eingebettet. Die Produktkategorie „Beschichtungen“ umfasst auch andere, mögliche PNC-Produkte, die als Klebstoffe, Dichtstoffe oder Druckfarben eingesetzt werden.

In dem Sektor der Lebensmittel- und Getränkeverpackungen wurden am zweithäufigsten Nano-Additive genannt. Es wurden Verpackungen für Produkte, wie Backwaren, Fleisch, kohlensäurehaltige Getränke, Bier, Obst, Gemüse oder Käse, entwickelt (vlg. mit z. B. mit: Greßler et al., 2017; Silvestre et al., 2011; Vermeiren et al., 2002). Für solche Verpackungen wurden PE, LDPE, HDPE, PET und PP als Matrix verwendet (siehe z. B. in (Sánchez et al., 2014; Silvestre et al., 2011; Watson-Wright et al., 2017).

Nahezu die Hälfte, d. h. ca. 49 %, der erhobenen PNC-Produkte kann somit den beiden Produktkategorien „Beschichtungen“ bzw. „Lebensmittel- und Getränkeverpackungen“ zugeordnet werden.

Wie in Abbildung 4 ebenfalls ersichtlich ist, wurden in der Kategorie „Elektronik“ die drittmeisten Nennungen festgestellt. In dieser Kategorie wurden 35 PNC-Produkte genannt. So wurden Nano-Additive beispielsweise in Kunststoffen für Kühlschränke, Staubsauger, Waschmaschinen, oder auch in Computermäusen, Mobiltelefonen und Tablets eingearbeitet (siehe z. B. in: Allsopp et al., 2007; Dimitrakakis et al., 2009; Duncan, 2011a; Duncan und Pillai, 2015; Nowack et al., 2012).

Darüber hinaus wurden Nano-Additive auch für lichtemittierende Dioden (LEDs) und Photovoltaikanlagen verwendet (siehe z. B. in Lee et al., 2010; Peet et al., 2009; Potts et al., 2011).

In der Kategorie „Automobilindustrie“ wurden am häufigsten Fahrzeugreifen aus Elastomeren wie Naturkautschuk, Polyisobutylen (PIB), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) oder Polyurethan (PU) genannt (Paul und Robeson, 2008; Wohlleben et al., 2016). Andere Produkte in dieser Kategorie sind z. B. Brennstoffzellen, Tritthilfen, Stoßstangen oder Strukturkomponenten (siehe z.B. in Paul und Robeson, 2008; Duncan und Pillai, 2015; Laux et al., 2018).

Nano-Additive werden auch in „Sportequipment“, etwa in Tennisbällen und Schlägern, verwendet (siehe z. B. in (Boysen et al., 2011; Greßler und Gázsó, 2014; Paul und Robeson, 2008). Darüber hinaus gibt es ENM-haltige Kunststoffe in Angelruten, Pfeilen fürs Bogenschießen, Hockeyschlägern, Skibern, Fußballen und ähnlichem (siehe z. B. in Paul und Robeson, 2008; Boysen et al., 2011; Verma, 2013). In dieser Kategorie werden hauptsächlich Duroplaste in Form von Epoxidharz verwendet.

In der Kategorie „Textilien“ werden spezifische Produkte wie Teppiche mit Kunststofffasern (Vermeiren et al., 2002), Zelte oder verschiedene Arten von Kleidung genannt (siehe z. B. in Fujishima et al., 2000; Greßler et al., 2014; Duncan und Pillai, 2015). Die Firma DuPont mit ihrem Produkt MicroFree™ ist ein Beispiel für einen Hersteller von ENM-haltigen Kunststofftextilien. Diese Textilien können aus Thermoplasten oder Duroplasten in Form von Polyester hergestellt werden (Greßler et al., 2010).

In der Kategorie „Medizin & Hygiene“ wurden für den Haushaltsgebrauch diverse PNC-Produkte zur Wundversorgung oder Latexhandschuhe gefunden (Paul und Robeson, 2008; Duncan, 2011).

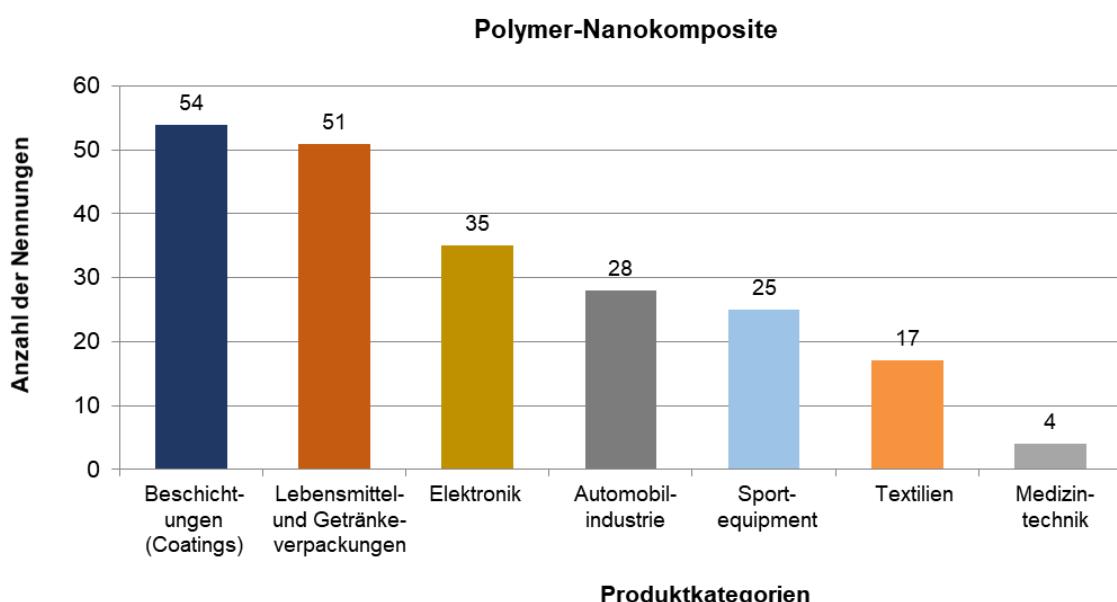


Abbildung 4: Polymer-Nanokomposite nach Kategorien basierend auf der Auswertung von 40 internationalen, wissenschaftlichen Artikeln zu Polymer-Nanokompositen.

In den 40 ausgewerteten Artikeln wurden 36 verschiedene ENM-Typen erwähnt, wobei CNTs am häufigsten genannt wurden. In Abbildung 5 ist die Häufigkeit der genannten ENM-Typen in den PNC-relevanten, wissenschaftlichen Studien dargestellt.

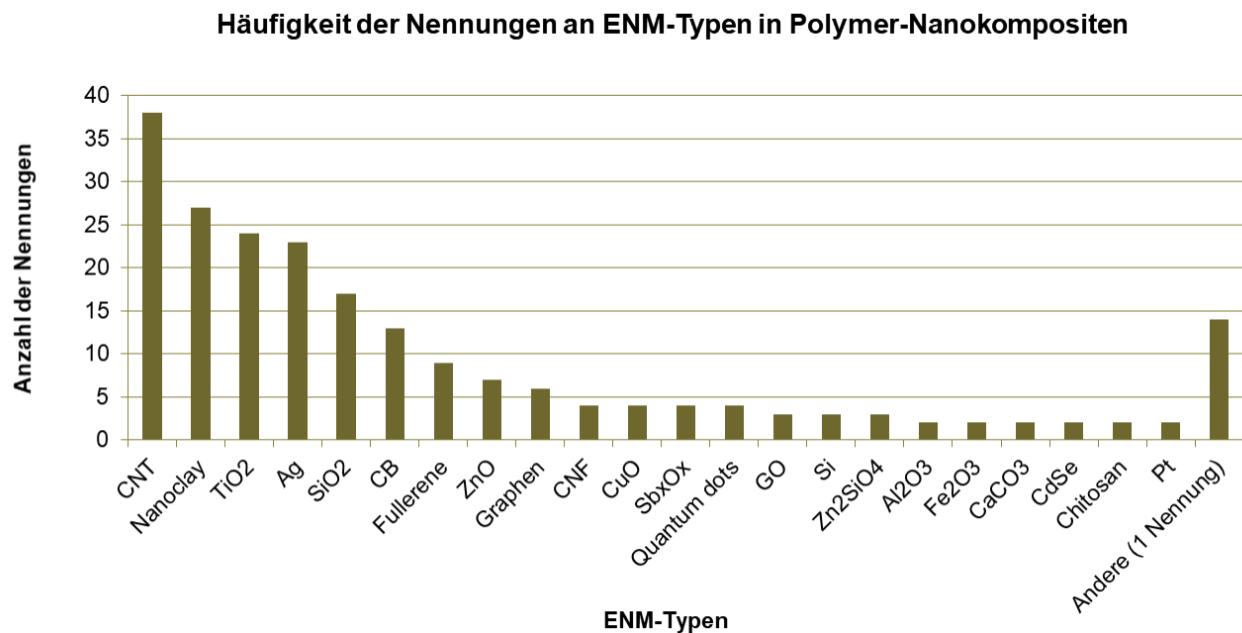


Abbildung 5: Häufigkeit der Nennungen an ENM-Typen in Polymer-Nanokompositen basierend auf der Auswertung von 40 internationalen, wissenschaftlichen Artikeln zu Polymer-Nanokompositen.

Im Folgenden werden die sechs am häufigsten genannten ENM-Typen in Hinblick auf ihre Verwendung in verschiedenen Kunststofftypen näher beschrieben. Es wird auch darauf hingewiesen, dass die potentiellen Umweltauswirkungen dieser ENMs im Dossier von Greßler et al. (2019) näher nachgelesen werden können.

(1) Carbon Nanotubes (CNTs). CNTs sind zylinderförmige Nanofasern, die aus Kohlenstoffatomen bestehen. Sie werden in zwei Typen unterteilt: einwandige (engl. *Single Wall Carbon Nanotubes* – SWCNTs) und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen (engl. *Multi Wall Carbon Nanotubes* – MWCNTs). SWCNTs stellen einzelne Graphenplatten dar, MWCNTs hingegen bestehen aus verschachtelten Graphenzylindern. Beide CNT-Typen werden in PNCs eingearbeitet, um vor allem die mechanischen Eigenschaften oder die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern (Kim, 2003; Moniruzzaman und Winey, 2006). CNTs können durch verschiedene Bottom-up-Verfahren hergestellt werden (Laux et al., 2018). Je nach Prozess sind die Ergebnisse entweder CNTs mit hoher oder niedriger Reinheit. CNTs mit niedriger Reinheit werden während eines konventionellen Produktionsprozesses für Ruße (Carbon Black) durch thermische Synthese gebildet (Laux et al., 2018). CNTs mit hoher Reinheit können durch eine chemische Gasphasenabscheidung von kohlenstoffhaltigen Gasen (Bottom-up-Verfahren) wie z. B. Methan hergestellt werden. Die dabei

verwendeten Katalysatoren haben nanostrukturierte Oberflächen, auf denen die CNTs wachsen. Die Größe des Katalysators bestimmt hierbei den Durchmesser der CNTs (Díez-Pascual et al., 2015; Kim, 2003). Die Vorbehandlung von Polymer-CNT-Kompositen umfasst verschiedene Verfahren wie beispielsweise Lösungsmischung, Schmelz-Compoundierung oder In-situ-Polymerisation (Díez-Pascual et al., 2015). CNTs werden vorwiegend in Thermoplasten, wie PA, PE, PP oder PU, eingearbeitet (siehe z. B. in: Chen et al., 2005; Watson-Wright et al., 2017; Zhang et al., 2017), jedoch auch in Duroplasten bzw. Epoxidharz verwendet (Boysen et al., 2011; Paul und Robeson, 2008; Verma, 2013). In labormäßiglichen Studien wurden laut Kim (2003) vor allem CNTs mit sehr hoher Reinheit (<99%) verarbeitet. Die im Anhang zusammengefassten, wissenschaftlichen Artikel zeigen jedoch, dass die in PNCs eingearbeitete CNT-Menge bis zu 50 Massen-% betragen kann. Um jedoch solche Produkte im industriellen Großmaßstab herstellen zu können, müssten die Herstellungskosten erheblich reduziert werden (Wohlleben et al., 2016; Watson-Wright et al., 2017; Zhang et al., 2017). Hinsichtlich der Partikelgröße kann der CNT-Durchmesser zwischen 2–20 nm und die Faserlänge zwischen 10–30 µm je nach Anwendung (z. B. in Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffen) betragen (Zhang et al., 2017; Paul und Robeson, 2008). Die Größe der Agglomerate kann bis zu 200 µm und darüber hinaus betragen (BMFLUW, 2013). Die Literaturzusammenfassung hat gezeigt, dass CNTs am häufigsten im Automobilsektor, vor allem für Reifen oder Batteriezellen, eingesetzt werden (siehe auch Abbildung 6.).

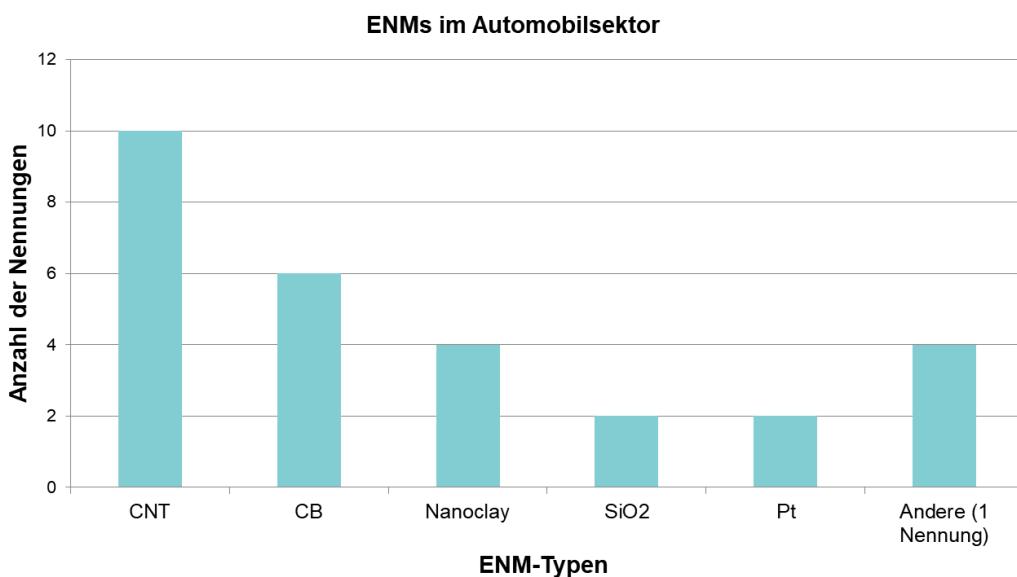


Abbildung 6. Verwendete ENM-Typen im Automobilsektor basierend auf der Auswertung von 40 internationalen, wissenschaftlichen Artikeln zu Polymer-Nanokompositen.

(2) Nano-Tone sind Plättchen mit einem hohen Aspektverhältnis, was bedeutet, dass ihre Dicke im nm-Bereich liegen kann, aber in ihren beiden anderen lateralen Ausdehnungen einige tausend Mal größer sind (Duncan und Pillai, 2015). Nano-Ton wird als interkalierte und exfolierte Plättchen

eingesetzt. Wie in Abbildung 7 dargestellt, wird die Diffusion von Gasmolekülen durch Nano-Tone verlangsamt, und so kann die Produkthaltbarkeit von Lebensmitteln oder Getränken verlängert werden (Azeredo et al., 2011; Duncan, 2011a; Weiss et al., 2006). Atomkraftmikroskopische Aufnahmen haben gezeigt, dass Nano-Tone „topographische Hügel“ bilden, die das in der Matrix verfügbare Volumen verringern und somit zu geringeren Diffusionsraten führen. Darüber hinaus ist diese veränderte Diffusion bis zu einem gewissen Grad für die erhöhte Flammbeständigkeit verantwortlich, da die flüchtigen Zersetzungprodukte langsamer diffundieren (Silvestre et al., 2011). Ein weiterer Grund für die Eigenschaft als Flammeschutzmittel ist das Vorhandensein einer nanotonreichen Schicht an der Oberfläche der Polymermatrix nach der Hitzeeinwirkung. Diese Schicht aus Nano-Tonen kann die weitere Hitzeinwirkung durch Verlangsamung des Wärmeübergangs zwischen dem PNC und der Umgebung reduzieren (Duncan, 2015). Im Rahmen der Analyse der wissenschaftlichen Arbeiten wurde Nano-Ton am häufigsten in Lebensmittel- und Getränkeverpackungen verwendet.

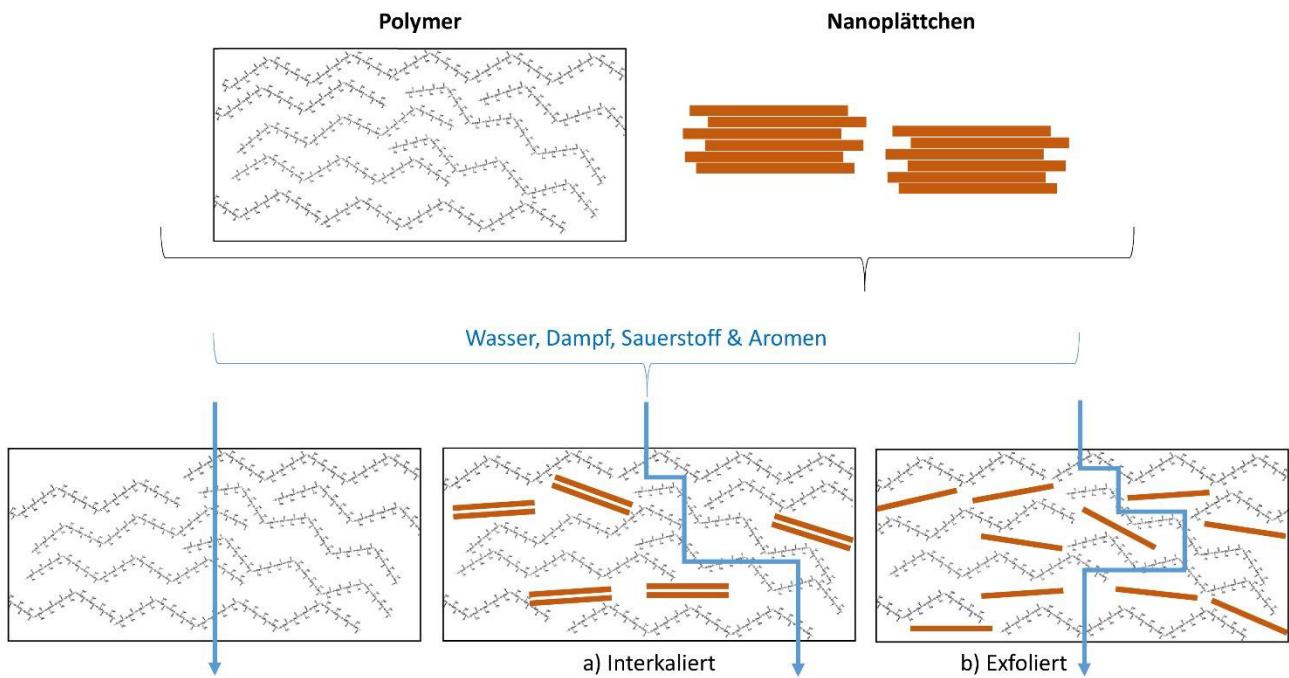


Abbildung 7. Interkalierte (a) oder exfolierte (b) Nanoplättchen, welche Barriereeigenschaften von Kunststoffen verbessern (Bildquelle: Greßler et al., 2019).

Die Literaturrecherche hat ergeben, dass Nano-Tone in zahlreichen Kunststofftypen bereits getestet wurden. Sie wurden vorwiegend in Duroplasten (PA, PE, PET, PP etc.) (siehe z. B. in: Han et al., 2018; Paiva et al., 2008; Paul und Robeson, 2008) und in Elastomeren (z. B.: EVA, Butylkautschuk, PIB etc.) (vgl. z. B. mit Paul und Robeson, 2008; Silvestre et al., 2011; Verma, 2013) eingearbeitet. Laut einschlägiger Literatur betrug der Massenanteil zwischen 0,1 und 10% (vgl. mit Tabelle 3 im Anhang). In der lateralen Dimension wird die Primärpartikelgröße mit wenigen hundert Nanometern bis einigen Mikrometern angegeben (Díez-Pascual et al., 2015; Greßler et al., 2017). Der

Faserdurchmesser kann zwischen ca. 1–3 nm betragen (Paiva et al., 2008; Han et al., 2018). Bezuglich der Größe der Agglomerate lagen in der ausgewerteten Literatur keine Informationen vor. Die Abbildung 8 zeigt die Häufigkeit der in der Fachliteratur genannten Nano-Ton-Anwendungen nach Produktkategorie.

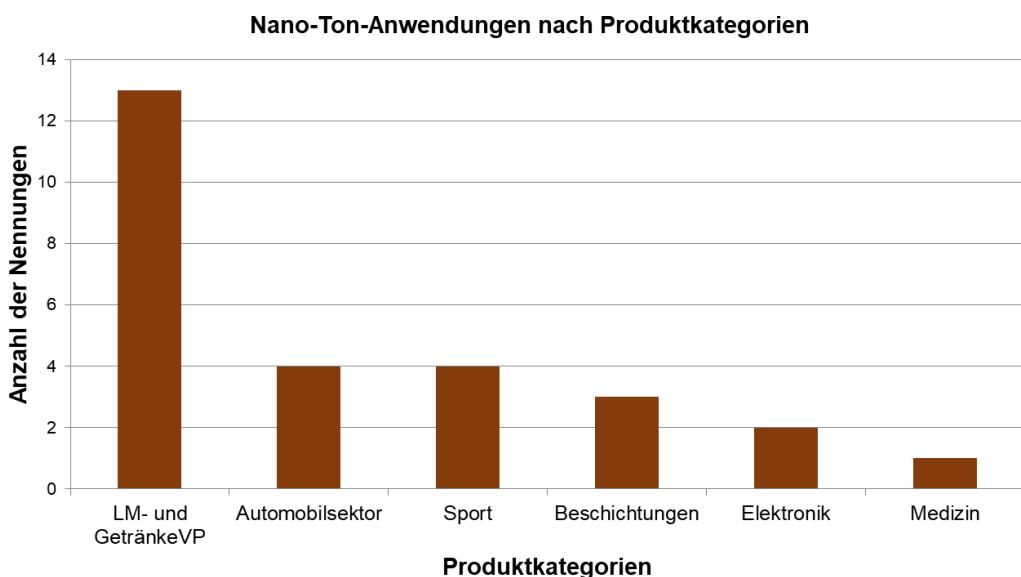


Abbildung 8. Häufigkeit der Nennungen von Nano-Ton in Kunststoffen basierend auf der Auswertung von 40 internationalen, wissenschaftlichen Artikeln zu Polymer-Nanokompositen. (LM- und GetränkeVP = Lebensmittel und Getränkeverpackungen).

(3) Nano-Titandioxid. In Europa werden ca. 70% des gesamten TiO₂ aus natürlichen Mineralien mittels „Sulfatmethode“ und ca. 30% mittels „Chloridmethode“ gewonnen. Nach der Extraktion von TiO₂ muss die nanoskalige Form in separaten Prozessen hergestellt werden: Mögliche Verfahren sind die Hydrolyse in Kombination mit thermischen Prozessen oder durch eine Reaktion von Titanchlorid-Verbindungen mit Ammoniak unter Wärmeeinfluss. Die Kristallstrukturen des nanoskaligen TiO₂ können aufgrund der unterschiedlichen Anordnungen der TiO₂-Atome variieren, wobei zwischen Rutil- und Anatas-Modifikationen unterschieden wird (Steinbach, s.a.). Aufgrund der photokatalytischen Eigenschaften von TiO₂ können organische Verbindungen unter Einwirkung von Licht gespalten werden (Fujishima et al., 2000; Boysen et al., 2011b; Silvestre et al., 2011). Diese Eigenschaft von TiO₂ wird daher für antimikrobielle Anwendungen genutzt (Othman et al., 2014). Die antimikrobielle Wirkung beruht hierbei auf einer Peroxidation von Phospholipiden mikrobieller Zellen (Azeredo et al., 2011; Hübner, s.a.). Vorteilhaft ist in diesem Zusammenhang, dass während des Prozesses der Photokatalyse das Nano-TiO₂ beständig bleibt (Greßler et al., 2010). Nano-TiO₂ wurde vorwiegend in Thermoplasten, wie PET, PE, PVC etc., verarbeitet (Othman et al., 2014; Sánchez et al., 2014; Watson-Wright et al., 2017). Die Massenanteile können für Beschichtungen

zwischen 0,3–20%, für medizinische Geräte zwischen 0,1–5% und für Lebensmittel- und Getränkeverpackungen zwischen 0,5–12% betragen (Duncan, 2011b; Hincapié et al., 2015; Othman et al., 2014; Watson-Wright et al., 2017). In nur einer Studie (von 24) wurde die Primärpartikelgröße von ca. 25 nm bekanntgegeben (Othman et al., 2014). Es war auffallend, dass nano-TiO₂ in den genannten Studien häufig für spezielle Beschichtungen sowie für Farben und Lacke getestet wurde.

(4) Nanosilber. Wie bereits erwähnt, wird Nanosilber vorwiegend aufgrund der antibakteriellen sowie elektrisch leitfähigen Eigenschaften in PNCs und daher in Beschichtungen und Elektronikgeräten eingearbeitet. Am häufigsten wurde Nanosilber für Thermoplaste (PE, PET, PP etc.) verwendet, aber auch in Duroplasten bzw. Harzen sowie in Biopolymeren (z. B. Chitosan) (vgl. z. B. mit Vermeiren et al., 2002; Silvestre et al., 2011; Duncan und Pillai, 2015; Allsopp et al., 2007; Duncan, 2011; Hincapié et al., 2015). Die verwendete Stoffkonzentration beträgt für Beschichtungen bis 1,5 mg/m³ und für Textilien ca. 60 µg/g, wobei die Primärpartikelgröße zwischen 10–500 nm betragen kann (Duncan, 2011; Duncan und Pillai, 2015; Hincapié et al., 2015).

(5) Nano-Siliziumdioxid. SiO₂ kann durch sogenannte Bottom-up-Prozesse bzw. durch pyogene Flammensynthetisierung oder Fällung hergestellt werden (Laux et al., 2018). PNCs mit Nano-SiO₂ können durch Mischen, In-situ-Polymerisation oder Sol-Gel-Prozesse hergestellt werden (Díez-Pascual et al., 2015). Nano-SiO₂ wurde hauptsächlich in Duroplasten (Epoxid, Harz etc.) (siehe z. B. in Boysen et al., 2011; Verma, 2013; Hincapié et al., 2015) und Thermoplasten (PA, PET, PP etc.) (siehe z. B. in: Wendling et al., 2009; Silvestre et al., 2011; Singh et al., 2019) eingesetzt. Je nach Anwendung kann der Massengehalt von Nano-SiO₂ in PNCs 0,1–20% betragen (Hincapié et al., 2015; Singh et al., 2019). Hinsichtlich der Primärpartikel- und Aggregat-/Agglomeratgröße von Nano-SiO₂ gibt es laut Europäische Kommission (EC, 2011) folgende Vorschläge: Die Primärpartikelgröße muss zwischen 1–100 nm, die Aggregatgröße zwischen 0,1–1 µm und die Agglomeratgröße zwischen 0,3 µm bis 1 mm liegen, um als Nanomaterial klassifiziert zu werden (Silvestre et al., 2011; Greßler et al., 2017). In den PNC-relevanten Studien wurde Nano-SiO₂ vor allem für Beschichtungen, insbesondere in Farben, verwendet.

(6) Carbon Black (CB) ist chemisch sehr stabil und eignet sich daher in PNCs auch als Füllstoff. CB wird durch Pyrolyse bei hohen Temperaturen hergestellt. Durch das Abschrecken mit Wasser bleibt die Verbrennungsreaktion unvollständig, so dass sich CB bildet. Etwa 65% der weltweiten CB-Produktion werden in der Reifenherstellung verwendet (IPPC, 2007). Während der Verbrennungsreaktion werden „Kohlenstoffknötchen“ zwischen 5–100 nm gebildet. Diese Knötchen bleiben jedoch nicht sehr lange in ihrer ursprünglichen Form erhalten. Sie häufen sich sofort zu Aggregaten (70–500 nm) an (Donnet et al., 1993). Innerhalb dieser Aggregate sind die Partikel durch kovalente Bindungsmechanismen miteinander verbunden. Darüber hinaus bilden diese Aggregate wiederum Agglomerate (10–100 µm), die elektrostatisch zusammengehalten werden (IPPC, 2007; Rwei et al., 1991). Für den Einsatz in Kunststoffprodukten werden diese Primärpartikel, Aggregate und/oder Agglomerate in eine polymere Matrix eingearbeitet. In den wissenschaftlichen Artikeln wird CB vorwiegend bei der Reifenherstellung in Elastomeren, wie Natur-, Synthesekautschuk oder PU,

verwendet (vgl. z. B. mit Paul und Robeson, 2008; Bott et al., 2014; Wohlleben et al., 2016). Hierfür werden CB-Pellets verarbeitet. Während des Herstellungsprozesses zerfallen die größeren Agglomerate in kleinere Aggregate (70–500 nm) (Rwei et al., 1991; IPPC, 2007). Auf der Grundlage einer Bewertung des Wissenschaftlichen Lebensmittelausschusses der Europäischen Kommission (engl. *Scientific Committee on Food – SCF*) wurde für CB ein maximal zulässiger Massenanteil von 2,5% für CB in Lebensmittel- und Getränkeverpackungen festgelegt (Bott et al., 2014). In Beschichtungen kann der CB-Gehalt zwischen 3–12% betragen (Zhang et al., 2017). In Autoreifen kann der Gehalt (bezogen auf den Kunststoffanteil) zwischen 22–40% variieren, und daher wird häufig von Nanofüllstoffen gesprochen (Environment Canada und Health Canada, 2013; Singh et al., 2019). Die Primärteilchengröße von CB hängt im Allgemeinen von der Produktanwendung ab (Bott et al., 2014): So wurde beispielsweise für Lebensmittel- und Getränkeverpackungen die Primärpartikelgröße von der Europäischen Kommission (2011) zwischen 10–300 nm reguliert. Im Bereich der Automobilindustrie (z. B. Reifen) und bei Beschichtungen, die CB enthalten, liegt die Primärpartikelgröße zwischen 10–500 nm (Wang et al., 2002; Paul und Robeson, 2008; Voll und Kleinschmit, 2010). Diese Primärpartikel sind wichtig für die Morphologie des Nano-Additivs, da sie in weiterer Folge die spezifische Oberfläche bestimmen. Diese Parameter sind entscheidend für gewünschte Performance in der Endanwendung: Je kleiner die Primärpartikel von CB sind, desto höher ist die spezifische Oberfläche. So führt CB mit höherer spezifischer Oberfläche zur besseren Abriebfestigkeit von Autoreifen. Bei geringerer spezifischer Oberfläche ist die Dispergierbarkeit und damit beispielsweise die Performance in Druckerfarben besser als bei größerer Oberfläche. In diesem Zusammenhang ist zu betonen, dass CB in Produkten kaum als einzelne Partikel vorliegt, da Nanopartikel eine starke Tendenz zur Bildung von Aggregaten und Agglomeraten haben (Wang et al., 2002). Die Literaturoauswertung hat ergeben, dass CB am häufigsten in der Kategorie Automobilsektor bzw. in Autoreifen verwendet wird, aber auch für diverse Beschichtungen.

3.2.2 Prototypenentwicklung (TRL 5 bis 7)

Um einen Überblick über PNCs mit Technologiereifegrad 5–7 auf europäischer Ebene zu erhalten, wurde die freizugängliche Datenbank des „European Network for Pilot Production Facilities und Innovation Hubs“ (kurz EPPN)⁵ ausgewertet. Das EPPN ermöglicht den grenzüberschreitenden Zugang zu spezialisierten Einrichtungen und Fachleuten/-wissen und liefert Informationen zu aktiven Pilotnetzwerken. In Hinblick auf PNCs wurden insgesamt 1.522 „Nano-Projekte“ (Stand: März 2019) durchleuchtet, von welchen 161 als „Nano-Pilot-Lines“ gelistet waren. Bei diesen „Nano-Pilot-Lines“ war in 37 Projekten die Kunststoff(-weiter)entwicklung das Hauptaugenmerk. In Abbildung 9 wird ersichtlich, dass von den bekannten ENMs Nano-Tone und CNTs am häufigsten in PNCs eingesetzt wurden. Laminate, PP und PET dienten am häufigsten als Polymermatrix. Es war auffallend, dass in den meisten Fällen genaue Informationen zum verwendeten Nano-Additiv und/oder zur Matrix

⁵ Abrufbar unter: <https://www.eppnetwork.com/>

fehlten. Zukünftige Einträge in der EPPN-Datenbank sollten daher nähere, nano-spezifische Angaben enthalten, um eine Detailauswertung aller PNC-Anwendungen zu ermöglichen.

„Pilot-Lines“ zur Kunststoffentwicklung in Europa

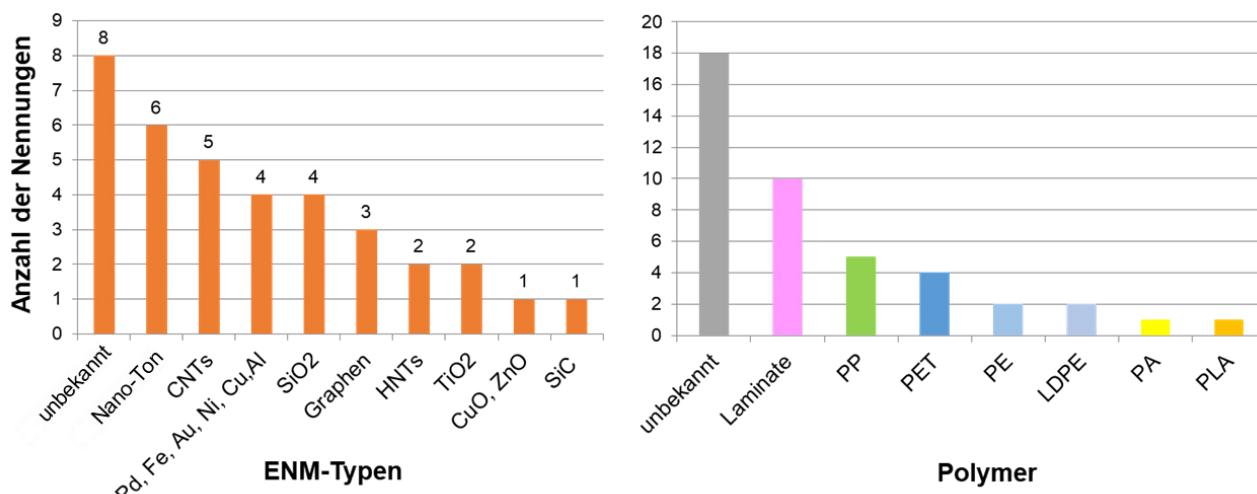


Abbildung 9. Auswertung der EPPN-Datenbank für „Pilot-Lines“ in Europa zum Thema Nano-Polymerkomposite (n=37).

3.2.3 Markt- oder serienreife Entwicklungen (TRL 8 bis 9)

Eine Online-Marktrecherche zu PNC-Produkten wurde durchgeführt. Da keine Deklarationspflicht besteht, standen nur Informationen auf den Homepages der Hersteller bzw. Händler zur Verfügung. Bei Sportartikeln wie z. B.: Fahrradreifen, -rahmen, -helmen, Sportschuhen und Rackets wurde explizit mit dem Einsatz von Nano-Additiven geworben, da diese den Vorteil einer Verbesserung der mechanischen Widerstandsfähigkeit bei gleichzeitiger Gewichtsreduzierung mit sich bringen. Im Folgenden werden einige Produktbeispiele näher beschrieben. Es wird darauf hingewiesen, dass diese Kurzbeschreibungen keinen Vollständigkeitsanspruch erheben, jedoch spiegelt die Auswahl am europäischen Markt erhältliche Nano-Produkte wider.

(1) Sportartikel:

Graphen. Der Hersteller „Vittoria“ bewirbt den Fahrradreifen „Mezcal Graphene 29x2.25 TNT 6“, und beschreibt nanoskaliges Graphen als einen revolutionären Werkstoff, der viele Produkteigenschaften verbessert. Der Fahrradhersteller „Dassi“ aus Großbritannien preist seine Fahrradrahmen aus dem Material „Interceptor™ Graphene7“ als „hyper-materials“ mit „superlative properties“ an. Das spanische Unternehmen „Catlike“ bewarb ihre Fahrradhelme mit

⁶ https://www.bike-discount.de/de/kaufen/vittoria-mezcal-graphene-29x2.25-tnt-514716?delivery_country=14&qclid=EA1a1QobChMlxLf2xqWu3wIVRETTCh37jAICEAYYASABEqlvW_D_BwE

⁷ <https://dassi.com/dassi-innovation/graphene>

eingearbeitetem Graphen als besonders „advanced“, jedoch muss das Unternehmen aufgrund von Schulden und Investitionsfehlern nun schließen.⁸

CNTs. Der Sportartikelhersteller „ADIDAS“ bewirbt den „Adizero Prime Sprint Spike-Schuh“⁹ mit CNT-verstärkter Sohle als derzeit dünnsten Schuh dieser Art auf dem Markt. Die Schweizer Firma „BMC“ wirbt damit, dass ihr Rennrad „Promachine SLC01“ aus dem Profibereich bereits 2006 das erste Rennrad war, das jemals komplett mit der „Easton CNT Carbon Nanotube Technology“ hergestellt wurde.¹⁰

Fullerene. „YONEX“ bewirbt sein Badmintonracket „Nanoray“¹¹ mit der innovativen „REXIL“ Nanofaser und nanoskaligen Fullerenen im Schaft.

(2) Automobilsektor:

CNTs. BASF bringt mit Ultraform®N2320 C erstmals einen Kunststoff auf den Markt, der Kohlenstoffnanoröhrchen enthält. Es handelt sich bei diesem Werkstoff um ein Polyoxymethylen (POM), das durch die neuartigen Additive eine hohe elektrische Leitfähigkeit erhält, ohne dass die Zähigkeit merklich abnimmt. Die erste Serienanwendung fand das Material bei Bosch in einem Kraftstofffiltergehäuse für den Audi A4 und A5.¹²

Carbon Black, Graphen, Nano-Ton, Nano-SiO₂. In Berichten der OECD (2014; 2015) zu Nanosicherheitsforschung werden diverse Innovationspotentiale durch Nanotechnologie im Automobilbereich beschrieben. Durch die Verwendung von CB als Nanofüllstoff für Reifen können die verlängerte Lebensdauer und ein geringerer Benzinverbrauch erreicht werden. Des Weiteren wurden diverse Patente von beispielsweise „ExxonMobil Chemical“¹³ für sogenannte „Green tires“ mit Nano-Ton, Nano-SiO₂ oder Graphen veröffentlicht, die einen erhöhten Rollwiderstand versprechen.

Schichtsilikate. Der Autohersteller Toyota meldete schon im Jahr 1988 das Patent für ein Nanokomposit-System an: Nylon-6 ist exfolierter, synthetischer Ton in einer Matrix aus Nylon-Polymer (95% Nylon, 5% Ton) und bewirkt signifikant höhere Zugfestigkeit und Wärmeformbeständigkeit. Das erste Nanokomposit-Produkt war 1993 eine Zahnräder-Abdeckung für Toyota Camry. 2001 folgten Stoßdämpfer, Karosserieteile und Treibstofftanks.¹⁴

⁸ <https://www.iberobike.com/catlike-echa-el-cierre-tras-25-anos-protegiendo-nuestras-cabezas/>

⁹ https://www.adidas.at/adizero?cm_mmc=AdieSEM_Google--adidas-Product_Ranges-SB-BMM--adizero--%2Badizero&cm_mmc1=AT&cm_mmca2=b&gclid=EAIaIQobChMI37Tbk4Gu5wlVw-R3Ch01qg44EAAYASAAEqJC8vD_BwE&gclsrc=aw.ds

¹⁰ https://www.bmc-switzerland.com/at-de/erleben/bmc-tempo/the_bmc_teammachine_a_story_of_success/

¹¹ http://www.yonex.at/pages/nanoray_rac.htm

¹²

https://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~de_DE/function/conversions/publish/common/upload/application_examples/ultraform_Ultraform_fuel_filter_ho_using.pdf

¹³ Siehe z. B.: <https://patents.google.com/patent/US7923491B2/en>; <https://patents.google.com/patent/US20070015853>; <https://patents.google.com/patent/EP2344571B1> etc.

¹⁴ <https://blog.toyota.co.uk/toyota-brought-nanocomposite-materials-world>

(3) Kunststoff-Halbzeuge:

Zwei österreichische Hersteller von elektrisch leitfähigen, technischen Kunststoffhalbzeugen (Rundstäbe, Rohre, Platten) mit CNTs konnten im Rahmen der Recherche eruiert werden. Hervorgehoben wird von diesen die hohe Leitfähigkeit durch CNTs unter Einsatz einer relativ geringen Füllstoffmenge. 2006 war „Zell-Metall Engineering Plastics“ weltweit das erste Unternehmen, das mit ihrem Erzeugnis „ZELLAMID 900 XU ELS“ Nanotechnologie in Halbzeugen kommerziell eingeführt hat.¹⁵ In dem Produkt bleiben die gewollten Eigenschaften von dem Kunststoff POM-C (Polyoxymethylen Copolymer) durch den Einsatz der Nanotechnologie erhalten.

Unter dem Markennamen „TECAPEEK nano black“ bietet die Firma „Ensinger“ mit „PEEK ELS“ einen elektrisch leitfähigen Kunststoff aus PEEK (Polyetheretherketon) an.¹⁶ Diesem Werkstoff werden CNTs zugegeben, wodurch eine hohe Leitfähigkeit unter Beibehaltung einer relativ geringen Füllstoffmenge ermöglicht wird. In Verbindung mit weiteren hervorragenden Eigenschaften von PEEK (z. B. thermische Stabilität und Chemikalienbeständigkeit) ergeben sich durch „TECAPEEK ELS nano black“ neue Anwendungsbereiche, wie Luft- und Raumfahrttechnik, Maschinenbau, Elektronik, Halbleitertechnologie oder Computertechnik.

In der Literatur wird als mögliches Einsatzgebiet von CNTs häufig die Herstellung von Rotorblättern von Windkraftanlagen erwähnt. Eine Anfrage bei fünf internationalen Herstellern von Windkraftanlagen wurde jedoch nur von einem Hersteller („Siemens Gamesa Renewable Energy GmbH“, Spanien) beantwortet. Dieses Unternehmen gab an, keine CNTs einzusetzen. Online-Recherchen erbrachten kein Ergebnis, ob CNTs bereits für die Herstellung von Windkraftanlagen verwendet werden.

3.3 Marksituation in Österreich

3.3.1 Ergebnisse aus ExpertInnen-Workshop

Im Rahmen des durchgeföhrten Stakeholder Workshops wurde in Kleingruppen in einem „World Café“ Setting zu 3 verschiedenen Schwerpunkten zugrundeliegende Fragenstellungen diskutiert. In den Gruppen waren 3 Personen aus der Kunststoffbranche, 3 Personen von Consulting-Unternehmen, 7 BehördenvertreterInnen (AUVA, BMASGK, BMNT, BMVIT, FFG, MA 48) sowie 11 Personen aus Wissenschaft & Forschung vertreten. Die folgenden Erläuterungen basieren auf den Diskussionen der Stakeholder, sind unverändert wiedergegeben und sollen einen momentanen Einblick in aktuell geföhrte Diskussionen und relevante Themen geben.

Der erste Schwerpunkt lag bei „**Anwendungspotentialen für Advanced Materials in der Kunststoffindustrie**. Derzeit werden in Österreich Nanomaterialien wie TiO₂ und SiO₂ bereits in

¹⁵ https://www.zellamid.com/de/content/download/61117/1163252/version/1/file/Zell-Metall_Gesamtkatalog_2018_Deutsch.pdf

¹⁶ <https://www.ensingerplastics.com/de-at/halbzeuge/produkte/peek-tecapeek-els-nano-black>

größeren Mengen für einfache Anwendungen verwendet. Dabei stellt u. a. die Partikelgröße eine Herausforderung in der Prozesstechnologie dar. Der Einsatz dieser Nanomaterialien erfolgt z. B. an der Rückseite von Solarzellen, bei kratzfesten Beschichtungen oder in bestimmten Rohren aus dem Baubereich. Darüber hinaus werden große Mengen von Carbon Black (CB) bspw. in der Industrie und der Kosmetik sowie Holzfaserstoffe als Additive in Baumaterialien eingesetzt.

Eine Vielzahl der diskutierten Trends, welche in der wissenschaftlichen Literatur durchaus schon zu finden sind, spiegelt wider, dass viele Applikationen im Hinblick auf ihre reale Anwendung noch in der Zukunft liegen. Beispiele dafür sind neue Materialien in der Elektronik um elektrische Leitfähigkeit in Blitzableitern zu erhöhen, gedruckte Elektronik und Sensoren in Textilien und diverse Medizintechnik- und Lifestyleprodukte. Durch den Nanomaterial-Einsatz wird erwartet, dass eine Gewichtsreduktion und somit Ressourcenschonung erzielt werden kann. Des Weiteren wurden Themen wie 3D-Drucke, Katalysatoren, Nanocellulose, Traceability von Verpackungen und Karbonfaserkomposite als zukünftige Trends genannt.

In den Diskussionen wurde eindeutig herausgearbeitet, dass die Entwicklungskosten und womöglich daraus aufkommenden Patentenkosten für spezielle „Nanoformulierungen“ vor allem für innovativ arbeitende KMUs derzeit zu hoch sind. In diesem Zusammenhang wurde auch darauf hingewiesen, dass die Durchsetzbarkeit eines Patentes ebenfalls ungewiss bleibt. Des Weiteren existieren immer noch Bedenken bezüglich des Umweltschutzes und des Schutzes der menschlichen Gesundheit entlang der gesamten Prozesskette. Der Gesundheitsschutz der ArbeitnehmerInnen, von der Produktion bis hin zur Anreicherung beim Recycling sowie die Sicherheit bei der Nutzung und bei bestimmungsfremder Nutzung im semi-professionellen Bereich sind relevante und wichtige Fragen, die immer noch nicht vollständig beantwortet werden können. Hinsichtlich des Recyclings wurde klar formuliert, dass das noch nicht geklärt ist und bisher auch kaum adressiert wurde, wie „Advanced Materials“ die bestehende Kreislaufwirtschaft verändern oder beeinflussen.

Der zweite Schwerpunkt beschäftigte sich mit „**Chancen und Risiken von Advanced Materials hinsichtlich Gesundheit, Umwelt und Arbeitnehmerschutz**“. Als konkrete Chancen wurde die Verbesserung der Produkteigenschaften wie die Nutzung von Barrierefunktionen (Gasbarrieren für Lebensmittelverpackungen) gesehen. Ein weiterer Punkt war hier die Substitution konventioneller durch biobasierte Kunststoffe, da diese den Vorteil biologischer Abbaubarkeit haben, wobei garantiert sein müsste, dass der Abbau auch tatsächlich funktioniert. Derzeit funktioniert der Abbau nur unter bestimmten Umweltbedingungen, die kaum oder nur unter großem Aufwand erreichbar sind. Generell bringen Biokunststoffe aktuell kaum Umweltvorteile (z. B. Bio-Plastiksackerl aus 50% Polyester und 50% Stärke), da sie weder getrennt gesammelt, noch recycelt oder in Kompostanlagen verwertet werden können. Hierfür fehlt noch der regulatorische Rahmen. Es wurde klar formuliert, dass Bioplastik derzeit primär Marketingzwecken dient. Durch den Einsatz von Advanced Materials entstehen oft heterogene Materialien bzw. komplexe Komposite. Voraussetzungen für den Einsatz dieser komplexen Komposite wäre, dass diese Verbundstoffe für bestimmte Recyclingmaßnahmen maßgeschneidert werden („Design for Recycling“). Dies hätte

dann einen Vorteil und würde ein Anreizsystem für die Rücknahme bieten, analog dem Anreizsystem für die Rücknahme von Kühlschränken. Daher müssen die Chancen neuer Materialien unter ganzheitlicher Betrachtung beurteilt werden – d. h. im Vergleich mit einem bereits bestehenden bzw. konventionellen Produkt. Bei der Produktentwicklung müssen daher mögliche gesundheitliche und ökologische Wirkungen bereits mitberücksichtigt werden.

Die größte Herausforderung ist der fehlende regulatorische Rahmen (Anmerkung: neueste REACH-Novellierung (EC, 2018a) schreibt Bekanntgabe nano-spezifischer Information vor), die Wissenslücken hinsichtlich Langzeitfaktoren und Latenzzeiten und die fehlenden Herstellerangaben bezüglich der Formulierung bzw. genauen Produktinhalte. All das erschwert eine umfassende Risikoabschätzung (Anmerkung: sobald Hersteller REACH-konforme Stoffe verwenden, wird automatisch von allgemeiner Sicherheit ausgegangen – im Falle von Nanomaterialien liegen derzeit jedoch kaum toxisch relevante Informationen zu Nanoformen vor). Bei wem die Verantwortung in Schadensfällen liegen soll, wurde diskutiert, und man war sich einig, dass derjenige, der das Produkt in Verkehr bringt (B2C), auch Verantwortung übernehmen muss.

Der dritte Schwerpunkt widmete sich den „**Herausforderungen im Recycling**“. Der zunehmende Komplexitätsgrad stellt nicht nur eine technische Herausforderung bei der Produktion dar, sondern erschwert das Recycling, da vermehrt Kompositmaterialien bzw. Verbundwerkstoffe eingesetzt werden, für die häufig keine Detailinformationen zur stofflichen Zusammensetzung bzw. Nanoformulierungen bekannt sind. Dies erschwert zugleich eine realistische Risikoabschätzung. Die Erkennbarkeit der Rezyklierfähigkeit ist generell sehr schwierig, da komplexe Kompositmaterialien oft nicht erkannt werden. Es herrscht der Wunsch nach vermehrter „Traceability“ bzw. Nachverfolgbarkeit von der Produktion bis zum Recycling solcher Materialien. Dies könnte auch das Up- und Down-Cycling verhindern, welches bei Nanomaterialien eine Schwierigkeit darstellt, da diese sofort aggregieren. Bei biobasierten (Nano-)Produkten sind die genauen Abbaumechanismen noch nicht bekannt (biologisch abgebaut oder nur mechanisch zersetzt bzw. defragmentiert). Durch Einsatz von „Nanotracern“ könnte die allgemeine „Traceability“ bzw. Rückverfolgbarkeit von Kunststoffen erhöht werden.

Wirtschaftliche Herausforderungen sind immer noch die hohen Entwicklungskosten für Nanoprodukte gegenüber konventionellen Produkten, die keine ENMs enthalten. Im Allgemeinen werden konventionelle Additive erst dann durch beispielsweise ENMs substituiert, sobald deren Rohstoffpreise vergleichsweise günstiger sind. Durch ENMs könnten jedoch Monomaterialien hergestellt werden (z. B. Nanoton-haltige Kunststoffverpackung mit verbesserten Barriereeigenschaften), die im Vergleich zu Mehrschichtverbunden eine höhere Recyclingfähigkeit aufweisen würden. Darüber hinaus bieten Designansätze aus der Bionik eine große Chance: So könnten auf der Grundlage von einfachen Kompositen (mit wenigen Grundmaterialien) und intelligenter Strukturierung, viele Funktionalitäten ohne oder mit relativ geringem Einsatz von Kunststoffadditiven gewährleistet werden, wie beispielsweise der Lotus-Effekt, welcher rein auf physikalischen Prinzipien bzw. der nanostrukturierten Oberfläche beruht.

Chancen auf technologischer Ebene werden durch den Einsatz von Nanotechnologie-Prozessen in der rohstofflichen Kunststoffverwertung gesehen, wie z. B. Nanomaterial-basierte Katalysatoren, die die Nutzung von natürlichen Kohlenstoffquellen ermöglichen.

Auf politischer Ebene wären gezielte Forschungsprogramme hinsichtlich Substitutions- sowie Recyclingpotential sinnvoll, ebenso wie die Erstellung von Design-Guidelines für rezyklierfähige Kunststoffprodukte (IKEA hat sich beispielsweise zum Ziel gesetzt, dass bis 2030 alle Verpackungen aus Biopolymeren bestehen). Eine weitere politische Handlung könnte die Einführung von Mehrwegsystemen sein. Die Hypothese dabei ist, dass nanomaterialhaltige Produkte eine vergleichsweise erhöhte Lebensdauer haben. Ebenso sollte man bewusstseinsbildende Maßnahmen zum sorgsamen Umgang und Recycling forcieren.

3.3.2 Ergebnisse aus Unternehmensanalyse

Im Gegensatz zur wissenschaftlichen Literatur, wo die Verwendbarkeit von Nanomaterialien in verschiedensten Produkten aus der Automobil- sowie Elektro-/Elektronikbranche im Labormaßstab aufgezeigt wird, werden in der Praxis bisher nur sehr wenige bis gar keine Nanomaterialien in diesen Bereichen verwendet. Wie in Tabelle 1 ersichtlich, wird in den betrachteten Sektoren hauptsächlich Carbon Black als schwarzer Farbstoff eingesetzt. Carbon Black wird jedoch von der Mehrzahl der Verarbeiter nicht als Nano-Füllstoff gesehen, da meistens größeres Carbon Black zur Anwendung kommt. Besonders feines/nanoskaliges Carbon Black wird momentan bei Folien eingesetzt. Weiters werden auch Titandioxid-Partikel als weiße Pigmente verwendet. Hier ist jedoch unklar, ob die eingesetzten Additive nanoskalige Größenordnungen aufweisen, da die Partikel bereits im zugekauften Masterbatch enthalten sind. Zudem werden vereinzelt halogenhaltige Flammenschutzmittel durch Nano-Ton (in Verbindung mit Synergisten) ersetzt. Generell kommt laut den befragten Personen der Großteil aller Nano-Additive momentan im Bereich von Oberflächen und Lacken zur Anwendung (z. B. Titandioxid als photokatalytische Beschichtung).

Tabelle 1. Ergebnisse Unternehmensbefragung bei österreichischen Betrieben in der Kunststoffverarbeitung.

Sektor	Basispolymer	Jährlich produzierte Kunststoffmenge	Export-anteil	Tatsächlicher ENM-Einsatz	Eingesetzte ENM-Menge	ENM-Einsatzmenge in Ö
Automotive	PA 6.6	960 t/a	ca. 80%	Nein	CB 20% (nicht als ENM gesehen), schwarze Farbe	35 t/a CB (Annahme: 90% schwarze Teile)
Elektrik-und Elektronik, Automotive	Thermoplaste: PA6, PA 6.6, PBT, PE, PO, POM, Compounds	4.500-5.000 t/a	-	Nein	CB 0,8-1% (nicht als ENM gesehen), schwarze Farbe – ca. 2% Masterbatch, fast 100% schwarze Teile	10 t/a CB (Annahme: 80% Export)
Automotive	Thermoplaste: ABS-PC, PC, POM, PA	4.000-5.000 t/a	ca. 90%	Nein	CB >50% (nicht als ENM gesehen), schwarze Farbe	225 t/a CB (Annahme: 90% schwarze Teile)
Automotive	PA 6.6, PA 6, POM, PBT	10.000-20.000 t/a	ca. 80-90%	Nein	CB (nicht als ENM gesehen), schwarze Farbe, 1% Masterbatch	-
Automotive	ABS, PC, PS, ABS/PC, PMMA	10.000 t/a	ca. 95%	Ja	CB (nanoskalig?), TiO ₂ (nanoskalig?), Metalle, Nanoclay	-

In Tabelle 1 sind die detaillierten Ergebnisse aus der Befragung von fünf verschiedenen Verarbeitern dargestellt. Während den Interviews wurde unter anderem versucht, die jährliche Einsatzmenge an Kunststoffen in dem jeweiligen verarbeitenden Betrieb zu erheben. Diese variiert bei den befragten Verarbeitern zwischen 960 t/a und 20.000 t/a. Zum Einsatz kommen hauptsächlich Thermoplaste, wie beispielsweise Polyamid (PA), Polyoxymethylen (POM) oder Thermoplast-Compounds. Über die Exportquote, welche zwischen 80 und 95 % liegt, wurde dann für Carbon Black als meist genanntes (Nano)-Additiv eine Berechnung der jährlich eingesetzten Menge durchgeführt. Dafür wurde als zusätzliche Information auch die Einsatzmenge von Carbon Black erfragt, welche von weniger als 1 % bis über 50 % reicht. Wenn nur ein Parameter durch die qualitativen Interviews nicht erhoben werden konnte, wurde dieser in Anlehnung an die Befragungsergebnisse der anderen Verarbeiter geschätzt. Die Rechenergebnisse zeigen sehr unterschiedliche jährliche Einsatzmengen von Carbon Black in Österreich. Diese Resultate liegen zwischen 10 t und 225 t Carbon Black pro Jahr. Da nicht alle Verarbeiter die nötigen Informationen für eine solche Berechnung bereitstellen konnten, sind lediglich drei Ergebnisse in Tabelle 1 dargestellt.

Im Bereich der Forschung und Entwicklung werden bereits vermehrt nanoskalige Additive im Automotive Sektor sowie in den Bereichen Elektrotechnik und Elektronik erprobt. Beispiele hierfür sind etwa CNTs zur Modifizierung von elektrischen Leitfähigkeiten, nanoskalige Glaszusätze als Ersatz von asbestähnlichen Inhaltsstoffen in selbstschmierenden Lagern, oder Graphen und Graphenderivate im Bereich der Nano-Elektronik. Seitens der Kunden wird zurzeit von der Forschung fast ausschließlich eine verbesserte Funktionalität von Produkten nachgefragt. Nachhaltigkeit spielt dabei laut den befragten Unternehmen eher eine untergeordnete Rolle, denn diese sei gerade bei langlebigen Produkten kein Verkaufsargument.

Mit Hinblick auf das Recycling und damit einhergehende Kumulationseffekte wird erwartet, dass zukünftig eher weniger Additive (sowohl Nano-Additive als auch konventionelle Additive) in Kunststoffen eingesetzt werden. Darüber hinaus wurde von mehreren befragten Unternehmen der Wunsch nach einer generellen Vereinheitlichung und Verringerung der Anzahl verschiedener Kunststoffbestandteile geäußert. Als Startpunkt hierfür werden spezifische Regulierungen im Bereich von Flammenschutzmitteln, welche beispielsweise in der E-Mobilität eine wichtige Rolle spielen, gesehen. In weiterer Folge sollten allgemeine Richtlinien für das Recycling von Kunststoffen geschaffen werden.

„Sehr komplexe Lösungen widersprechen häufig der Ökologie. Wir müssen Anwenderfunktionalität und Ökologie abwägen. Wir müssen das Paradigma ‚höher, besser, schneller‘ auflösen. Was wir brauchen ist eine Balance mit der Frage: Was braucht unsere Gesellschaft, was verträgt unser Planet?“ (DI Rudolf Wölfer, Borealis Polyolefine GmbH, 2019).

Identifizierte Markttreiber und -hemmnisse. Die Gründe, wieso Nanomaterialien in den zwei untersuchten Sektoren (noch) nicht verwendet werden, sind bei allen Befragten ungefähr dieselben:

Probleme mit der Dispergierbarkeit beim Einsatz in größerem Maßstab, zu hohes Preisniveau und ein ungewisser Einfluss auf Mensch und Umwelt. Werden diese Probleme überwunden, ist ein Einsatz von Nano-Additiven für einige der befragten Personen in Zukunft vorstellbar. Manche Unternehmen erwarten sich einen zukünftigen Mehrwert von Nano-Additiven durch verbesserte Eigenschaften wie beispielsweise Temperaturstabilität, Kratzfestigkeit, Prozessvereinfachung (bis hin zu einem einstufigen Prozess) oder verringertes Baugewicht. Daraus resultierende Material- und Prozesseinsparungen hätten zusätzlich positive Nebeneffekte für die Umwelt. In naher Zukunft ist aus den oben genannten Gründen (Verarbeitbarkeit, Kosten, unklare EHS-Effekte) ein vermehrter Einsatz von Nano-Additiven in den befragten Unternehmen/Abteilungen aber nicht geplant.

3.3.3 Auswertung technischer Datenblätter zur Nano-Klassifikation

Auf Basis der Zwischenergebnisse, die in den Kapiteln **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** sowie **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** näher dargestellt sind, wurde seitens des Industriepartners eine Onlinerecherche auf handelsüblichen Plattformen¹⁷ sowie Anfragen bei Vertriebspartnern für Additive und Füllstoffe getätig, um die tatsächliche Verfügbarkeit von Nano-Additiven beurteilen zu können. Zusätzlich wurden die technischen Datenblätter angefragt, um die Herstellerangaben zu analysieren. Eine Nano-Klassifikation der Additive erfolgte auf Basis von Herstellerangaben zur Partikelgröße (mindestens eine Dimension zwischen 1–100 nm) und/oder anhand der spezifischen Oberfläche, wobei es sich laut EC (2011) um eine Nanomaterial handelt, wenn die spezifische Oberfläche > 60 m²/cm³ beträgt. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, dass hierbei die volumsspezifische Oberfläche (engl. *Volume-Specific Surface Area – VSSA*) gemeint ist. Nach Wohlleben et al. (2017) ist die VSSA vor allem von der Partikelform, Porosität, dem Aggregationszustand, der Polydispersität und Multimodalität (der Partikelgrößenverteilung) abhängig und ist folgendermaßen definiert:

$$(1) \quad VSSA = \frac{S}{V} = SSA \cdot \rho$$

Für die Formel (1) wird die spezifische, externe Oberfläche (S) der Partikel durch das Feststoffvolumen (V) dividiert, oder die massenspezifische Oberfläche (SSA) mit der Skelettdichte (ρ) multipliziert. Die VSSA kann ebenso direkt mittels Transmissions- oder Rasterelektronenmikroskopie bestimmt werden. Alternativ kann zuerst die SSA mittels sogenannter BET-Methode – Analyseverfahren nach Brunauer, Emmett und Teller (Brunauer et al., 1938) – bestimmt werden, insofern auch die Skelettdichte eines Nanomaterials bekannt ist. Der Cutoff-Wert wurde bei 60 m² pro cm³ gesetzt, da dies dem VSSA-Wert von theoretisch perfekten, kugelförmigen sowie monodispersen Nanopartikeln mit einem Primärpartikelgröße von 100 nm entsprechen würde

¹⁷ Siehe zum Beispiel: <https://polymer-additives.specialchem.com/>

(Wohlleben et al., 2017). Um jedoch die Partikelform, die einen großen Einfluss auf richtige VSSA-Werte hat, zu berücksichtigen, haben Roebben et al. (2014) vom *Joint Research Centre* (JRC) folgenden Cutoff-Wert festgelegt (siehe Formel (2)). Demnach kann für den Formparameter bzw. Partikeldurchmesser D im Falle von Kugeln oder Würfeln $D = 3$, für Fasern bzw. Nadeln bei $D = 2$ und für Plättchen $D = 1$ eingesetzt werden:

$$(2) \quad VSSA\ cutoff = 60 \frac{m^2}{cm^3} \cdot \frac{D}{3}$$

Im vorliegenden Projekt konnten mittels Formel (1) und (2) eine Nano-Klassifikation von handelsüblichen Additiven und Füllstoffen durchgeführt werden, sofern in den technischen Datenblättern keine Herstellerangaben zur Partikelgröße angegeben waren. Die methodische Vorgangsweise wird anhand eines praktischen Beispiels näher erläutert: Im Falle von Kaolin, welches in Thermoplasten oder Elastomeren zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder in Duroplasten häufig als Pigment eingesetzt wird, ist laut Herstellerangaben (z. B. von „U.S. Silica“, „Thiele Kaolin Company“, „Imerys“ etc.) zumeist nur die BET-Oberfläche – aber nicht die Partikelgröße – bekannt, da diese massenspezifische Oberfläche nach internationalen Standards routinemäßig bestimmt wird (z. B. nach ISO 9277:2010). In den vorliegenden technischen Datenblättern wurden BET-Werte für handelsübliche Kaoline zwischen 7–32 m²/g angegeben. Mittels Formel (1) und (2) – mit einer angenommenen Skelettdichte von 2,6 g/m³ (aus Wohlleben et al., 2017) sowie unter der vereinfachten Annahme, dass Plättchen vorliegen ($D = 1$) – konnte der maximale BET-Wert von 32 m²/g in einen VSSA-Wert von 27,7 m²/cm³ umgerechnet werden. Im Falle von Kaolin handelt es sich somit um kein Nanomaterial nach Europäischer Definition (EC, 2011). Des Weiteren wird darauf hingewiesen, dass die Skelettdichte für Kunststoffadditive und -füllstoffe nicht routinemäßig bestimmt wird, sondern ausschließlich die sogenannte Stampf-, Schütt- oder Rohdichte bekanntgegeben wird, die eine Umrechnung verfälschen würde, da die Porosität eines Materials hierbei nicht berücksichtigt wird.

In Tabelle 2 werden die Ergebnisse aus dieser vertiefenden Marktanalyse zusammengefasst. Die Auswertung hat ergeben, dass bei den untersuchten, handelsüblichen Additiven 4 von insgesamt 17 (ca. 24%) nach Europäischer Definition (EC, 2011) als „nano“ klassifiziert werden. Für Carbon Black, CNTs, SiO₂ sowie Nano-Ton lagen die Größenangaben < 100 nm und/oder die umgerechneten VSSA-Werte < 60 m²/cm³ vor. Im Falle von elektrisch leitfähigem Kupferoxid oder flammhemmendem Antimonoxid konnte eine Nanoskaligkeit aufgrund fehlender Herstellerangaben und mit Hinblick auf die wissenschaftliche Literatur (siehe Xanthos, 2010), in welcher teilweise von ultrafeinen bzw. nanoskaligen Additiven die Rede ist, nicht ausgeschlossen werden. In diesem Zusammenhang wird auch darauf hingewiesen, dass teilweise keine genauen Herstellerangaben zu Primärpartikelgröße und/oder spezifischen Oberfläche, insbesondere für Flammenschutzmittel und elektrisch leitfähige Additive, vorlagen. Für Hydrotalkit, -calcit, Nanogold oder Nanocellulose wurden im Rahmen dieser Studie keine kommerziellen Anwendungen gefunden.

Tabelle 2. Ergebnisse aus vertiefender Marktanalyse basierend auf der Auswertung von technischen Datenblättern zu handelsüblichen Kunststoffadditiven. Nano-Klassifikation erfolgte gemäß EC (2011) sowie auf Basis der Umrechnungsmethode nach Wohlleben et al. (2017).

Kunststoffadditiv	Nano-skaliig	Primär-partikelgröße	Spez. Oberfläche (Methode)	Hersteller – Beispiele	Produktnamen® – Beispiele
„Nano-Ton“ (als Komposit oder $H_4Al_2O_9Si_2$)	ja	k.A.	k.A.	LG Chemical	HYPERIER PA-PE Nanoclay Compound
	ja	D = 30-70 nm, L = 1-3 µm	k.A.	Applied Minerals, Inc.	HALLOYSITE NANOCLAY
Kaolin	nein	<1 µm	7-32 m²/g (BET)	U.S. Silica, Thiele Kaolin Company, Imerys	KAOLIN, SK-T, HEXAFILL
CNTs	ja	D < 50 nm, L = 15 µm	>1000 m²/g (BET)	ARRY, Nanocyl, OCSiAl, Carbon NT&F 21, Nanoshel	(funktionalized) SWCNTS, DWCNTS, MWCNTS
Carbon Black	ja	11-30 nm	30-650 m²/g (BET)	Orion	COLOR BLACK FW, PRINTEX 95, SPECIAL BLACK
Siliziumdioxid (SiO_2)	ja	12-14 nm	220 m²/g (TEM)	Evonik	AEROSIL
	nein	k.A.	6 m²/g (BET)	Quarzwerke	SIKRON
Kupferoxid (Cu_2O)	fraglich	k.A.	k.A.	American Chemet Corporation	PURPLE COPP 97N
Antimonoxid (Sb_2O_3)	nein	1 µm	k.A.	ICL	IROTEC
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	nein		3-6 m²/g (BET)	Nabaltec	NABALOX
Titandioxid (TiO_2)	nein	0,4 µm	3-8 m²/g (BET)	Chemours	TIPURE
Aluminumhydroxid ($Al(OH)_3$)	nein	k.A.	8 m²/g (BET)	Nabaltec	APYMAG
Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$)	nein	k.A.	11 m²/g (BET)	Sibleco	SECUROC
Zinkborat ($(ZnO)_x(B_2O_3)_y(H_2O)_z$)	nein	1,8 µm	k.A.	Borax	FIREBRAKE
$BaSO_4$	nein	5-12 µm	k.A.	SUNNS CHEMICAL & MINERAL CO.,LTD	LITHOPONE
Hydrotalkit					
Nanogold					
Hydrocalcit ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16 \cdot 4}(H_2O)$)				keine kommerzielle Anwendung gefunden	
Nanocellulose					

3.3.4 Abschätzung des Marktpotentials in Österreich

Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben wurde, nehmen Nano-Additive in der österreichischen Industrie zur Verarbeitung von Kunststoffen laut Unternehmensbefragungen derzeit eine Marktnische ein. Nano-Additive haben jedoch ein großes, zukünftiges Marktpotential und daher wurde in der gegenständlichen Studie das theoretische Marktpotential bestimmt. Als Basis diente die sogenannte Datenbank von „AMI“ (Applied Market Information Ltd), in welcher alle österreichischen Unternehmen im Bereich Spritzguss (engl. *Injection Moulding*) gelistet sind (AMI, 2016). Diese nicht öffentlich zugängliche Datenbank umfasst ca. 200 österreichische Hersteller, die Kunststoffteile bzw. Halbzeuge produzieren (von der Schmelze bis zum Spritzguss; Liste beinhaltet keine Masterbatchproduzenten bzw. keine Compoundierer) sowie Informationen zu bestimmten Produkten (gelistet nach Marktsektoren) und Betriebsdaten.

In einem ersten Schritt wurden auf Basis der Erfahrungswerte des Industriepartners nur jene Firmen herangezogen, die für einen Nano-Additiv-Einsatz überhaupt in Frage kommen könnten. Diese Firmen stellen vor allem Kunststoffteile her, die folgende „nano-typische“ Verbesserungseigenschaften aufweisen mussten, um theoretisch für bestimmte Branchen (z. B.: Automobile, Elektronik etc.) Halberzeugnisse produzieren zu können („services offered“):

- Gasbarrierefunktion,
- Flammschutzwirkung,
- elektrische Leitfähigkeit oder
thermische Leitfähigkeit.

Mit diesen Annahmen konnte die „AMI-Liste“ auf 41 österreichische Betriebe reduziert werden, für welche Nano-Additive von Interesse wären. Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse der Datenbankauswertung der „nano-affinen“ Firmen zum Spritzgießen (engl. *Injection Moulding*) in Österreich. Da diese 41 Betriebe nicht nur für eine einzige Branche produzieren, sind in Abbildung 10 insgesamt 77 Einträge aufgrund von Doppelnennungen ersichtlich. Es ist auch ersichtlich, dass Nano-Additive in der Automobil, Elektronik- und Baubranche die größte Relevanz bzw. das größte Marktpotential hätten.

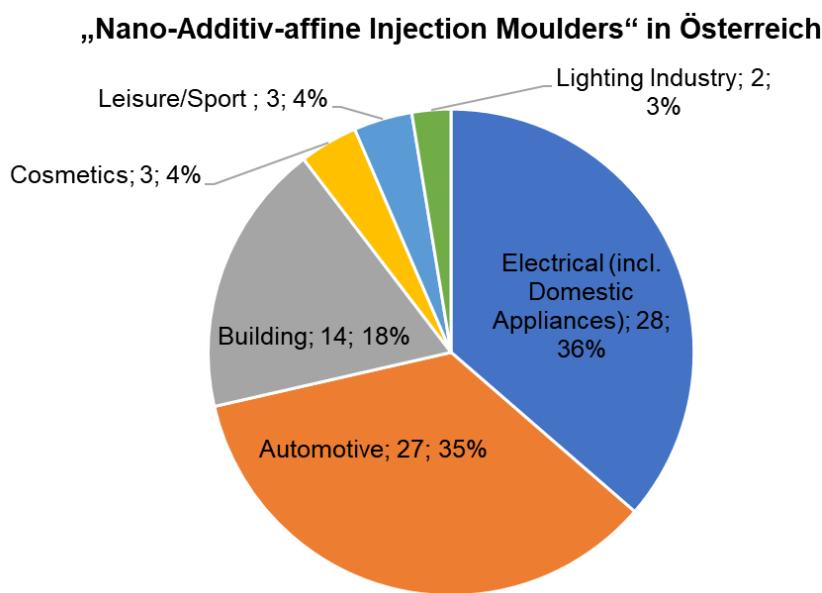


Abbildung 10. Österreichische Betriebe zur Kunststoffverarbeitung mittels Spritzguss (engl. *Injection Molders*) nach Branchen, welche für die Einarbeitung von „Nano-Additiven“ theoretisch in Frage kommen würden. Auswertung erfolgte basierend auf „AMI-Datenbank“ sowie auf Fachmeinung des Industriepartners. Insgesamt würden 41 Betriebe in Frage kommen. Es sind jedoch insgesamt 77 Nennungen ersichtlich, die sich aufgrund von Doppelnennungen ergeben.

Des Weiteren dienten Informationen zu Produktionskapazitäten und Mindestproduktionsmengen („max shot“ bzw. „min shot“) als Grundlage zur Hochrechnung des Marktpotential in Jahrestonnen. So wurden die „Schussgewichte“ mit der durchschnittlichen „Schussanzahl“ multipliziert, um die verarbeitete Gesamtmenge pro Betrieb berechnen zu können. Mit diesen Annahmen konnte für Österreich ein theoretisches Marktpotential bzw. eine maximale Produktionsmenge für PNCs von rund 16.000 t pro Jahr ermittelt werden. Für die Untergrenze des Marktpotentials wurde auf Basis eigener Erfahrungswerte angenommen, dass ca. 20% der produzierten Gesamtmenge eine bestimmte Funktionalität erfüllen müssten, die durch Nano-Additive theoretisch gewährleistet werden könnte. Auf Basis dieser Annahme war es möglich, die Untergrenze des theoretischen Marktpotentials für PNCs auf rund 3.000 t pro Jahr abzuschätzen.

Die Stoffflussanalyse in Van Eygen et al. (2017) hat ergeben, dass jährlich ca. 1,1 Mio. t Kunststoffe in österreichischen Betrieben produziert werden, wobei vorwiegend Polyolefine (79%) hergestellt werden, gefolgt von Polystyrenen (16%) und Harzen (5%). In Bezug auf die Jahresproduktionsmenge in Österreich entspricht das einem theoretischen Marktanteil zwischen 0,3% und 1,5% für PNC-Produkte bzw. -Halbzeuge.

3.4 Die Rolle in der Kreislaufwirtschaft

3.4.1 Auswahl eines relevanten Produktbeispiels

Um die Rolle von Nano-Additiven im Kunststoffkreislauf darzustellen, wurde ein repräsentatives Produktbeispiel ausgewählt. Die Auswahl des Beispiels wurden folgende Kriterien festgelegt und herangezogen:

1. Ein bestimmtes Nano-Additiv ist für Compoundierer erhältlich bzw. käuflich.
2. Eine Nano-Klassifikation gemäß EC (2011) ist möglich.
3. Informationen hinsichtlich der nötigen SFA-Inputdaten sind vorhanden (z. B.: Importstatistiken, Formulierung zur Produktherstellung bzw. Informationen zu Inhaltsstoffen etc.).
4. Informationen hinsichtlich des Umweltverbleibs, d. h. Studien zur Freisetzung inklusive nano-spezifische Transferkoeffizienten, sind vorhanden.
5. Höhe der Informationsdichte zu einem bestimmten Nano-Additiv bzw. PNC, gemessen an der Anzahl an wissenschaftlichen Studien.

Für die vorliegende Studie wurde festgelegt, dass alle oben genannten Kriterien erfüllt werden müssen, um die Relevanz eines Produktbeispiels priorisieren zu können. Technische Datenblätter von Additiven, die im Internet frei verfügbar waren oder dem Industriepartner von Vertriebspartnern zur Verfügung gestellt wurden, dienten als Grundlage für die Kriterien 1 und 2. Für die Auswahlkriterien 3–4 wurden 40 wissenschaftliche Studien sowie öffentlich zugängliche Statistiken (z. B. von EUROSTAT oder STATISTIK AUSTRIA) herangezogen. Eine ausführliche Beschreibung der methodischen Vorgehensweise kann in Prenner (2020) sowie in Prenner et al. (2020) näher nachgelesen werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus diesen Arbeiten zusammenfassend dargestellt.

3.4.2 Stoffflussanalyse für Autoreifen mit Carbon Black

Auswahl des Produktbeispiels. Auf Basis der zuvor beschriebenen Auswahlkriterien wurde Carbon Black in Autoreifen ausgewählt, da aufgrund des derzeitigen Stands des Wissens bei diesem Produktbeispiel die voraussichtlich größte Mengenrelevanz besteht. Anhand der wissenschaftlichen Literatur und Studien der OECD (2014; 2015) wurde eingangs davon ausgegangen, dass nanoskaliges Carbon Black (nCB) in Autoreifen bereits großmaßstäblich eingesetzt wird. Die vertiefende Marktanalyse (Kapitel 3.3.3) bzw. die Auswertung der technischen Datenblätter hat jedoch ergeben, dass nCB vorwiegend als Pigment und nicht als Nanofüllstoff in der Praxis verwendet wird. Dies wird auch damit begründet, dass mikroskaliges CB mit vergleichsweise kleinerer, spezifischer Oberfläche besser zu verarbeiten bzw. dispergierbar und außerdem um ein Vielfaches günstiger als das nanoskalige Pendant ist. Nichtsdestotrotz wurde eine SFA an diesem Beispiel durchgeführt, da bereits Literaturdaten zur Freisetzung von Nano- und Mikropartikeln durch Reifenabrieb vorliegen (d. h., experimentell ermittelte Freisetzungsraten bzw. Transferkoeffizienten), die die Grundlage für weiterführende Emissionsmodellierungen bieten.

Datengrundlagen zur Emissionsmodellierung. Mittels SFA wurden sowohl die Materialflüsse auf Güterebene (alle Kunststoffe im Reifen), als auch auf Stoffebene (nur Nano-Additiv-Anteile) dargestellt. Anhand von Literaturdaten über das Abriebverhalten von Autoreifen konnten ebenso die potenziellen Freisetzungspfade bzw. Emissionen entlang des Produktlebenszyklus modelliert werden. In einem ersten Schritt wurde anhand von statistischen Grundlagendaten der derzeitige Autoreifenbestand in Österreich für das Jahr 2018 berechnet. In einem weiteren Schritt wurde die stoffliche Zusammensetzung von Autoreifen anhand Literaturdaten näher untersucht: Laut Continental Reifen (2013) beträgt der durchschnittliche Kunststoffanteil in Autorreifen ca. 85% (inklusive Füllstoffe, Elastomer, Weichmacher, Vulkanisierungsmittel, UV-Stabilisatoren und andere Zuschlagstoffe). Die restlichen 15% bestehen aus Textilgeweben und Stahldrähten. Im Rahmen dieser SFA wurden ausschließlich die Kunststoffanteile (inklusive CB als Füllstoff bzw. UV-Stabilisierungsmittel) betrachtet. Des Weiteren wurde auf Basis aller registrierten Fahrzeuge im Jahr 2018 der Anteil jener Autoreifen berechnet, der tatsächlich im Umlauf (Sommer und Winterreifen) bzw. in Gebrauch ist. In weiterer Folge konnte auf Basis von Freisetzungsraten, die in diversen wissenschaftlichen Studien (z. B.: BASt, 2010; Foitzik et al., 2018; Kole et al., 2017; Sieber et al., 2019; Wohlleben et al., 2016), ermittelt und für diese Studie herangezogen wurden, die Menge des Reifenabriebs in der Gebrauchsphase ermittelt werden. Um die Relevanz in der Kreislaufwirtschaft berücksichtigen zu können, wurde die derzeitige Entsorgungssituation von Altreifen auf Basis von öffentlich zugänglichen Abfallstatistiken herangezogen (vlg. mit BMNT, 2017). Der für diese Studie in Betracht gezogene Lebenszyklus von Autoreifen wird in der folgenden Abbildung 11 zusammenfassend dargestellt. Für die Berechnungen der Materialflüsse wurden Reifen von Autos, Motorrädern, LKWs, Sattelzügen, Wohnmobilen, Bussen und anderen Fahrzeugen berücksichtigt, da auch hierfür nationale Statistiken (z. B.: STATISTIK AUSTRIA, 2018a, b) vorlagen. Eine ausführliche Beschreibung der methodischen Herangehensweise sowie der Datengrundlage kann in Prenner (2020) sowie in Prenner et al. (2020) nachgelesen werden.

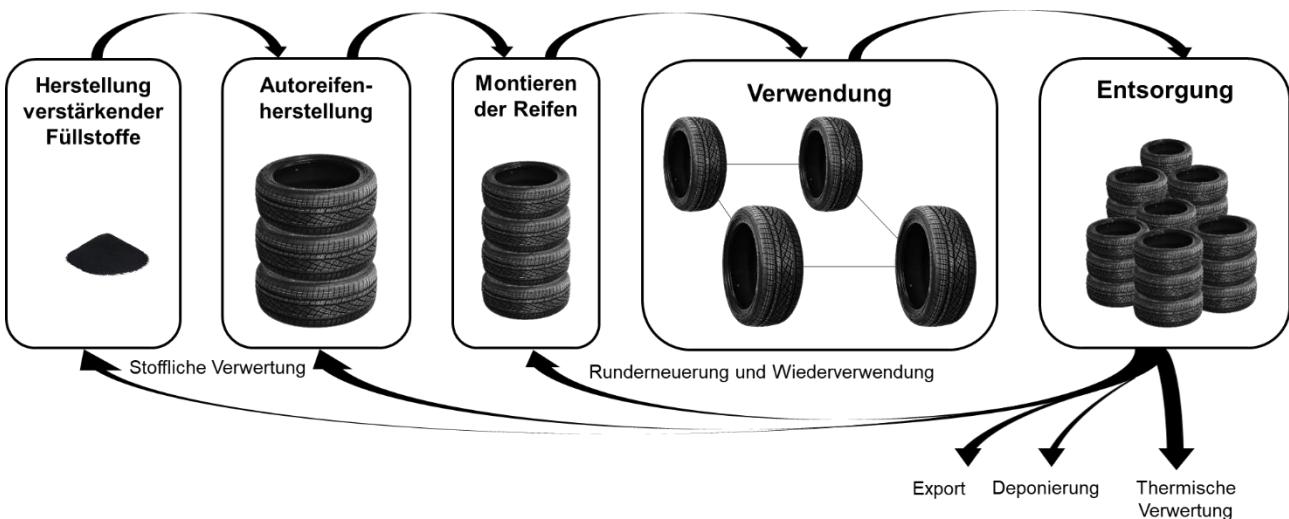


Abbildung 11. Vereinfachte Darstellung des Lebenszyklus von Autoreifen in Österreich. Nano-Additive können sowohl während der Produktionsphase, als auch während der Gebrauchs- und Entsorgungsphase freigesetzt werden (modifiziert basierend auf Prenner et al., 2020).

Ergebnisse auf Güterebene. Die durchgeföhrten Hochrechnungen (c.f. Prenner, 2020; Prenner et al., 2020) des derzeitigen Autoreifenbestands haben ergeben, dass jährlich ca. 28.200 t an Reifen importiert werden müssen, da in Österreich keine Reifenproduktion stattfindet. Unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Lebensdauer sowie des Umstands, dass in Österreich Winter- und Sommerreifen gebraucht werden, konnte ein Gesamtreifenbestand von insgesamt rund 410.600 t ermittelt werden. Es wird darauf hingewiesen, dass sich die berechneten Mengenangaben ausschließlich auf den Kunststoffanteil des durchschnittlichen Reifengewichts (ca. 85 Massen-%) beziehen. Die Ergebnisse aus der durchgeföhrten SFA sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zusammenfassend dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Großteil der Autoreifen im Bezugsjahr 2018 in Verwendung war (ca. 264.600 bzw. 64% des Gesamtbestands). Aufgrund des Wechsels zwischen Winter- und Sommerreifen sowie der Motorradräder, die nur halbjährlich verwendet werden, sind nicht alle Reifen ständig in Gebrauch und werden daher teilweise zwischengelagert. Der Anteil dieser nicht in Gebrauch befindlichen Reifen entspricht in etwa einer Menge von 105.900 t (ca. 26%). Rund 10% des Reifengesamtbestands (ca. 40.200 t) wurden einer adäquaten Abfallbehandlung zugeführt. Aus dem Ausland wurden weitere 10.800 t Altreifen importiert. In der Entsorgungsphase wurden ca. 13.000 t Altreifen thermisch verwertet, ca. 11.300 t stofflich verwertet, ca. 25.400 t exportiert und 1.300 t jährlich runderneuert und können somit wiederverwendet werden. Betrachtet man die Gebrauchsphase im Detail, so ergibt sich aus der Modellierung, dass ca. 6% der in Gebrauch befindlichen Reifenmasse durch Abnutzung diffus in die Umwelt freigesetzt wird. Dieser Anteil entspricht insgesamt ca. 15.600 t an abgeriebenen Kunststoffpartikeln (inklusive Additive und Füllstoffe), die jährlich in die Luft, in Oberflächengewässer oder in Böden entlang von Verkehrswegen freigesetzt werden. Experimentelle Untersuchungen zur

Größenverteilung der abgeriebenen Gummipartikeln (inkl. Additive und Füllstoffe) von Wohlleben et al. (2016) haben gezeigt, dass je nach Regen- oder Trockentagen zwischen 1,6–4,0% der freigesetzten Gummipartikeln von CB-haltigen Reifen < 5 µm groß ist. Von diesen Mikroplastikpartikeln liegen wiederum bis zu 0,045% als einzelne Nanopartikel vor. Unter der Berücksichtigung der Regen- und Trockentage in Österreich im Bezugsjahr 2018 entspricht die durchschnittliche Freisetzungsraten von Mikroplastikpartikeln mit einer Größe < 5 µm rund 3% und somit ca. 500 t, wovon wiederum ca. 0,2 t als nanoskaliger Reifenabrieb bzw. als freigesetztes Nanoplastik (< 100 nm) vorliegen. Rund 15.100 t (97%) liegen als Gummipartikel > 5 µm vor. Kole et al. (2017) fassen in ihrer Übersichtsarbeit zusammen, dass Reifenabrieb vorwiegend aus Partikel in einer Größe von ca. 10–600 nm besteht. Somit können alle abgeriebenen Gummipartikel als Nano- und Mikroplastik bezeichnet werden. Laut Heinrich-Böll-Stiftung & BUND (2019) macht Reifenabrieb in Deutschland rund ein Drittel aller Mikroplastik-Emissionen aus.

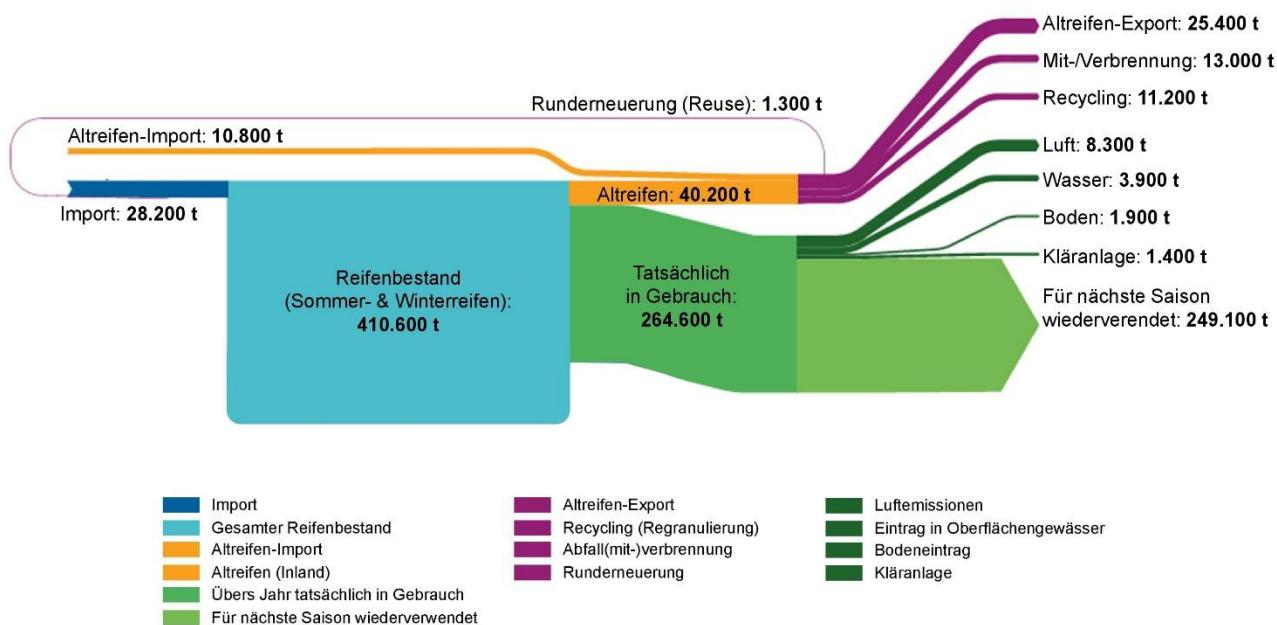


Abbildung 12. Stoffflussdiagramm auf „Güterebene“: Kunststoffe (inklusive Füllstoffe, Kautschuk, Weichmacher, Vulkanisierungsmittel, UV-Stabilisatoren und andere Zuschlagstoffe) in Autoreifen in Österreich für 2018. Mengenangaben in Tonnen Kunststoffe pro Jahr (modifiziert basierend auf Prenner et al., 2020).

Ergebnisse auf Stoffebene. Um die Umweltauswirkungen von Nano-Additiven darstellen zu können, wurde in der vorliegenden Studie zusätzlich eine SFA auf Stoffebene bzw. ausschließlich in Bezug auf CB durchgeführt. Laut Continental Reifen (2013) sowie Environment Canada und Health Canada (2013) beträgt der CB-Gehalt im Reifengummi in etwa 22%. Somit wurden 2018 ca. 7.700 t CB, welches in Reifen eingearbeitet worden ist, nach Österreich importiert. Der

Gesamtbestand aller Reifer entspricht ca. 106.280 t CB. Durch Reifenabnutzung wurden ca. 4.020 t CB in die Umwelt freigesetzt. Analog zu den Ergebnissen auf der Reifenebene wird davon ausgegangen, dass während der Gebrauchsphase dasselbe Abriebverhalten und dieselben Freisetzungspfade für CB gelten als für Reifengummi. Somit wurden von den 68.490 t CB, die in den tatsächlich verwendeten Reifen eingesetzt wurden, wiederum rund 6% als Reifenabrieb diffus in die Umwelt emittiert. Auf Basis der Studien von Gottschalk et al. (2015) und Wohlleben et al. (2016) wurde angenommen, dass ca. 54% des diffus freigesetzten CBs als Ultra-/Feinstaub anfällt, 24% in Oberflächenwässer gelangt, 12% in Böden neben Verkehrs wegen endet und ca. 9% durch gesammelten Regenwasserabfluss in Abwasserreinigungsanlagen gelangt. Laut Wang et al. (2012) können 5% des CBs in Kläranlagen nicht entfernt werden, wohingegen ca. 95% während der biologischen Reinigung zurückgehalten werden und somit in assoziierter Form als CB-haltiger Klärschlamm anfallen. Während der Entsorgungsphase, wird der Großteil der CB-haltigen Primär- und Sekundärabfälle thermisch verwertet, wobei auf Basis des entwickelten Modells von Mueller et al. (2013) davon ausgegangen wird, dass 98% des CBs oxidiert bzw. in CO₂ umgewandelt wird und 2% sich in den festen Verbrennungsrückständen anreichern, die wiederum in Reststoffdeponien oder Deponien für Flugasche abgelagert werden. In Österreich wurden 2018 ca. 51% der Altreifen thermisch verwertet, 44% stofflich verwertet und zu Regranulaten verarbeitet sowie 5% runderneuert und somit wiederverwendet (BMNT, 2019). In der vorliegenden Studie wurde davon ausgegangen, dass die Massenflüsse von CB dieselben Wege wie der gesamte Kunststoff bzw. Kautschuk nehmen. Aufgrund experimenteller Untersuchungen (Wohlleben et al., 2016) ist jedoch bekannt, dass ca. 0,7% der Reifenfüllstoffe während der mechanischen Behandlung von Altreifen diffus freigesetzt werden können, solange keine Filteranlagen beim Reifenshreddern installiert sind – in Österreich werden Filterrückstände wiederum thermisch verwertet. Im Bezugsjahr 2018 wurden somit ca. 2.880 t CB in Altreifen als Gummi-Regranulate weiterverarbeitet bzw. exportiert und zumeist in anderwärtigen Produkten, wie Matten, Formteile, Asphaltzuschlagstoffe etc., stofflich verwertet. Ca. 260 t CB wurden in runderneuerten Reifen wiederverwendet. Somit werden insgesamt ca. 24% des CBs, welches in Form von Altreifen verwertet wurde, im Kreislauf geführt. Die restlichen 76% an CB-haltigen Abfällen wurden zum größten Teil als Altreifen exportiert oder während der thermischen Verwertung durch Oxidation umgewandelt (ca. 3.615 t). Ein relativ geringer Anteil an CB-haltigen Abfällen wurde in Reststoffdeponien abgelagert (ca. 60 t) oder als CB-haltige Flugaschen (ca. 15 t) exportiert. In der folgenden Abbildung 13 werden die CB-bezogenen Massenflüsse zusammenfassend dargestellt.

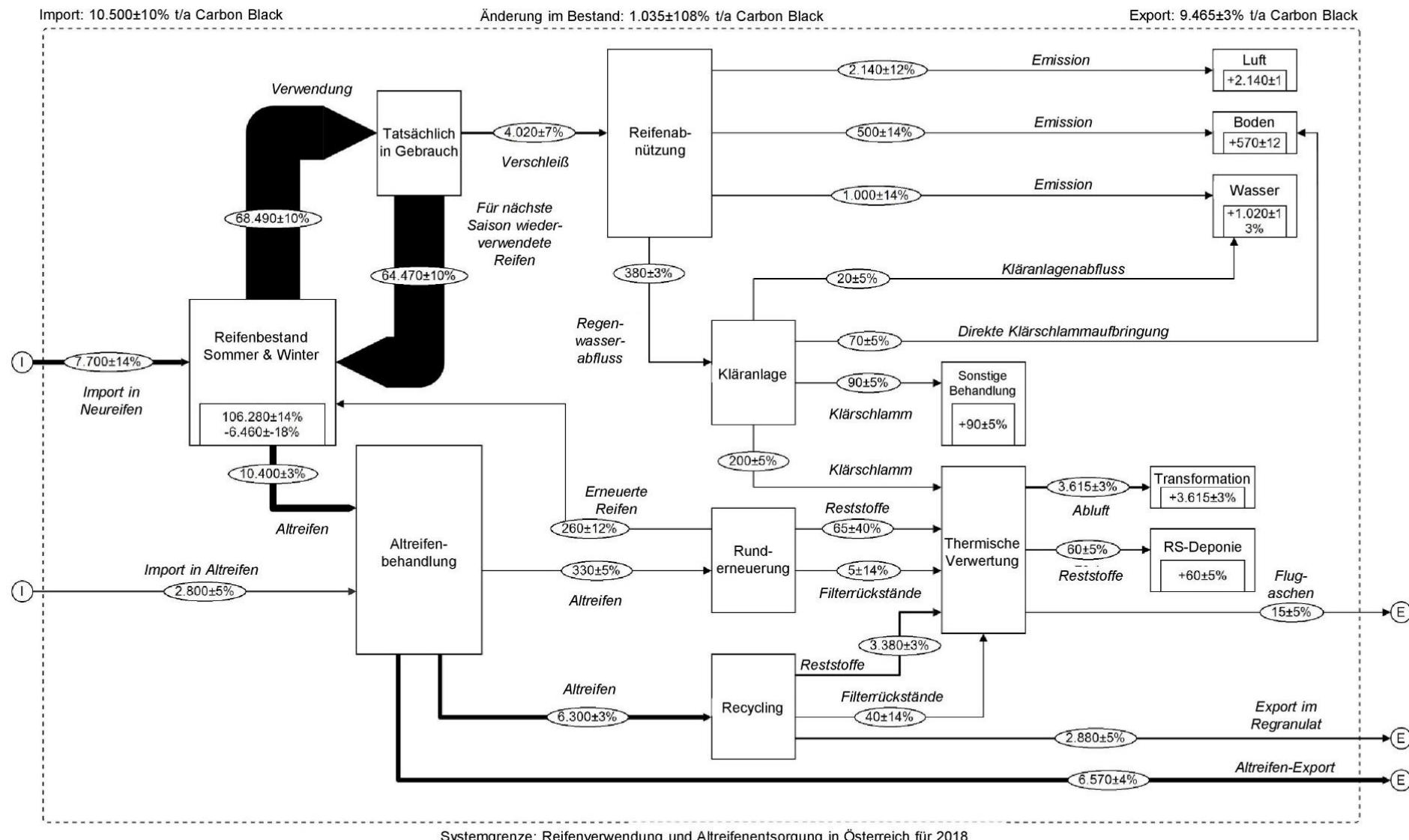


Abbildung 13. Stoffflussdiagramm auf Stoffebene von Carbon Black, welches in Autoreifen enthalten ist. Mengenangaben in Tonnen Carbon Black pro Jahr (modifiziert basierend auf Prenner et al., 2020).

4 Kernaussagen

Aus ExpertInnen-Workshop: Auf Basis des durchgeführten Workshops konnten entlang der Produktionskette einige Hemmnisse hinsichtlich der Herstellung, Verwendung und dem Recycling von PNC-Produkten identifiziert werden: Vor allem Hersteller bzw. Compoundierer geben an, dass der Preis des Additivs derzeit im Vergleich zu Bulk-Materialien viel zu hoch ist und es daher nicht zur Anwendung kommt. Ebenso ist die Einarbeitung (Dispergierung) in die Polymermatrix sehr schwierig und die Entwicklungskosten für PNCs generell sehr hoch. Im Sinne einer kreislauforientierten Wirtschaft gibt es starke Bedenken und Unsicherheiten hinsichtlich der Recyclingfähigkeit sowie einer sicheren Entsorgung. Es wurden ebenfalls Bedenken hinsichtlich des Einflusses von Nano-Additiven auf Mensch und Umwelt geäußert – sowohl von Seiten des Arbeitnehmerschutzes während der Verarbeitung, als auch bezüglich des Umweltverbleibes von Nano-Additiven.

Aus Unternehmensbefragung: In Österreich gaben 4 von 5 befragten Unternehmen aus der Elektronik- bzw. Automobilbranche bekannt, dass derzeit keine Nano-Additive verarbeitet werden. Nur ein Unternehmen hat angegeben, bereits Nano-Ton verarbeitet zu haben. Es wurde jedoch keine Mengenangabe bekannt gegeben. Carbon Black, SiO₂ und TiO₂ werden von verarbeitenden Betrieben meist nicht als Nanomaterial gesehen bzw. ist es oft unklar, ob das eingesetzte Additiv nanoskalig ist (Anmerkung: in den technischen Datenblättern sind zumeist keine Herstellerangaben zur Primärpartikelgröße zu finden). Bei Carbon Black gibt es jedoch laut Befragten Qualitätsabstufungen („je feiner/nanoskaliger, desto besser durchmischbar“). Generell werden laut befragten Unternehmen bzw. Halbzeug-Hersteller die Nano-Additive bereits bei den Rohstoffherstellern (Compoundierer bzw. Masterbatch-Produzenten) eingesetzt und daher ist kein genaues Wissen über die Partikelgröße vorhanden. Die Unternehmen selber äußerten den Wunsch nach mehr Transparenz entlang der Prozesskette und gesetzlicher Vereinheitlichung der anzugebenden Daten, sowie eine generelle Vereinheitlichung der gesetzlichen Regelungen für Kunststoffrecycling. Laut Befragten ist dies zukünftig vor allem im E-Mobilitätssektor wichtig. Ebenfalls wird eine gesetzliche Vereinheitlichung der Standards im Bereich Flammenschutz gewünscht. Die genannten Hemmfaktoren seitens der Unternehmen decken sich mit den Hemmnissen aus dem ExpertInnen-Workshop (z. B.: Preis, Prozessstabilität, Auswirkungen auf Mensch und Umwelt etc.) und spiegeln somit eine Konsistenz der Unsicherheits- und Einflussfaktoren wider. Die meisten befragten Unternehmen gaben an, dass zukünftig kein (weiterer) Einsatz geplant ist und der derzeitige Einsatzbereich eher im Bereich von Oberflächenbeschichtungen und Lacken liegt.

Der durchgeführten Markt- und Stoffflussanalyse: Die vertiefende Marktanalyse hat ergeben, dass 4 von 17 (rund 24%) der in Frage kommenden Additive laut Herstellerangaben zumindest in „Nanoform“ erhältlich sind (Carbon Black, CNTs, Nano-Ton und SiO₂). Die daraus erfolgten Berechnungen haben gezeigt, dass das zukünftige Marktpotential in Österreich für PNC-Produkten

bzw. Halbzeugen bei rund 3.000-16.000 t/a liegt. Bezogen auf die Jahresproduktionsmenge von 1,1 Mio. t Kunststoffen pro Jahr in Österreich entspricht dies einem Marktanteil von ca. 0,3% bis 1,5% für PNC-Produkte bzw. -Halbzeuge. Die Stoffflussanalyse hat ergeben, dass Carbon Black mengenmäßig eine große Rolle in der österreichischen Kreislaufwirtschaft spielt. Anhand von Literaturwerten konnte der CB-Bedarf in Autoreifen sowie die durch Reifenabnutzung entstandenen Emissionen (mikro- und nanoskaliger Reifenabrieb) berechnet werden. Die Autoreifen werden zwar nicht in Österreich produziert, jedoch hier thermisch oder stofflich verwertet. Obwohl die vertiefende Marktanalyse ergeben hat, dass in Reifen eingesetztes Carbon Black (CB) meist nicht nanoskalig ist, so führt die Autoreifenabnutzung sowohl zu nano-, als auch mikroskaligem Abrieb von Kunststoff und spielt eine große Rolle in der Feinstaubbelastung, die durch Verkehr in Österreich verursacht wird.

5 Fazit und Empfehlungen

Wie die Ergebnisse aus der Marktrecherche und den Unternehmensbefragungen des Projekts zeigen, sind Informationen darüber, ob ein Kunststoff Nano-Additive enthält, oftmals kaum verfügbar. Hinsichtlich der Abschätzung der Exposition von Mensch und Umwelt und eines damit verbundenen Risikos sind Informationen darüber unerlässlich, in welchen Mengen Nano-Additive in Kunststoffhalbzeugen und -produkten eingesetzt werden. Hersteller von Konsumprodukten sind nicht verpflichtet, allfällige Nano-Additive zu deklarieren und geben diese nur dann an, wenn dadurch Marketingvorteile zu erwarten sind. Oftmals fehlen Herstellern von Kunststoffprodukten aber auch die Informationen darüber, ob in einem zugekauften und eingesetzten Masterbatch ein Nano-Additiv verwendet wurde. Sicherheitsdatenblätter geben dazu keine Auskunft, da diese nur Angaben zu gefährlichen Stoffen enthalten müssen. Compoundierer wiederum können zwar auf die technischen Datenblätter der chemischen Zulieferindustrie zurückgreifen, diese enthalten oft aber keine Angaben zur Primärpartikelgröße und/oder spezifischen Oberfläche eines Additivs. Gemäß dem Vorschlag der Europäischen Kommission (EC, 2011) fällt ein Material dann unter den Begriff „Nanomaterial“, wenn 50% der Primärpartikel zumindest in einer Dimension in einer Größenordnung von 1–100 nm vorliegen. Bei trockenen, festen Materialien oder Pulvern kann alternativ die spezifische Oberfläche zur Nano-Klassifikation herangezogen werden. Liegt diese unter $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, so liegt laut Definitionsvorschlag (EC, 2011) ein Nanomaterial vor. Allerdings ist ein Material, das aufgrund seiner Anzahlgrößenverteilung ein Nanomaterial ist, auch dann als der Definition entsprechend anzusehen, wenn seine spezifische Oberfläche kleiner als $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ist. Die vertiefende Marktanalyse auf Basis der technischen Datenblätter hat gezeigt, dass eine Nano-Klassifikation handelsüblicher Additive anhand der volumsspezifischen Oberfläche (kurz VSSA) nicht praktikabel ist, da nur die sogenannte BET-Oberfläche routinemäßig bestimmt wird, die mit der VSSA nicht eins-zu-eins vergleichbar ist. Die VSSA-Bestimmung hängt generell von vielen Faktoren, wie Partikelform, Porosität, Aggregation, Polydispersität und Multimodalität ab, die einen Einfluss auf die Verlässlichkeit des

Messergebnisses haben. Die VSSA-Bestimmung (z. B. mittels Elektronenmikroskopie) ist aufgrund des zu hohen Zeit- und Kostenaufwands in der Kunststoffindustrie derzeit nicht Standard. Eine vereinfachte Umrechnung der VSSA- in BET-Werte (m^2/cm^3 bzw. m^2/g) ist jedoch aus Anwendersicht aufgrund der zuvor genannten Einflussfaktoren sehr aufwendig und daher nicht praktikabel. Hinsichtlich der Nano-Klassifikation laut Europäischer Definition (EC, 2011) wäre eine sehr vereinfachte und standardisierte Umrechnungsmethode des Richt- bzw. VSSA-Werts in sogenannte BET-Werte (von m^2/cm^3 in m^2/g) sehr hilfreich, da BET-Werte (gemäß ISO 9277:2010) in der Regel in den technischen Datenblättern bereits bekanntgegeben werden. Darüber hinaus sollten alle technischen Datenblätter von Kunststoffadditiven nähere Angaben zur Primärpartikelgröße und verwendeten Messmethode enthalten, da es im Zuge der Recherchen insbesondere bei Flammenschutzmitteln und bei Additiven zur Verbesserung der elektrischen/thermischen Leitfähigkeit auffällig war, dass diese sicherheitsrelevanten Informationen häufig fehlten. Um den Kenntnisstand bzw. den Informationsfluss entlang der gesamten Lieferkette generell zukünftig verbessern und transparenter gestalten zu können, sollten die technischen Datenblätter von Masterbatches (Erzeugnisse der Compoundierer) Detailinformationen der enthaltenen Additive bzw. zur Formulierung an die weiterverarbeitenden Betriebe (z. B. Halbzeug-Hersteller im Spritzgussverfahren) weitergeben. Im Folgenden werden die auf Basis der Studienergebnisse abgeleiteten Handlungsempfehlungen zusammenfassend aufgelistet, um den Einsatz von Nano-Additiven bzw. -Nanokompositen in naher Zukunft im Sinne der Nachhaltigkeit sicherstellen zu können.

Regulatorische Ebene:

- Erweiterung des regulatorischen Rahmens für die verpflichtende Angabe der eingesetzten Nanomaterialien (Typ, Menge, Form, Partikelgröße, spezifische Oberfläche), da dies gemäß relevanten Verordnungen derzeit nur für Kosmetika, Lebensmittelkontaktmaterialien oder Bioziden vorgesehen ist.
- Vereinfachung der Nano-Definition, da Klassifikation bzw. Bestimmung der volumsspezifischen Oberfläche (VSSA) nicht praktikabel und/oder Partikelgrößenangabe sehr kostenintensiv und zeitaufwendig ist. So würde eine vereinfachte und allgemein gültige Umrechnungsmethode von routinemäßig gemessenen BET-Werten in VSSA-Schwellenwerte Praktikabilität erleichtern.
- Maßnahmen zur Verbesserung der lückenlosen Informationsweitergabe und Transparenz (engl. *Traceability*) von sicherheitsrelevanten Daten entlang der gesamten Wertschöpfungskette: Herstellung des Nano-Additivs > Verarbeitung in Masterbatch > Verarbeitung im Halbzeug > Herstellung des Produkts > Abfallentsorgung und Recycling.
- Maßnahmen zur Reduktion von mikro- und nanopartikulären Emissionen im Straßenverkehr verursacht durch Abnutzung von Reifen, die wiederum Nano-/Additive enthalten.

Instrumentelle Ebene:

- F&E-Förderung zur gezielten nachhaltigen Nutzung der Potenziale nanotechnologischer Entwicklungen.
- F&E-Förderung zur innovativen Produktentwicklung (TRL 2-9) bzw. von Best-Practice-Beispielen, bei denen Umweltvorteile im Vergleich zu konventionellen Produkten nachweislich dargestellt werden/wurden – z. B.:
 - Nano-Additive in Autoreifen („Green tires“), da Verschleißbeständigkeit und somit Reifenabrieb reduziert bzw. Lebensdauer erhöht werden kann.
 - Nano-Additive mit hoher Flammenschutzwirkung und vergleichsweise geringer/keiner Toxizität, um halogenierte Flammeschutzmittel substituieren zu können.
 - Nano-Additive zur Verbesserung der Barriereeigenschaften, um recyclingfreundliche Monomaterial-Verpackungen herstellen und somit Verbundmaterialien substituieren zu können.
- Generelle Förderung von Projekten in der Kunststoffindustrie, in denen Material- bzw. Prozessgestaltung für Single-Layer-Produkte näher untersucht und forciert werden.

Literaturverzeichnis

- Adame, D., Beall, G., 2009. Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion. *Applied Clay Science* 42, 545–552, 10.1016/j.clay.2008.03.005.
- Allsopp, M., Walters, A., Santillo, D., 2007. Nanotechnologies and nanomaterials in electrical and electronic goods: A review of uses and health concerns. Greenpeace Research Labarotories, p. 22.
- AMI, 2016. The Injection Moulding Industry in Austria - AMI's Directory. AMI (Applied Market Information Ltd). URL: <https://www.ami.international/pubs/prod.aspx?catalog=Publishing&product=p351> (last access on 31.01.2019).
- Azeredo, H.M.C.d., Capparelli Mattoso, L.H., Habig, T., 2011. Nanocomposites in Food Packaging – A Review, in: Lebel, L.L., Therriault, D. (Eds.), *Multiscale Manufacturing of Three-Dimensional Polymer-Based Nanocomposite Structures*. INTECH Open Access Publisher.
- BASt, 2010. Bericht zum Forschungsprojekt 05632 des Arbeitsprogramms der Bundesanstalt für Straßenwesen: Stoffeinträge in den Straßenseitenraum – Reifenabrieb. Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Verkehrstechnik, Heft V 188, Brüderstraße 53, D-51427 Bergisch Gladbach.
- BMFLUW, 2013. Nanoprodukte – Identifikation und Exposition. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Graz, p. 100.
- BMNT, 2017. Bundesabfallwirtschaftsplan - Teil 1. Bundesministeriums für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT), Stubenring 1, 1010 Wien.
- BMNT, 2019. Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich: Statusbericht 2019. Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus. Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT), Wien, p. 138.
- Boldrin, A., Hansen, S.F., Baun, A., Hartmann, N.I.B., Astrup, T.F., 2014. Environmental exposure assessment framework for nanoparticles in solid waste. *Journal of nanoparticle research : an interdisciplinary forum for nanoscale science and technology* 16, 2394, 10.1007/s11051-014-2394-2.
- Bott, J., Störmer, A., Franz, R., 2014. Migration of nanoparticles from plastic packaging materials containing carbon black into foodstuffs. *Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment* 31, 1769–1782, 10.1080/19440049.2014.952786.

- Boysen, E., Muir, N.C., Dudley, D., Peterson, C., 2011. Sleeker Sporting Goods through Nanotechnology, in: Boysen, E., Boysen, N. (Eds.), *Nanotechnology for dummies*, 2nd ed. ed. Wiley, Hoboken, N.J, pp. 133–139.
- Brame, J.A., Alberts, E.M., Schubauer-Berigan, M.K., Dunn, K.H., Babik, K.R., Barnes, E., Moser, R., Poda, A.R., Kennedy, A.J., 2018. Characterization and workplace exposure assessment of nanomaterial released from a carbon nanotube-enabled anti-corrosive coating. *NanolImpact* 12, 58–68, 10.1016/j.impact.2018.10.002.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319, 10.1021/ja01269a023.
- Brunner, P.H., Rechberger, H., 2004. Practical handbook of material flow analysis. CRC/Lewis, Boca Raton FL.
- Chen, W., Tao, X., Xue, P., Cheng, X., 2005. Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube composite films. *Applied Surface Science* 252, 1404–1409, 10.1016/j.apsusc.2005.02.138.
- Chin, H.S., Cheong, K.Y., Razak, K.A., 2010. Review on oxides of antimony nanoparticles: synthesis, properties, and applications. *Journal of Materials Science* 45, 5993–6008, 10.1007/s10853-010-4849-x.
- Continental Reifen, 2013. Tyre Basics: Passenger Car Tyres, Deutschland, 32 pp. URL: <https://blobs.continental-tires.com/www8/servlet/blob/585558/d2e4d4663a7c79ca81011ab47715e911/download-tire-basics-data.pdf> (last access on 31.01.2020).
- Díez-Pascual, A.M., Gómez-Fatou, M.A., Ania, F., Flores, A., 2015. Nanoindentation in polymer nanocomposites. *Progress in Materials Science* 67, 1–94, 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002.
- Dimitrakakis, E., Janz, A., Bilitewski, B., Gidarakos, E., 2009. Small WEEE: determining recyclables and hazardous substances in plastics. *Journal of hazardous materials* 161, 913–919, 10.1016/j.jhazmat.2008.04.054.
- Donnet, J.B., Bansal, R.C., Wang, M.J., 1993. Carbon Black: Science and Technology, 2 ed. Marcel Dekker Inc., New York.
- Duncan, T.V., 2011a. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of colloid and interface science* 363, 1–24, 10.1016/j.jcis.2011.07.017.
- Duncan, T.V., 2011b. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of colloid and interface science* 363, 1-24, 10.1016/j.jcis.2011.07.017.

Duncan, T.V., Pillai, K., 2015. Release of Engineered Nanomaterials from Polymer Nanocomposites: Diffusion, Dissolution, and Desorption. *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, 2-19, 10.1021/am5062745.

EC, 2011. COMMISSION RECOMMENDATION of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (Text with EEA relevance). (2011/696/EU). Official Journal of the European Union. European Commission.

EC, 2014. HORIZON 2020 – WORK PROGRAMME 2014-2015. General Annexes. G. Technology readiness levels (TRL). Extract from Part 19 - Commission Decision C(2014)4995. European Commission. URL: https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/wp/2014_2015/annexes/h2020-wp1415-annex-g-trl_en.pdf (last access on 31.01.2020).

EC, 2015. COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS. Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy. Staßburg, COM(2015) 614 final, European Commission.

EC, 2017. MITTEILUNG DER KOMMISSION AN DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT, DEN RAT, DEN EUROPÄISCHEN WIRTSCHAFTS- UND SOZIAUSSCHUSS UND

DEN AUSSCHUSS DER REGIONEN Arbeitsprogramm der Kommission 2018. Agenda für ein enger vereintes, stärkeres und demokratisches Europa. Brussels, COM(2017) 650 final, European Commission.

EC, 2018a. COMMISSION REGULATION (EU) 2018/1881 of 3 December 2018 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annexes I, III, VI, VII, VIII, IX, X, XI, and XII to address nanoforms of substances (Text with EEA relevance). European Commission (EC)

EC, 2018b. COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy. COM/2018/028 final. European Commission.

Environment Canada, Health Canada, 2013. Carbon Black: Screening Assessment for the Challenge. Chemical Abstracts Service Registry Number 1333-86-4. Environment Canada; Health Canada. URL: https://www.ec.gc.ca/ese-ees/2CF34283-CD2B-4362-A5D6-AD439495D0D1/FSAR_B12%20-%201333-86-4%20%28Carbon%20Black%29_EN.pdf. (last access on 31.01.2020).

- FFG, 2017. Forschungsschwerpunkt NANO EHS. NANO Environment, Health and Safety. Ausschreibungsleitfaden. Nano Environment, Health and Safety (Nano EHS). Forschungs- und Entwicklungsdienstleistungen. 5. Ausschreibung National Nano EHS. FFG - Die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft. URL: https://www.ffg.at/sites/default/files/allgemeine_downloads/thematische%20programme/Produktion/ausschreibungsleitfaden_nano_ehs_2017.pdf (last access on 31.01.2020)
- FFG, 2018. Leitfaden für Projekte der orientierten Grundlagenforschung. Version 1.1. Gültig ab 01. Juni 2018. FFG - Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft. URL: https://www.ffg.at/sites/default/files/dok/il_orientierteglf_v11.pdf (last access on 31.01.2020).
- Foitzik, M.-J., Unrau, H.-J., Gauterin, F., Dörrnhöfer, J., Koch, T., 2018. Investigation of ultra fine particulate matter emission of rubber tires. Wear 394-395, 87-95, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.09.023>.
- Froschauer, U., Lueger, M., 1992. Das qualitative Interview zur Analyse sozialer Systeme. WUV.
- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1, 1–21, 10.1016/s1389-5567(00)0002-2.
- Gottschalk, F., Lassen, C., Kjoelholt, J., Christensen, F., Nowack, B., 2015. Modeling flows and concentrations of nine engineered nanomaterials in the Danish environment. International Journal of Environmental Research and Public Health 12, 5581-5602, 10.3390/ijerph120505581.
- Gottschalk, F., Scholz, R.W., Nowack, B., 2010. Probabilistic material flow modeling for assessing the environmental exposure to compounds: Methodology and an application to engineered nano-TiO₂ particles. Environmental Modelling & Software 25, 320–332, 10.1016/j.envsoft.2009.08.011.
- Greßler, S., Gazsó, A., 2014. Nano-Konsumprodukte in Österreich: Aktualisierung und Adaptierung der NanoTrust-Datenbank. Institut für Technikfolgen-Abschätzung, Wien, p. 5.
- Greßler, S., Limkó, M., Gazsó, A., Fiedeler, U., Nentwich, M., 2010. Nano-Textilien, ITA Nanotrust Dossiers. Österreichische Akademie der Wissenschaften (ÖAW), Wien.
- Greßler, S., Part, F., Gazsó, A., 2014. "Nano-Abfall": Produkte mit Nanomaterialien am Ende ihres Lebenszyklus. ITA Nanotrust Dossiers August 2014, 10.1553/ita-nt-040.
- Greßler, S., Part, F., Gazsó, A., Huber-Humer, M., 2017. Nanotechnologische Anwendungen für Lebensmittelkontaktmaterialien. Institut für Technikfolgen-Abschätzung, Wien, p. 6.
- Greßler, S., Prenner, S., Kurz, A., Resch, S., Pavlicek, A., Part, F., 2019. Polymer-Nanokomposite - Additive, Eigenschaften, Anwendungen, Umweltaspekte. Österreichische Akademie der Wissenschaften, Vienna, Austria.

- Han, C., Zhao, A., Varughese, E., Sahle-Demessie, E., 2018. Evaluating Weathering of Food Packaging Polyethylene-Nano-clay Composites: Release of Nanoparticles and their Impacts. *NanoImpact* 9, 61–71, 10.1016/j.impact.2017.10.005.
- Heinrich-Böll-Stiftung & BUND, 2019. Plastikatlas 2019: Daten und Fakten über eine Welt voller Kunststoff. URL: https://www.boell.de/de/2019/05/14/plastikatlas?dimension1=ds_plastikatlas (last access on 31.01.2020).
- Hincapié, I., Künniger, T., Hischier, R., Cervellati, D., Nowack, B., Som, C., 2015. Nanoparticles in facade coatings: a survey of industrial experts on functional and environmental benefits and challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 17, 6710, 10.1007/s11051-015-3085-3.
- Hu, K., Kulkarni, D.D., Choi, I., Tsukruk, V.V., 2014. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science* 39, 1934–1972, 10.1016/j.progpolymsci.2014.03.001.
- Hübner, C., s.a. Nanocomposites. ULR: <https://www.ict.fraunhofer.de/en/comp/pe/nt.html> (last access on 31.01.2020), p. 2.
- IPPC, 2007. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of: Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others Industry. Integrated Pollution Prevention Control. URL: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lvic-s_bref_0907.pdf (last access on 31.01.2020), p. 711.
- ISO 9277:2010, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method. International Organization for Standardization.
- ISO/TS 80004-1:2015, Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms. International Organization for Standardization (ISO).
- Kim, Y.-N., 2003. Rubber Composition comprising Carbon Nanotubes as Reinforcing Agent and Preparation thereof: World Intellectual Property Organization. Kim, Young-Nam, p. 14.
- Kole, P.J., Lohr, A.J., Van Belleghem, F., Ragas, A.M.J., 2017. Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. *Int J Environ Res Public Health* 14, 10.3390/ijerph14101265.
- Kotal, M., Bhowmick, A.K., 2015. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science* 51, 127–187, 10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001.
- Laner, D., Feketitsch, J., Rechberger, H., Fellner, J., 2016. A Novel Approach to Characterize Data Uncertainty in Material Flow Analysis and its Application to Plastics Flows in Austria. *Journal of Industrial Ecology* 20, 1050–1063, 10.1111/jiec.12326.

- Laux, P., Tentschert, J., Riebeling, C., Braeuning, A., Creutzenberg, O., Epp, A., Fessard, V., Haas, K.-H., Haase, A., Hund-Rinke, K., Jakubowski, N., Kearns, P., Lampen, A., Rauscher, H., Schoonjans, R., Störmer, A., Thielmann, A., Mühle, U., Luch, A., 2018. Nanomaterials: certain aspects of application, risk assessment and risk communication. *Archives of toxicology* 92, 121–141, 10.1007/s00204-017-2144-1.
- Lee, J., Mahendra, S., Alvarez, P.J.J., 2010. Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations. *ACS Nano* 4, 3580–3590, 10.1021/nn100866w.
- Maier, R.D., Schiller, M., 2016. Handbuch Kunststoff Additive. 4., vollständig neu bearbeitete Auflage. Carl Hanser Verlag, München.
- Moniruzzaman, M., Winey, K.I., 2006. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules* 39, 5194–5205, 10.1021/ma060733p.
- Mueller, N.C., Buha, J., Wang, J., Ulrich, A., Nowack, B., 2013. Modeling the flows of engineered nanomaterials during waste handling. *Environmental Science: Processes & Impacts* 15, 251–259, 10.1039/C2EM30761H.
- Musee, N., 2011. Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm. *Environ Int* 37, 112–128, 10.1016/j.envint.2010.08.005.
- Nowack, B., Ranville, J.F., Diamond, S., Gallego-Urrea, J.A., Metcalfe, C., Rose, J., Horne, N., Koelmans, A.A., Klaine, S.J., 2012. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 50–59, 10.1002/etc.726.
- OECD, 2014. Nanotechnology and Tyres. Organisation for Economic Co-operation and Development
- OECD, 2015. Nanotechnology and Tyres: Greening industry and transport - Policy perspectives. Organisation for Economic Co-operation and Development. URL: https://issuu.com/oecd.publishing/docs/policy_perspectives-nano_tyres-fina (last access on 31.01.2020).
- ÖNORM S 2096-1, Stoffflussanalyse - Teil 1: Anwendung in der Abfallwirtschaft - Begriffe. Austrian Standards Institute.
- Othman, S.H., Abd Salam, N.R., Zainal, N., Kadir Basha, R., Talib, R.A., 2014. Antimicrobial Activity of TiO₂ Nanoparticle-Coated Film for Potential Food Packaging Applications. *International Journal of Photoenergy* 2014, 1–6, 10.1155/2014/945930.
- Paiva, L.B.d., Morales, A.R., Valenzuela Díaz, F.R., 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* 42, 8–24, 10.1016/j.clay.2008.02.006.

Part, F., Berge, N., Baran, P., Stringfellow, A., Sun, W., Bartelt-Hunt, S., Mitrano, D., Li, L., Hennebert, P., Quicker, P., Bolyard, S.C., Huber-Humer, M., 2018. A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams. *Waste management* (New York, N.Y.) 75, 427–449, 10.1016/j.wasman.2018.02.012.

Paul, D.R., Robeson, L.M., 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* 49, 3187–3204, 10.1016/j.polymer.2008.04.017.

Peet, J., Heeger, A.J., Bazan, G.C., 2009. "Plastic" solar cells: self-assembly of bulk heterojunction nanomaterials by spontaneous phase separation. *Accounts of chemical research* 42, 1700–1708, 10.1021/ar900065j.

PlasticsEurope, 2017. Plastics – the Facts 2017. An analysis of European plastics production, demand and waste data. URL: https://www.plasticseurope.org/download_file/force/1055/319 (last access on 31.01.2020).

Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2011. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* 52, 5–25, 10.1016/j.polymer.2010.11.042.

Prenner, S., 2020. Engineered nanomaterials in plastic products. A material flow analysis using the example of tires containing carbon black. Master thesis at the University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna.

Prenner, S., Allesch, A., Zafiu , C., Huber-Humer, M., Part, F., 2020. Modelling the release of micro- and nanoscale plastic fillers in car tires: The case of carbon black in Austria. The publication is currently in preparation and is expected to be submitted and published in 2020.

Roebben, G., Rauscher, H., Amenta, V., Aschberger, K., Sanfeliu, A.B., Calzolai, L., Emons, H., Gaillard, C., Gibson, N., Holzwarth, U., Koeber, R., Linsinger, T., Rasmussen, K., Sokull-Klüttgen, B., Stamm, H., 2014. Towards a review of the EC Recommendation for a definition of the term "nanomaterial" Part 2: Assessment of collected information concerning the experience with the definition. Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements. URL: https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC91377/jrc_nm-def_report2_eur26744.pdf (last access on 31.01.2020) 10.2787/97286.

Rwei, S., Horwatt, S., Manas, I., Feke, D., 1991. Observation and Analysis of Carbon Black Agglomerate Dispersion in Simple Shear Flows. *International Polymer Processing* 6, 10.3139/217.910098.

Sánchez, C., Hortal, M., Aliaga, C., Devis, A., Cloquell-Ballester, V.A., 2014. Recyclability assessment of nano-reinforced plastic packaging. *Waste management* (New York, N.Y.) 34, 2647–2655, 10.1016/j.wasman.2014.08.006.

Schulz, U., 2015. Broadband antireflection coatings for optical lenses. SPIE Newsroom, 10.1117/2.1201509.006093.

- Sieber, R., Kawecki, D., Nowack, B., 2019. Dynamic probabilistic material flow analysis of rubber release from tires into the environment. *Environmental Pollution*, 113573, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113573>.
- Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino, S., 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science* 36, 1766–1782, 10.1016/j.progpolymsci.2011.02.003.
- Singh, D., Wohlleben, W., La Torre Roche, R.d., White, J.C., Demokritou, P., 2019. Thermal decomposition/incineration of nano-enabled coatings and effects of nanofiller/matrix properties and operational conditions on byproduct release dynamics: Potential environmental health implications. *NanoImpact* 13, 44–55, 10.1016/j.impact.2018.12.003.
- STATISTIK AUSTRIA, 2018a. Kraftfahrzeuge - Bestand: Kfz-Bestand 2018. URL: http://www.statistik.at/web_de/statistiken/energie_umwelt_innovation_mobilitaet/verkehr/strasse/kraftfahrzeuge_-_bestand/index.html (last access on 31.01.2020).
- STATISTIK AUSTRIA, 2018b. Kraftfahrzeuge - Neuzulassungen: Kfz-Neuzulassungen Jänner bis Dezember 2018. URL: http://www.statistik.at/web_de/statistiken/energie_umwelt_innovation_mobilitaet/verkehr/strasse/kraftfahrzeuge_-_neuzulassungen/index.html (last access on 31.01.2020).
- Steinbach, C., s.a. Titanium Dioxide - Material Information. Data and knowledge on Nanomaterials (DaNa).
- Van Eygen, E., Feketitsch, J., Laner, D., Rechberger, H., Fellner, J., 2017. Comprehensive analysis and quantification of national plastic flows: The case of Austria. *Resources, Conservation and Recycling* 117, 183-194, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.10.017>.
- Van Eygen, E., Laner, D., Fellner, J., 2018. Circular economy of plastic packaging: Current practice and perspectives in Austria. *Waste management (New York, N.Y.)* 72, 55-64, 10.1016/j.wasman.2017.11.040.
- Verma, A., 2013. Nanotechnology in Sports Equipment: The Game Changer. Center for Knowledge Management of Nanoscience & Technology (CKMNT).
- Vermeiren, L., Devlieghere, F., Debevere, J., 2002. Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. *Food Additives & Contaminants* 19, 163–171, 10.1080/02652030110104852.
- Voll, M., Kleinschmit, P., 2010. Carbon, 6. Carbon Black, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim.
- Wang, Y., Westerhoff, P., Hristovski, K.D., 2012. Fate and biological effects of silver, titanium dioxide, and C60 (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes. *Journal of Hazardous Materials* 201–202, 16-22, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.086>.

- Watson-Wright, C., Singh, D., Demokritou, P., 2017. Toxicological Implications of Released Particulate Matter during Thermal Decomposition of Nano-Enabled Thermoplastics. *NanoImpact* 5, 29–40, 10.1016/j.impact.2016.12.003.
- Weiss, J., Takhistov, P., McClements, D.J., 2006. Functional Materials in Food Nanotechnology. *Journal of Food Science* 71, R107-R116, 10.1111/j.1750-3841.2006.00195.x.
- Wendling, I., Munzert, P., Schulz, U., Kaiser, N., Tünnermann, A., 2009. Creating Anti-Reflective Nanostructures on Polymers by Initial Layer Deposition before Plasma Etching. *Plasma Processes and Polymers* 6, 716–721, 10.1002/ppap.200931810.
- Wohlleben, W., Meyer, J., Muller, J., Muller, P., Vilsmeier, K., Stahlmecke, B., Kuhlbusch, T.A.J., 2016. Release from nanomaterials during their use phase: combined mechanical and chemical stresses applied to simple and multi-filler nanocomposites mimicking wear of nano-reinforced tires. *Environmental Science: Nano* 3, 1036-1051, 10.1039/C6EN00094K.
- Wohlleben, W., Mielke, J., Bianchin, A., Ghanem, A., Freiberger, H., Rauscher, H., Gemeinert, M., Hodoroaba, V.-D., 2017. Reliable nanomaterial classification of powders using the volume-specific surface area method. *Journal of nanoparticle research : an interdisciplinary forum for nanoscale science and technology* 19, 61-61, 10.1007/s11051-017-3741-x.
- Xanthos, M., 2010. Functional Fillers for Plastics. By Marino Xanthos (Ed.). WILEY-VCH Verlag.
- Zhang, X., Hao, X., Hao, J., Wang, Q., 2017. Effect of the Addition of Carbon Nanomaterials on Electrical and Mechanical Properties of Wood Plastic Composites. *Polymers* 9, 620, 10.3390/polym9110620.

Anhang

1. Unterlagen zum ExpertInnen-Workshop
2. Interview-Leitfaden
3. NanoTrust-Dossier Nr. 52 (Greßler et al., 2019) – Deutsche und englische Fassung
4. Präsentation für Abschlussveranstaltung (überarbeitete Version vom 31.01.2020)
5. Tabelle 3. Datengrundlage zur Auswertung der Marktsituation

Einladung zum Workshop

„Advanced Materials in der Kreislaufwirtschaft“

21. März 2019, 13:00 – 16:30
ITA ÖAW, Apostelgasse 23, 1030 Wien

13:00-13:30	Eintreffen und Welcome-Café
13:30-13:40	Begrüßung
13:40-14:10	Keynote Präsentation (TU Wien, Dr. Emile Van Eygen) „Wo stehen wir am Weg zur Circular Economy von Kunststoffverpackungen“
14:10-14:20	Projektvorstellung (BOKU, Dr. Florian Part): „NanoADD - Die Bedeutung von funktionellen Füllstoffen und nanoskaligen Additiven für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft“
14:20-14:50	Marktsituation „Advanced Materials“ in Kunststoffen: Theorie vs. Praxis (Projektteam) „Identifizierte Anwendungen in wissenschaftlichen Publikationen, EU-Projekten und aus Kunststoffherstellersicht“
14:50-15:20	Pause (Getränke und Fingerfood)
15:20-16:20	World-Café <ul style="list-style-type: none">Anwendungspotentiale für Advanced Materials in der KunststoffindustrieChancen und Risiken von Advanced Materials in der Kunststoffindustrie (Gesundheit, Umwelt, Arbeitnehmerschutz, Substitutionspotentiale, etc.)Herausforderungen in der Kreislaufwirtschaft und für Recyclingprozesse
16:20-16:30	Zusammenfassung und Verabschiedung

Die Teilnahme an der Veranstaltung ist kostenfrei aber auf eine begrenzte Anzahl an Teilnehmern limitiert. Wir bitten Sie daher sich zeitgerecht anzumelden.

Klicken Sie auf [Online Anmeldung](#) um sich zu registrieren!



NanoADD

Die Bedeutung von funktionellen Füllstoffen
und nanoskaligen Additiven für Kunststoffe
in der Kreislaufwirtschaft

ExpertInnen-Workshop

 Bundesministerium
Verkehr, Innovation
und Technologie

 Bundesministerium
Nachhaltigkeit und
Tourismus

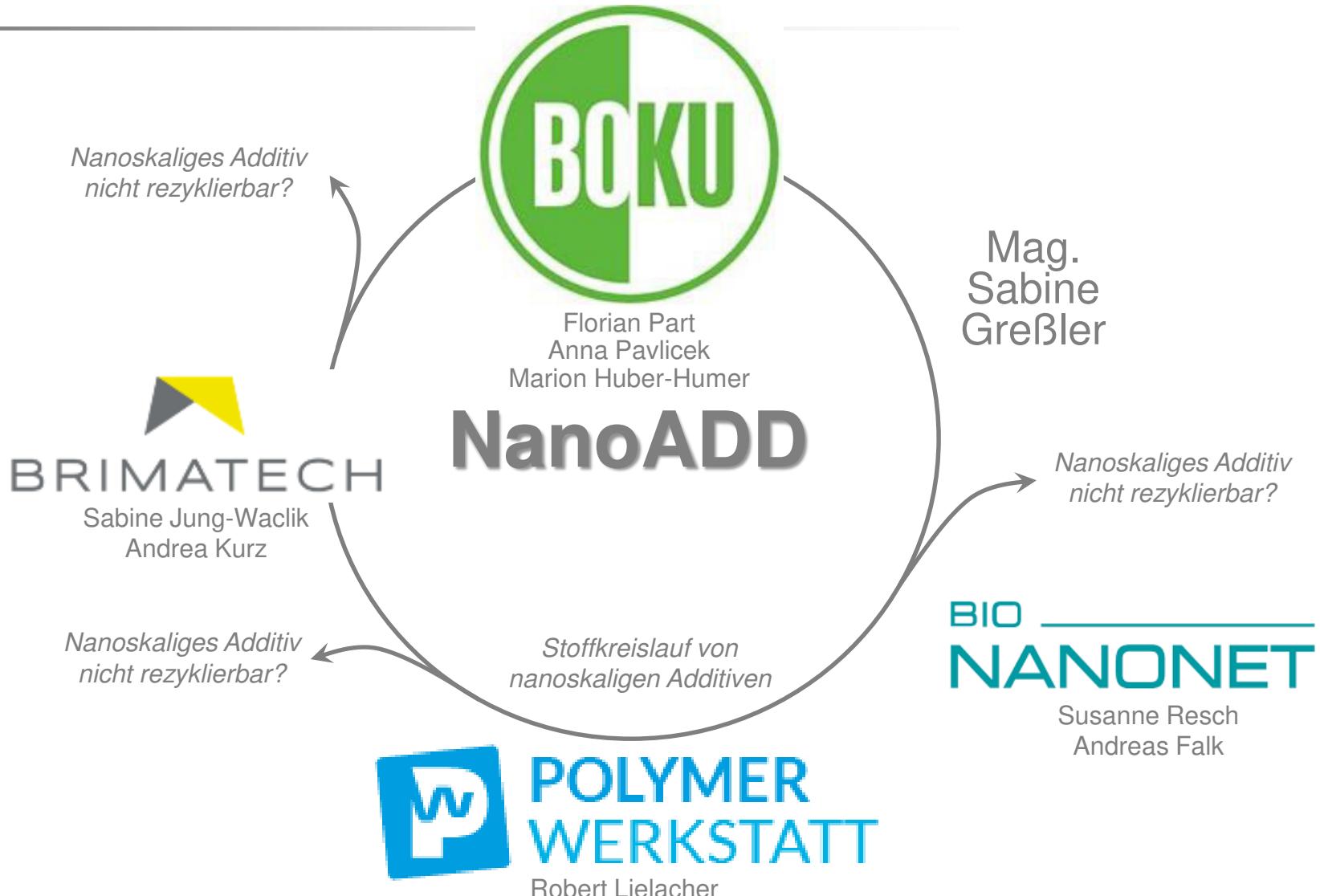


 Bundesministerium
Arbeit, Soziales, Gesundheit
und Konsumentenschutz

Ablauf des Workshops

- Einleitende Worte
- Keynote: „*Wo stehen wir am Weg zur Circular Economy von Kunststoffverpackungen*“
- Vorstellung der Projektziele
- Zwischenergebnisse zu Kunststoff-basierten „Advanced Materials“
- Pause mit Fingerfood
- World Café: Diskussion über Chancen und Risiken (Grundlage für Feedbackrunde)

Unser Projektteam



Keynote

Kreislaufwirtschaft am Beispiel von Kunststoffverpackungen

[Betrachtung ohne Berücksichtigung von (nanoskaligen) Additiven]

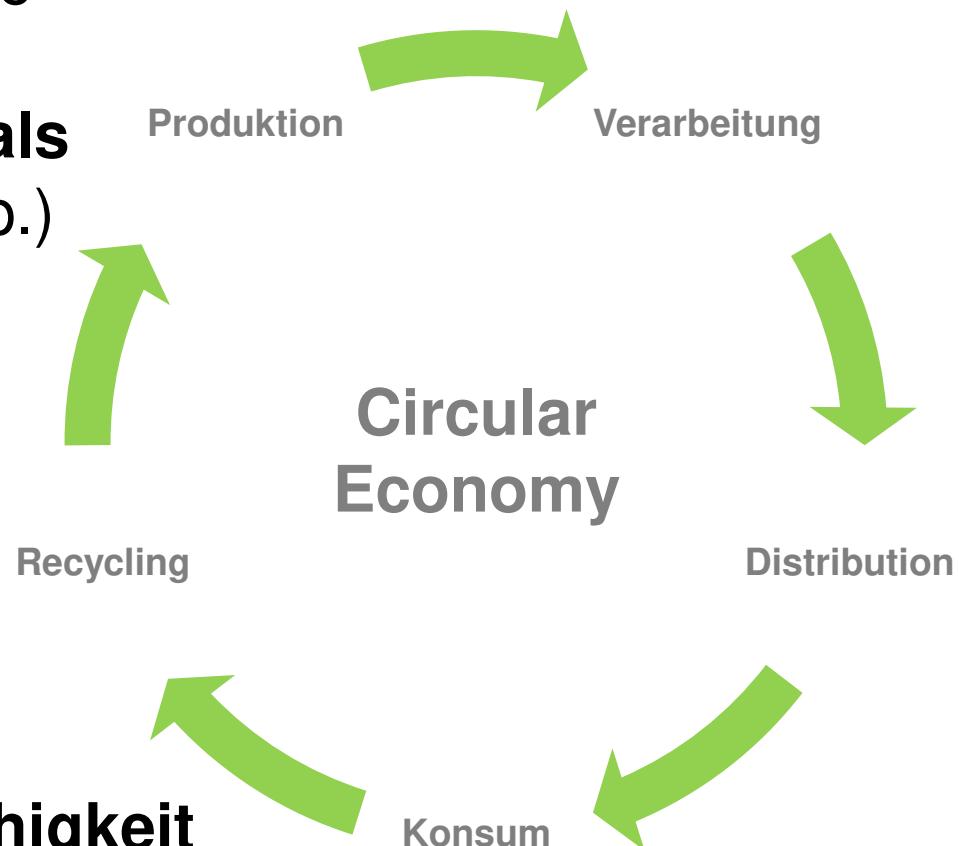
Projektvorstellung

NanoADD

Projektziele von NanoADD

Abschätzung der derzeit eingesetzten, **Nanomaterial-basierten Advanced Materials** in der österreichischen (europ.) Kunststoffindustrie

Beurteilung von ausgewählten „**Advanced Nano-komposite**“ hinsichtlich potentieller **Umweltauswirkungen und Recyclingfähigkeit**

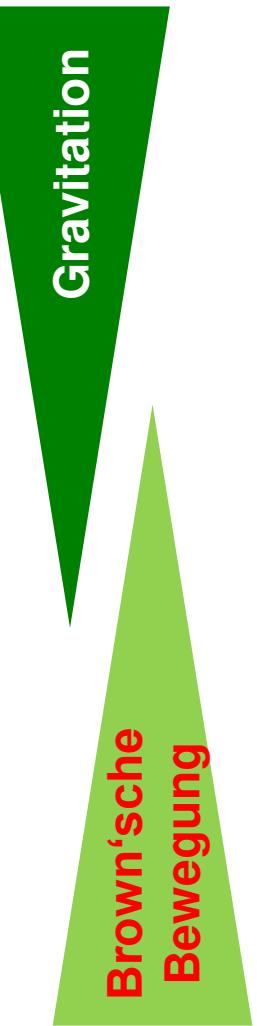
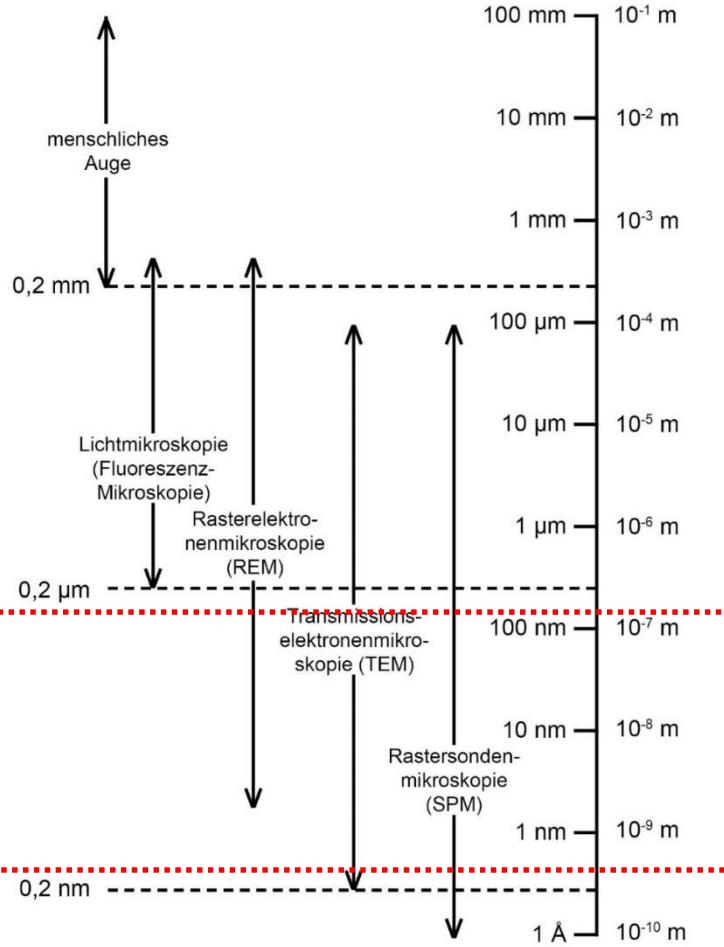


Einführung in die Nanotechnologie und zu Advanced Materials

Was ist Nanotechnologie und was macht Nanomaterialien so besonders?

Nanotechnologie ist ein Sammelbegriff für **Erforschung von Substanzen, Gegenständen und Strukturen, die...**

...kleiner als 100nm sind.



Nanotechnologie-basierte Advanced Materials

Advanced Materials können laut EU „**neue Funktionalitäten** und **verbesserte Eigenschaften** einbringen und gleichzeitig bestehende Produkte und Prozesse wertschöpfend und **nachhaltig** gestalten. Die Forschung kann vom Material selbst (z.B. Biomaterialien), vom industriellen Sektor (z.B. Metallurgie) oder von dessen Anwendungen (z.B. Energie, Gesundheit, Verkehr) ausgehen. Die Forschung in diesem Bereich trägt den **Bedürfnissen** und Anliegen der Menschen **nach integrierten Lösungen** Rechnung, die Energie, natürliche Ressourcen und menschliche Gesundheit miteinander verbinden.“

(Quelle: <https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en/area/key-enabling-technologies>)

Großes Potential am Beispiel von nanoskaligen Kunststoff-Additiven

Nano- versus mikroskalige Eigenschaften...

CNTs

- Elektrische Leitfähigkeit

Cu, Au

- Thermische Effekte

TiO₂, Pd, Fe, Au, Ni

- Katalytische Effekte

CuO, ZnO, Ag

- Biozidische Effekte

SiO₂

- Lotuseffekt

Nanoton, Mg(OH)₂, Sb₂O₃

- Flammschutzmittel

ZnO, TiO₂

- Wärmeabsorber

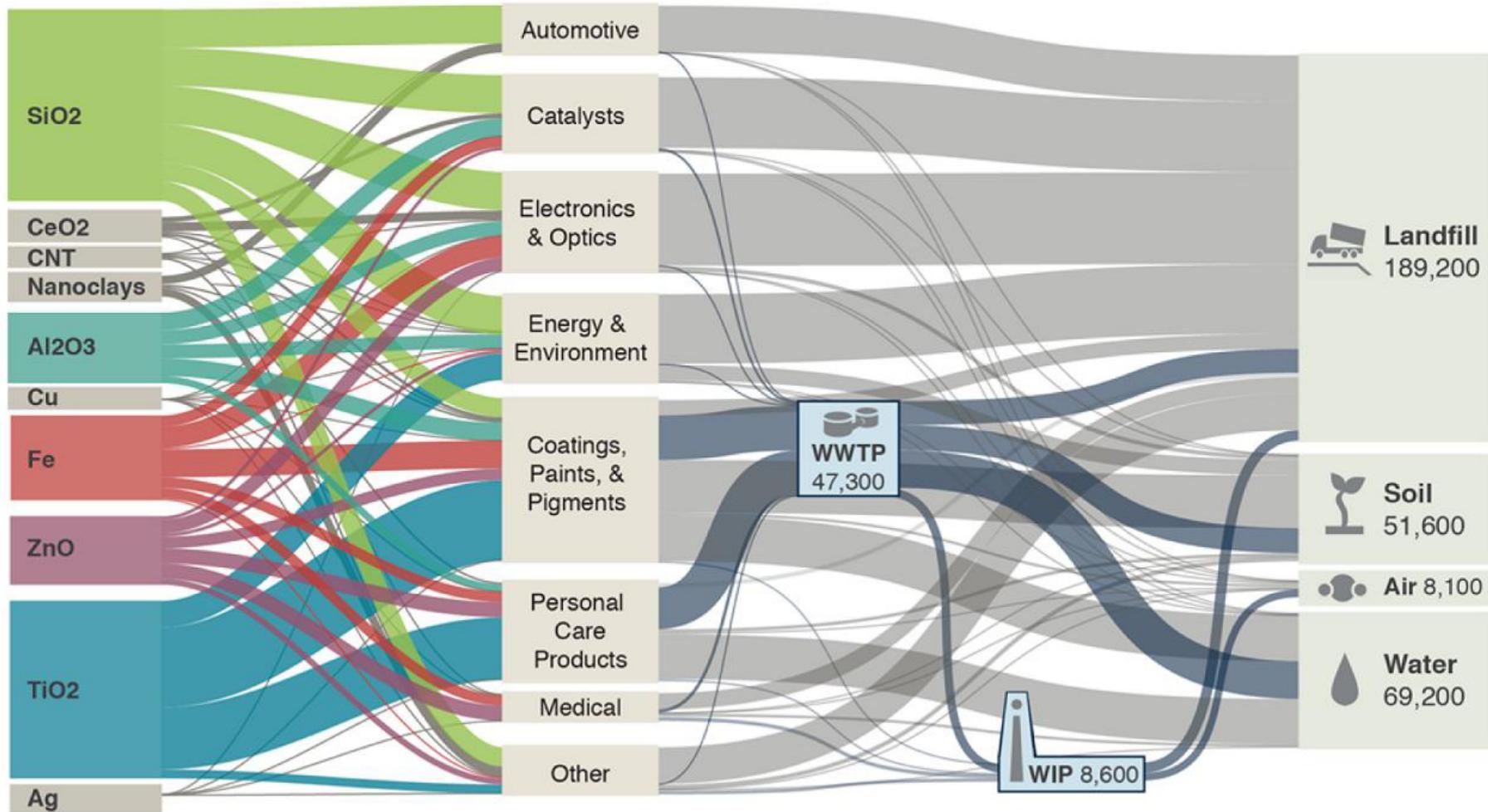
Advanced Materials
bzw.
verbessertes
PP, PE, ABS,
HIPS etc.

Schlüsseltechnologie und *Engineered Nanomaterials (ENMs)*

- **Nanotechnologie und Advanced Materials** als „**key enabling technologies**“ (KETs are among *priority action lines of European industrial policy*)
- laut UNEP (2017) **wächst Nanotechnologie sektor jährlich weltweit um mehr als 20%**
- über (langzeitlichen) **Umweltauswirkungen** und **Umweltverbleib** ist derzeit wenig bekannt



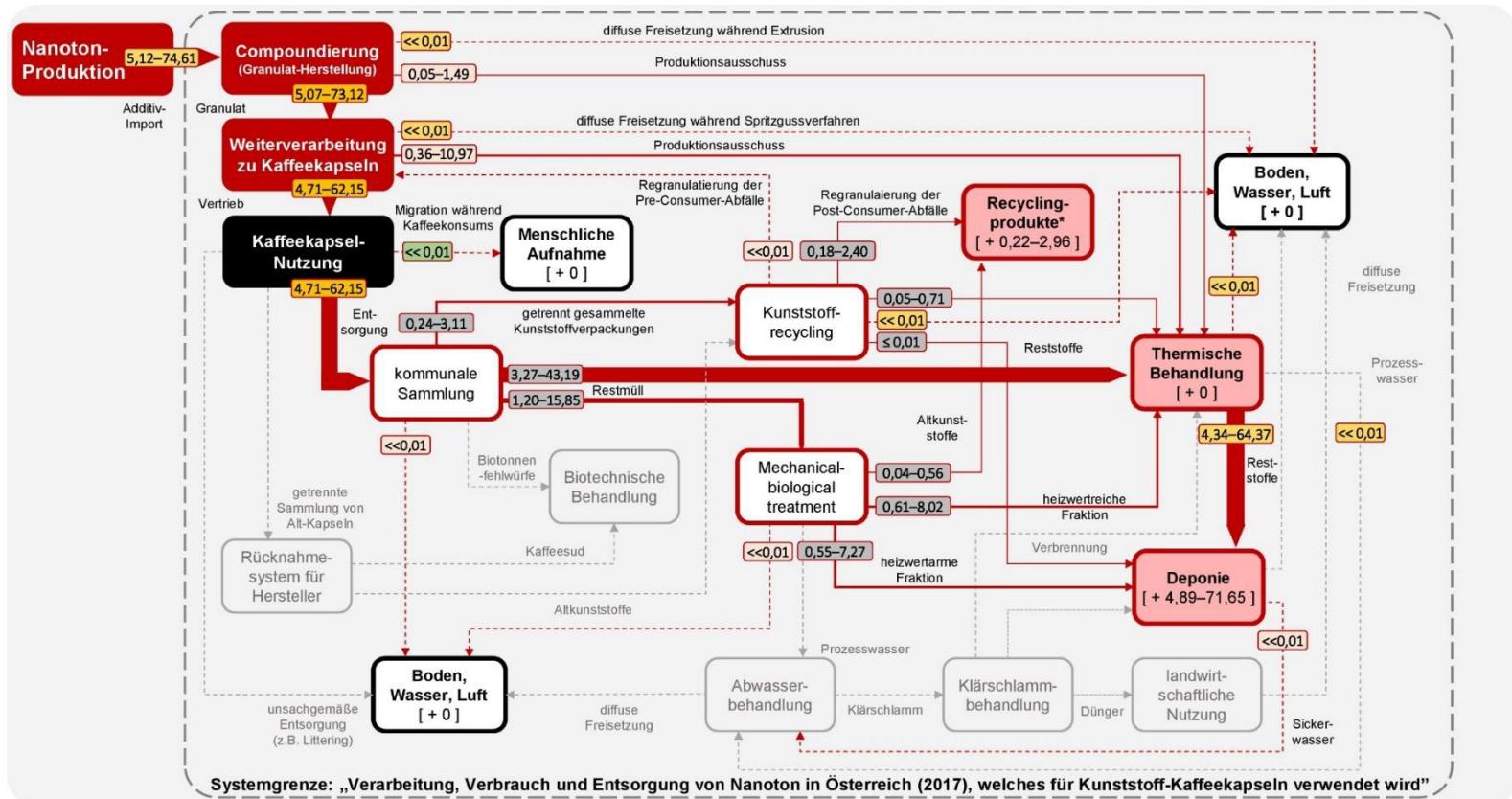
Globale Materialflüsse der „Top 10 Nanomaterialien“



(Quelle: Keller et al., 2013, Environ. Sci. Technol. Lett. 2014, 1, 1, 65-70)

Projektziel: Untersuchung der Materialflüsse auf Nanoprodukt-Ebene

Nanoton-basierte Kaffeekapseln als Advanced Material...



(Quelle: Endbericht zum Projekt „SafeNanoKap“)

Exkurs: Definition Technology readiness levels (TRL)

Grundlagenforschung & R&D:

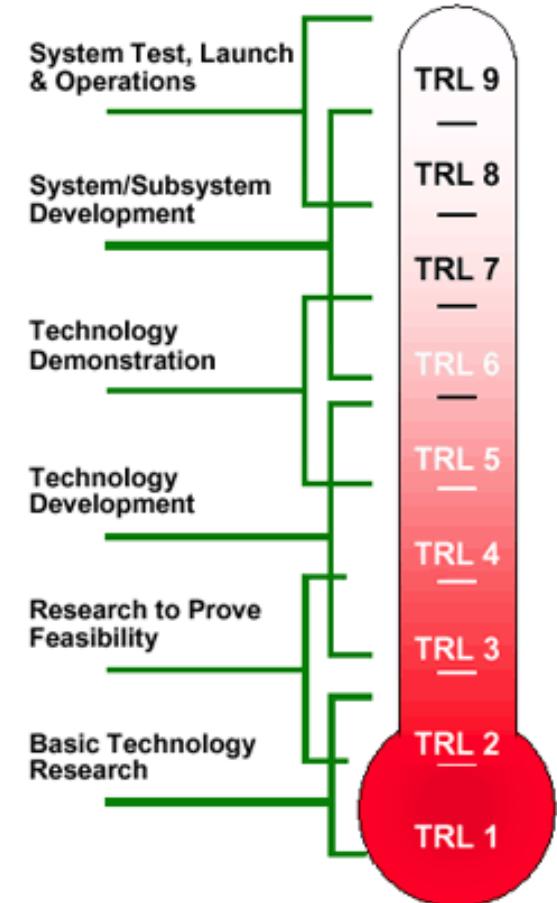
- TRL 1 – basic principles observed
- TRL 2 – technology concept formulated
- TRL 3 – experimental proof of concept
- TRL 4 – technology validated in lab

Prototypen / Pilot-Lines:

- TRL 5 – technology validated in relevant environment
- TRL 6 – technology demonstrated in relevant environment
- TRL 7 – system prototype demonstration in operational environment

Nachgewiesene, qualifizierte Systeme:

- TRL 8 – system complete and qualified
- TRL 9 – actual system proven in operational environment



Quelle: © NASA

(Definition siehe auch: https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/wp/2014_2015/annexes/h2020-wp1415-annex-g-trl_en.pdf)

Marktsituation

Auswertung wissenschaftlicher Literatur

Technology readiness levels (TRL) 1–4

Anwendungen aus Fachliteratur (ad TRL 1–4)



- Ziel: Datengrundlage für Stoffflussanalyse von **nanomaterialhaltigen Kunststoffprodukten** mit Fokus auf EOL-Prozesse
- **Literaturrecherche:**
 - 40 internationale wiss. Artikel
 - 215 versch. ENM-haltige Kunststoffprodukte
 - Datenauswertung: ENM-Typ, Produktkategorie, Produktspezifikation, verbesserte Produkteigenschaften usw.

Anwendungen aus Fachliteratur (ad TRL 1–4)

ENMs in Kunststoffprodukten

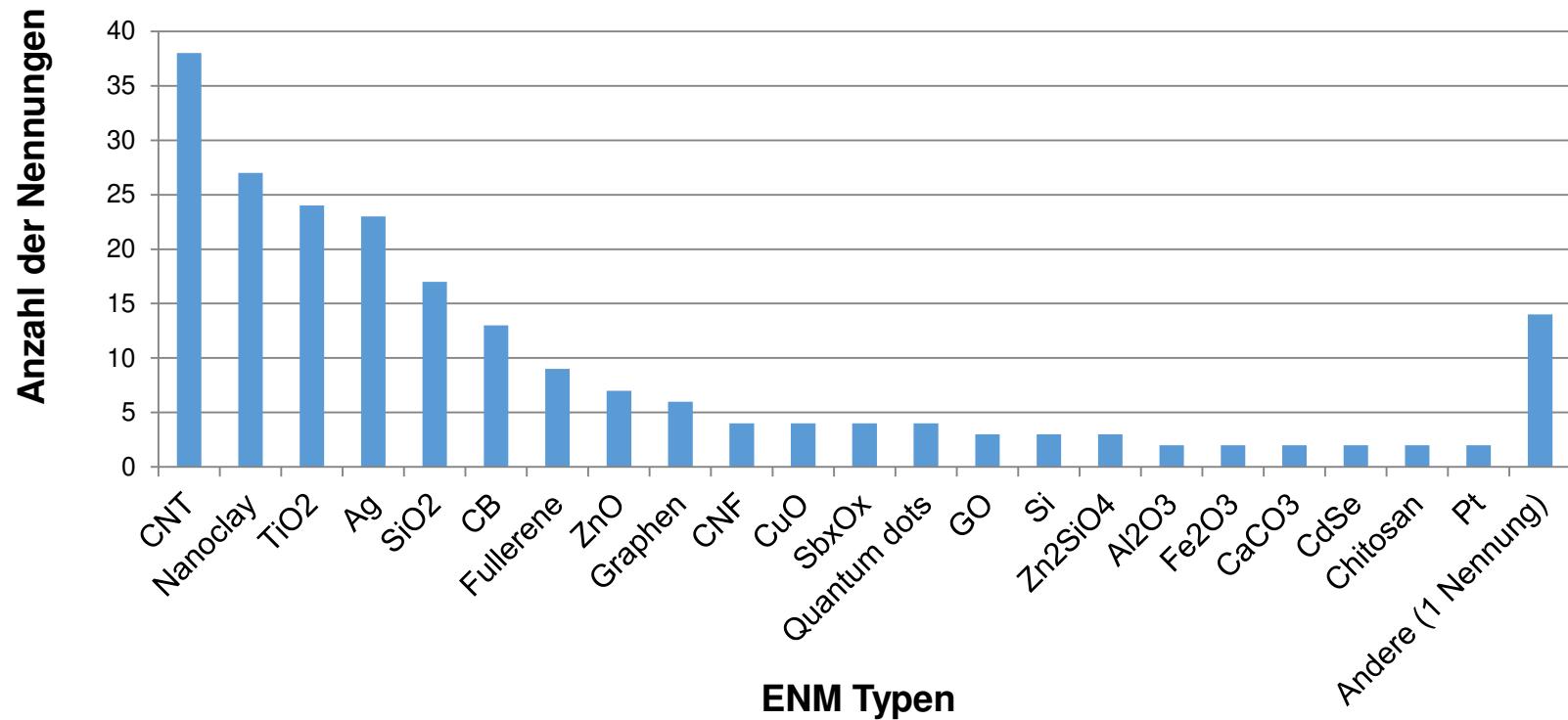


Abbildung: Nennungen ENMs in versch. Kunststoffprodukten. ENMs mit nur einer Nennung sind als "Andere (1 Nennung)" zusammengefasst.
Basis: 40 internationale wissenschaftliche Artikel, Σ versch. ENM-Typen: 36, Σ genannte ENMs: 215, 2019.

Anwendungen aus Fachliteratur (ad TRL 1–4)

Einteilung der nanomaterialhaltigen Kunststoffprodukte in Produktkategorien

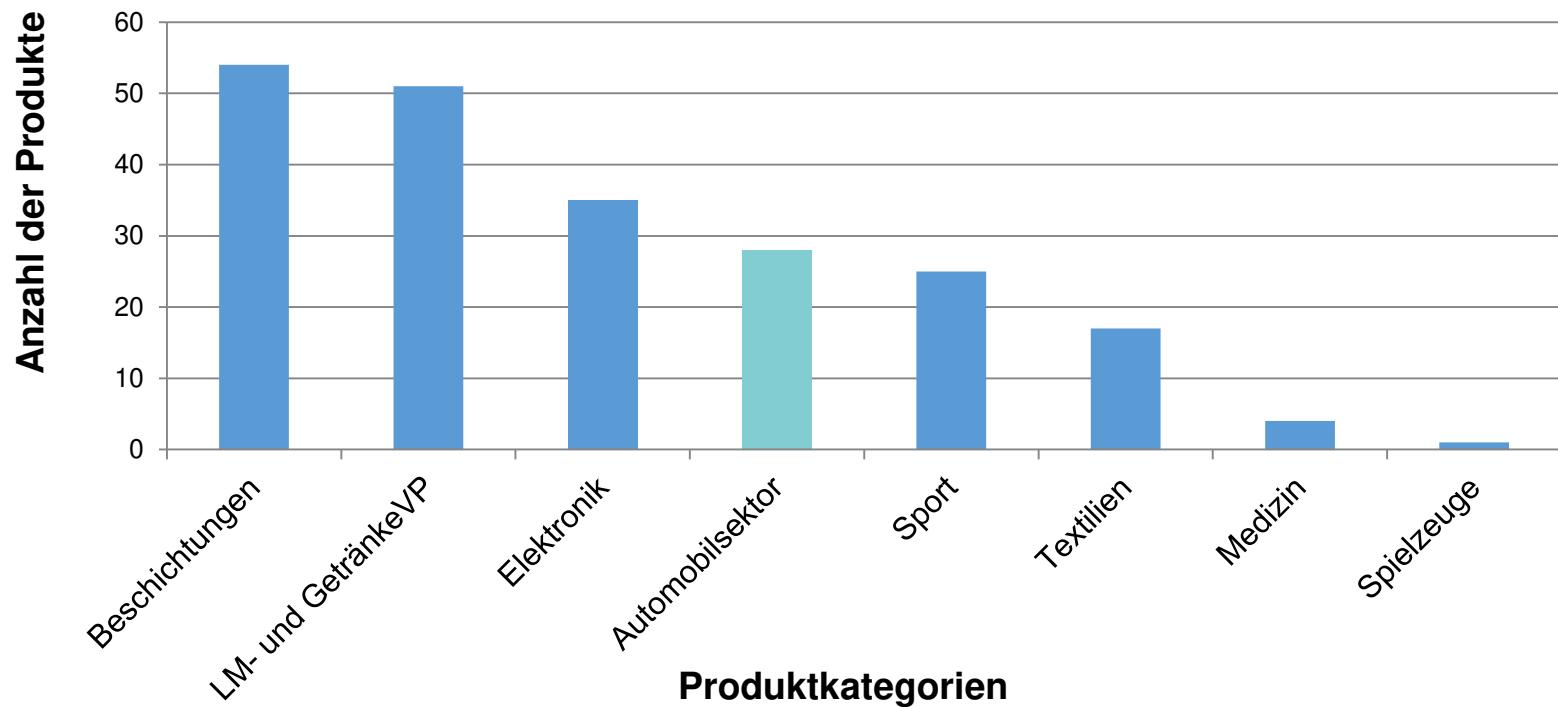


Abbildung: Einteilung der ENM-haltigen Kunststoffprodukte in Produktkategorien .
Basis: 40 internationale wissenschaftliche Artikel, Σ versch. Produktkategorien: 8, Σ Produkte: 215, 2019.

Anwendungen aus Fachliteratur (ad TRL 1–4)

Nennungen ENMs im Automobilsektor

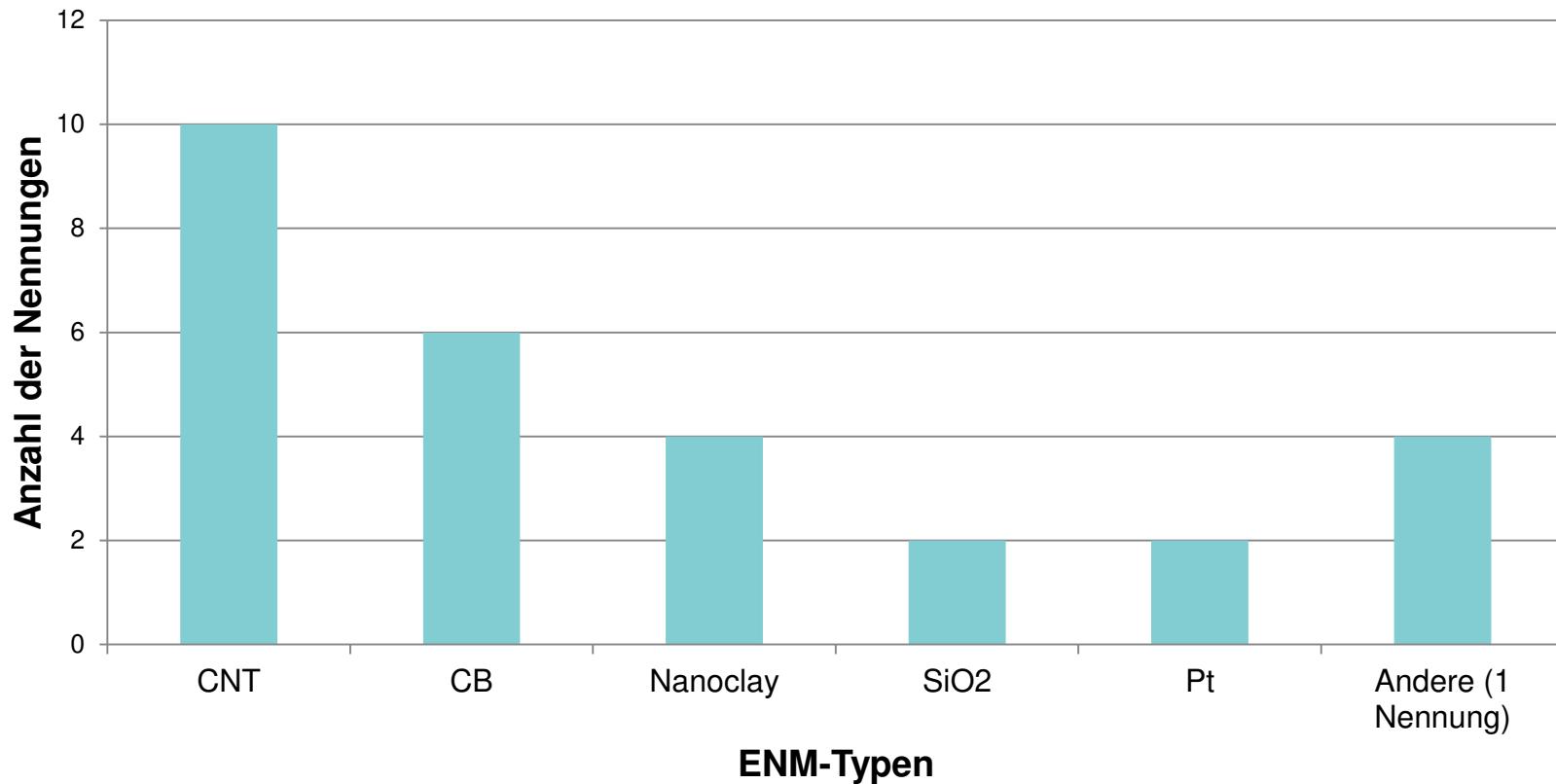


Abbildung: Anzahl der Nennungen von versch. ENMs in der Produktkategorie "Automobilsektor".

ENMs mit nur einer Nennung sind als "Andere (1 Nennung)" zusammengefasst.

Basis: 40 internationale wissenschaftliche Artikel, Σ versch. ENM-Typen: 9, Σ Nennungen ENMs: 28, 2019.

Anwendungen aus Fachliteratur (ad TRL 1–4)

Nennungen Nanoclay in verschiedenen Produktkategorien

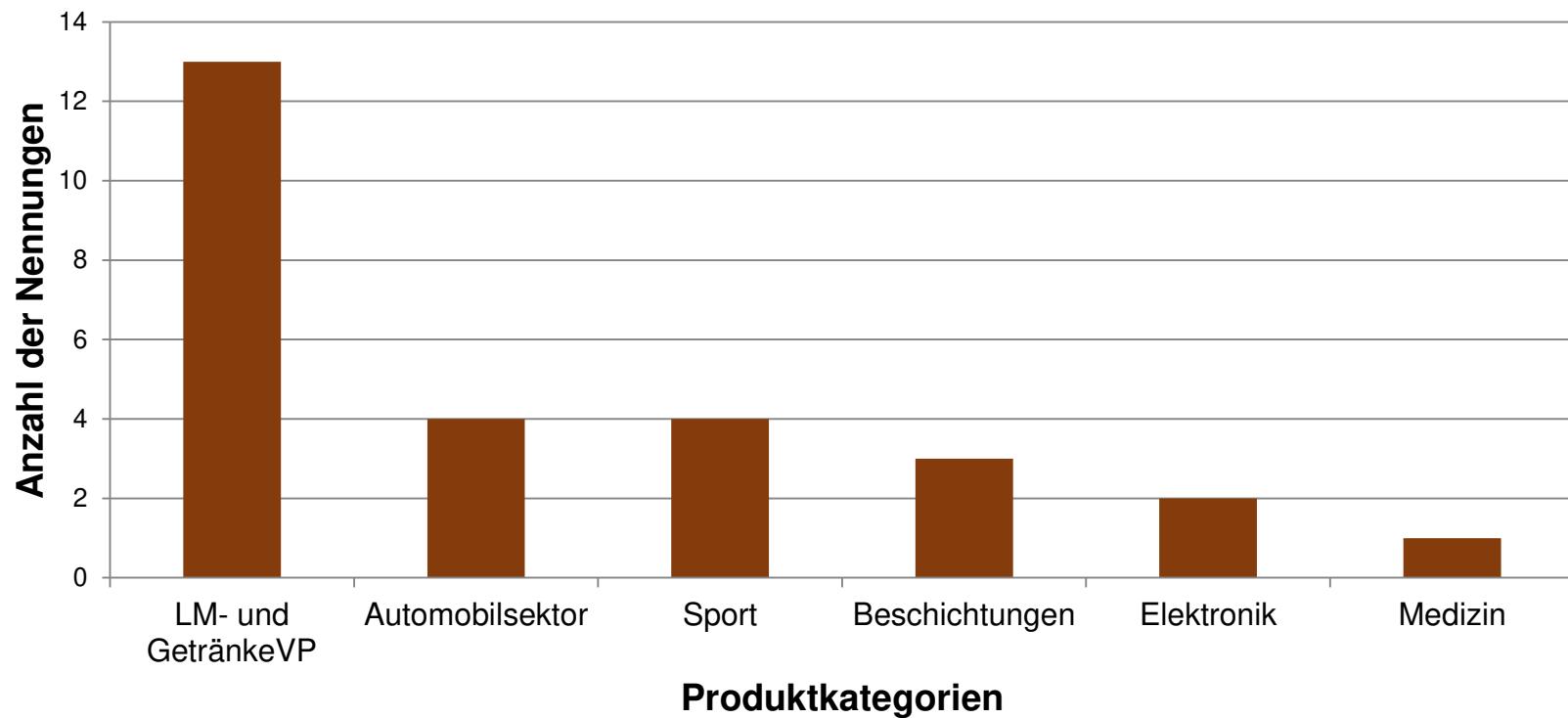


Abbildung: Nennungen von Nanoclay in den versch. Produktkategorien.
Basis: 40 internationale wissenschaftliche Artikel, Σ versch. Produktkategorien: 6, Σ Nennungen Nanoclay: 27, 2019.

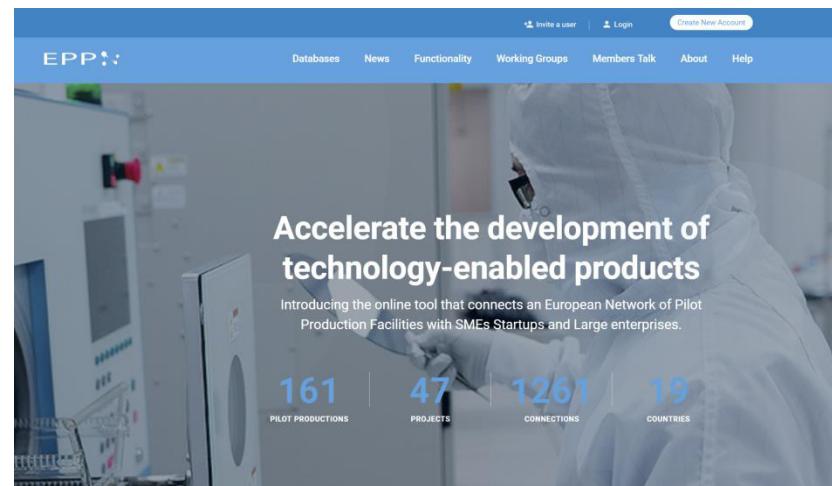
Marktsituation

Auswertung aktueller EU-Projekte

Technology readiness levels (TRL) 5–7

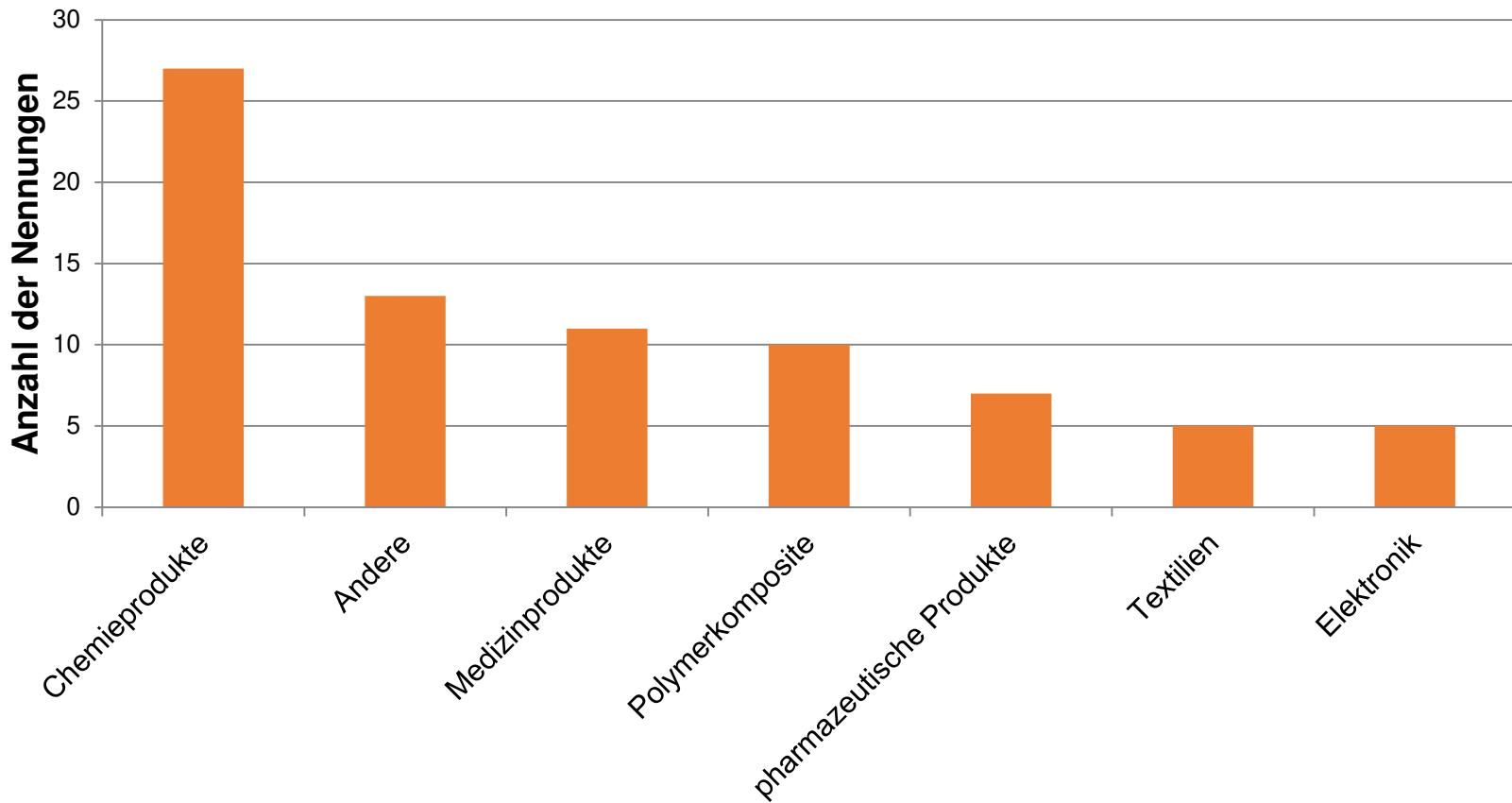
Aktuelle EU-Projekte – Pilot-Lines (ad TRL 5–7)

- Recherche zu **Pilot-Line-Projekten** im European Network for Pilot Production Facilities and Innovation Hubs (EPPN)
- Insgesamt **1.522 Nano-Projekte**:
 - davon **161 Nano-Pilot-Lines**
 - davon **37 Pilot-Lines** über „**Plastics**“



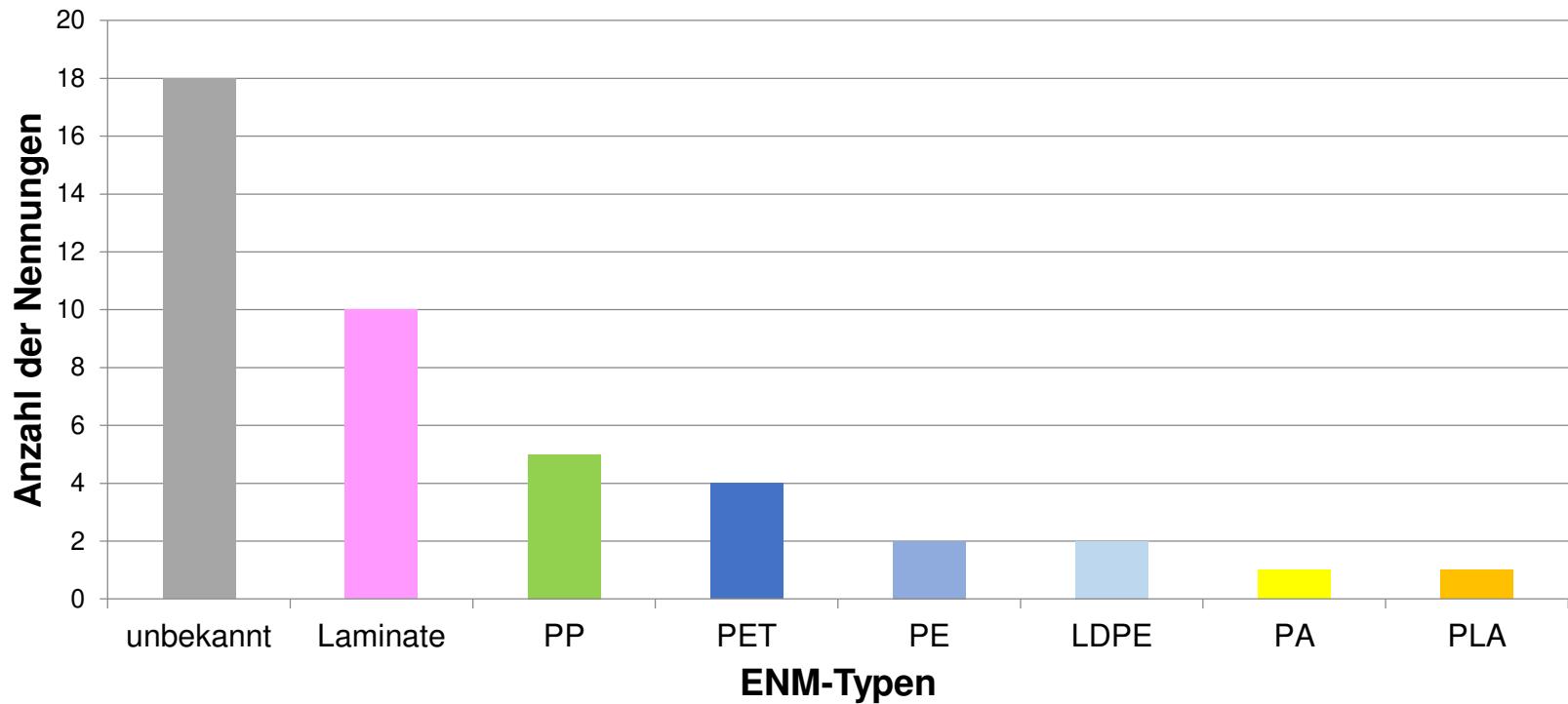
Auswertung Nano-Pilot-Lines zu „Plastics“ (ad TRL 5–7)

Nennungen nach Einsatzbereichen



Auswertung Nano-Pilot-Lines zu „Plastics“ (ad TRL 5–7)

Nennungen nach Polymermatrix



Auswertung Nano-Pilot-Lines zu „Plastics“ (ad TRL 5–7)

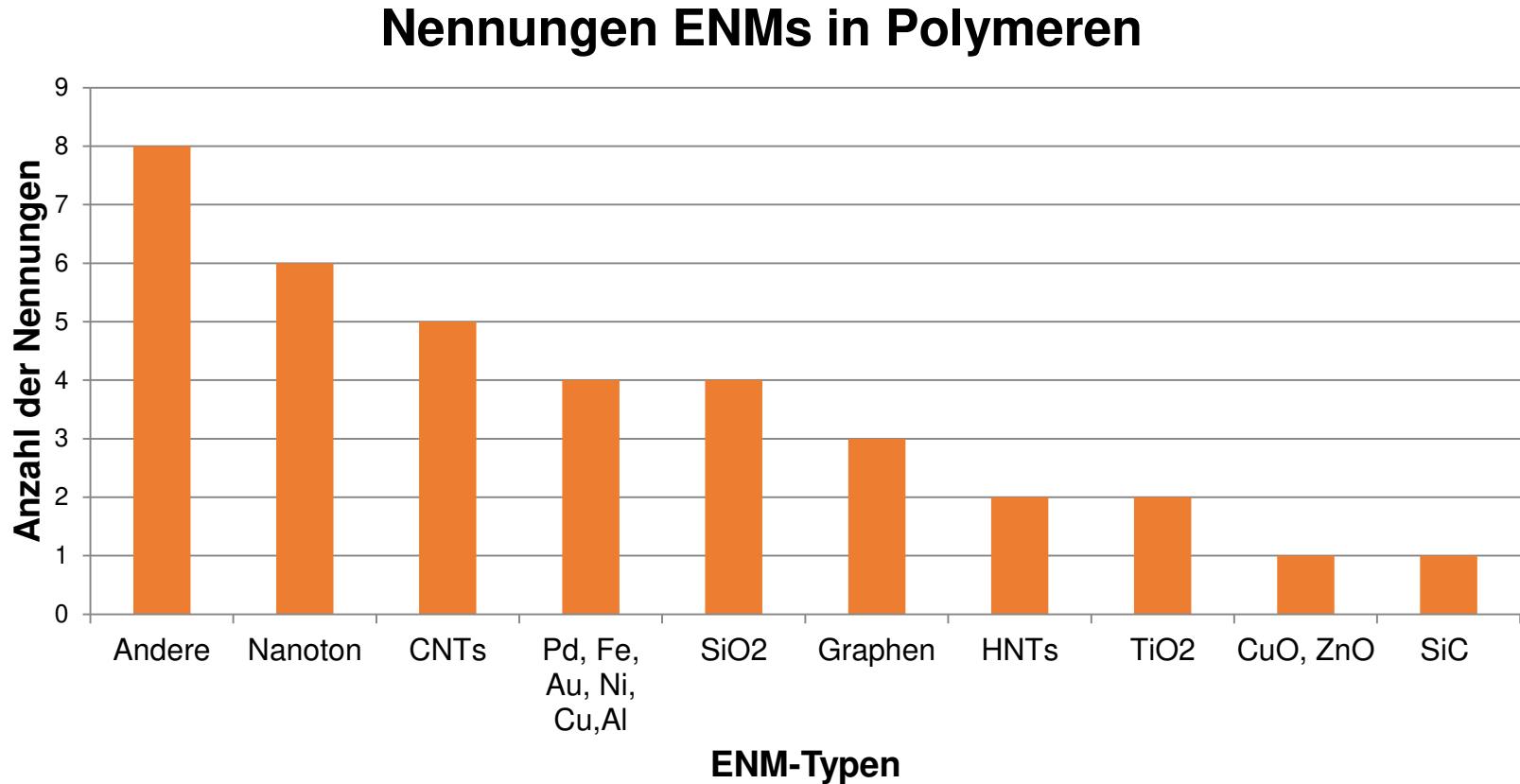
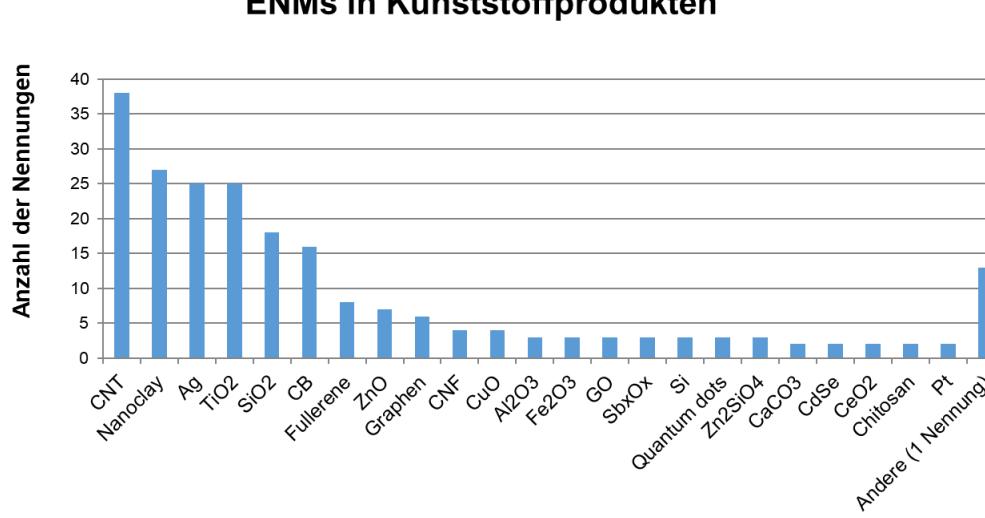


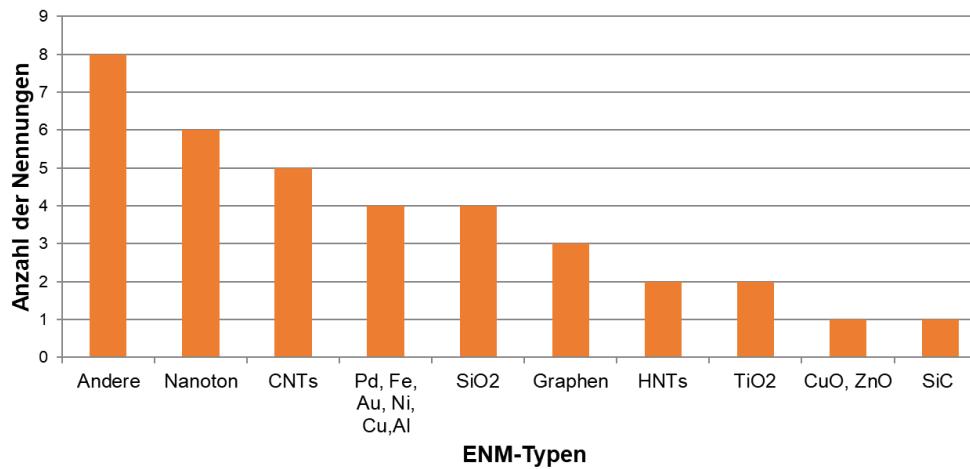
Abbildung: Basis: 37 Nano-Pilotlines

Gegenüberstellung: wiss. Studien versus Nano-Pilot-Lines

wiss.
Studien



Nano-Pilot-
Lines



Marktsituation

Auswertung von Firmen-Homepages

Technology readiness levels (TRL) 8–9

Produkte am österreichischen Markt (ad TRL 8–9)

Sportartikel:

- **Graphen, CNT, Fullerene** in Fahrradreifen, -rahmen, -helmen; Sportschuhen; Rackets
→ Verbesserung der **mechanischen Widerstandsfähigkeit** bei gleichzeitiger Gewichtsreduzierung



Wichtige Anmerkung: Keine Deklarationspflicht – Infos nur durch Angaben der Hersteller/Händler (Marketing)

Produkte am österreichischen Markt (ad TRL 8–9)



Mag.
Sabine
Greßler



Automobilindustrie:

- **CNTs** in Kraftstofffiltergehäuse → elektrische Leitfähigkeit
- **Nanoton** in Zahnriemenabdeckungen, Stoßdämpfer, Karosserieteile, Treibstofftanks → **höhere Zugfestigkeit und Wärmeformbeständigkeit**
- **Carbon Black** in Autoreifen → verringerte innere Reibung, **besserer Rollwiderstand** (Verlängerung der Lebensdauer, geringerer Benzinverbrauch)

Marktsituation

Auswertung von Industriedatenbanken

Technology readiness levels (TRL) 8–9

Erhältliche Nanoadditive (ad TRL 8–9)



Anwendungsbeispiel: SWCNTs von TUBALL™

Rotomolding

Tanks, container, pallets, car parts, industrial parts...



Extrusion / Extrusion - 3D printing

Wire & cables shielding, spare parts for car, machine tool...



Extrusion - Injection

Electronic packaging, consumer goods...



Extrusion - Injection - Blow Molding

Chemicals, construction, mining...



Injection - Blow Molding

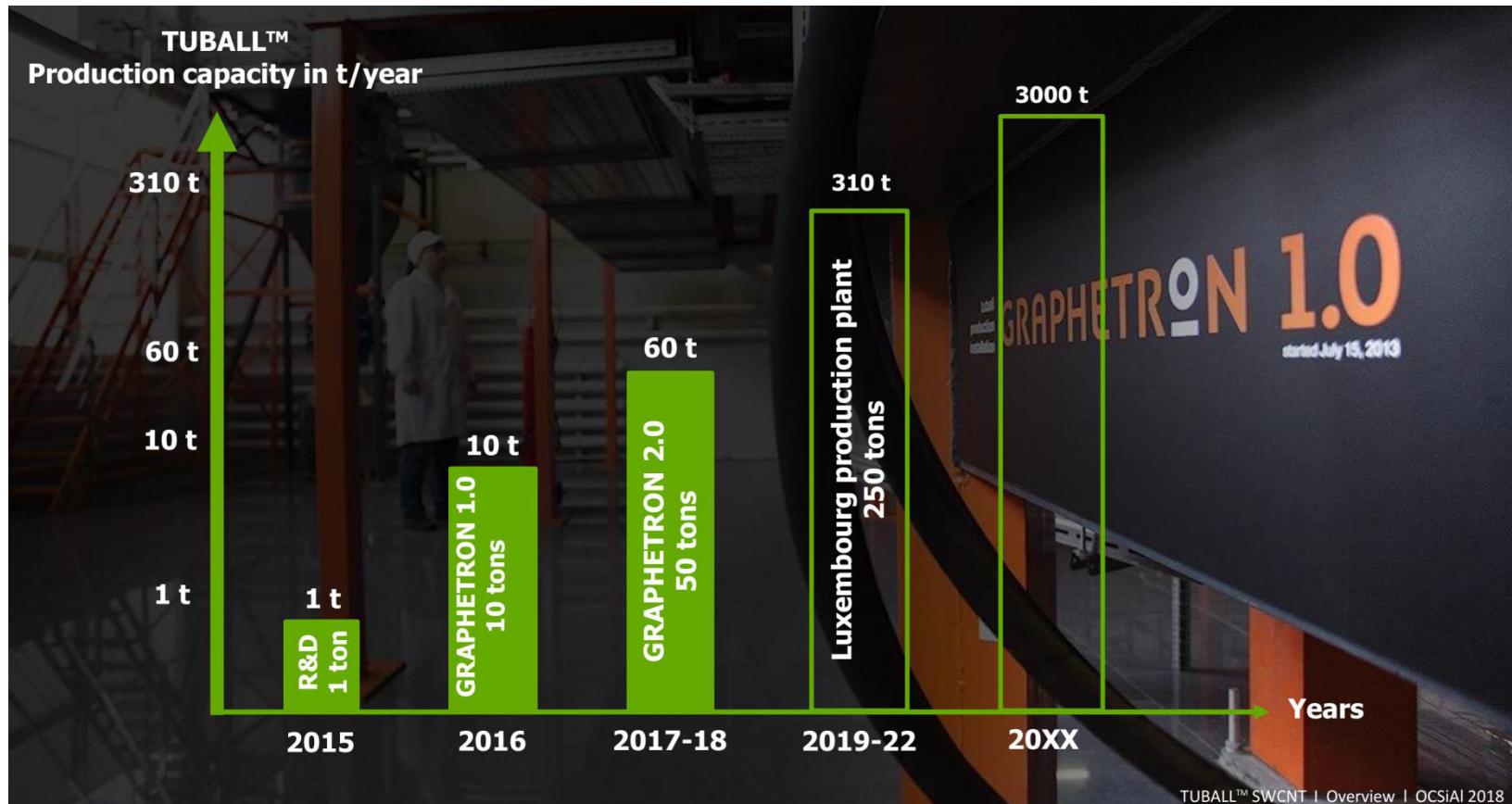
Car parts, fuel systems, paints...



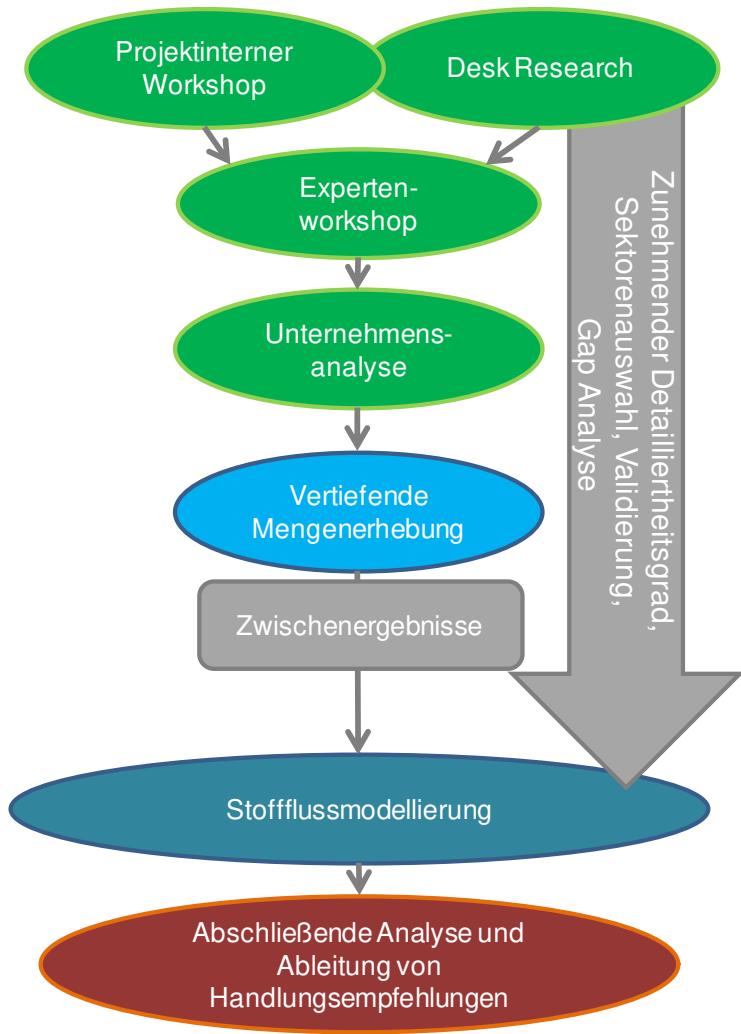
TUBALL™ SWCNT | Overview | OCSiAI 2018

Erhältliche Nanoadditive (ad TRL 8–9)

Prognostizierte Herstellungsmengen von TUBALL™



Zusammenfassung der angewandten Methoden



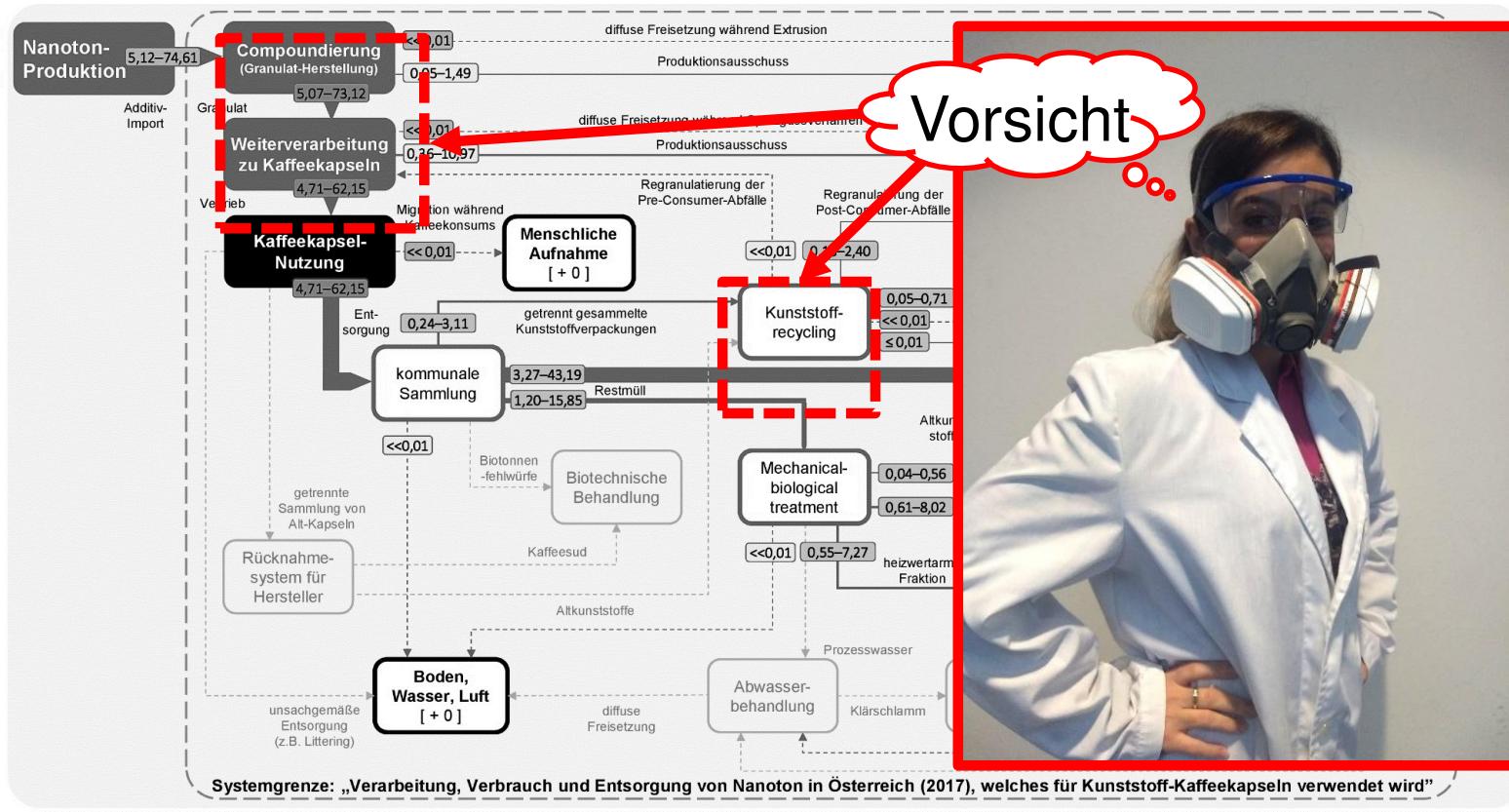
Start: Nov. 2018

Workshop zur Diskussion der Anwendungspotentiale, Risiken und Chancen sowie Recyclingfähigkeit

Ende: Okt. 2019

Mögliche Projektergebnisse

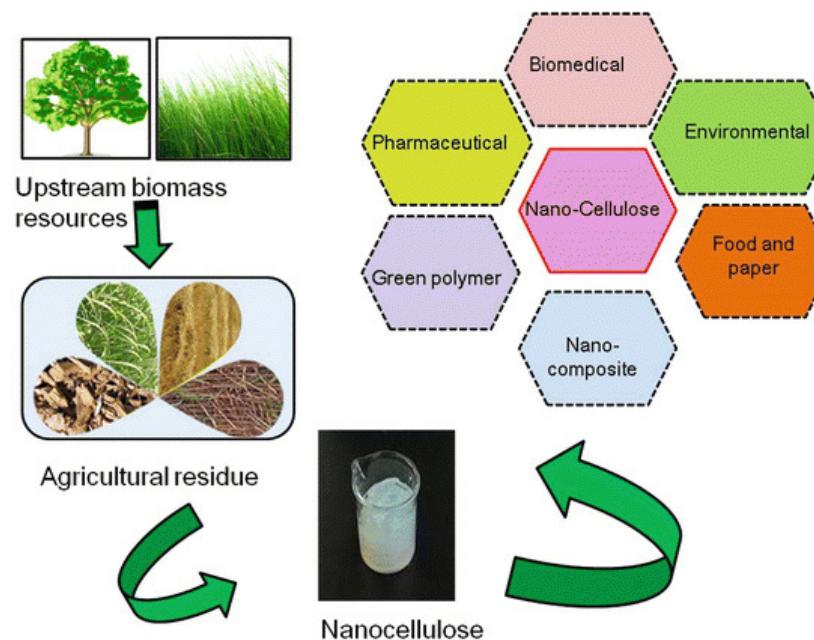
Auf Stoffflussmodellierung basierende Expositionsschätzung:
Identifizierung von „Freisetzung-Hotspots“



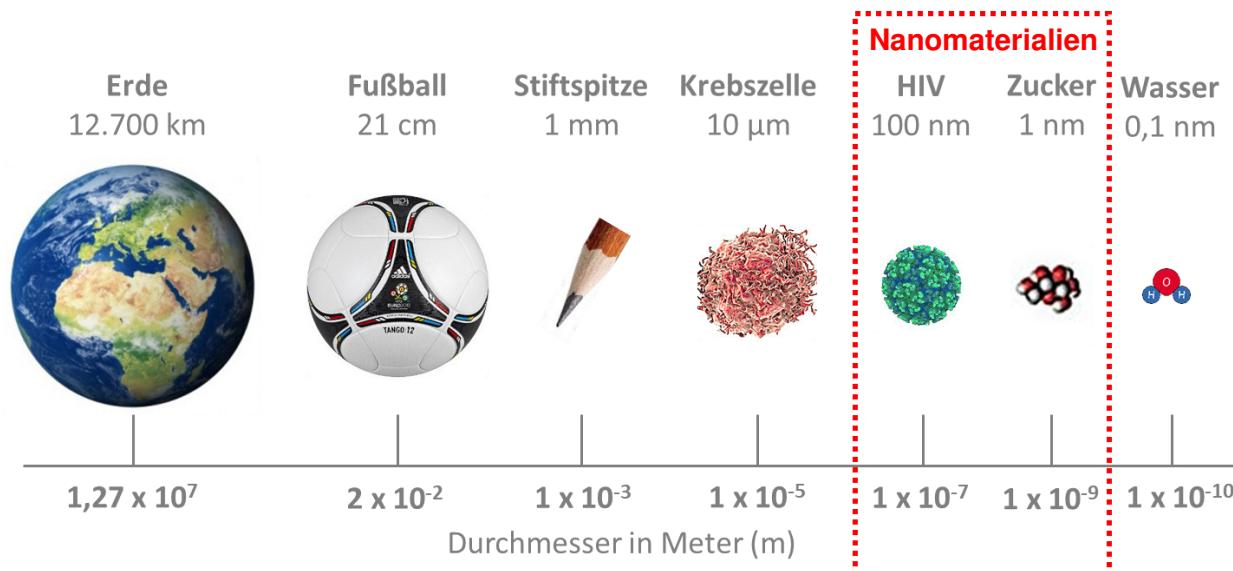
Mögliche Projektergebnisse

Mag.
Sabine
Greßler

Identifizierung von Anwendungspotentialen und
„Best-Practice-Beispiele“ im Sinne der Circular
Economy...



Danke für Ihre Aufmerksamkeit!



Bei weiteren Fragen, wenden Sie sich an: florian.part@boku.ac.at

Nano EHS, Projekt 867865 unterstützt durch:

Bundesministerium
Verkehr, Innovation
und Technologie

Bundesministerium
Nachhaltigkeit und
Tourismus



Bundesministerium
Arbeit, Soziales, Gesundheit
und Konsumentenschutz

NanoAdd – Workshop-Protokoll

Vorabzug für Feedback-Runde

Version vom 8.4.2019

S. Prenner, A. Pavlicek, S. Jung-Waclik, S. Greßler, S. Resch, & F. Part

Hintergrund

Die BOKU (Institut für Abfallwirtschaft) arbeitet mit der Brimatech GmbH, Polymerwerkstatt GmbH und Mag. Sabine Greßler an dem vom BMVIT, BMNT und BMASGK im Rahmen des österreichischen Forschungsschwerpunkts *Nano Environment, health and safety* (kurz EHS) geförderten Projekt „NanoAdd“ (FFG-Projekt 867865, Laufzeit von 11/18 bis 10/19).

In diesem Projekt wird die Bedeutung von funktionellen Füllstoffen und nanoskaligen Kunststoffadditiven in der Kreislaufwirtschaft näher untersucht. Mittels Stoffflussanalysen (SFA), Literaturzusammenfassungen und Experteninterviews werden potentielle Einsatzgebiete von Nanoadditiven und Advanced Materials¹ in der österreichischen Kunststoffindustrie sowie deren Lebenszyklus aufgezeigt. Die SFA dient vorwiegend dazu, Stoffströme im Sinne der Circular Economy darzustellen und entsprechende Handlungsempfehlungen abzuleiten.

Die Bedeutung von Nanoadditiven und Advanced Materials in der Kunststoff- sowie Recyclingbranche wurde am 21.03.2019 in einem Stakeholder-Workshop mit VertreterInnen von Behörden, Industrie und Forschung diskutiert. Auf Basis dessen, wurde dieses Protokoll angefertigt. Sie haben nun die Möglichkeit, Ergänzungen durchzuführen bzw. Feedback zu geben.

Anwesende

- 3 Personen aus Kunststoffbranche
- 3 Personen von Consulting-Unternehmen
- 7 BehördenvertreterInnen (AUVA, BMASGK, BMNT, BMVIT, FFG, MA 48)
- 11 Personen aus Wissenschaft & Forschung

Keynote Präsentation von Emile Van Eygen

Emile Van Eygen ist derzeit PostDoc an der TU Wien am Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement und Experte für Kunststoffrecycling. Dr. Eygen hat sich während seiner Doktorarbeit aus systemischer Sicht mit Kunststoffverpackungen beschäftigt. In seinem Vortrag

¹ Advanced Materials können laut EU „neue Funktionalitäten und verbesserte Eigenschaften einbringen und gleichzeitig bestehende Produkte und Prozesse wertschöpfend und nachhaltig gestalten. [...] Die Forschung in diesem Bereich trägt den **Bedürfnissen** und Anliegen der Menschen **nach integrierten Lösungen** Rechnung, die Energie, natürliche Ressourcen und menschliche Gesundheit miteinander verbinden. (Quelle: <https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en/area/key-enabling-technologies>).

„Wo stehen wir am Weg zur Circular Economy von Kunststoffverpackungen?“ erläuterte er, wie Kunststoffverpackungen derzeit behandelt werden mit einem Fokus auf Abfallströme in der Abfallwirtschaft und wie diese zusammengesetzt sind.

Zu Folien ergänzende Anmerkungen (Präsentationsunterlagen siehe Email-Anhang):

- **Folie 5** Die Verwendungsdauer von Kunststoffverpackungen liegt meist im Bereich von ein paar Minuten bis hin zu ein paar Tagen. Über die Hälfte aller Abfälle sind Verpackungen.
- **Folie 6** Seit Einführung der Kunststoffe im Jahr 1950 wurden weltweit bis dato insgesamt 8.300 Mio. t Kunststoffe produziert, teilweise sind diese noch in Nutzung (Lagerbestand: 2.500 Mio. t), 4.900 Mio. t wurden bereits entsorgt. 700 Mio. t wurden verbrannt, nur 500 Mio. t wurden recycelt, von diesen wurden 100 Mio. t als Sekundärrohstoffe genutzt. Somit steht die Kreislaufwirtschaft von Kunststoffen noch am Anfang, wenn die gesamte Zeitspanne betrachtet wird.
- **Folie 7** Die Untersuchung bezog sich auf das Jahr 2010. Es wurde eine SFA durchgeführt. In Österreich wurden viele Kunststoffe im Verpackungs-, aber auch Bausektor verwendet. Ca. 1/3 der verwendeten Kunststoffe zählt zum sogenannten Lagerbestand. Dazu gehören hauptsächlich Kunststoffe aus dem Bausektor. 13% des gesamten Kunststoffbedarfs (1.770 Mio. t) sind aus recyceltem Material. 50% der Altkunststoffe sind Verpackungen. Von den gesammelten Altkunststoffen (840 Mio. t) werden ca. 60% verbrannt bzw. energetisch genutzt, 1% deponiert, 11% exportiert, 28% recycelt bzw. wiederverwertet. Wenn der gesamte Kunststoff im Kreis geführt werden könnte, könnten wir dennoch nicht den gesamten Bedarf abdecken, da der Großteil in den Lagerbestand übergeführt wird (v.a. im Bausektor).
- **Folie 10** Kunststoffe (z.B. PET, Styropor, Hohlkörper, Folien, etc.) werden in unterschiedlichen Sammelsystemen getrennt gesammelt und in eine Sortieranlage gebracht. Dort wird jener Teil heraus sortiert, welcher tatsächlich recycelt werden kann. Der restliche Teil geht zur Verbrennung in die Zementindustrie. Der Anteil der Kunststoffe im Restmüll wird meistens in MVAs verbrannt.
- **Folie 14** Erklärung von „CR“ = Sammelrate, „SR“ = Sortierrate und „RR“ = Recyclingrate (Sammelrate = jene Menge, die gesammelt wird ; Sortierrate = jene Menge, die mechanisch aufbereitet wird ; Recyclingrate = jene Menge, die tatsächlich recycelt wird).
- **Folie 15-20** Recyclingquoten: Für die gesetzlichen Raten wird meistens die Sortierrate herangezogen. Seit 2003 blieb in Österreich die Sortierrate annähernd konstant (zw. 30-40%). Die Abfallmengen sind in diesem Zeitraum jedoch stark angestiegen. Ab 2025 gibt es neue EU-Recyclingziele (derzeit: 22,5%; bis 2025 50% und 2030 55%). Wie können diese neuen Recyclingziele erreicht werden? Es sind Potenziale vorhanden aber die derzeitige Sortierrate müsste bis 2025 von 34% auf 50% gesteigert werden. Bisher werden diese Raten nur von EPS, PET und Folien erfüllt. Bei einigen Fraktionen entstehen durch

Fehlwürfe Verlust (z.B. im Restmüll entsorgte Hohlkörper). Hinsichtlich Sortierung liegt das größte Potenzial bei kleinen Produkten.

- **Folie 22** Zusammenfassung 4 möglicher Maßnahmen zur Erreichung der Quotenziele bzw. erhöhten Sortierraten (Status quo in Österreich = 34%) 1. Verbesserung der Sortiertechnik (37%): Es gibt verschiedene Sortiereffizienzen für verschiedene Produkte ; 2. Verbesserte Haushaltssammlung (42%): Vor allem bei kleinen Hohlkörpern ist großes Potential vorhanden ; 3. Verbesserte Gewerbesammlung (45%) ; 4. Restmüllsplitting in Wien: Große Effizienz bereits bei PET und Hohlkörpern. Recycling-Input beträgt derzeit 48%, der Output 38%. Mittels Effizienzsteigerung alleine können die zukünftig geforderten Ziele von 50% nicht eingehalten werden.

Diskussion zur Keynote-Präsentation

- Frage: Was würde ein Pfandsystem für die Erfassungsquoten bedeuten? Antwort: Hinsichtlich PET-Flaschen wäre mit einem Pfandsystem eine Quote von 90% möglich.
- Frage: Genügt eine einzige Restmüllsplittinganlage in Österreich, um 48% erreichen zu können? Antwort: Ja.
- Frage: Wurden unterschiedliche Sammelsysteme der einzelnen Bundesländer in der Studie mitberücksichtigt? Antwort: Es gibt keine regionalen Werte. Die verwendeten Werte beziehen sich auf Gesamt-Österreich.
- Anmerkung: Derzeit sind die MVAs in Wien durch zu hohe Heizwerte beschränkt: Könnten Kunststoffe vermehrt aus dem Restmüll aussortiert werden, dann könnten auch größere Restmüllmengen verbrannt werden.
- Frage: Was ist die Begründung für den höheren Heizwert? Antwort: Die vielen Kunststoffe im Restmüll.
- Anmerkung: Das Recycling stellt die Recycler oft vor Herausforderungen, daher wird häufig Downcycling betrieben.
- Anmerkung: Das Hauptziel des stofflichen Recyclings darf aber nicht aus den Augen verloren werden. Können Nanomaterialien die Recyclingfähigkeit von Kunststoffen erhöhen – z.B. durch Substitution von umweltschädlichen Flammhemmern?

Projektvorstellung und Marktsituation

- Bei der Präsentation „**Bedeutung von funktionellen Füllstoffen und nanoskaligen Additiven für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft**“ wurde das Marktpotentiale von nanomaterialhaltigen Kunststoffprodukten in Abhängigkeit der Technologie-Reifegrade (engl. *Technology Readiness Levels*, kurz TRLs) eingeteilt.

Zu Folien ergänzende Anmerkungen (Präsentationsunterlagen siehe Email-Anhang):

- Folie 10: Idee: Nanomaterialien könnten bromierte Flammschutzmittel substituieren. Anmerkung: Mit Blick auf die gesamte Industrie machen bromierte Flammschutzmittel eher einen relativ kleinen Anteil aus.
- Folie 12: Anmerkung: Hinsichtlich der Verbrennung von Kunststoffen sollte beachtet werden, dass beispielsweise im Baubereich der Verbrennung keine so große Rolle zukommt, wie dem Verpackungsabfall auf Haushaltsebene.
- Folie 14: Ergänzung: In der Technikfolgenabschätzung geht es um mögliche Anwendungen, und ob diese einen Nutzen oder negative Folgen auf Mensch, Gesellschaft und Umwelt haben. Eine systematische Zukunftsbestimmung für innovative Entwicklungen wird durchgeführt, damit der Einsatz von Materialien gezielt geplant werden kann.
- Folie 17: Anmerkung: Um die Diskrepanz zwischen Nennung und tatsächlichen Einsatzmengen aufzuzeigen, wird zwischen einzelnen TRLs unterschieden. Frage: Werden vorwiegend Single Wall oder Multi Wall Carbon Nanotubes (SW- bzw. MW-CNTs) eingesetzt? Antwort: In den wissenschaftlichen Studien wird hauptsächlich von CNTs ohne Spezifikation gesprochen. Ergänzung: Die Materialkosten müssen unbedingt berücksichtigt werden, da CNTs derzeit noch zu teuer sind und/oder der Vorteil gegenüber den Alternativen nicht überwiegt.
- Folie 22: Erklärung: Bei Pilot-Lines handelt es sich vorwiegend um Demonstratoren bzw. Prototypen.
- Folie 32: Ergänzung: Der Preis von Nanomaterialien ist oft die Markteintrittsschwelle. Bei CNTs gab es in den letzten Jahren eine deutliche Preissenkung, da Produktionskapazitäten ausgebaut werden (vor ein paar Jahren ca. 150 €/kg, jetzt unter 20 €/kg).

World Café

Im Rahmen eines World Café wurde in Kleingruppenarbeit zu 3 verschiedenen Schwerpunkten und zugrundeliegenden Fragenstellungen diskutiert.

- **Schwerpunkt 1 „Anwendungspotenziale“** für Advanced Material in der Kunststoffindustrie (Moderation: Andrea Kurz und Sabine Jung-Waclik):
 - **Situation in Österreich:** Für einfache Anwendungen werden Nanomaterialien wie TiO₂ und SiO₂ bereits in größeren Mengen verwendet. Eine Herausforderung in der Prozesstechnologie stellt u.a. die Partikelgröße dar. Der Einsatz von Nanomaterialien erfolgt z.B. an der Rückseite von Solarzellen, bei kratzfesten Beschichtungen oder in

bestimmten Rohren aus dem Baubereich. Darüber hinaus werden große Mengen von Carbon Black bspw. in der Industrie und der Kosmetik sowie Holzfaserstoffe als Additive in Baumaterialien eingesetzt.

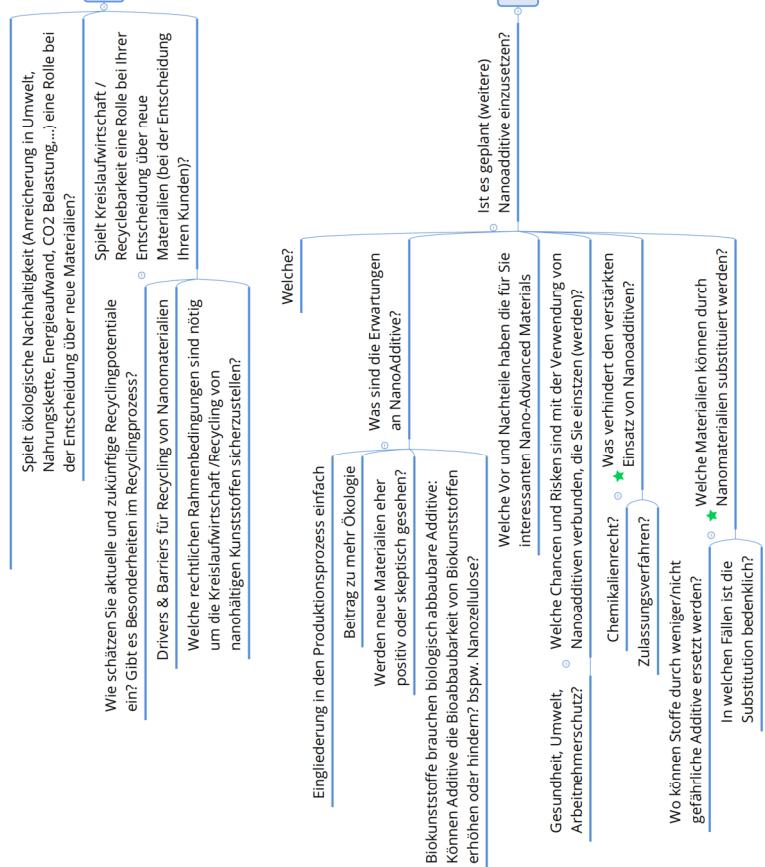
- **Trends:** Die Vielzahl genannter Trends spiegelt wider, dass viele Applikationen noch in der Zukunft liegen: beispielsweise neue Materialien in der Elektronik um elektrische Leitfähigkeit in Blitzableitern zu erhöhen, gedruckte Elektronik und Sensoren in Textilien, Medtechnik und Lifestyleprodukten. Durch den Nanomaterial-Einsatz wird erwartet, dass eine Gewichtsreduktion & Ressourcenschonung erzielt werden können. Andere Trend-Themen sind 3D-Drucke, Katalysatoren, Nanocellulose, Traceability von Verpackungen, Carbon Fiber Composite.
- **Bedarf:** Biobasierte Kunststoffe, geschäumte Kunststoffe, Kunststofffilter für Abgase; interessantes Preis-Performance Verhältnis; Gesundheitsschutz in der Produktion.
- **Hemmnisse:** EHS Bedenken (Gesundheitsschutz, Anreicherung beim Recycling, Sicherheit bei Nutzung und bestimmungsfremder Nutzung im semi-professionellen Bereich), Recycling noch nicht geklärt, Patente (Veröffentlichung bei Patentierung), Frage der Durchsetzbarkeit eines Patentes, Innovationen kannibalisieren bestehendes Geschäft (nicht nanospezifisch).
- **Schwerpunkt 2 „Chancen und Risiken“** von Advanced Materials hinsichtlich Gesundheit, Umwelt und Arbeitnehmerschutz (Moderation: Andreas Falk und Sabine Greßler):
 - **Chancen:** Verbesserung der Produkteigenschaften wie Nutzung von Barrierefunktionen (Gasbarrieren für Lebensmittelverpackungen); Substitution durch biobasierte Kunststoffe: Vorteil biologische Abbaubarkeit, wenn unter bestimmten Konditionen der Abbau tatsächlich funktioniert (generelle Anmerkung: Biokunststoffe bringen derzeit kaum Umweltvorteile (z.B. Bio-Plastiksackerl aus 50% Polyester und 50% Stärke), da sie weder getrennt gesammelt, noch recycelt oder in Kompostanlagen verwertet werden können; Bioplastik dient derzeit primär Marketingzwecken; es fehlt noch der regulatorische Rahmen).
 - **Voraussetzungen:** Durch den Einsatz von Advanced Materials entstehen oft heterogene Materialien bzw. komplexe Komposite. Wenn diese Verbundstoffe jedoch für bestimmte Recyclingmaßnahmen maßgeschneidert werden („Design for Recycling“), hätte das einen Vorteil (z.B. wie bei Anreizsystem für Rücknahme von Kühlschränken). Umsetzung für solche Konzepte bzw. die Chancen neuer Materialien müssen unter ganzheitlicher Betrachtung erfolgen – d.h. im Vergleich mit einem bestehenden / konventionellen Produkt. Bei der Produktentwicklung müssen bereits mögliche gesundheitliche und ökologische Wirkungen mitberücksichtigt werden.
 - **Risiken / Herausforderungen:** Fehlender regulatorischer Rahmen (Anmerkung: neueste REACH-Novellierung schreibt Bekanntgabe nano-spezifischer Information vor); Wissenslücken hinsichtlich Langzeitfaktoren und Latenzzeiten; fehlende Herstellerangaben

über Formulierung bzw. genauen Produktinhalte erschwert umfassende Risikoabschätzung (Anmerkung: sobald Hersteller REACH-konforme Stoffe verwenden, wird automatisch von allgemeinen Sicherheit ausgegangen – im Falle von Nanomaterialien liegen derzeit jedoch kaum toxisch relevante Informationen zu Nanoformen vor); Bei wem die Verantwortung in Schadensfällen liegen soll, wurde diskutiert und man war sich einig, dass derjenige, der das Produkt in Verkehr bringt (B2C), auch Verantwortung übernehmen muss.

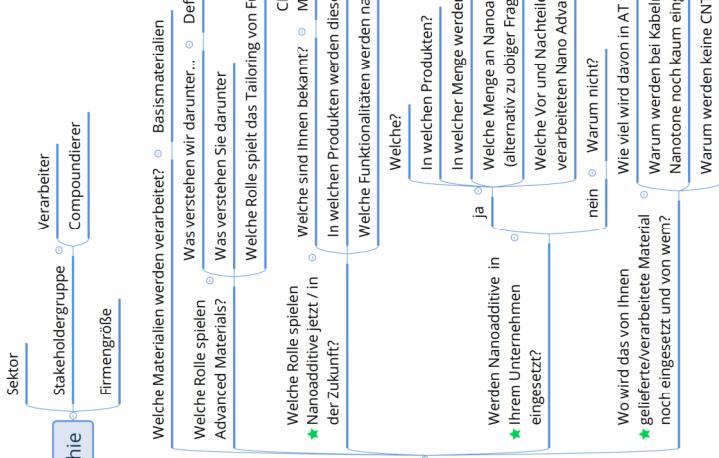
– **Schwerpunkt 3 „Herausforderungen im Recycling“** (Moderation: Florian Part und Anna Pavlicek):

- **Technische Herausforderungen:** Zunehmender Komplexitätsgrad, da vermehrt Kompositmaterialien bzw. Verbundwerkstoffe eingesetzt werden - erschwert Recyclingfähigkeit (häufig keine Baupläne oder Nanoformulierungen bekannt) und erschwert zugleich Risikoabschätzung; Erkennbarkeit der Rezyklierfähigkeit generell sehr schwierig (Traceability bzw. Nachverfolgbarkeit von der Produktion bis zum Recycling); Up- und Down-Cycling ist bei Nanomaterialien schwierig, da diese sofort aggregieren; bei biobasierten (Nano-)Produkten sind die genauen Abbaumechanismen noch nicht bekannt (biologisch abgebaut oder nur mechanisch zersetzt bzw. defragmentiert?).
- **Wirtschaftliche Herausforderungen:** Substitutionspotentiale sind häufig durch niedrige Rohstoffpreise finanziert; Entwicklungskosten für Nanoprodukte verhältnismäßig sehr hoch
- **Chancen auf Materialebene:** Bionik bietet Grundlage für einfachere Komposite (mit wenigen Grundmaterialien und intelligenter Strukturierung können viele Funktionalitäten generiert werden, wie z.B. der Lotus-Effekt); durch Einsatz von „Nanotracern“ könnte allgemeine Traceability von Kunststoffen erhöht werden; durch Nanomaterialien können Monomaterialien hergestellt werden (z.B. Nanoton-haltige Kunststoffverpackung mit verbesserten Barriereeigenschaften).
- **Chancen auf nanotechnologischer Ebene:** Durch den Einsatz von Nanotechnologie können Prozesse in der rohstofflichen Kunststoffverwertung optimiert werden (z.B. Nanomaterial-basierte Katalysatoren, die die Nutzung von natürlichen Kohlenstoffquellen ermöglichen).
- **Chancen auf politischer Ebene:** Gezielte Forschungsprogramme hinsichtlich Substitutions- sowie Recyclingpotentiale; Erstellung von Design-Guidelines für rezyklierfähiger Kunststoffprodukte (IKEA hat sich z.B. bis 2030 zum Ziel gesetzt, dass alle Verpackungen aus Biopolymeren bestehen); Einführung von Mehrwegsystemen (Hypothese: Nanomaterial-haltige Produkte können vergleichsweise erhöhte Lebensdauer haben); bewusstseinsbildende Maßnahmen zum sorgsamen Umgang und Recycling.

Gibt es rechtliche Rahmenbedingungen, die die Einführung von Nanoadditiven fordern/hindern (REACH, RoHS; Substitutionspotentiale)?



NanoAdd Interviewleitfaden



Sabine Greßler, Stefanie Prenner,
Andrea Kurz, Susanne Resch,
Anna Pavlicek*, Florian Part*

Zusammenfassung

Kunststoffen werden unterschiedliche Additive zugesetzt, um entweder die Verarbeitbarkeit zu verbessern, die Produkteigenschaften zu verändern oder um sie gegen Wärme, UV- bzw. Lichteinflüsse zu schützen. Bei einem Polymer-Nanokomposit weisen die Additive zumindest in einer Dimension eine Größenordnung von unter 100 nm auf und können plättchen-, faser- oder partikelförmig sein. Sie dienen vor allem der Verbesserung der Zugfestigkeit, der Wärmeformbeständigkeit, des Brandschutzes, der optischen und elektrischen Eigenschaften sowie der Barriereeigenschaften des Kunststoffs. Zu den Nano-Additiven zählen Schichtsilikate wie Montmorillonit, kohlenstoffbasierte Additive (z. B. Carbon Black, Carbon Nanotubes, Graphen), nanoskalige Metalloxide (z. B. SiO₂, TiO₂, Al₂O₃), Metalle (z. B. Nanosilber, -gold, -kupfer) oder organische Additive wie Nanocellulose oder Lignin-Nanopartikel. Neben der Ressourceneinsparung und der Gewichtsreduktion haben Nano-Additive auch das Potenzial schädliche Substanzen, wie z. B. umweltproblematische halogenierte Flammschutzmittel, zu ersetzen. Polymer-Nanokomposite finden weltweit bereits in Verpackungsmaterialien, der Automobilindustrie und dem Transportwesen, der Luft- und Raumfahrt sowie in der Energietechnologie, aber auch in Sportartikeln, Anwendung. Unternehmensbefragungen in der österreichischen Automobil- und Elektronikindustrie haben jedoch gezeigt, dass Nano-Additive derzeit in diesen Branchen noch eine untergeordnete Rolle spielen. Die Gründe sind vor allem Probleme mit der Dispergierbarkeit, die Herstellung in größerem Maßstab, ein zu hohes Preisniveau und ein ungewisser Einfluss auf Mensch und Umwelt. In Hinblick auf Freisetzung, Exposition und Umweltverhalten bestehen noch erhebliche Wissenslücken und Forschungsbedarf.

* Korrespondenzautoren:
anna.pavlicek@oeaw.ac.at oder
florian.part@boku.ac.at

Polymer-Nanokomposite

Additive, Eigenschaften, Anwendungen,
Umweltaspekte

Einleitung

Kunststoffe bestehen vorwiegend aus organischen Polymeren (Matrix), die mit Additiven einen Verbund eingehen. Daher zählen Kunststoffe zu den Verbundwerkstoffen und werden auch Polymerkomposite genannt. Kunststoffen, wie etwa Polyester (z. B. Polyethylenterephthalat, PET), Polyolefine (z. B. Polypropylen, PP) oder Polyamiden (PA) werden Additive zugesetzt, um entweder die Verarbeitbarkeit zu verbessern, die Produkteigenschaften zu verändern oder um sie gegen Wärme- oder UV-Lichteinflüsse zu schützen. Zu den Kunststoff-Additiven zählen Antioxidantien, Lichtschutzmittel, PVC-Stabilisatoren, Säurefänger, oberflächenaktive Zusatzstoffe, Nukleierungsmittel und Transparenzverstärker, Farbstoffe, optische Aufheller, Treibmittel, Flammenschutzmittel sowie Füllstoffe und Verstärkungsmittel. Des Weiteren können auch Additive mit biozider Wirkung zugesetzt werden.¹ In den letzten Jahrzehnten hat sich das Forschungsbereich rund um Kunststoff-Additive durch den Einsatz von Nanomaterialien rasant weiterentwickelt.² Bei einem Nanokomposit weisen die Additive zumindest in einer Dimension eine Größenordnung von unter 100 nm auf und können plättchen-, faser- oder partikelförmig sein. Sie dienen dabei vor allem der Verbesserung der Zugfestigkeit, der Wärmeformbeständigkeit, des Brandschutzes, der optischen und elektrischen Eigenschaften und der Barriereeigenschaften des Kunststoffs.

Da die interagierenden Grenzflächen zwischen nanoskaligem Additiv und Matrix wesentlich größer sind als bei mikroskaligen Zusätzen, sind deutlich geringere Mengen notwendig (< 5 Gewichtsprozent), um die gewünschten Eigenschaften zu erreichen, wodurch ein Nanokompositmaterial leichter wird als ein konventionelles Polymer.³ Um die Verarbeitbarkeit und gleichmäßige Verteilung (Dispergierung) im Polymer zu ermöglichen bzw. zu erleichtern, wird die Partikeloberfläche der nanoskaligen Additive (Nano-Additive) zumeist modifiziert.⁴ Auch biobasierten Kunststoffen aus Stärke, Zellulose oder Polymilchsäure können zur Verbesserung der Eigenschaften Nano-Additive zugesetzt werden. Konkrete Anwendungen finden sich vor allem im Be-

reich Elektronik, Verpackungsmaterialien⁵, im Automobil- und Flugzeugbau, in der Medizintechnik sowie bei Sportartikeln.

Das vorliegende Dossier gibt einen Überblick über die verschiedenen Arten von Nano-Additiven und deren Anwendungsbereiche in der Praxis sowie Forschung und Entwicklung. Zusätzlich werden Umweltaspekte entlang des Produktlebenszyklus von Nanokompositen diskutiert.

Nano-Additive

Schichtsilikate („Nano-Ton“)

Schichtsilikate, wie Kaolin, Talk oder Montmorillonit, sind natürlich vorkommende Tonminerale und gehören zu den am häufigsten untersuchten Nanomaterialien für die Herstellung von Polymer-Nanokompositen.³ Vor allem Montmorillonit ist Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten und findet bereits Anwendung. Nanoskaliges Montmorillonit ist ein Natrium-Aluminium-Silikat und wird auch „Nano-Ton“ genannt (engl. „nanoclay“), da diese Schichtsilikate mindestens eine Dimension im Nanometermaßstab aufweisen. Die Dicke der Plättchen beträgt nur einen bis einige wenige Nanometer, die Länge mehrere Hundert bis Tausende Nanometer. Die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen, wie Zugfestigkeit, Bruchfestigkeit und Formbeständigkeit, lassen sich durch den Zusatz von Schichtsilikaten verbessern. Darüber hinaus weisen derartige Polymer-Nanokomposite eine hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien und eine gute Barriereeigenschaft gegenüber Gasen auf.⁵

So wie in Abbildung 1 dargestellt, verhindern „Nano-Tone“, die beispielsweise Verpackungsfolien aus Polypropylen oder Polymilchsäure zugesetzt werden, die Diffusion von Sauerstoff oder Aromastoffen und verlängern somit die Haltbarkeit von Lebensmitteln. Schichtsilikate kommen in großen Mengen natürlich vor und lassen sich ebenfalls kostengünstig synthetisch herstellen.⁶ Eine homogene Verteilung der Plättchen in der Kunststoffmatrix ist für die Verbesserung der Ei-

genschaften entscheidend, weshalb die natürlich in Form von Paketen vorliegenden Plättchen oberflächenmodifiziert werden, um die Auf trennung der einzelnen Plättchen (Interkalation oder Exfolierung) und somit ihre Dispergierbarkeit zu erleichtern. Durch das hohe Aspektverhältnis der Plättchen, d. h. die sehr geringe Dicke im Verhältnis zu Breite und Länge, entsteht eine große Grenzfläche zwischen Matrix und Schichtsilikat, sodass schon wenige Gewichtsprozent ausreichen, um die mechanischen Eigenschaften des Kompositos gegenüber dem reinen Kunststoff erheblich zu verbessern. So kann z. B. die Zugfestigkeit von Polystyrol-Montmorillonit-Kompositen je nach Verteilung der Partikel und Oberflächenbehandlung um 70-560 % erhöht werden. Das Elastizitätsmodul steigt auf das 7- bis 10-fache. Ebenso wird die Abrieb- und Kratzfestigkeit von Oberflächen erhöht.⁶

Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite finden international bereits in Verpackungsmaterialien wie Kunststoffflaschen für kohlensäurehaltige Getränke Verwendung. Bereits seit 1993 werden Autoteile, etwa Zahriemen, Karosserieteile und Treibstofftanks aus einem Polyamid-Montmorillonit-Kompositmaterial (Nylon-6) hergestellt.⁷ Insbesondere in der Automobil- und Luftfahrtindustrie spielt die Gewichtsreduktion eine wichtige Rolle, um den Treibstoffverbrauch reduzieren zu können. Bei der Herstellung von Karosserieteilen verspricht der Einsatz von mit „Nano-Ton“ verstärkten Polymerkompositen anstelle von Stahl mögliche Vorteile, um Energie einzusparen und den CO₂-Ausstoß zu verringern.⁸

Auch die Entflammbarkeit von Polymerkompositen kann durch Montmorillonit verringert werden, weshalb sich derartige Komposite auch zur Herstellung von Produkten eignen, die erhöhte Anforderungen an den Brandschutz stellen, wie z. B. Kabelummantelungen. Schichtsilikate ha-

ben somit das Potenzial umweltproblematische Flammenschutzmittel (FSM), wie halogenierte Verbindungen, ersetzen zu können bzw. deren Einsatz zumindest zu reduzieren, wenn diese in Kombination mit anderen FSM verwendet werden.⁹ Für die flammhemmenden Effekte ist vorrangig die Bildung einer thermisch isolierenden und für flüchtige Zersetzungprodukte nur wenig durchlässigen Krustenschicht maßgeblich.¹⁰

Biobasierte Kunststoffe, etwa aus Stärke, sind empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und weisen oft schlechte mechanische Eigenschaften auf. Der Zusatz von „Nano-Ton“ kann die Eigenschaften erheblich verbessern und sogar die Desintegration bzw. Zersetzung von biologisch abbaubaren Kunststoffen beschleunigen, wie erste Untersuchungen zeigen.¹¹

Schichtsilikate sind nicht toxisch, unter bestimmten Bedingungen können sich daraus jedoch für die menschliche Gesundheit bedenkliche Aluminiumionen lösen, weshalb für eine Verwendung von Polymer-Montmorillonit-Kompositen in Lebensmittelkontaktmaterialien, wie Verpackungen, gesetzliche Vorgaben gelten.⁵ Umweltrisiken sind nach derzeitigem Kenntnisstand durch Schichtsilikate nicht zu erwarten, jedoch sind die für deren Oberflächenmodifikation eingesetzten quartären Ammoniumverbindungen (QAV) toxisch für aquatische Organismen und biologisch schwer abbaubar. Weggeworfene Kunststoffverpackungen unterliegen der Verwitterung, wodurch QAV aus der Polymermatrix freigesetzt werden und in Gewässer gelangen können.¹²

Kohlenstoff-basierte Nano-Additive

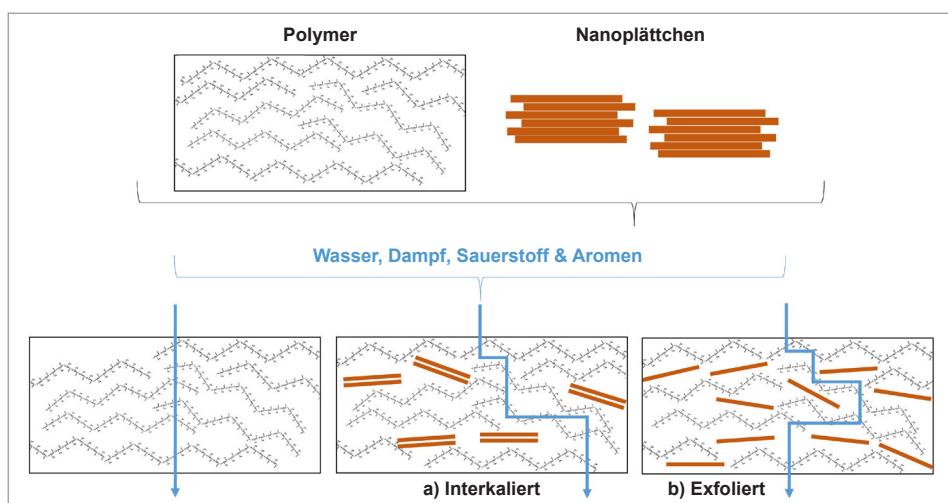
Das derzeit am häufigsten eingesetzte auf Kohlenstoff basierende Nano-Additiv in Polymeren ist der Industrieruß (**Carbon Black**), der durch unvollständige Verbrennung oder thermische

Zersetzung von gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen unter kontrollierten Bedingungen hergestellt wird. Carbon Black ist ein feines Pulver, dessen Primärpartikel in einer Größenordnung von 15-300 nm vorliegen und auch Agglomerate im Mikrometerbereich bilden.¹³ Eingesetzt wird Carbon Black für die verschiedensten Produkte, so wird es etwa zum UV-Schutz von Kunststoffen genutzt und findet aufgrund seiner Leitfähigkeit auch Einsatz im Bereich der Elektroindustrie und der Elektronik. Die Polymermatrix von Autoreifen enthält schon seit Jahrzehnten dieses Material. Durch den Einsatz dieses Additivs wird die UV-Beständigkeit sowie Verschleiß- und Abriebfestigkeit verbessert, wodurch eine erhöhte Kilometerleistung sowie geringere Partikel-Emissionen pro gefahrenem Kilometer möglich werden.¹⁴ Der Gehalt an Carbon Black in Autoreifen (sowohl nano- als auch mikroskaliert) liegt zwischen 22 und 45 %.¹⁵ Aufgrund dieser hohen Anteile wird bei Autoreifen auch oft von „Nanofüllstoffen“ gesprochen.

Die Deutsche Bundesanstalt für Straßenwesen schätzt, dass durch Reifenabrieb jährlich ca. 111.000 t an Feinstaub freigesetzt werden. Für Österreich würde dies einer Menge von rund 12.000 t pro Jahr entsprechen (vereinfacht über die EinwohnerInnenzahl umgerechnet). Der größte Anteil an abgeriebenen Partikeln besteht aus Kautschuk und anderen Polymeren (38 %) sowie aus Carbon Black (34 %), der Rest aus leicht flüchtigen Substanzen, Zink und anderen Schwermetallen.¹⁶ In einer Freisetzungsstudie im Labormaßstab bei der unterschiedlichen Gummimischungen untersucht wurden unterzog man Reifen einem mechanischen Schleifprozess, der den Abrieb während des Fahrens simuliert. Nach dieser Beanspruchung der Reifen wurden zwei unterschiedliche Analyseszenarien erstellt, in denen Regentage sowie Tage ohne Regen simuliert wurden. Dabei kam es zu einer weiteren Zerkleinerung der ursprünglich freigesetzten Partikel durch Hydrolyse sowie UV-Prozesse. Das Ergebnis dieser Studie zeigte, dass ca. 4,5 % der freigesetzten Partikel unter 5 µm und bis zu 0,045 % im Nanometerbereich waren.¹⁷ Die Freisetzung solcher Mikro- und Nanopartikel führt zu erhöhter Ultra-/Feinstaubbelastung entlang von Straßen und in weiterer Folge zur Luftverschmutzung bzw. zu Atemwegs- oder Herz-Kreislauf-Erkrankungen.¹⁸ Mit Hinblick auf die Kreislaufwirtschaft wurden im Jahr 2017 in Österreich rund 5 % der gesammelten Altreifen runderneuert und 41 % einem stofflichen Recycling zugeführt (ca. 54 % werden thermisch verwertet).¹⁹ Während des Recyclingprozesses werden die Altreifen mechanisch zerkleinert, wodurch ebenso luftseitige Emissionen entstehen können.^{20, 21} Hierzu gibt es jedoch keine genaueren Untersuchungen. Das resultierende Kunststoff-Regranulat wird anschließend im Straßenbau, Sportstättenbau, in der Gummi-Industrie oder Bauchemie verwen-

Abbildung 1:

Interkalierte (a) oder exfolierte (b) Nanoplättchen, welche Barriereeigenschaften von Kunststoffen verbessern.



det.²² Die ursprünglich eingesetzten Nano-Additive sind höchstwahrscheinlich zu einem unbestimmten Prozentanteil im Regranulat wiederzufinden und können somit in diverse Recyclingprodukte unbeabsichtigt verschleppt werden.

Der Einsatz von Nanomaterialien wie Carbon Black oder „Nano-Ton“ in Reifen kann daher sowohl positive als auch negative Einflüsse auf die Umwelt ausüben (z. B. verringelter Treibstoffverbrauch durch gesenkten Rollwiderstand vs. Partikelfreisetzung durch Reifenabrieb). Die OECD führte im Jahr 2014 eine Studie durch, um etwaige positive als auch negative Auswirkungen entlang des Lebenszyklus – von der Herstellung bis zur Entsorgung – möglichst umfassend zu untersuchen. Dabei wurde eine Kosten-Nutzen-, Multi-kriterien- sowie Lebenszyklusanalyse durchgeführt. Nach derzeitigem Stand des Wissens würden die Positiveffekte von Siliziumdioxid und „Nano-Ton“, insbesondere während der Produktions- und Nutzungsphase, überwiegen. Jedoch war die verfügbare Datenlage mit zu hohen Unsicherheiten behaftet, um allgemein gültige Aussagen treffen zu können. Zur Bereitstellung von quantitativen, belastbaren Daten werden daher industriespezifische Leitfäden sowie eine engere Zusammenarbeit zwischen den zuständigen Behörden und der Industrie gefordert.²³

Gegenwärtig wird auch verstärkt an **Kohlenstoff-nanoröhrchen** (engl. Carbon Nanotubes, kurz CNTs) als Additiv in der Reifenherstellung geforscht.¹⁷ CNTs bestehen aus graphitartigem Kohlenstoff. Sie weisen einen Durchmesser von etwa 1 bis 100 nm auf und können bis zu einigen Mikrometern oder gar Millimetern lang werden. Es gibt einwandige (Single Wall Carbon Nano Tubes, SWCNTs) und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs). CNTs besitzen außergewöhnliche mechanische und elektrische Eigenschaften und eignen sich für zahlreiche Anwendungen.²⁴ Eine weitere Klasse von auf Kohlenstoff basierenden Nanomaterialien ist **Graphen**, bestehend aus einer einatomigen Lage reinen Kohlenstoffs mit einer Stärke von nur rund 0,3 nm.²⁵ Graphen kann mit Sauerstoff zu **Graphenoxid** umgewandelt werden, das ebenfalls als Additiv in Kunststoffen eingesetzt werden kann.

Wegen ihrer hohen Festigkeit, Bruchzähigkeit und chemischen Beständigkeit sowie des möglichen geringen spezifischen Gewichts sind Nanokomposite mit CNTs und Graphen vor allem für solche Anwendungen interessant, bei denen möglichst leichte oder sehr harte und widerstandsfähige Materialien benötigt werden. Das betrifft vor allem Bereiche, die eng mit dem Leichtbau verknüpft sind, wie das Transportwesen, die Raumfahrt, die Energietechnologie oder auch Sportartikel, wie z. B. Fahrräder. Auch für die Herstellung von Rotorblättern für Windkraftanlagen sind

derartige Nanokomposite von Interesse.²⁶ CNTs und Graphen eignen sich auch zur Herstellung elektrisch ableitfähiger thermoplastischer Polymerkomposite, etwa für Verpackungen elektronischer Bauteile oder im Automobilsektor für Treibstoffsysteme. Aufgrund seiner hervorragenden Wärmeableitungseigenschaften ist Graphen auch interessant für die Herstellung von elektrischen und elektronischen Produkten, da eine zu starke Hitzeentwicklung deren Lebensdauer erheblich reduziert.²⁷ Ebenfalls von Interesse ist die flammhemmende Wirkung dieser Nano-Additive. Die Herstellung von Graphen und CNTs ist noch relativ teuer und die Qualität der lieferbaren Additive entspricht teilweise noch nicht den Anforderungen der Industrie. Dies und die technischen Probleme bei der homogenen Verteilung in der Matrix stellen noch Hemmnisse für einen breiten Einsatz von Polymer-Nanokompositen mit Graphen und CNTs dar, sodass sich die konkreten Anwendungen derzeit noch auf Spezialanfertigungen oder Nischenprodukte beschränken.²⁶ Die einzigartigen Eigenschaften von Graphen und deren mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten – von hitzebeständigen, hochfesten Polymerkompositen bis zu hocheffizienten Solarzellen und kratzbeständigen Autolacken – werden derzeit im Rahmen des EU-Projekts *Graphene Flagship* erforscht.²⁸

In Hinblick auf ArbeitnehmerInnenschutz-Aspekte stellen CNTs aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit Asbestfasern ein Gesundheitsrisiko dar.²⁹ Sind die Additive fest in eine Matrix eingebunden, ist nach derzeitigem Kenntnisstand das Risiko für Mensch und Umwelt gering, kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden.³⁰ Bezuglich Freisetzung, Exposition und Umweltverhalten bestehen jedoch noch erhebliche Wissenslücken.³¹ Mögliche Freisetzungspfade, die im Laufe des Lebenszyklus von Nanokompositen auftreten könnten, sind neben der Herstellung etwa auch Bearbeitungs- oder Abfallbehandlungsprozesse, wobei Nano-Additive durch fräsen, bohren, schreddern oder verbrennen freigesetzt werden können. Erste Untersuchungen zeigen, dass bei Temperaturen ab 850 °C mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNTs) vollständig verbrennen, Graphen-Plättchen jedoch in den Verbrennungsrückständen verbleiben. Werden CNTs oder Graphen als Additive in biologisch abbaubaren Kunststoffen eingesetzt, besteht auch die Möglichkeit einer Freisetzung während des Abbauprozesses (z. B. in einer Deponie oder mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage)³². Zu den möglichen Umweltentlastungspotenzialen und Nachhaltigkeitseffekten, etwa durch Ressourceneinsparungen aufgrund einer Gewichtsreduktion von Werkstoffen, fehlen bislang noch umfassende Lebenszyklus-Analysen, die derzeit aufgrund von fehlenden Daten noch mit großen Unsicherheiten behaftet sind.^{33; 34} Zum Verhalten von Nano-Additiven während der Abfallbehandlung oder

Deponierung ist derzeit ebenso wenig bekannt, wobei die Freisetzung aus Deponien, v. a. in Ländern, wo keine Abfallvorbehandlung vor einer Deponierung gefordert ist, nicht ausgeschlossen werden kann und die Mobilität in Deponiesickerwässern von den vorherrschenden Umweltbedingungen (vorwiegend vom Gehalt an organischen Substanzen und Elektrolyten) sowie von der ursprünglichen Oberflächenmodifikation (Partikelcoating) des Nanomaterials abhängen.³⁵

Nano-Metalle und -Metalloxide

Die am häufigsten in Polymerkompositen eingesetzten Nano-Oxide sind **Siliziumdioxid (SiO₂)**, **Aluminimumoxid (Al₂O₃)** und **Titandioxid (TiO₂)**, vor allem um deren Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischen Einflüssen zu erhöhen und die Abnutzung zu verringern. Auch die Hitzebeständigkeit lässt sich durch Einsatz von Nano-Oxiden verbessern.³ Nano-TiO₂ kann darüber hinaus auch als UV-Schutz für Kunststoffe dienen.³⁶ Für eine brandhemmende Wirkung bei Kunststoffen müssen Flammenschutzmittel (FSM) zugesetzt werden. In den letzten Jahrzehnten wurde der Einsatz von nanoskaligen FSM, wie ultrafeines **Aluminumhydroxid (Al(OH)₃)** bzw. **ATH**, **Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂)** oder **Antimonoxid (Sb₂O₃)**, erforscht.² Darüber hinaus werden ultrafeines Sb₂O₃, **Zinkborat, doppel-lagige Hydroxide** (z. B. Hydrotalit oder **poly-edrisches, oligomeres Silsesquioxan (POSS)**), aber auch „Nano-Ton“ und CNTs, als sogenannte Synergisten eingesetzt, um die Brandhemmung anderer FSM verbessern zu können.² Diese halogenfreien Nano-Additive haben großes Potenzial, um halogenierte FSM – welche teilweise krebsfördernd und hormonaktiv sein können und daher in der EU verboten wurden (z. B. Octabromdiphenylether)³⁷ – in naher Zukunft zu ersetzen.

Nanosilber weist eine antimikrobielle Wirkung auf und kann in Kunststoffen etwa zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen, wie Folien oder Behälter, eingebracht werden, um Lebensmittel vor dem Verderb zu schützen. In der EU ist Nanosilber allerdings bislang nicht für Lebensmittelkontaktmaterialien zugelassen. Es bestehen Bedenken hinsichtlich möglicher Risiken für die menschliche Gesundheit und vor allem für die Umwelt, sollten gelöste Ionen aus den Nanosilber-Partikeln in Gewässer gelangen.³⁸ Darüber hinaus wird Nanosilber, wie auch **Nanogold und -kupfer**, Graphen-Plättchen, Graphenoxid oder CNTs, aufgrund ihrer elektrisch leitfähigen Eigenschaften in flexiblen Elektronikgeräten verwendet.

Mittels 2D-Printing werden Nanomaterial-haltige Tinten auf unterschiedliche Substrate, wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyimid (PI) oder Polyethylenphthalat (PEN), aber auch auf Textilien und Solarzellen aufgebracht.³⁹ Der Markt für

gedruckte, flexible und organische Elektronik wurde für 2018 auf insgesamt ca. 31 Mrd. USD geschätzt und soll sich in den nächsten 10 Jahren mehr als verdoppeln.⁴⁰ Des Weiteren können mittels 3D-Printing (auch *Additive Fertigung* genannt) Nanokomposite Lage für Lage gefertigt werden. Zum 3D-Printing wird vor allem im biomedizinischen Bereich geforscht, wobei auf Basis natürlicher oder synthetischer Polymere und unter Einsatz sogenannter Photoinitiatoren (PI) künstliches Gewebe oder künstliche Organe gedruckt werden könnten.⁴¹ In diesem Zusammenhang wird auch an nanopartikulären PI geforscht. So können beispielsweise photokatalytische **Halbleiter-Metall-Nanostäbe (CdSe/CdS-Au)** als PI für das 3D-Printing verwendet werden.⁴² Während des 3D-Drucks haben die PI die Funktion, die Photopolymerisation von photosensitiven Monomeren und Oligomeren auszulösen.⁴³ Durch diese Technik entstehen sogenannte Photopolymere, wie Methacrylat-basierende Harze, um technische oder medizinische Bauteile (z. B. Spezialwerkzeuge oder -düsen) maßgeschneidert herzustellen. Gemeinsam mit **keramischen Nanofasern** (Zirkonium-, Silizium- und/oder Yttrium-basiert), werden Photopolymere auch für die Herstellung von Zahnfüllungen verwendet.⁴⁴

Organische Nano-Additive

Zur Erhöhung der Festigkeit werden Kunststoffen häufig Glas- oder Kohlenstofffasern zugesetzt. Die Herstellung dieser Fasern braucht jedoch große Mengen an Energie. Naturfasern, deren Ausgangsmaterialien und Herstellung aus ökologischer Sicht als weitgehend unbedenklich gelten, rücken als Alternativen zunehmend in den Fokus.⁴⁵ Vor allem auch für die Herstellung von Bio-Polymerkompositen sind derartige organische Additive von Interesse, da sie nicht nur deren Eigenschaften verbessern, sondern auch biologisch abbaubar sind. Naturfaser-verstärkte Kunststoffe reichen jedoch noch nicht an die Qualität von Glas- oder Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffen heran. Hier sind noch einige technische Probleme zu überwinden, wie etwa die geringe Haftung der (hydrophilen) Naturfasern an (hydrophobe) Polymere. Zudem ist auch eine gleichmäßige Verteilung in der Polymermatrix außerordentlich schwierig und die Qualität der Naturfasern unterliegt größeren Schwankungen als bei synthetisch hergestellten Fasern, da Wetter- und Umwelteinflüsse direkt auf die Eigenschaften der Fasern wirken.

Nanocellulose gewinnt aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie hoher Zugfestigkeit, Biokompatibilität und hohem Aspektverhältnis⁴⁶, immer mehr an Interesse, sowohl von Seiten der Forschung als auch der Industrie. Die potenziellen Anwendungsbereiche reichen von der Medizin bis zum Bauwesen. Na-

nocellulosefibrillen weisen Festigkeiten und Steifigkeiten auf, die jenen von Glasfasern überlegen sind. Sie können im sogenannten „Top-Down-Prozess“ aus verschiedenen erneuerbaren Quellen extrahiert werden, etwa aus Holzzellstoff, Nutzpflanzen oder organischem Abfall. Fibrillendurchmesser von bis zu 2 nm sind hierbei möglich, wobei die Länge einige Mikrometer beträgt. Auch Bakterien können aus Zucker Cellulose-Makromoleküle aufbauen und diese als Schutzfilm einsetzen. Dieser besteht aus hochreiner Nanocellulose mit einem Anteil an kristallinen Strukturen von bis zu 90 % und Fibrillendurchmessern von 10 bis 100 nm und einer Länge von einigen Mikrometern.⁴⁵ Nanocellulose hat das Potenzial erdölbasiertes Material für die Herstellung von Folien, Beschichtungen oder Verpackungen zu ersetzen. Das Material stellt nach derzeitigem Kenntnisstand keine Gefahr für die menschliche Gesundheit oder die Umwelt dar.⁴⁷

Lignocellulose ist der Bestandteil der Zellwände von verholzten Pflanzenteilen und dient als Strukturgerüst. Das Material besteht zu 40-80 % aus Cellulose, 5-25 % Lignin und 10-40 % Hemicellulose. Holz- und Strohabfälle stehen weltweit in großen Mengen zur Verfügung und werden derzeit hauptsächlich zur Energiegewinnung genutzt.⁴⁸ Auch Lignin lässt sich in Bioraffinerieanlagen daraus gewinnen um **Lignin-Nanopartikel** herzustellen. Diese sind Gegenstand der Forschung für die verschiedensten Anwendungsbereiche. Lignin zeigt einige herausragende Eigenschaften, wie hohe Beständigkeit gegen Fäulnis, UV-Absorption, hohe Steifheit und die Fähigkeit Oxidationsprozesse zu verlangsamen oder zu verhindern. Eingearbeitet etwa in Biokunststoffe kann Nanolignin die Festigkeit des Kunststoffes erhöhen. Erste Forschungsergebnisse zeigen auch, dass sich dieses Material als UV-Schutz oder aufgrund seiner bioziden Eigenschaften als Kunststoffadditiv eignen würde.⁴⁸

Derzeitige Anwendungen in der Praxis

Im Rahmen des Projekts „NanoAdd“⁴⁹ wurde eine Online-Marktrecherche durchgeführt, um herauszufinden, welche Konsumprodukte aus Nanokompositen am österreichischen Markt erhältlich sind. Da Hersteller nicht verpflichtet sind, die Zusammensetzung der von ihnen eingesetzten Kunststoffe zu deklarieren, war es nur möglich, solche Produkte zu eruieren, bei denen Hersteller oder Händler freiwillig Angaben über ein verwendetes Nano-Additiv machen.

Die Untersuchung ergab, dass im Bereich Konsumgüter ausschließlich bei einigen wenigen Sportartikeln und Sportgeräten damit geworben wird, dass Nanokompositmaterialien verwendet

werden. Bei den eingesetzten Nano-Additiven handelt es sich um Graphen und CNTs, also kohlenstoffbasierte Additive, die in diesem Zusammenhang zur Herstellung von leichten und strapazierfähigeren Produkten Verwendung finden, wie z. B. Fahrradreifen, -rahmen und -helme oder auch Sportschuhe und Badmintonrackets

Unternehmensbefragungen

Neben der Online-Marktrecherche wurde 2019 auch eine qualitative Datenerhebung bei zehn österreichischen Unternehmen (Compoundierer, Verarbeiter, Forschung und Entwicklung) durchgeführt. Dabei wurde erhoben, ob und in welchem Ausmaß nanoskalige Additive in Kunststoffteilen eingesetzt werden. Hierbei lag der Fokus auf der Automobil- und Elektro-/Elektronikbranche. Zudem wurden Trends und erwartete zukünftige Entwicklungen beim Einsatz von Nano-Additiven in diesen Bereichen abgefragt.

Im Gegensatz zur wissenschaftlichen Literatur, wo die Verwendbarkeit von Nano-Additiven in verschiedensten Produkten aus der Automobil- sowie Elektro-/Elektronikbranche im Labormaßstab getestet wird, werden aktuell in der Praxis nur sehr wenige bis gar keine Nanomaterialien in diesen Bereichen verwendet. In den betrachteten Sektoren wird hauptsächlich Carbon Black als schwarzer Farbstoff eingesetzt. Carbon Black wird jedoch von den Verarbeitern nicht als Nanofüllstoff gesehen, da meist gröberes, mikroskaliges Carbon Black zur Anwendung kommt. Ultrafeines bzw. nanoskaliges Carbon Black wird derzeit nur für Spezialfolierungen eingesetzt. Des Weiteren werden Titandioxid-Partikel als weiße Pigmentstoffe verwendet. Hier ist jedoch unklar, ob die eingesetzten Additive nanoskalige Größenordnungen aufweisen, da die Partikel bereits im zugekauften Masterbatch⁵⁰ enthalten sind. Zudem werden bereits vereinzelt halogenhaltige Flammeschutzmittel durch „Nano-Ton“ (in Kombination mit anderen Synergisten) ersetzt. Generell kommt laut den befragten Personen der Großteil aller Nano-Additive derzeit im Bereich von Oberflächenbeschichtungen und Lacken zur Anwendung (z. B. Nano-TiO₂ als photokatalytische Beschichtung).

Im Bereich der angewandten Forschung und Entwicklung werden bereits vermehrt nanoskalige Additive im Automobilsektor sowie in den Bereichen Elektrotechnik und Elektronik erprobt. Beispiele hierfür sind etwa CNTs zur Modifizierung von elektrischen Leitfähigkeiten, nanoskalige Glaszusätze als Ersatz von asbestähnlichen Inhaltsstoffen in selbstschmierenden Lagern oder Graphen/-derivate im Bereich der Nano-Elektronik. Seitens der KundInnen wird zurzeit von der Forschung fast ausschließlich eine verbesserte Funktionalität von Produkten nachgefragt. Laut den befragten Unternehmen spielt Nachhaltig-

keit hierbei eher eine untergeordnete Rolle, denn diese habe beim Vertrieb von langlebigen Produkten kein Alleinstellungsmerkmal.

Die Gründe, warum Nanomaterialien in den untersuchten Sektoren nur in geringem Ausmaß eingesetzt werden, sind bei allen Befragten sehr ähnlich: Herausforderungen hinsichtlich der Differenzierbarkeit und Herstellung der Nanokomposite in größerem Maßstab (außerhalb vom Labor), ein zu hohes Preisniveau sowie ein ungewisser Einfluss auf Mensch und Umwelt. Werden diese Hemmnisse überwunden, ist ein Einsatz von Nano-Additiven für einige der befragten Personen in Zukunft vorstellbar. Manche Unternehmen erwarten sich einen zukünftigen Mehrwert von Nano-Additiven durch verbesserte Eigenschaften wie beispielsweise Temperaturstabilität, Kratzfestigkeit, Prozessvereinfachung (einstufiger Prozess) oder verringertes Gewicht – insbesondere im Auto- und Flugzeugbau. Daraus resultierende Materialeinsparungen und Prozessvereinfachungen hätten zusätzlich positive Nebeneffekte für die Umwelt. Generell ist seitens der Befragten ein vermehrter Einsatz von Nano-Additiven in naher Zukunft jedoch nicht absehbar.

Mit Hinblick auf das Recycling und damit einhergehenden Kumulationseffekten wird erwartet, dass zukünftig eher weniger Additive (sowohl Nano-Additive als auch konventionelle Additive)

Fazit

Für die Herstellung von Polymer-Nanokompositen beschäftigt sich die Forschung bereits seit längerem mit dem Einsatz unterschiedlichster Nano-Additive. Nano-Additive weisen besondere Eigenschaften auf, welche die mechanischen, elektrisch leitfähigen, bioziden, flamschützenden oder Barriere-Eigenschaften verbessern. Durch ihren Einsatz können sowohl positive Umwelteffekte (z. B. durch Gewichtseinsparung und dadurch bedingte Ressourcenschonung), als auch negative Auswirkungen (z. B. Umweltrisiken durch Freisetzung) resultieren. Für einen breitflächigen Einsatz sind jedoch noch einige technische Hindernisse zu überwinden. Zudem sind die Marktpreise vieler Nano-Additive noch zu hoch. Ebenso gilt es, eine solide wissenschaftliche Grundlage zu schaffen, damit Gesundheits- und Umweltrisiken am besten schon im Vorhinein im Zuge einer fundierten Risikoabschätzung ausreichend bewertet werden können und dadurch ein sicherer Einsatz dieser Materialien gewährleistet werden kann.

in Kunststoffen eingesetzt werden. Darüber hinaus wurde von mehreren befragten Unternehmen der Wunsch nach einer generellen Vereinheitlichung und Verringerung der Anzahl verschiedener Kunststoffbestandteile geäußert. Als Startpunkt hierfür werden spezifische Regulierungen im Bereich von Flammschutzmitteln, welche beispielsweise in der E-Mobilität eine wichtige Rolle spielen, gesehen. In weiterer Folge sollten allgemeine Richtlinien für das Recycling von Kunststoffen geschaffen werden.

Anmerkungen und Literaturhinweise

- ¹ Maier R.D. & Schiller M. (2016): Handbuch Kunststoff Additive. 4., vollständig neu bearbeitete Auflage. Carl Hanser Verlag, München.
- ² Xanthos M. (2010): Functional Fillers for Plastics. By Marino Xanthos (Ed.). WILEY-VCH Verlag.
- ³ Rallini M. & Kenny J.M. (2017): Nanofillers in Polymers. In: Modifications of Polymer Properties. Elsevier. 47-86.
- ⁴ Greßler S. & Gazsó A. (2016): Oberflächenmodifizierte Nanopartikel – Teil I: Arten der Modifikation, Herstellung, Verwendung. *NanoTrust-Dossier Nr. 046*, Mai 2016.
- ⁵ Siehe dazu: Greßler S., Part F., Gazsó A. & Huber-Humer M. (2017): Nanotechnologische Anwendungen für Lebensmittelkontaktmaterialien. *NanoTrust-Dossier Nr. 049*, November 2017.
- ⁶ Langner R., Kohlhoff J., Grüne M. & Reschke St. (2015): Schichtsilikat-Polymer-Nanokomposite. Werkstoffe in der Fertigung. HW-Verlag. <https://werkstoffzeitschrift.de/schichtsilikat-polymer-nanokomposite/>. Zugriff 20.8.19.
- ⁷ How Toyota brought nanocomposite materials to the world. Dezember 2014. <https://blog.toyota.co.uk/toyota-brought-nanocomposite-materials-world>. Zugriff 21.8.19.
- ⁸ Lloyd M.S. & Lave L.B. (2003): Life Cycle Economic and Environmental Implications of Using Nanocomposites in Automobiles. Environ. Sci. Technol. 37, 3458-3466.
- ⁹ Pielichowski K. & Michalowski S. (2014): Nanostructured flame retardants: performance, toxicity, and environmental impact. Health and Environmental Safety of Nanomaterials. Polymer Nanocomposites and other Materials containing Nanoparticles. 251-277. Woodhead Publishing.
- ¹⁰ Hessen-Nanotech (2009): Nanotechnologie in Kunststoff. Innovationsmotor für Kunststoffe, ihre Verarbeitung und Anwendung. Band 15 der Schriftenreihe der Aktionslinie Hessen-Nanotech des Hessischen Ministeriums für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung. https://www.technologieland-hessen.de/mm/NanoKunststoff_Nanotechnologie_Kunststoff_Innovationsmotor_Verarbeitung_Anwendung.pdf.
- ¹¹ Bergeret A. (2011): Environmental-Friendly Biodegradable Polymers and Composites. Integrated Waste Management, Vol. I. Kap. 18, 341-364. Sunil Kumar (Ed.). In Tech.
- ¹² Zhang C., Cui F., Zeng G.M., Jiang M., Yang Z.Z., Yu Z.G., Zhu M.Y. & Shen L.Q. (2015): Quaternary ammonium compounds (QACs): a review on occurrence, fate and toxicity in the environment. Sci Total Environ, 518-519, 352-62.
- ¹³ DaNa – Informationen zu Nanomaterialien und Nano-Sicherheitsforschung. Industrieuruß (Carbon Black) – Materialinfo. <https://www.nanopartikel.info/nanoinfo/materialien/industrierruss/materialinfo-industrierruss>. Zugriff 22.8.19.
- ¹⁴ Paul D.R. & Robeson L.M. (2008): Polymer nanotechnology: Nanocomposites. Polymer 49 (15), 3187–3204. 10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- ¹⁵ Environment Canada, Health Canada (2013): Carbon Black: Screening Assessment for the Challenge. Environment Canada; Health Canada. https://www.ec.gc.ca/ese-ees/2CF34283-CD2B-4362-A5D6-AD439495D0D1/FSAR_B12%20-%201333-86-4%20%28Carbon%20Black%29_EN.pdf. Zugriff 5.1.19.
- ¹⁶ Kocher B., Brose S., Feix J., Görg C., Peters A. & Schenker K. (2010): Stoffeinträge in den Straßenraum – Reifenabrieb. BAST-Bericht V 188. Bundesanstalt für Straßenwesen. https://www.bast.de/BAST_2017/DE/Publikationen/Berichte/unterreihe-v/2010-2009/v188.html
- ¹⁷ Wohlleben W., Meyer J., Muller J., Muller P., Vilsmeyer K., Stahlmecke B., Kuhlbusch & T.A.J. (2016): Release from nanomaterials during their use phase: combined mechanical and chemical stresses applied to simple and multi-filler nanocomposites mimicking wear of nano-reinforced tires. Environmental Science: Nano 3, 1036-1051, 10.1039/C6EN00094K.
- ¹⁸ Foitzik M.-J., Unrau H.-J., Gauterin F., Dörnhöfer J. & Koch T. (2018): Investigation of ultra fine particulate matter emission of rubber tires. Wear 394-395, 87–95. 10.1016/j.wear.2017.09.023.
- ¹⁹ Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (2019): Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich: Statusbericht 2019. <https://www.bmvt.gv.at/umwelt/abfall-ressourcen/bundes-abfallwirtschaftsplan/BAWP2017-Final.html>. Zugriff 2.8.19.
- ²⁰ Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (2017): Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2017, Teil 2. <https://www.bmvt.gv.at/umwelt/abfall-ressourcen/bundes-abfallwirtschaftsplan/BAWP2017-Final.html>. Zugriff 11.5.19.
- ²¹ Duncan T.V. (2015): Release of engineered nanomaterials from polymer nanocomposites: the effect of matrix degradation. ACS applied materials & interfaces 7 (1), 20–39.
- ²² Mülsener Rohstoff- und Handelsgesellschaft mbH, s.a. Anwendungen von Gummimehlen und Gummigranulaten in Industrie, Chemie, Bau, Freizeit, Sport. <https://www.mrh-muelsen.de/mrh-gummimehle-gummigranulate-altreifenrecycling.html>. Zugriff 2.8.19.
- ²³ OECD (2014), Nanotechnology and Tyres: Greening Industry and Transport, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264209152-en>.
- ²⁴ Greßler S., Fries R. & Simkó M. (2011): Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes) – Teil I: Grundlagen, Herstellung, Anwendung. *NanoTrust Dossiers*, Nr. 22, März 2011.

- ²⁵ DaNa – Informationen zu Nanomaterialien und Nano-Sicherheitsforschung. Graphen – Materialinfo. <https://www.nanopartikel.info/nanoinfo/materialien/graphen/materialinfo-graphen>. Zugriff 22.8.19.
- ²⁶ Brandt H. (2017): Kohlenstoffbasierte Nanokomposite für Strukturanzwendungen. Europäische Sicherheit und Technik. Juli 2017. Fraunhofer-Institut für Naturwissenschaftlich-Technische Trendanalysen berichtet über neue Technologien. 76. <https://www.int.fraunhofer.de/content/dam/int/de/documents/EST/EST-0717-Kohlenstoffbasierte-Nanokomposite-fuer-Strukturanzwendungen.pdf>. Zugriff 22.8.19.
- ²⁷ Chen Y., Gao J., Yan Q., Hou X., Shu Sh., Wu M., Jian N., Li X., Xu J.-B., Lin Ch.-T. & Yu J. (2018): Advances in graphene-based polymer composites with high thermal conductivity. Veruscript Functional Nanomaterials, 2, #OOSB06.
- ²⁸ Weitere Anwendungsmöglichkeiten von Graphen siehe unter: <https://graphene-flagship.eu/material/GrapheneApplicationAreas/Pages/default.aspx>.
- ²⁹ Fries R., Greßler, S. & Simkó M. (2011): Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes) – Teil II: Risiken und Regulierung. *NanoTrust Dossiers*, Nr. 24, Mai 2011.
- ³⁰ Nowack B., David R.M., Fissan H., Morris H., Shatkin J.A., Stintz M., Zepp R. & Brouwer D. (2013): Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. Environmental International 59, 1-11.
- ³¹ Greßler S., & Nentwich M. (2011): Nano und Umwelt – Teil II: Gefährdungspotenziale und Risiken. *Nano Trust Dossiers*, Nr. 27, November 2011.
- ³² Kotsilkov S., Ivanov E. & Vitanov N.K. (2018): Release of Graphene and Carbon Nanotubes from Biodegradable Poly(Lactic Acid) Films during Degradation and Combustion: Risk Associated with the End-of-Life of Nanocomposites Food Packaging Materials. Materials 11, 2346.
- ³³ Greßler S., & Nentwich M. (2011): Nano und Umwelt – Teil I: Entlastungspotenziale und Nachhaltigkeitseffekte. *Nano Trust Dossiers*, Nr. 26, November 2011.
- ³⁴ Salieri B., Turner D.A., Nowack B. & Hischier R. (2018): Life cycle assessment of manufactured nanomaterials: Where are we? Nanolmpact, Volume 10, April 2018, Pages 108-120.
- ³⁵ Part F., Berge N., Baran P., Stringfellow A., Sun W., Bartelt-Hunt S., Mitran D., Li L., Hennebert P., Quicker P., Bolyard S.C. & Huber-Humer M. (2018): A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams. Waste Management 75, 427-449, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.012>.
- ³⁶ Fries R. & Simkó M. (2012): Nano-Titandioxid Teil I – Grundlagen, Herstellung, Anwendung. *Nano Trust Dossier*, Nr. 33, September 2012.
- ³⁷ RICHTLINIE 2003/11/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringen und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether).
- ³⁸ Fries R., Greßler S., Simkó M., Gazsó A., Fiedeler U. & Nentwich M. (2009): Nanosilber. <http://NanoTrust Dossiers, Nr. 10pdf>, April 2009.
- ³⁹ Kamyshny A. & Magdassi S. (2019): Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics. Chem. Soc. Rev., 2019, 48, 171. DOI: 10.1039/c8cs00738a.
- ⁴⁰ IDTechEx Ltd (2019): Flexible, Printed and Organic Electronics 2019-2029: Forecasts, Players & Opportunities. <https://www.idtechedx.com/en/research-report/flexible-printed-and-organic-electronics-2019-2029-forecasts-players-and-opportunities/639>.
- ⁴¹ Murphy S.V. & Atala A. (2014): 3D bioprinting of tissues and organs. Nature Biotechnology 32, 773, 10.1038/nbt.2958.
- ⁴² Waiskopf N., Ben-Shahar Y., Banin U. (2018): Photocatalytic Hybrid Semiconductor-Metal Nanoparticles; from Synergistic Properties to Emerging Applications. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.) 30, e1706697, 10.1002/adma.201706697.
- ⁴³ Peer G., Dorfinger P., Koch T., Stampfl J., Gorsche C. & Liska, R. (2018): Photopolymerization of Cyclopolymerizable Monomers and Their Application in Hot Lithography. Macromolecules 51, 9344-9353, 10.1021/acs.macromol.8b01991.
- ⁴⁴ Li X., Liu W., Sun L., Aifantis K.E., Yu B., Fan Y., Feng Q., Cui F. & Watari, F. (2014): Resin Composites Reinforced by Nanoscaled Fibers or Tubes for Dental Regeneration. BioMed Research International 2014, 13, 10.1155/2014/542958.
- ⁴⁵ Mauther A. (2016): Green Materials – Nanocellulose. Polymere. Plus Lucis 1/2016. 45-48. <https://www.univie.ac.at/pluslucis/PlusLucis/161/S45.pdf>.
- ⁴⁶ Die Fasern weisen im Verhältnis zur ihrer Länge einen sehr geringen Durchmesser auf.
- ⁴⁷ Stoudmann N., Nowack B. & Som C. (2019): Prospective environment risk assessment of nanocellulose for Europe. Environ. Sci.: Nano, 2019, 6, 2520-2531. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/en/c9en00472f>.
- ⁴⁸ Beisl St., Friedl A. & Miltner A. (2017): Lignin from Micro- to Nanosize: Applications. Int. J. Mol. Sci. 18. https://www.vt.tuwien.ac.at/fileadmin/tvt/Bio-refinery/IntJMolSci_2017_18_2367_reduziert.pdf
- ⁴⁹ NanoAdd – Die Bedeutung von funktionellen Füllstoffen und nanoskaligen Additiven für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft. FFG-Projekt 867865 unter Leitung der Universität für Bodenkultur Wien (BOKU), Department für Wasser-Atmosphäre-Umwelt, Institut für Abfallwirtschaft. Gefördert durch die FFG im Rahmen des Nano-EHS-Programms (Nano Environmental Health and Safety). <https://projekte.ffg.at/projekt/3060046>.
- ⁵⁰ Unter dem Begriff Masterbatch versteht man Kunststoffadditive in Form von Granulaten mit Gehalten an Farbstoffen und/oder Additiven, die höher sind als in der Endanwendung. Sie werden dem Kunststoff (Rohpolymer) zum Einfärben bzw. zur Veränderung der Eigenschaften beigemischt. Masterbatches erhöhen dabei im Vergleich zu Pasten, Pulver oder flüssigen Zusatzstoffen die Prozesssicherheit und sind sehr gut zu verarbeiten. <https://www.chemie.de/lexikon/Masterbatch.html>. Zugriff 5.9.19.

IMPRESSUM

Medieninhaber: Österreichische Akademie der Wissenschaften; Juristische Person öffentlichen Rechts (BGBl 569/1921 idF BGBl I 31/2018); Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien

Herausgeber: Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA); Apostelgasse 23, A-1030 Wien; www.oeaw.ac.at/ita

Erscheinungsweise: Die NanoTrust-Dossiers erscheinen unregelmäßig und dienen der Veröffentlichung der Forschungsergebnisse des Instituts für Technikfolgen-Abschätzung im Rahmen des Projekts NanoTrust. Die Berichte werden ausschließlich über das Internetportal „epub.oeaw“ der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt:
epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/

NanoTrust-Dossier Nr. 052, November 2019;
epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier052.pdf

ISSN: 1998-7293

Dieses Dossier steht unter der Creative Commons (Namensnennung-NichtKommerziell-KeineBearbeitung 2.0 Österreich)
Lizenz: creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/at/deed.de

Sabine Gressler, Stefanie Prenner,
Andrea Kurz, Susanne Resch,
Anna Pavlicek*, Florian Part*

Summary

Various additives are added to plastics to either improve processability, change product properties or protect them against thermal, UV or light influences. In the case of a polymer nanocomposite, the additives have at least one dimension of less than 100 nm and can be found in the form of platelets, fibres or particles. They primarily serve to improve tensile strength, thermoformability, flame retardancy, optical and electrical properties, and the barrier properties of the plastic into which they are incorporated. Nanoadditives include layered silicates such as montmorillonite, carbon-based additives (e.g. carbon black, carbon nanotubes, graphene), nanoscale metal oxides (e.g. SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), metals (e.g. nano-silver, -gold, -copper), or organic additives such as nanocellulose or lignin nanoparticles. In addition to reductions in resources and weight, nanoadditives also have the potential to replace harmful substances such as environmentally problematic halogenated flame retardants. Across the world, polymer nanocomposites are already being used in packaging materials, the automotive industry and transportation, aerospace and energy technology, as well as in sporting goods. However, company surveys in the Austrian automotive and electronics industries have shown that nanoadditives currently only play a marginal role in these sectors. The main reasons are problems with dispersibility, large-scale production, high costs, and uncertainty around their impact on humans and the environment. There are still considerable gaps in knowledge. More research needs to be conducted with regard to release, exposure and environmental behaviour.

Polymer Nanocomposites

Additives, properties, applications,
environmental aspects

Introduction

Plastics consist mainly of organic polymers (matrix) which are compounded with additives. Therefore, plastics belong to the group of composite materials and are also called polymer composites. Additives are added to plastics such as polyester (e.g. polyethylene terephthalate, PET), polyolefins (e.g. polypropylene, PP) or polyamides (PA) to either improve processability, to change product properties, or to protect them against heat or UV light. Plastic additives include antioxidants, light stabilisers, polyvinyl chloride (PVC) stabilisers, acid scavengers, surface-active additives, nucleating agents and transparency enhancers, colourants, optical brighteners, expanding agents, flame retardants (FRs), fillers, and reinforcing agents. In addition, biocidal additives can also be added.¹ In recent decades, the research field of plastic additives has developed rapidly through the use of nanomaterials.² In a nanocomposite, the additives have at least one dimension in an order of magnitude of less than 100 nm and can be in the form of platelets, fibres or particles. Above all, they serve to improve tensile strength, heat resistance, flame retardancy, optical and electrical properties, and the barrier properties of the plastic.

As the interacting interfaces between nanoscale additive and matrix are much larger than for microscale additives, much smaller amounts (< 5% by weight) are required to achieve the desired properties, making a nanocomposite material lighter than a conventional polymer.³ In order to facilitate processing and uniform distribution (dispersion) in the polymer, the particle surface of nanoscale additives (nanoadditives) is usually modified.⁴ Nanoadditives can also be added to biobased plastics made of starch, cellulose or polylactic acid to improve the properties. Specific applications can be found especially in electronics, packaging materials⁵, in the automotive and aircraft industry, for medical engineering, and in sports equipment.

This dossier provides an overview of the various types of nanoadditives and their applications in practice as well as in research and development. In addition, environmental aspects along the product life cycle of nanocomposites are discussed.

Nanoadditives

Layered silicates [nanoclay]

Layered silicates, such as kaolin, talc or montmorillonite, are naturally occurring clay minerals and are amongst the most frequently investigated nanomaterials for the production of polymer nanocomposites.³ Montmorillonite in particular is the subject of numerous research projects and is already used commercially. Nanoscale montmorillonite is a sodium aluminium silicate and also called nanoclay because these layered silicates have at least one dimension in the nanometre scale. The thickness of the platelets is only one to a few nanometres, the length spanning from several hundred to thousands of nanometres. The mechanical properties of plastics, such as tensile and impact strength as well as heat distortion resistance, can be improved by adding layered silicates. In addition, such polymer nanocomposites exhibit high resistance to chemicals and good barrier properties to gases.⁵

As shown in Figure 1, nanoclays, which are added to, for example, polypropylene or polylactic acid packaging films, prevent the diffusion of oxygen or flavourings and thus prolong the shelf life of foods. Layered silicates occur naturally in large quantities and can also be produced synthetically at low cost.⁶ A homogeneous distribution of the platelets in the plastic matrix is crucial for improving the properties. For this, the platelets, which are naturally present in the form of packages, need to be surface-modified to facilitate the separation of the individual platelets (intercalation or exfoliation) and thus their dispersibility. The high aspect ratio of the platelets, i.e. the very small thickness in relation to width and length, results in a large interface between matrix and silicate so that only a few weight percent are sufficient to significantly improve the mechanical properties of the composite compared to the pure plastic. For example, the tensile strength of polystyrene/montmorillonite composites can be increased by 70-560% depending on particle distribution and surface treatment. The elastic modulus increases by a factor of 7 to 10. The abrasion and scratch resistance of surfaces is also increased.⁶

* Corresponding authors:

florian.part@boku.ac.at
[and anna.pavlicek@oeaw.ac.at](mailto:anna.pavlicek@oeaw.ac.at)

Polymer-layered silicate nanocomposites are already used in packaging materials such as plastic bottles for carbonated beverages. Car parts such as timing belts, body parts and fuel tanks have been made of a polyamide montmorillonite composite material (nylon-6) since 1993.⁷ Especially in the automotive and aeronautics industries, weight reduction plays an important role in reducing fuel consumption. In the production of body parts, the use of polymer composites reinforced with nanoclay instead of steel promises possible advantages in order to save energy and reduce CO₂ emissions.⁸

Montmorillonite can also reduce the flammability of polymer composites, which is why such composites are also suitable for the manufacture of products that have higher flame protection requirements (e.g. cable sheathing). Layered silicates thus have the potential to replace or at least reduce the use of environmentally problematic FRs such as halogenated compounds when used in combination with other FRs.⁹

For the flame-retardant effects to emerge, the formation of a thermally insulting crust layer that is only slightly permeable for volatile degradation compounds is pivotal.¹⁰

Bio-based plastics, for instance made of starch, are sensitive to moisture and often have poor mechanical properties. The addition of nanoclay can improve the properties considerably and even accelerate the disintegration or decomposition of biodegradable plastics, as first investigations have shown.¹¹

Layered silicates are non-toxic, but under certain conditions they can release aluminium ions which are potentially harmful to human health. Therefore, legal requirements are in place for the use of polymer montmorillonite composites in food

contact materials such as packaging.⁵ On the basis of currently available knowledge, no environmental risks are to be expected from layered silicates, but the quaternary ammonium compounds (QAC) used for their surface modification are toxic to aquatic organisms and poorly biodegradable. Discarded plastic packaging is subject to weathering which releases QAC from the polymer matrix and allows them to enter the aquatic environment.¹²

Carbon-based nanoadditives

Today, the most commonly used carbon-based nanoadditive in polymers is carbon black which is produced by incomplete combustion or thermal decomposition of gaseous or liquid hydrocarbons under controlled conditions. Carbon black is a fine powder whose primary particles are in the range of 15-300nm and also form agglomerates in the micrometre range.¹³ Carbon black is used for a wide variety of products, for example for UV protection of plastics. It is also used in the electrical industry and electronics because of its conductivity. For decades, the polymer matrix of car tyres has contained this material as the use of this additive improves UV resistance as well as durability and abrasion resistance, enabling increased mileage and lower particle emissions per kilometre driven.¹⁴ The content of carbon black in car tyres (both nanoscale and microscale) ranges between 22 and 45%.¹⁵ Because of these high proportions, carbon black is often referred to as "nanofiller" when used in car tyres.

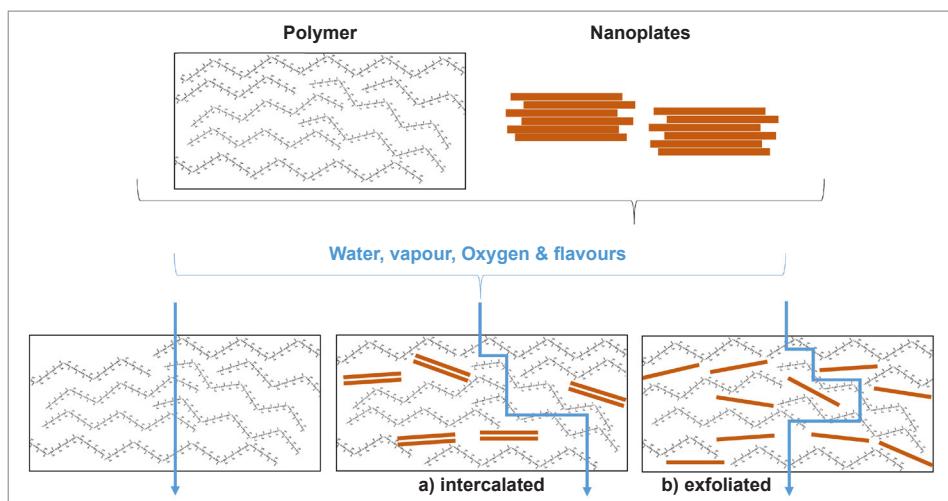
The German Federal Highway Research Institute estimates that the annual amount of particulate matter released through wear and tear from car tyres is approximately 111,000t. For Austria, this would correspond to a quantity of about 12,000t per year (simplified conversion by the

number of inhabitants). The largest proportion of abraded particles consists of rubber and other polymers (38%) as well as carbon black (34%), the remainder of volatile substances, zinc and heavy metals.¹⁶ In a laboratory-scale release study of different rubber compounds, tyres were subjected to a mechanical fragmentation process that simulated abrasion whilst driving. Following this stress on the tyres, two different analysis scenarios were created in which rainy days and days without rain were simulated. The particles originally released as a result of these scenarios were further reduced in size by hydrolysis and UV processes. Results of this study showed that approx. 4.5% of the released particles were below 5µm and up to 0.045% in the nanometre range.¹⁷ The release of such microparticles and nanoparticles leads to increased pollution with particulate matter and/or ultrafine particles along roads, and subsequently to air pollution and respiratory or cardiovascular diseases.¹⁸ With regard to circular economy, in 2017 around 5% of collected used tyres in Austria were retreaded and 41% were recycled (approx. 54% are thermally recovered).¹⁹ During the recycling process, the used tyres are mechanically shredded, which can also result in airborne emissions.^{20,21} However, there are no further detailed studies on this subject. The resulting plastic regranulate is then used for road construction, in sports facility construction, the rubber industry, etc.²² Most likely, an unknown percentage of the originally used nanoadditives can be found in the regranulate, resulting in unintentional transfer into various recycling products.

The use of nanomaterials such as carbon black or nanoclay in tyres can therefore have both positive and negative effects on the environment (e.g. reduced fuel consumption due to reduced rolling resistance vs. particle release due to tyre abrasion). In 2014, the Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD) carried out a study to investigate as comprehensively as possible any positive or negative effects along the life cycle – from manufacture to disposal. Several analytical tools were used in the study: a costbenefit analysis, a multi-criteria analysis, and a lifecycle analysis. Based on current information, the positive effects of silicon dioxide and nanoclay would predominate, especially during the production and use phase. However, the available data was subject to too much uncertainty in order to be able to make generally valid statements. For the provision of quantitative, reliable data, industry-specific guidelines and closer co-operation between the responsible authorities and industry are therefore required.²³

At present, more and more research is being conducted into the use of carbon nanotubes (CNTs) as additives in tyre production.¹⁷ CNTs consist of graphite-like carbon. They have a diameter of

Figure 1:
Intercalated (a) or exfoliated (b) nanoplatelets which improve the barrier properties of plastics.



about 1 to 100nm and can be as long as a few micrometres or even millimetres. CNTs can be divided into single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). CNTs have unique mechanical and electrical properties and are suitable for numerous applications.²⁴ Another class of carbon-based nanomaterials is graphene which consists of a monatomic layer of pure carbon with a thickness of only about 0.3nm.²⁵ Graphene can be oxidised to graphene oxide which can also be used as an additive in plastics.

Because of their high tensile and impact strength, chemical resistance as well as their possible low specific weight, nanocomposites with CNTs and graphene are particularly interesting for applications requiring materials that are as light or as hard and resistant as possible. This applies particularly to areas that are closely linked to lightweight construction such as transportation, space travel, energy technology, or sports equipment such as bicycles. Such nanocomposites are also of interest for the manufacture of rotor blades for wind turbines.²⁶ CNTs and graphene are also suitable for the production of electrically conductive thermoplastic polymer composites, for example for packaging electronic components, or in the automotive sector for fuel systems. Because of its excellent heat dissipation properties, graphene is also interesting for the manufacture of electrical and electronic products as excessive heat generation significantly reduces their service life.²⁷ Moreover, the FR effect of these nanoadditives is also of interest. The production of graphene and CNTs is still relatively expensive and the quality of the available additives does not yet meet the requirements of the industry. This and technical problems with a homogeneous distribution in the matrix still represent obstacles for a broad application of polymer nanocomposites with graphene and CNTs, resulting in specific applications currently being limited to special productions or niche products.²⁶ The unique properties of graphene and its manifold applications – from heat-resistant, high-strength polymer composites to highly efficient solar cells and scratch-resistant automotive coatings – are currently being researched as part of the EU project *Graphene Flagship*.²⁸

With regard to aspects of worker protection, CNTs pose a health risk because of their similarity to asbestos fibres.²⁹ If the additives are firmly embedded in a matrix, the current state of knowledge indicates that the risk to humans and the environment is low, but that it cannot be completely ruled out.³⁰ However, there are still considerable gaps in knowledge regarding release, exposure and environmental behaviour.³¹ In addition to production, possible release pathways that could occur during the life cycle of nanocom-

posites can be found in processing or waste treatment into which nanoadditives can be released by milling, drilling, shredding or burning. First investigations show that at temperatures above 850°C, MWCNTs burn completely, but graphene platelets remain in combustion residues. If CNTs or graphene are used as additives in biodegradable plastics, they may also be released during the degradation process (e.g. in landfill or a mechanical-biological waste treatment plant).³² With regard to possible environmental relief potentials and sustainability effects, e.g. through resource savings because of a weight reduction in materials, comprehensive lifecycle analyses are still lacking and currently still subject to great uncertainties because of a lack of data.^{33; 34} The behaviour of nanoadditives during waste treatment or landfilling is currently also not known; the release from landfills, especially in countries where no waste pre-treatment prior to landfilling is required, cannot be excluded, and mobility in landfill leachates depends on the prevailing environmental conditions (mainly organic matter and electrolyte content) and on the original surface modification (particle coating) of the nanomaterial.³⁵

Nanometals and nanometal oxides

Silicon dioxide (SiO_2), aluminium oxide (Al_2O_3) and titanium dioxide (TiO_2) are the most frequently used nano-oxides in polymer composites, mainly to increase resistance to mechanical influences and to reduce wear. Heat resistance can also be improved by using nano-oxides.³ TiO_2 nanoparticles can also serve as UV protection for plastics.³⁶ FRs must be added to plastics to provide fire protection. In recent decades, the use of nanoscale FRs such as ultrafine aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$), magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH}_2)$) or antimony oxide (Sb_2O_3) has been researched.² In addition, ultrafine Sb_2O_3 , zinc borate, double-layer hydroxides (e.g. hydrotalcite or polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)), but also nanoclay and CNTs, are used as so-called synergists to improve the flame retardancy of other FRs.² These halogen-free nanoadditives have great potential to replace halogenated FRs which are partly carcinogenic and hormone-active, and have therefore been banned in the EU (e.g. octabromodiphenyl ether).³⁷

Nanosilver has an antimicrobial effect and can be used in plastics, for example to manufacture food packaging such as films or containers to protect food from spoilage. However, nano-silver has not yet received approval for food contact materials in the EU as there are concerns about possible risks to human health and in particular to the environment if dissolved ions from nano-silver particles enter the aquatic environment.³⁸

In addition, nano-silver, like nano-gold and nanocopper, graphene platelets, graphene oxide or CNTs, is used in flexible electronic devices because of its electrically conductive properties.

Using 2D printing, inks containing nanomaterials are applied to various substrates such as polyethylene terephthalate (PET), polyimide (PI) or polyethylene naphthalate (PEN), but also to textiles and solar cells.³⁹ The market for printed, flexible and organic electronics has been estimated at approximately USD 31 billion in 2018, and is expected to more than double over the next 10 years.⁴⁰ In addition, 3D printing (also referred to as additive manufacturing) can be used to produce nanocomposites layer by layer. Research into 3D printing is being carried out primarily in the biomedical field where artificial tissue or artificial organs could be printed on the basis of natural or synthetic polymers and with the use of photoinitiators (PIs).⁴¹ In this context, nanoparticulate PIs are also being researched. For example, photocatalytic semiconductor-metal nanorods ($\text{CdSe}/\text{CdS}-\text{Au}$) can be used as PIs for 3D printing.⁴² During 3D printing, the PIs have the function of triggering the photopolymerisation of photosensitive monomers and oligomers.⁴³ This technique produces so-called photopolymers, such as methacrylate-based resins, in order to tailor technical or medical components (e.g. special tools or nozzles). Together with ceramic nanofibers (zirconium-, silicon- and/or yttrium-based), photopolymers are also used for the production of dental fillings.⁴⁴

Organic nanoadditives

Glass or carbon fibres are often added to plastics to increase their strength. However, the production of these fibres requires large amounts of energy. As a result, the focus is increasingly shifting towards alternatives made of natural fibres whose starting materials and production are considered to be largely harmless from an ecological point of view.⁴⁵ Such organic additives are of particular interest for the production of biopolymer composites as they not only improve their properties but are also biodegradable. However, natural fibre-reinforced plastics do not yet come close to the quality of glass or carbon fibre composites as some technical problems still have to be overcome, e.g. the low adhesion of (hydrophilic) natural fibres to (hydrophobic) polymers. In addition, even distribution in the polymer matrix is extremely difficult and the quality of the natural fibres is subject to greater fluctuations than is the case with synthetically produced fibres as the weather and environmental influences have a direct effect on the properties of the fibres.

Nanocellulose is gaining more and more interest from both research and industry because of its physicochemical properties such as high tensile strength, biocompatibility and high aspect ratio.⁴⁶ Potential applications range from medicine to construction. Nanocellulose fibrils have strength and rigidity superior to that of glass fibres. They can be extracted in a top-down process from various renewable sources such as wood pulp, crops, or organic waste. Fibrillar diameters of up to 2nm are possible, with a length of a few micrometres. Bacteria can also produce cellulose macromolecules from sugar and use them as a protective film. This film consists of highly purified nanocellulose with a proportion of crystalline structures of up to 90% and fibrillar diameters of 10 to 100nm and a length of a few micrometers.⁴⁵ Nanocellulose has the potential to replace petroleumbased materials for the manufacture of films, coatings or packaging. According to currently available information, the material poses no risk to human health or the environment.⁴⁷

Lignocellulose is a component of the cell walls of wooden plant parts and serves as a structural framework. The material consists of 40-80% cellulose, 5-25% lignin and 10-40% hemicellulose. Large quantities of wood and straw waste are available worldwide and are currently mainly used for energy generation.⁴⁸ Lignin can also be extracted from such waste in biorefinery plants to produce lignin nanoparticles. These are the subject of research for a wide variety of applications. Lignin shows some outstanding properties such as high resistance to decay, UV absorption, high rigidity, and the ability to slow down or prevent oxidation processes. When, for example, incorporated into bioplastics, nanolignin can increase the strength of the plastic. Initial research results also show that this material would be suitable for UV protection or as a plastic additive because of its biocidal properties.⁴⁸

Current applications in practice

As part of the "NanoAdd"⁴⁹ project, online market research was conducted to explore which consumer products containing nanocomposites are available on the Austrian market. Since manufacturers are not obliged to declare the composition of the plastics they use, it was only possible to identify products where manufacturers or retailers voluntarily provided information about the nanoadditives they had used.

The investigation revealed that, in the consumer goods sector, nanocomposite materials are being promoted only in a few sporting goods. The incorporated nanoadditives are graphene and

CNTs, i.e. carbon-based additives that are used in this context to make lighter and more durable products such as bicycle tyres, frames and helmets, sports shoes, and badminton rackets.

Enterprise surveys

In addition to online market research, qualitative data was collected from ten Austrian companies (compounds, processors, research and development) in 2019. This survey investigated if and to what extent nanoscale additives are used in plastic parts, with a particular focus on the automotive and electrical/electronics industries. In addition, assessments were carried out on trends and expected future developments for the use of nanoadditives in these areas.

In contrast to the scientific literature, where the application of nanoadditives to various products in the automotive and electrical/electronics industries is demonstrated on a laboratory scale, very few, if any, nanomaterials are currently being used in practice in these areas. In these sectors, carbon black is mainly used as a black pigment. The majority of the interviewed processors do not perceive carbon black as a nanofiller because a more coarse and microscale carbon black is typically used. Ultrafine or nanoscale carbon black is currently only used for special foils. Furthermore, TiO₂ particles are used as white pigments. However, it is unclear whether these additives used are nanoscale in size as the particles are already contained in the purchased masterbatch.⁵⁰ In addition, some halogen-containing flame retardants are already being replaced by nanoclay (in combination with other synergists). In general, according to the companies surveyed, the majority of all nanoadditives are currently used in surface coatings and paints (e.g. nano-TiO₂ as a photocatalytic coating).

In the field of applied research and development, nanoscale additives are increasingly being tested in the automotive sector as well as in electrical engineering and electronics. Examples include CNTs for modifying electrical conductivities, nanoscale glass additives to replace asbestos-like ingredients in self-lubricating bearings or graphene-/derivatives in nanoelectronics. At present, customers almost exclusively demand improved product functionality from research. According to the companies surveyed, sustainability plays a secondary role here as it has no unique selling point for durable products.

Reasons why nanomaterials are only used to a limited extent in the sectors studied are very similar for all interviewees: challenges regarding the dispersibility and production of nanocomposites on a larger scale (outside the laboratory), a steep

price level, and an uncertain impact on humans and the environment. If these barriers can be overcome, some of the interviewees consider the use of nanoadditives as conceivable for the future. Some companies expect nanoadditives to add value in the future through improved properties such as temperature stability, scratch resistance, process simplification (single-stage process) or reduced weight, especially in the automotive and aeronautics industry. Resulting material savings and process simplifications would also have positive side effects for the environment. In general, however, the interviewees do not foresee an increase in the use of nanoadditives in the near future.

With regard to recycling and the associated accumulation effects, it is expected that fewer additives (both nanoadditives and conventional additives) will be used in plastics in the future. In addition, several of the questioned companies requested a general standardisation and reduction of the number of different plastic components. Specific regulations in the field of flame retardants, which play an important role for example in e-mobility, are seen as the starting point for this. Subsequently, general guidelines for the recycling of plastics should be created.

Conclusion

For the production of polymer nanocomposites, research has long been concerned with the use of a wide variety of nanoadditives. Nanoadditives have special properties which improve the mechanical, electrically conductive, biocidal, FR or barrier properties. Their use can result in both positive environmental effects (e.g. through savings in weight and the resulting resource savings) and negative effects (e.g. environmental risks due to release). However, a number of technical obstacles still need to be overcome for large-scale use. Moreover, market prices of many nanoadditives are still too high. It is also important to create a solid scientific basis so that health and environmental risks can be assessed sufficiently in advance in the course of a wellfounded risk assessment, thus ensuring the safe use of these materials.

References

- ¹ Maier R.D. & Schiller M. (2016): Handbuch Kunststoff Additive. 4., vollständig neu bearbeitete Auflage. Carl Hanser Verlag, München.
- ² Xanthos M. (2010): Functional Fillers for Plastics. By Marino Xanthos (Ed.). WILEY-VCH Verlag.
- ³ Rallini M. & Kenny J.M. (2017): Nanofillers in Polymers. In: Modifications of Polymer Properties. Elsevier. 4786.
- ⁴ Greßler S. & Gázsó A. (2016): Oberflächenmodifizierte Nanopartikel – Teil I: Arten der Modifikation, Herstellung, Verwendung. *NanoTrust-Dossier no. 046*, Mai 2016.
- ⁵ Gressler S., Part F., Gázsó A. & Huber-Humer M. (2018): Nanotechnological Applications for Food Contact Materials. *NanoTrust-Dossier no. 049en*, July 2018
- ⁶ Langner R., Kohlhoff J., Grüne M. & Reschke St. (2015): Schichtsilikat-Polymer-Nanokomposite. Werkstoffe in der Fertigung. HW-Verlag. <https://werkstoffzeitschrift.de/schichtsilikat-polymer-nanokomposite/>. Accessed 20.08.19.
- ⁷ How Toyota brought nanocomposite materials to the world. December 2014. <https://blog.toyota.co.uk/toyota-brought-nanocomposite-materials-world>. Accessed 21.08.19.
- ⁸ Lloyd M.S. & Lave L.B. (2003): Life Cycle Economic and Environmental Implications of Using Nanocomposites in Automobiles. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3458-3466.
- ⁹ Pielichowski K. & Michalowski S. (2014): Nanostructured flame retardants: performance, toxicity, and environmental impact. *Health and Environmental Safety of Nanomaterials. Polymer Nanocomposites and other Materials containing Nanoparticles.* 251-277. Woodhead Publishing.
- ¹⁰ Hessen-Nanotech (2009): Nanotechnologie in Kunststoff. Innovationsmotor für Kunststoffe, ihre Verarbeitung und Anwendung. Band 15 der Schriftenreihe der Aktionslinie Hessen-Nanotech des Hessischen Ministeriums für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung. https://www.technologieland-hessen.de/mm/NanoKunststoff_Nanotechnologie_Kunststoff_Innovationsmotor_Verarbeitung_Anwendung.pdf.
- ¹¹ Bergeret A. (2011): Environmental-Friendly Biodegradable Polymers and Composites. Integrated Waste Management, Vol. I. Kap. 18, 341-364. Sunil Kumar (Ed.). In Tech.
- ¹² Zhang C., Cui F., Zeng G.M., Jiang M., Yang Z.Z., Yu Z.G., Zhu M.Y. & Shen L.Q. (2015): Quaternary ammonium compounds (QACs): a review on occurrence, fate and toxicity in the environment. *Sci Total Environ.* 518-519, 352-362.
- ¹³ DaNa – Informationen zu Nanomaterialien und Nano-Sicherheitsforschung. Industrieruß (Carbon Black) – Materialinfo. <https://www.nanopartikel.info/nanoinfo/materialien/industrieruss/materialinfo-industrieruss>. Accessed 22.08.19.
- ¹⁴ Paul D.R. & Robeson L.M. (2008): Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* 49 (15), 3187-3204. 10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- ¹⁵ Environment Canada, Health Canada (2013): Carbon Black: Screening Assessment for the Challenge. Environment Canada; Health Canada. https://www.ec.gc.ca/ese-ees/2CF34283-CD2B-4362-A5D6-AD439495D0D1/FSAR_B12%20-%201333-86-4%20%28Carbon%20Black%29_EN.pdf. Accessed 05.01.19.
- ¹⁶ Kocher B., Brose S., Feix J., Görg C., Peters A. & Schenker K. (2010): Stoffeinträge in den Straßenraum – Reifenabrieb. BASt-Bericht V 188. Bundesanstalt für Straßenwesen. https://www.bast.de/BAST_2017/DE/Publikationen/Berichte/unterreihe-v/2010-2009/v188.html
- ¹⁷ Wohlleben W., Meyer J., Müller J., Müller P., Vilsmeier K., Stahlmecke B. & Kuhlbusch T.A.J. (2016): Release from nanomaterials during their use phase: combined mechanical and chemical stresses applied to simple and multi-filler nanocomposites mimicking wear of nano-reinforced tires. *Environmental Science: Nano* 3, 1036-1051, 10.1039/C6EN00094K.
- ¹⁸ Foitzik M.-J., Unrau H.-J., Gauterin F., Dörnhöfer J. & Koch T. (2018): Investigation of ultra fine particulate matter emission of rubber tires. *Wear* 394-395, 87-95. 10.1016/j.wear.2017.09.023.
- ¹⁹ Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (2019): Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich: Statusbericht 2019. Accessed 02.08.19.
- ²⁰ Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (2017): Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2017, Teil 2. <https://www.bmvt.gv.at/umwelt/abfallressourcen/bundes-abfallwirtschaftsplan/BAWP2017-Final.html>. Accessed 11.05.19.
- ²¹ Duncan T.V. (2015): Release of engineered nanomaterials from polymer nanocomposites: the effect of matrix degradation. *ACS applied materials & interfaces* 7 (1), 20-39.
- ²² Mülsener Rohstoff- und Handelsgesellschaft mbH, s.a. Anwendungen von Gummimehlen und Gummigranulaten in Industrie, Chemie, Bau, Freizeit, Sport. <https://www.mrh-muelsen.de/mrh-gummimehle-gummigranulate-altreifenrecycling.html>. Accessed 02.08.19.
- ²³ OECD (2014), Nanotechnology and Tyres: Greening Industry and Transport, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264209152-en>.
- ²⁴ Gressler S., Fries R. & Simkó M. (2012): Carbon Nanotubes – Part I: Introduction, Production, Areas of Application. *NanoTrust Dossier no. 022en*, February 2012.
- ²⁵ DaNa – Informationen zu Nanomaterialien und Nano-Sicherheitsforschung. Graphen – Materialinfo. <https://www.nanopartikel.info/nanoinfo/materialien/graphen/materialinfo-graphen>. Accessed 22.08.19.
- ²⁶ Brandt H. (2017): Kohlenstoffbasierte Nanokomposite für Strukturanzwendungen. Europäische Sicherheit und Technik. Juli 2017. Fraunhofer-Institut für Naturwissenschaftlich-Technische Trendanalysen berichtet über neue Technologien. 76. <https://www.int.fraunhofer.de/content/dam/int/de/documents/EST/EST-0717-Kohlenstoffbasierte-Nanokomposite-fuer-Strukturanzwendungen.pdf>. Accessed 22.08.19.
- ²⁷ Chen Y., Gao J., Yan Q., Hou X., Shu Sh., Wu M., Jian N., Li X., Xu J.-B., Lin Ch.-T. & Yu J. (2018): Advances in graphene-based polymer composites with high thermal conductivity. *Veruscript Functional Nanomaterials*, 2, #OOSB06.
- ²⁸ For more applications of graphene see: <https://graphene-flagship.eu/material/GrapheneApplicationAreas/Pages/default.aspx>.
- ²⁹ Fries R., Gressler, S. & Simkó M. (2012): Carbon Nanotubes – Part II: Risks and Regulations. *NanoTrust Dossier no. 024en*, February 2012.
- ³⁰ Nowack B., David R.M., Fissan H., Morris H., Shatkin J.A., Stintz M., Zepp R. & Brouwer D. (2013): Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. *Environmental International* 59, 1-11.
- ³¹ Gressler S. & Nentwich M. (2012): Nano and Environment – Part II: Hazard potentials and risks. *NanoTrust Dossier no. 027en*, March 2012.
- ³² Kotsikov S., Ivanov E. & Vitanov N.K. (2018): Release of Graphene and Carbon Nanotubes from Biodegradable Poly(Lactic Acid) Films during Degradation and Combustion: Risk Associated with the End-of-Life of Nanocomposites Food Packaging Materials. *Materials* 11, 2346.
- ³³ Gressler S. & Nentwich M. (2012): Nano and the environment – Part I: Potential environmental benefits and sustainability effects. *NanoTrust Dossier no. 026en*, March 2012.
- ³⁴ Salieri B., Turner D.A., Nowack B. & Hischier R. (2018): Life cycle assessment of manufactured nanomaterials: Where are we? *NanoImpact*, Volume 10, April 2018, Pages 108-120.
- ³⁵ Part F., Berge N., Baran P., Stringfellow A., Sun W., Bartelt-Hunt S., Mitrano D., Li L., Hennebert P., Quicker P., Bolyard S.C. & Huber-Humer M. (2018): A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams. *Waste Management* 75, 427-449, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.012>.
- ³⁶ Fries R. & Simkó M. (2012): (Nano-)Titanium dioxide (Part I): Basics, Production, Applications. *NanoTrust Dossier no. 033en*, November 2012
- ³⁷ Directive 2003/11/EC of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether).
- ³⁸ Fries R., Gressler S., Simkó M., Gázsó A., Fiedeler U. & Nentwich M. (2010): Nanosilver. *NanoTrust Dossier no. 010en*, November 2010.
- ³⁹ Kamysny A. & Magdassi S. (2019): Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48, 171. DOI: 10.1039/c8cs00738a.
- ⁴⁰ IDTechEx Ltd (2019): Flexible, Printed and Organic Electronics 2019-2029: Forecasts, Players & Opportunities. <https://www.idtechex.com/en/research-report/flexible-printed-and-organic-electronics-2019-2029-forecasts-players-and-opportunities/639>.

- ⁴¹ Murphy S.V. & Atala A. (2014): 3D bioprinting of tissues and organs. *Nature Biotechnology* 32, 773, 10.1038/nbt.2958.
- ⁴² Waiskopf N., Ben-Shahar Y., Banin U. (2018): Photocatalytic Hybrid Semiconductor-Metal Nanoparticles; from Synergistic Properties to Emerging Applications. *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.) 30, e1706697, 10.1002/adma.201706697.
- ⁴³ Peer G., Dorfinger P., Koch T., Stampfl J., Gorsche C. & Liska, R. (2018): Photopolymerization of Cyclopolymerizable Monomers and Their Application in Hot Lithography. *Macromolecules* 51, 9344-9353, 10.1021/acs.macromol.8b01991.
- ⁴⁴ Li X., Liu W., Sun L., Aifantis K.E., Yu B., Fan Y., Feng Q., Cui F. & Watari, F. (2014): Resin Composites Reinforced by Nanoscaled Fibers or Tubes for Dental Regeneration. *BioMed Research International* 2014, 13, 10.1155/2014/542958.
- ⁴⁵ Mautner A. (2016): Green Materials – Nanocellulose. *Polymere. Plus Lucis* 1/2016. 45-48. <https://www.univie.ac.at/pluslucis/PlusLucis/161/S45.pdf>.
- ⁴⁶ Aspect ratio is defined as the ratio of fiber length to diameter.
- ⁴⁷ Stoudmann N., Nowack B. & Som C. (2019): Prospective environment risk assessment of nanocellulose for Europe. *Environ. Sci.: Nano*, 2019, 6, 2520-2531. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/en/c9en00472f>.
- ⁴⁸ Beisl St., Friedl A. & Miltner A. (2017): Lignin from Micro- to Nanosize: Applications. *Int. J. Mol. Sci.* 18. https://www.vt.tuwien.ac.at/fileadmin/vt/VT/Bio-refinery/IntJMolSci_2017_18_2367_reduziert.pdf.
- ⁴⁹ NanoAdd – The significance of functional fillers and nanoscale additives for plastics in the circular economy. Project no. 867865. Lead: University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna (BOKU), Department of Water, Atmosphere and Environment (WAU), Institute of Waste Management (ABF). Funded by the Austrian Research Promotion Agency (Vienna), Programme NANO EHS. <https://projekte.fgg.at/projekt/3060046>.
- ⁵⁰ Masterbatch is a solid or liquid additive for plastic used for coloring plastics (color masterbatch) or imparting other properties to plastics (additive masterbatch). Masterbatch is a concentrated mixture of pigments and/or additives encapsulated during a heat process into a carrier resin which is then cooled and cut into a granular shape. <https://en.wikipedia.org/wiki/Masterbatch>. Accessed 01.12.19.

MASTHEAD

Owner: Austrian Academy of Sciences; legal person under public law (BGBI 569/1921 idF BGBl I 31/2018);
Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Vienna

Editor: Institute of Technology Assessment (ITA); Apostelgasse 23,
A-1030 Vienna; www.oewa.ac.at/ita

Mode of publication: The NanoTrust Dossiers are published irregularly and contain the research results of the Institute of Technology Assessment in the framework of its research project NanoTrust. The Dossiers are made available to the public exclusively via the Internet portal "epub.oewa": epub.oewa.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/

NanoTrust-Dossier Nr. 052en, February 2020:
epub.oewa.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier052en.pdf

ISSN: 1998-7293

This Dossier is published under the Creative Commons (Attribution-NonCommercial-NoDerivs 2.0 Austria) licence: creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/at/deed.de



Die Bedeutung von funktionellen Füllstoffen und nanoskaligen Additiven für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft

Abschlussveranstaltung zum Projekt „NanoADD“
Wien, am 15.01.2020

Überarbeitete Version vom 31.01.2020

S. Prenner, S. Greßler, A. Kurz, S. Jung-Waclik, R. Lielacher, A. Pavlicek, S. Resch,
A. Falk, M. Huber-Humer und F. Part

Projektziele von NanoADD



Abschätzung der derzeit von der österreichischen (europ.) Kunststoffindustrie eingesetzten **Nanomaterial-basierten Advanced Materials**



Beurteilung von ausgewählten „**Advanced Nano-komposite**“ hinsichtlich potentieller Umweltauswirkungen und Recyclingfähigkeit

Projekt-internen Workshop

Desk Research

ExpertInnen-Workshop

AP2

Unternehmensanalyse

AP3

Vertiefende Markterhebung

Zwischenergebnisse

AP4

Stoffflussmodellierung

AP5

Dissemination und Ableitung von Handlungsempfehlungen



Mag.
Sabine
Greßler



Sektorenauswahl, Validierung, Gap-Analyse

Zunehmender Detailierungsgrad,

- 18.11.2018 Projektstart mit Kick-Off
- 19.03.2019 ExpertInnen-Workshop
- 08.10.2019 Präsentation der Zwischenergebnisse auf ISWA World Congress in Bilbao
- 09.12.2019 Präsentation der Zwischenergebnisse auf ICFS in Wien

ISWA...The International Solid Waste Association
ICFS...International Conference on Final Sinks

Forschungsgegenstand und Stand des Wissens

Nanotechnologie-basierte Advanced Materials:

Advanced Materials können laut EU „**neue Funktionalitäten** und **verbesserte Eigenschaften** einbringen und gleichzeitig bestehende Produkte und Prozesse wertschöpfend und **nachhaltig** gestalten. Die Forschung kann vom Material selbst (z.B. Biomaterialien), vom industriellen Sektor (z.B. Metallurgie) oder von dessen Anwendungen (z.B. Energie, Gesundheit, Verkehr) ausgehen. Die Forschung in diesem Bereich trägt den **Bedürfnissen** und Anliegen der Menschen **nach integrierten Lösungen** Rechnung, die Energie, natürliche Ressourcen und menschliche Gesundheit miteinander verbinden.“

(Quelle: <https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en/area/key-enabling-technologies>)

Definition zu Polymer-Nanokomposit:

*„Bei einem **Nanokomposit** weisen die Additive zumindest in einer Dimension **eine Größenordnung von unter 100 nm** auf und können*

***plättchen-, faser- oder partikelförmig** sein. Sie dienen dabei vor allem der Verbesserung der Zugfestigkeit, der Wärmeformbeständigkeit, des Brandschutzes, der optischen und elektrischen Eigenschaften und der Barriereeigenschaften des Kunststoffs.“*



Wichtige Anmerkung: im Rahmen dieser Studie wurden keine Pigmente sowie Oberflächenbeschichtungen inkludiert.

Forschungsgegenstand untersuchte Nano-Additive im Überblick



Mag.
Sabine
Greßler



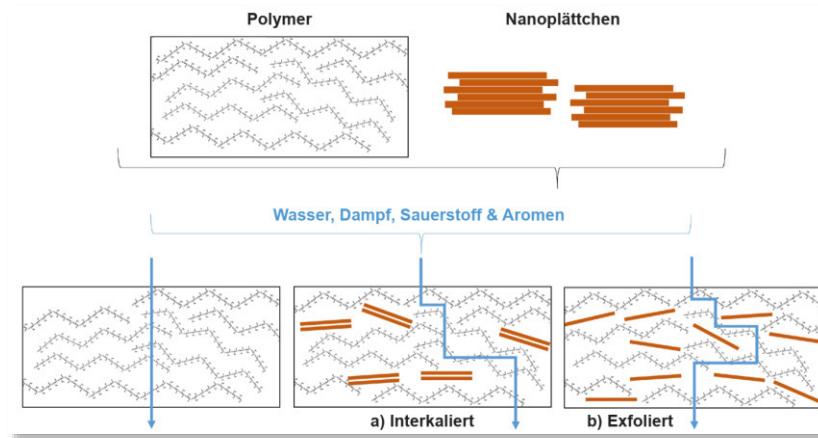
Unterteilung in:

- **Schichtsilikate**
 - Nano-Ton
- **Kohlenstoff-basierte**
 - Carbon Black (CB)
 - Carbon Nano Tubes (CNTs)
 - Graphen und Graphenoxid
- **Metalle und Metalloxide**
- **Organische Nano-Additive**
 - Cellulose
 - Lignine

Stand des Wissens Vor- und Nachteile von Nano-Additiven

„Nano-Ton“:

- Verbessern Zugfestigkeit, Bruchfestigkeit, Formbeständigkeit, Flammschutzwirkung und bieten gute Barriereeigenschaften
- Kein erhöhtes Risikopotential bei Verwendung in Lebensmittelkontaktmaterialien bisher festgestellt
- Nicht akut toxisch, aber persistent, da chemisch und thermisch sehr stabil



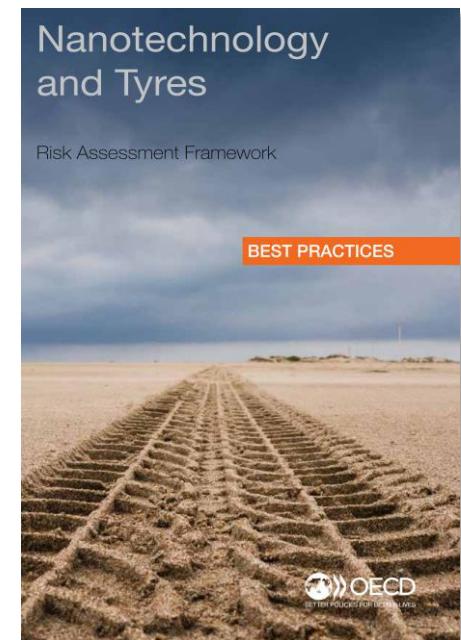
(Quelle: Greßler et al., 2019, NanoTrust-Dossier Nr. 52)

Stand des Wissens

Vor- und Nachteile von Nano-Additiven

„Carbon Black“:

- Verbessern UV-Schutz, Abrieb- und Verschleißfestigkeit in Autoreifen; ermöglichen elektrische Leitfähigkeit in Elektronik
- Freisetzung von Nanofüllstoffen durch Reifenabrieb bereits im Labor als auch in Umwelt nachgewiesen (vgl. Kole et al., 2017)
- Nicht akut toxisch; chemisch, aber nicht thermisch stabil
- Carbon Black ist durch Reifenrecycling höchst wahrscheinlich in Regranulat wiederzufinden
- Laut OECD (2014) überwiegt Umweltnutzen von ‚Green Tyres‘, da v.a. Lebensdauer verlängert wird

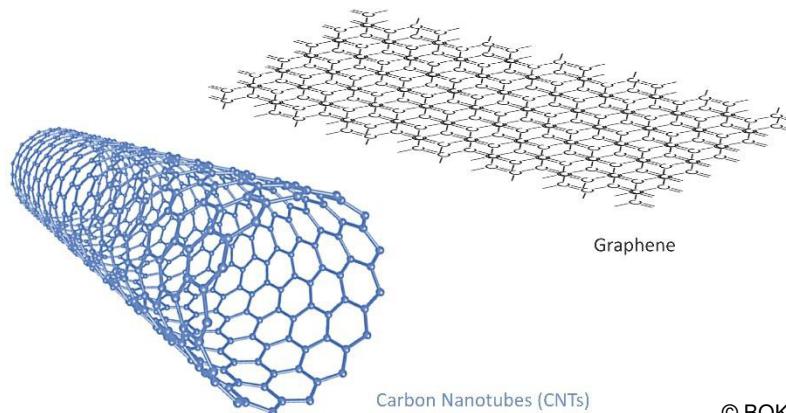


Stand des Wissens

Vor- und Nachteile von Nano-Additiven

Carbon Nano Tubes, Graphen/-oxid:

- Verbessern Widerstandsfähigkeit und ermöglichen elektrische Leitfähigkeit in Elektronik
- Freisetzung aus Polymer eher unwahrscheinlich, kann aber derzeit nicht ausgeschlossen werden (vgl. z.B. Nowack et al., 2012; 2013; Duncan, 2015; Brame et al., 2018) – wenn freigesetzt, dann birgt inhalative Aufnahme größtes Risiko
- Nicht akut toxisch, aber persistent



© BOKU

Stand des Wissens

Vor- und Nachteile von Nano-Additiven



Mag.
Sabine
Greßler



Nano-Metalle und -Metalloxide:

- **SiO₂, Al₂O₃, TiO₂:** verbessern Widerstandsfähigkeit, Hitzebeständigkeit und UV-Schutz
- **Al(OH)₃, Mg(OH)₂, Sb₂O₃, u.a.:** verbessern Flammschutzwirkung
- **Ag, Au, Cu:** ermöglichen antibakterielle Wirkung oder elektrische und thermische Leitfähigkeit
- Metallische **Photoinitiatoren** ermöglichen Additive Fertigung
- Freisetzung aus Polymer eher unwahrscheinlich, kann aber derzeit nicht ausgeschlossen werden (vgl. z.B. Nowack et al., 2012; Keller et al., 2013; Duncan and Pillai, 2015; Koivisto et al., 2017) – wenn freigesetzt, dann eher als gelöstes Metallion
- Nano-Flammschutzmittel (FSM) bieten umweltfreundliche Alternative / Ergänzung (Synergisten) zu halogenierten FSM

Stand des Wissens Vor- und Nachteile von Nano-Additiven

Cellulose- und Lignin-Nanopartikel:

- verbessern UV-Schutz, mechanische Eigenschaften und Biokompatibilität; haben teilweise biozide Wirkung
- Umweltfreundliche und biologisch abbaubare Alternative zu Glas- und Kohlenstofffasern in diversen Verbundmaterialien
- Kein erhöhtes Risiko erwartet, aber Studien zur Expositionsabschätzung fehlen





Bewertung der Marktsituation



Vorgehensweise und Methoden:

TRL 1-4 → Auswertung der wissenschaftlichen Literatur („peer-reviewed Journal Articles“)

TRL 5-7 → Auswertung aktueller EU-Projekte (EPPN-Datenbank*)

TRL 8-9 → Auswertung von Firmen-Homepages und Unternehmensbefragung

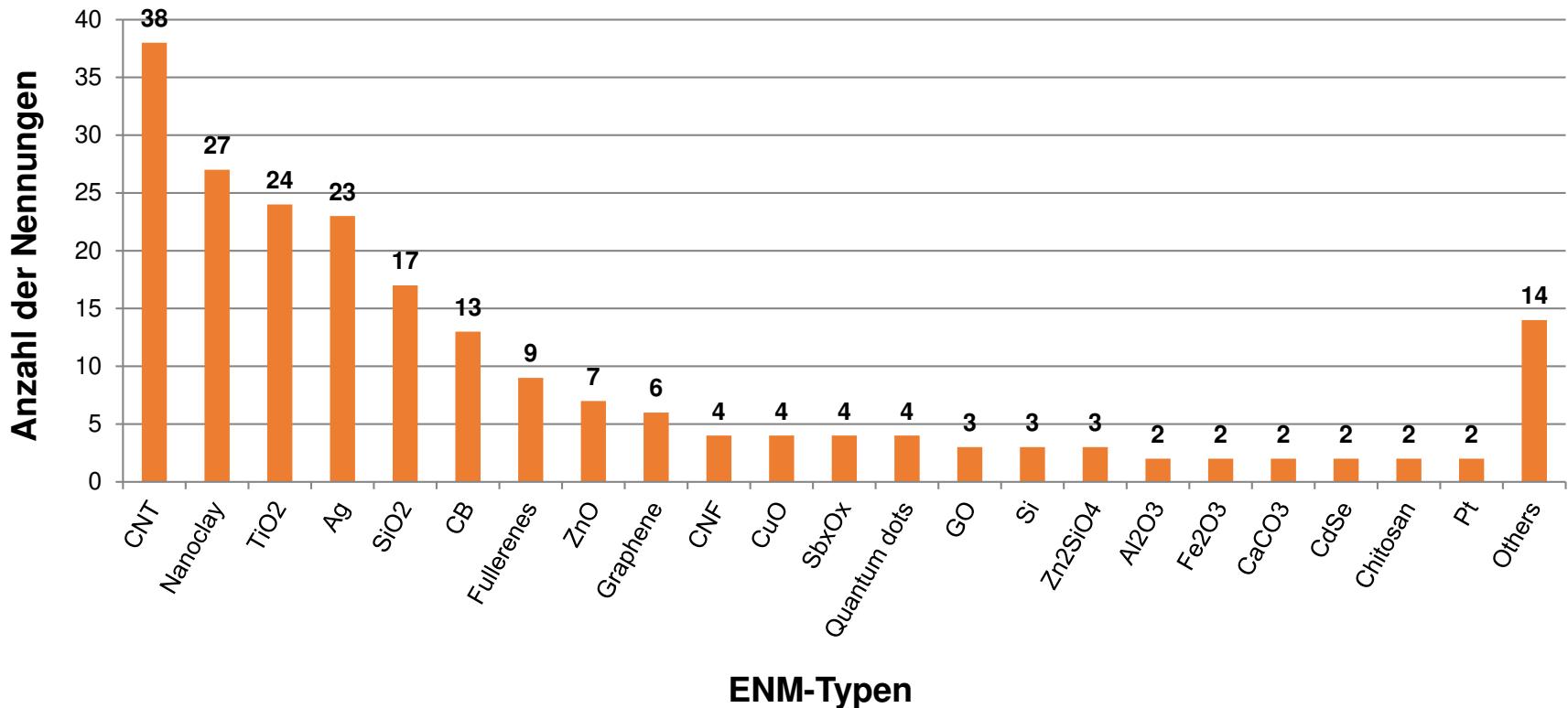
Forschungskategorie	Technology Readiness Level
Orientierte Grundlagenforschung	TRL 1 Nachweis der Grundprinzipien
Industrielle Forschung	TRL 2 Ausgearbeitetes (Technologie-)Konzept TRL 3 Experimentelle Bestätigung des (Technologie-)Konzepts auf Komponentenebene TRL 4 Funktionsnachweis der Technologie im Labor- maßstab) auf Systemebene
Experimentelle Entwicklung	TRL 5 Funktionsnachweis der Technologie in simulierter, dem späteren Einsatz entsprechender Umgebung – beim industriellen Einsatz im Fall von Schlüsseltechnologien TRL 6 Demonstration der Technologie in simulierter, dem späteren Einsatz entsprechender Umgebung – beim industriellen Einsatz im Fall von Schlüsseltechnologien TRL 7 Demonstration des Prototyp(-systems) in Einsatzumgebung TRL 8 System technisch fertig entwickelt, abgenommen bzw. zertifiziert
Markteinführung	TRL 9 System hat sich in Einsatzumgebung bewährt, wettbewerbsfähige Produktion im Fall von Schlüsseltechnologien

(Quelle: Forschungskategorien der FFG, Stand Nov. 2019)

* European Network for Pilot Production Facilities and Innovation Hubs

Bewertung der Marktsituation auf Basis wissenschaftlicher Artikel

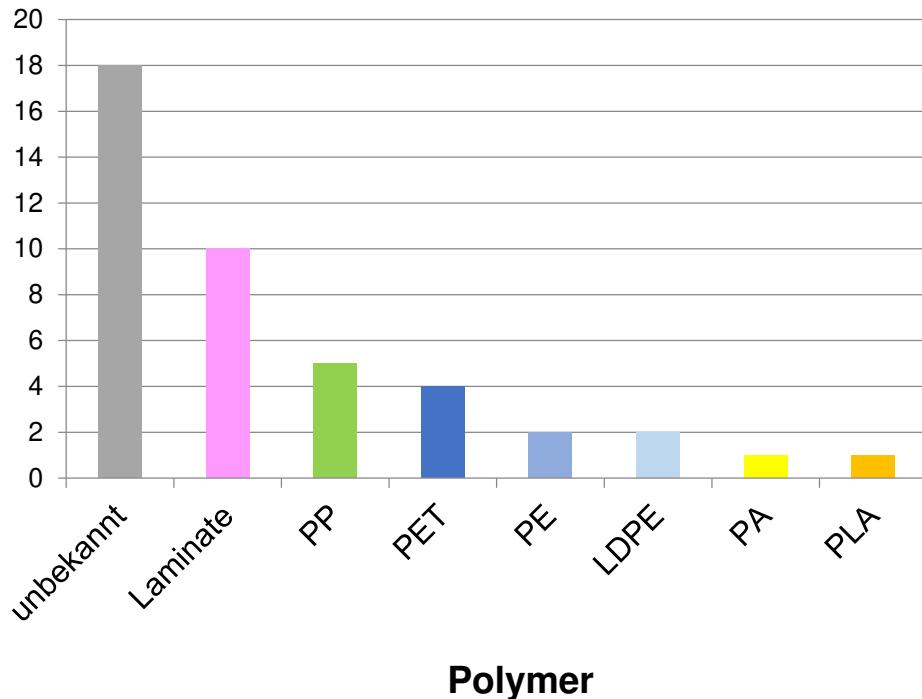
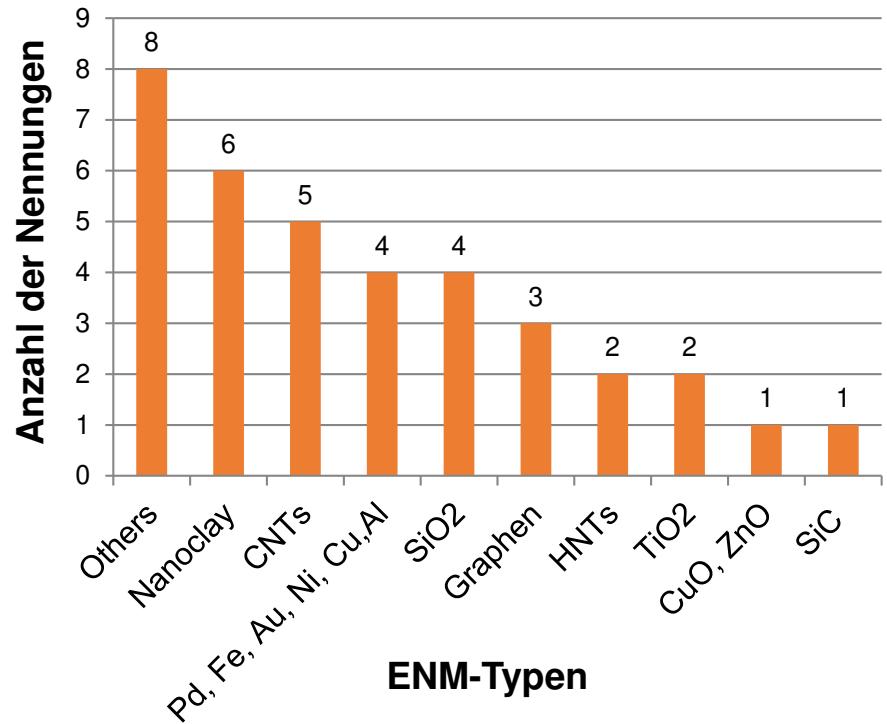
TRL 1-4 (scientific articles)



(n = 40 peer-reviewed articles zur Kunststoffentwicklung)

Bewertung der Marktsituation auf Basis von durchgeführten EU-Projekten

TRL 5-7 ('pilot lines')



(n = 37 'pilot lines' zur Kunststoffentwicklung)

Bewertung der Marktsituation auf Basis offizieller Firmen-Homepages

TRL 8-9 (Herstellerangaben)

Sportartikel:

- **Graphen, CNT, Fullerene** in Fahrradreifen, -rahmen, -helmen; Sportschuhen; Rackets
→ Verbesserung der **mechanischen Widerstandsfähigkeit** bei gleichzeitiger Gewichtsreduzierung



Wichtige Anmerkung: In diesen Fällen gilt keine Deklarationspflicht. Die Informationen basieren ausschließlich auf freiwillige Anhaben des Herstellers bzw. der Händler (Marketing).

TRL 8-9 (Herstellerangaben)

Automobilindustrie :

- **CNTs** in Kraftstofffiltergehäuse → elektrische Leitfähigkeit
- **Nano-Ton** in Zahnriemenabdeckungen, Stoßdämpfer, Karosserieteile, Treibstofftanks → **höhere Zugfestigkeit und Wärmeformbeständigkeit**
- **Carbon Black** in Autoreifen → verringerte innere Reibung, **besserer Rollwiderstand** (Verlängerung der Lebensdauer, geringerer Benzinverbrauch)



Diskussion der Zwischenergebnisse während ExpertInnen-Workshop



Mag.
Sabine
Greßler

TeilnehmerInnen:

- 3 Personen aus Kunststoffbranche
- 3 Personen von Consulting-Unternehmen
- 7 BehördenvertreterInnen (AUVA, BMASGK, BMNT, BMVIT, FFG, MA 48)
- 11 Personen aus Wissenschaft & Forschung

Ablauf:

1. Keynote: „*Wo stehen wir am Weg zur Circular Economy von Kunststoffverpackungen*“
2. Zwischenergebnisse zu Kunststoff-basierten „Advanced Materials“
3. World Café: Diskussion über Chancen und Risiken (Grundlage für Feedbackrunde)

Diskussion der Zwischenergebnisse während ExpertInnen-Workshop



Mag.
Sabine
Greßler



© BOKU

Ergebnisse aus ExpertInnen-Workshop bzw. „World Café“



Methodischer Ablauf:

- 20 min je Themenschwerpunkt
 - ❖ Schwerpunkt 1 „**Anwendungspotenziale**“
 - ❖ Schwerpunkt 2 „**Chancen und Risiken**“
 - ❖ Schwerpunkt 3 „**Herausforderungen im Recycling**“
- Zusammenfassung in Protokollform
- Feedback-Runde per Email

Ergebnisse aus World Café – Schwerpunkt 1: „Anwendungspotenziale“



Derzeitige Verwendung:

- Nano-TiO₂ und -SiO₂ für Rückseite von Solarzellen, kratzfeste Beschichtungen, Rohren aus dem Baubereich
- Carbon Black für diverse industrielle Anwendungen und für Kosmetika
- Holzfaserstoffe als Additive in Baumaterialien

Trends:

- Katalysatoren, Additive Fertigung (3D-Druck), Elektronik, Sensorik, Medizin- und Verpackungstechnik (z.B. Nanozellulose und CNTs)

Bedarf:

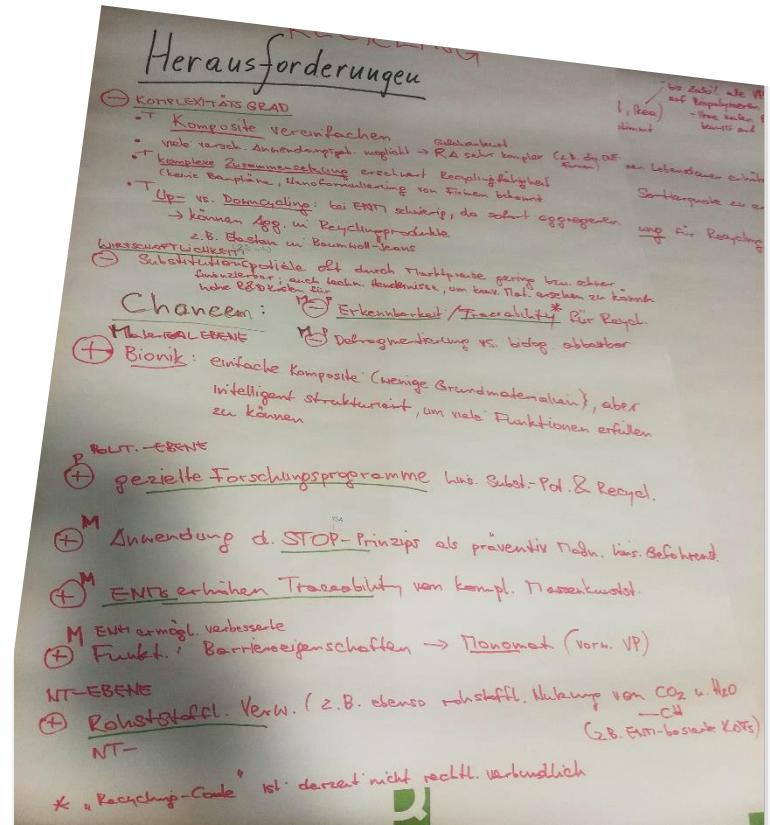
- Biobasierte Kunststoffe, geschäumte Kunststoffe, Kunststofffilter für Abgase; interessantes Preis-Performance-Verhältnis; Gesundheitsschutz in der Produktion

Ergebnisse aus World Café – Schwerpunkt 1: „Anwendungspotenziale“



Hemmnisse:

- EHS-Bedenken (Gesundheitsschutz, Anreicherung beim Recycling, Sicherheit bei Nutzung und bestimmungsfremder Nutzung im semi-professionellen Bereich)
- Auswirkung auf Recycling noch nicht geklärt
- Komplexes Patentrecht (Veröffentlichung bei Patentierung, Frage der Durchsetzbarkeit eines Patentes)



Ergebnisse aus World Café – Schwerpunkt 2: „Chancen und Risiken“



Chancen:

- Nutzung von Barrierefunktionen (Gasbarrieren für Lebensmittelverpackungen)
- Substitution durch biobasierte Kunststoffe: Vorteil biologische Abbaubarkeit, wenn unter bestimmten Konditionen der Abbau tatsächlich funktioniert (generelle Anmerkung: Biokunststoffe bringen derzeit kaum Umweltvorteile)

Voraussetzungen:

- maßgeschneiderte Verbundstoffe im Sinne von „Design for Recycling“
- Anreizsystem für Rücknahme
- Mehrwert gegenüber konventionellem Produkt muss ersichtlich sein
- Bioplastik dient derzeit primär Marketingzwecken – weitere Anreize fehlen

Risiken / Herausforderungen :

- Fehlender regulatorischer Rahmen außerhalb der Kosmetik, Novel-Food- sowie Biozid-Verordnung
- Wissenslücken hinsichtlich Langzeitfaktoren und Latenzzeiten
- fehlende Herstellerangaben über die Formulierung erschwert umfassende Risikoabschätzung (Anmerkung: sobald Hersteller REACH-konforme Stoffe verwenden, wird automatisch von allgemeiner Sicherheit ausgegangen)
- Verantwortung in Schadensfällen bisher nicht geklärt (Gruppenkonsens darüber, dass Verantwortung durch den Inverkehrbringer (B2C) übernommen werden sollte)

Ergebnisse aus World Café – Schwerpunkt 3: „Herausforderungen im Recycling“



Technische Herausforderungen:

- Verbundwerkstoffe erschweren Recyclingfähigkeit
- keine ‚Traceability‘ von der Produktion bis zum Recycling
- Up- und Down-Cycling ist bei ENMs schwierig, da diese sofort aggregieren
- bei biobasierten (Nano-)Produkten sind die genauen Abbaumechanismen noch nicht bekannt

Wirtschaftliche Herausforderungen:

- Entwicklungskosten für Nanoprodukte verhältnismäßig sehr hoch
- Substitution von gefährlichen Stoffen oder kritischen Rohstoffen durch ENMs nur interessant, wenn ökonomisch sinnvoll

Ergebnisse aus World Café – Schwerpunkt 3: „Herausforderungen im Recycling“



Chancen auf Materialebene:

- Bionik bietet Grundlage für einfachere Komposite (mit wenigen Grundmaterialien und intelligenter Strukturierung können viele Funktionalitäten generiert werden, wie z.B. bei Lotus-Effekt)
- Einsatz von „Nanotracer“ könnte allgemeine „chemische Traceability“ von Kunststoffen erhöhen
- Durch ENMs können Monomaterialien hergestellt werden (z.B. Nanoton-haltige Kunststoffverpackung mit verbesserten Barriereeigenschaften)

Chancen auf nanotechnologischer Ebene:

- Durch den Einsatz von Nanotechnologie können Prozesse in der rohstofflichen Kunststoffverwertung optimiert werden (z.B. Nanomaterial-basierte Katalysatoren, die die Nutzung von natürlichen Kohlenstoffquellen ermöglichen)

Ergebnisse aus World Café – Schwerpunkt 3: „Herausforderungen im Recycling“



Chancen auf politischer Ebene:

- Gezielte Forschungsprogramme hinsichtlich Substitutions- sowie Recyclingpotentiale
- Förderung für Umsetzung freiwilliger Selbstverpflichtung (IKEA hat sich z.B. bis 2030 zum Ziel gesetzt, dass alle Verpackungen aus Biopolymeren bestehen)
- Erstellung von Design-Guidelines für recyclingfreundliche Kunststoffprodukte
- Einführung von Mehrwegsystemen
- Bewusstseinsbildende Maßnahmen zum sorgsamen Umgang und Recycling



Ergebnisse aus vertiefender Befragung in österreichischen Unternehmen

Ergebnisse der Unternehmensbefragungen in Forschung & Entwicklung



Neue, zukünftige Einsatzgebiete – Beispiele:

- ENM-Einsatz als ‚Sicherheitspigmente‘ zum Nachweis der Identität des Produktes möglich (TiO_2 = Basiskomponente; Ceroxid, Yttrium und Ytterbium für Lumineszenz; Größenordnung lt. Befragten mind. 300nm)
- Selbstschmierende Lager mit nanoskaligen Glaszusätzen → Ersatz asbesthaltiger Inhaltsstoffe wird erprobt
- Sensortechnik: Einsatz von Graphen, Graphenderivaten
- „Nano“ sei generell eher als Coating interessant und nicht als Füllstoff

Wahrgenommener TRL seitens F&E:

- TRL9 für Carbon Black, SiO_2 und TiO_2
- TRL4 für Graphen

Ergebnisse der Unternehmensbefragungen bei Compoundierer & Base Chemicals Hersteller



Mag.
Sabine
Greßler



Wurden ENMs bereits eingesetzt?

- Es gibt Erfahrungen mit CNTs und Nanozellulose bei Befragten, aber bisher keine (ökonomisch) sinnvollen Anwendungen
- Graphite (seit ~20 Jahren): Leifähigkeit (radiale Richtung)

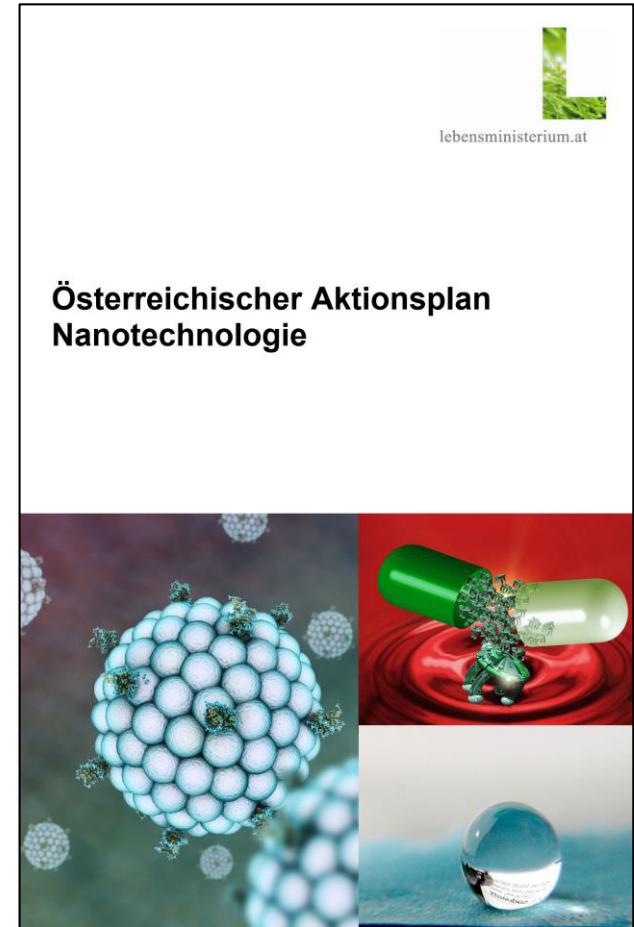
Wieso wurden ENMs bisher nicht eingesetzt?

- Mehrwert noch nicht ersichtlich, da gewünschte Effekte auch durch Mehrschichtverbunde erzielt werden
- ENMs bei befragten Unternehmen seitens ihrer Zulieferer nicht beworben
- Prozessstabilität sei nicht gegeben
- Preis sei zu hoch

Ergebnisse der Unternehmensbefragungen bei Compoundierer & Base Chemicals Hersteller

Befragung zu EHS-Thematik und Regulative:

- „Safety-Levels“ hängen vorwiegend vom Einsatzbereich und -ort ab
- REACH-VO muss eingehalten werden
- Recycling-Regelungen seitens mehrerer Befragten gewünscht, da sich ENMs beim Recycling „aufsummieren“
- Unterschiede in Europa ersichtlich: z.B. Belgien, Dänemark und Frankreich mit strengerer Gesetze



Ergebnisse der Unternehmensbefragungen bei Compoundierer & Base Chemicals Hersteller

Trends:

- Vorteile bei elektrischer/thermischer Leitfähigkeit, Flammenschutz (Halogenersatz), antibakterielle Wirkung bei Hygieneausrüstung (tatsächlicher Einsatz noch nicht vorhersehbar)
- Polymer-Nanostrukturen mit speziellen Eigenschaften durch *self-assembly*, *phase separation* oder *charged traps* (Barriere für Elektronen) → ohne sonst. Additive sei damit eine Steuerung der Eigenschaften möglich

Trends hinsichtlich Kreislaufwirtschaft:

- Ein verdoppelter Einsatz von Kunststoffen wird in den nächsten Jahren erwartet
- Kreislaufwirtschaft sei die Zukunft → angestrebtes Ziel: 5-9 Mal im Kreislauf führen und erst dann verbrennen → dafür seien neue Kunststoffentwicklungen seitens befragter Unternehmen nötig
- Einsatz von Recyclingstoffen kommt laut Befragten auf Anwendung an (in Automobilbranche z.B. schwierig, da meist nur „A-Ware“ eingesetzt wird)

Ergebnisse aus Unternehmensbefragungen bei Verarbeitungsbetrieben

Wieso werden derzeit noch keine ENMs eingesetzt?

- Befragte sind Hersteller zertifizierter Teile → strenge Vorgaben
- Produktionsstätten sind oftmals nicht für innovative Verfahren ausgestattet
- Probleme der Dispergierbarkeit
- zu hohes Preisniveau
- ENMs für „Standardprodukte“ oft nicht geeignet
- Qualitätsprobleme bei großer Produktionsmengen
- mangelndes Spezialwissen hinsichtlich Verarbeitbarkeit
- Erwartete Funktionalität oftmals nicht erfüllt
- Einfluss auf Mensch und Umwelt ungewiss
- Für einige Unternehmen sei es unklar, wie sich ENM-Einsatz auf Recycling auswirkt

Ergebnisse der Unternehmensbefragungen bei Verarbeitungsbetrieben



Befragung zu EHS-Thematik:

- Momentan keine speziellen Vorkehrungen beim ENM-Einsatz in den befragten Unternehmen (meist Bezug von bereits eingefärbter Polymermatrix); es sei aber generell Vorsicht beim Umgang mit ENMs geboten; bei mechanischer Bearbeitung sei keine EHS-Problematik zu erwarten, da ENMs in Matrix gebunden sind

Befragung zur Entsorgung:

- Bei befragten Unternehmen sind keine speziellen Entsorgungswege für nanohaltige Teile vorhanden

Befragung zum Recycling:

- Regranulat nimmt laut Befragten immer mehr zu, aber nicht in Automotive-Sektor; Wunsch nach mehr Vereinheitlichung; generell sei laut den meisten der Befragten kein Qualitätsproblem durch Recycling von nanohaltigen Polymeren zu erwarten

Ergebnisse der Unternehmensbefragungen bei Verarbeitungsbetrieben



Trends:

- Wenn Preisniveau passt, werden laut Interviewpartnern CNTs vermehrt eingesetzt – z.B. elektrische Leitfähigkeit, elektromagnetische Abschirmung
- Generell wird von einigen der befragten Personen erwartet, dass weniger Additive eingesetzt werden, um dadurch Recyclingfähigkeit zu erhöhen
- Bei den meisten Unternehmen ist auch zukünftig kein Einsatz von (zusätzlichen) ENMs geplant
- Kein Angebot für befragte Unternehmen seitens ihrer Zulieferer, etc.
- Gewünschte Eigenschaften: Temperaturstabilität/Flammschutz, Hochwertigkeit von Oberflächen (Kratzfestigkeit, Glanz, antibakterielle oder „Easy-to-clean“-Oberflächen), Prozessvereinfachungen, verringertes Gewicht, etc.

Ergebnisse aus Unternehmensbefragungen bei Verarbeitungsbetrieben

Sektor	Basispolymer	Jährlich produzierte Kunststoffmenge	Export-anteil	Tatsächlicher ENM-Einsatz	Eingesetzte ENM-Menge	ENM-Einsatzmenge in Ö
Automotive	PA 6.6	960 t/a	ca. 80%	Nein	CB 20% (nicht als ENM gesehen), schwarze Farbe	35 t/a CB (Annahme: 90% schwarze Teile)
Elektrik-und Elektronik, Automotive	Thermoplaste: PA6, PA 6.6, PBT, PE, PO, POM, Compounds	4.500-5.000 t/a	-	Nein	CB 0,8-1% (nicht als ENM gesehen), schwarze Farbe – ca. 2% Masterbatch, fast 100% schwarze Teile	10 t/a CB (Annahme: 80% Export)
Automotive	Thermoplaste: ABS-PC, PC, POM, PA	4.000-5.000 t/a	ca. 90%	Nein	CB >50% (nicht als ENM gesehen), schwarze Farbe	225 t/a CB (Annahme: 90% schwarze Teile)
Automotive	PA 6.6, PA 6, POM, PBT	10.000-20.000 t/a	ca. 80-90%	Nein	CB (nicht als ENM gesehen), schwarze Farbe, 1% Masterbatch	-
Automotive	ABS, PC, PS, ABS/PC, PMMA	10.000 t/a	ca. 95%	Ja	CB (nanoskalig?), TiO ₂ (nanoskalig?), Metalle, Nanoclay	-



Ergebnisse aus vertiefender Marktanalyse und Datenbankauswertung

Ergebnisse aus vertiefenden Marktanalyse

Auswertung von Herstellerangaben

Methodische Vorgangsweise:

- Auf Basis Zwischenergebnisse wurden **technische Datenblätter** von Anbietern für Kunststoffadditive näher durchleuchtet
- **Nano-Klassifikation** erfolgte auf Basis von Herstellerangaben zur **Partikelgröße** und/oder **spezifischer Oberfläche** (laut EU-Definition „nano“, wenn VSSA > 60 m²/cm³)
- Bevorzugt jene Additive ausgewählt, die bei Firmenpartner bereits vom Kunden gewünscht und/oder tatsächlich verarbeitet wurden

VSSA...Volume-Specific Surface Area

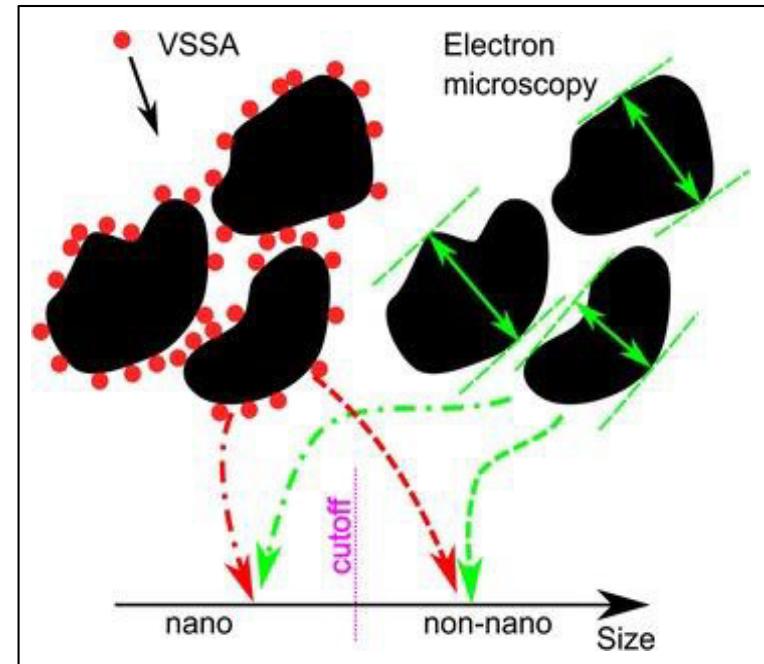


Abb.: Schematische Darstellung der Herausforderung bei VSSA-Bestimmung zur Nano-Klassifikation (Quelle: Wohlleben et al., 2017)

Ergebnisse aus vertiefenden Marktanalyse

Auswertung von Datenblättern

Kunststoffadditiv	Nano-skaliq	Primär-partikelgröße	Spez. Oberfläche (Methode)	Hersteller – Beispiele	Produktname® – Beispiele
„Nano-Ton“ (als Komposit oder $\text{H}_4\text{Al}_2\text{O}_9\text{Si}_2$)	ja	k.A.	k.A.	LG Chemical	HYPERIER PA-PE Nanoclay Compound
	ja	D = 30-70 nm, L = 1-3 µm	k.A.	Applied Minerals, Inc.	HALLOYSITE NANOCLAY
Kaolin	nein	<1 µm	7-32 m²/g (BET)	U.S. Silica, Thiele Kaolin Company, Imerys	KAOLIN, SK-T, HEXAFILL
CNTs	ja	D < 50 nm, L = 15 µm	>1000 m²/g (BET)	ARRY, Nanocyl, OCSiAl, Carbon NT&F 21, Nanoshel	(funktionalized) SWCNTS, DWCNTS, MWCNTS
Carbon Black	ja	11-30 nm	30-650 m²/g (BET)	Orion	COLOR BLACK FW, PRINTEX 95, SPECIAL BLACK
Siliziumdioxid (SiO_2)	ja	12-14 nm	220 m²/g (TEM)	Evonik	AEROSIL
	nein	k.A.	6 m²/g (BET)	Quarzwerke	SIKRON
Kupferoxid (Cu_2O)	fraglich	k.A.	k.A.	American Chemet Corporation	PURPLE COPP 97N
Antimonoxid (Sb_2O_3)	nein	1 µm	k.A.	ICL	IROTEC
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	nein		3-6 m²/g (BET)	Nabaltec	NABALOX
Titandioxid (TiO_2)	nein	0,4 µm	3-8 m²/g (BET)	Chemours	TIPURE
Aluminumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	nein	k.A.	8 m²/g (BET)	Nabaltec	APYMAG
Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	nein	k.A.	11 m²/g (BET)	Sibleco	SECUROC
Zinkborat ($(\text{ZnO})_x(\text{B}_2\text{O}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z$)	nein	1,8 µm	k.A.	Borax	FIREBRAKE
BaSO_4	nein	5-12 µm	k.A.	SUNNS CHEMICAL & MINERAL CO.,LTD	LITHOPONE
Hydrotalkit					
Nanogold					
Hydrocalcit ($(\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$)					keine kommerzielle Anwendung gefunden
Nanocellulose					

Ergebnisse aus vertiefenden Marktanalyse

Auswertung der Industriedatenbank



Methodische Vorgehensweise zur Abschätzung des Marktpotentials:

- „AMI“-Industriedatenbank als Grundlage – darin sind >200 österreichische Firmen in verarbeitenden Kunststoffindustrie (im Spritzgussverfahren) gelistet
- Abschätzung erfolgte anhand angegebener Produktionskapazitäten und sogenannte „Schussgewichte“

Ergebnisse aus Abschätzung:

- 41 Firmen würden in Frage kommen, um Kunststoffteile mit folgender Funktion herzustellen: elektrisch/thermisch leitfähig, Gasbarriere, mechanische Verstärkung oder Flammschutzwirkung
- Hochrechnung ergab für Österreich ein theoretisches Marktpotential für Polymer-Nanokomposite von 3.000-16.000 t/a



Durchführung einer Stoffflussanalyse

Methodische Vorgehensweise:

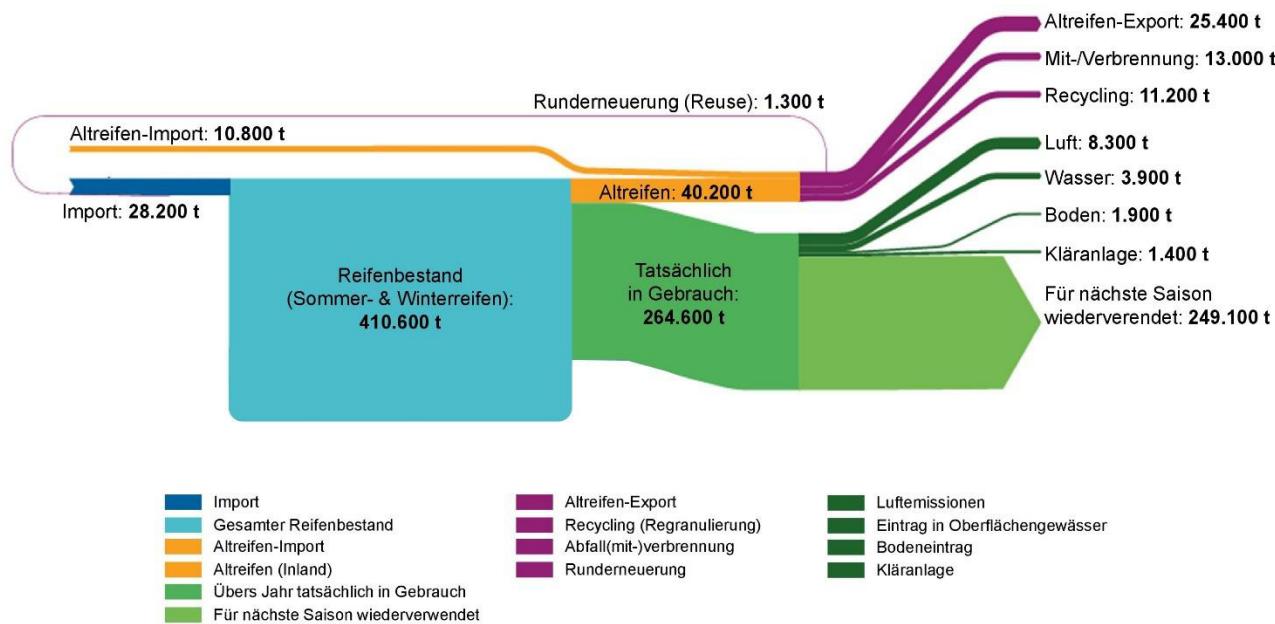
- Verwendete Software für probabilistische Stoffflussanalyse (SFA):
 - e!Sankey auf „Güterebene“ (= Reifen)
 - STAN auf „Stoffebene“ (= Carbon Black)
- Räumliche bzw. zeitliche Systemgrenze = Österreich für 2018
- SFA-Inputwerte basierten auf:
 - Nano-Klassifikation auf Basis technischer Datenblätter
 - Relevante Daten der STATISTIK AUSTRIA, aus BAWP u.a. zu Reifenmenge (t/a) und gefahrener Kilometerleistung (km/a)
 - Untersuchte Fahrzeuge: Autos, LKWs, Wohnmobile, Busse u.a.
 - Literaturgestützte Annahme, dass 85 Massen-% der Reifen aus Kunststoffen bestehen (davon ca. 26% Carbon Black als UV-Stabilisator und Füllstoff)
 - Wissenschaftliche Publikationen hinsichtlich Reifen- und nano-spezifischen Transferkoeffizienten



© BOKU

Stoffflussanalyse Ergebnisse auf Reifen- bzw. Güterebene

- 2018 waren rund **264.600 t Fahrzeugreifen (nur Kunststoffanteil)** in Österreich tatsächlich in Verwendung (ca. 64% des Gesamtbestands), 26% wurden zwischengelagert (Winterreifen) und **10% wurden sachgemäß entsorgt**.
- **15.600 t werden jährlich durch Reifenabnutzung emittiert** (ca. 6% der in Gebrauch befindlichen Reifen), wovon ca. **0,2 t Nanoplastik, 500 t Mikroplastik < 5 µm** und ca. **15.100 t Mikroplastik > 5 µm** sind.



Stoffflussanalyse Ergebnisse auf Carbon Black- bzw. Stoffebene

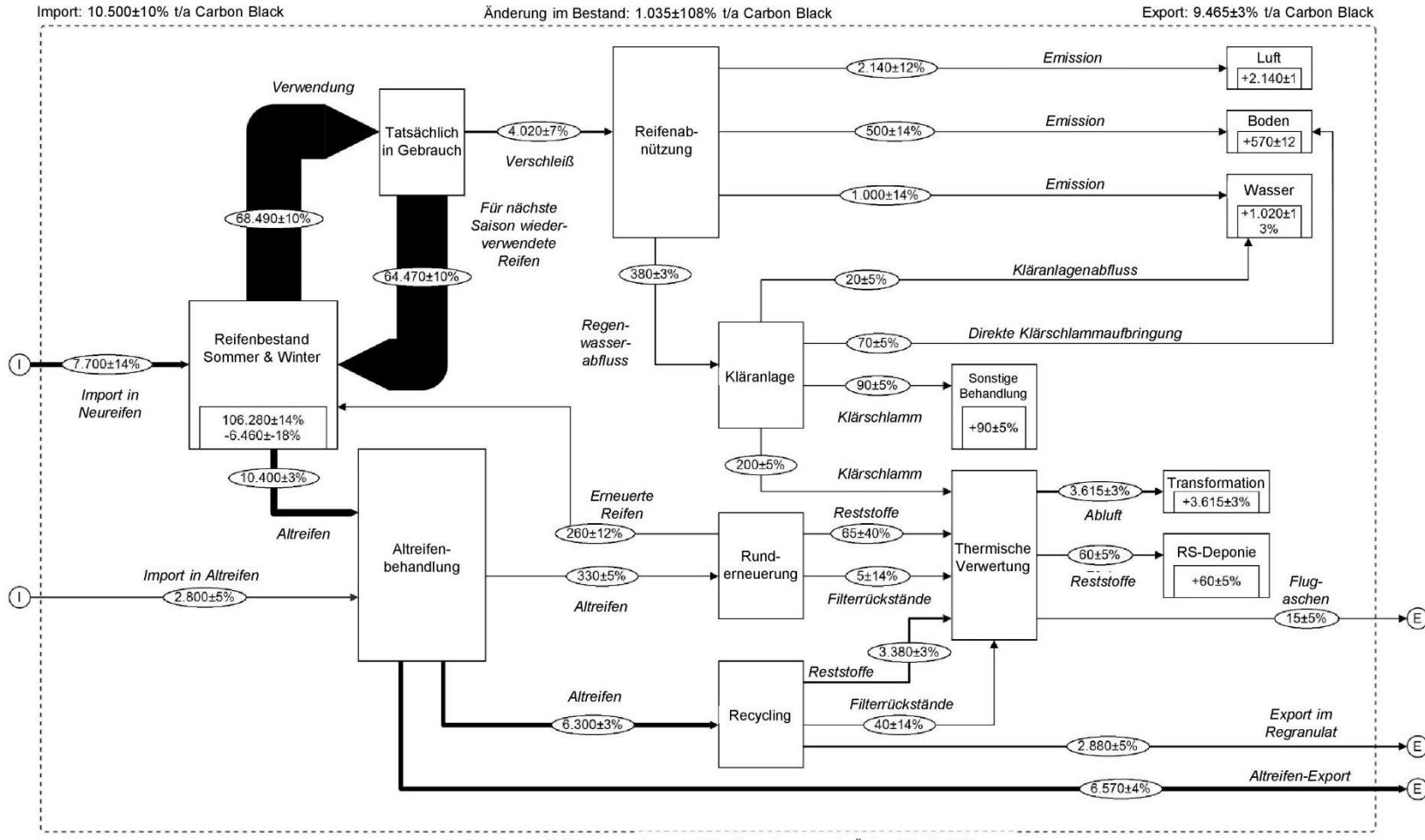


BRIMATECH

POLYMER
WERKSTATT

BIO
NANONET

Mag.
Sabine
Greßler

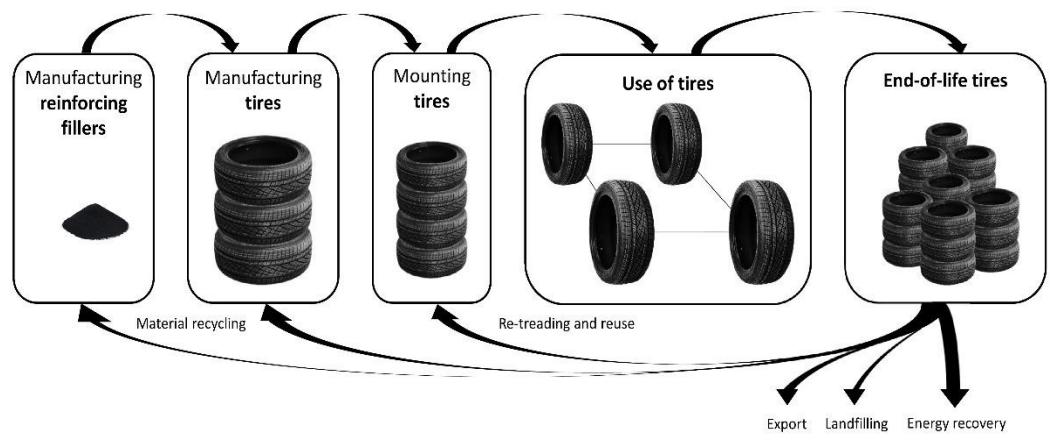


- Vorhandene Datengrundlage ermöglichte **hohen Detailierungsgrad** in Umweltmodellierung zur Berechnung der Feinstaubbelastung durch Reifen
- **64% des Gesamtreifenbestands sind tatsächlich in Verwendung**, 26% werden zwischengelagert bzw. nicht regelmäßig genutzt (Winterreifen)
- **6 Massen-% aller in Nutzung stehenden Reifen werden durch Abnutzung diffus freigesetzt** und führen zu Luft-, Boden- und Wasserverschmutzung
 - Laut Fachliteratur besteht Reifenabrieb vorwiegend aus Partikel in der Größe von ca. 10 nm bis 600 µm (c.f. Kole et al, 2017)
 - Inhalative Aufnahme von ultra-/feinen Partikeln (mikro und nano) verursacht höchstes Risiko → laut WHO sind weitere Maßnahmen zur Eindämmung der **Feinstaubbelastung** dringend notwendig.
- **24% an Carbon Black, welches durch Altreifen anfällt, wird im Kreislauf gehalten**
- **76% der Carbon Black-haltigen Abfälle werden während Abfallverbrennung zu CO₂ umgewandelt oder fallen als Reststoffe während mechanischer oder thermischer Abfallbehandlung an**

Zusätzliche Studien nötig zur Bestimmung der:

- **PBT-Eigenschaften (Persistenz, Bioakkumulation, Toxizität)** von primärem und sekundärem Nano- und Mikroplastik, als auch von freigesetzten Additiven
- **Freisetzungsraten während Entsorgungsphase** (z.B. beim Shreddern oder Runderneuern)
- **Transferraten in andere Recyclingprodukte** („Kreuzkontamination“)

„Obwohl derzeit Nanomaterialien in nur sehr geringen Mengen in Reifen (‘Green tires’) eingearbeitet werden, werden vermehrt sekundäre, defragmentierte Nanopartikel freigesetzt.“



© BOKU



Fazit und Ableitung von Handlungsempfehlungen

Zusammenfassung

- Vertiefende Marktanalyse hat ergeben, dass 4 von 17 (24%) der in Frage kommenden Additive **laut Herstellerangaben in Nanoform** erhältlich sind (**Carbon Black, CNTs, Nano-Ton, TiO₂ und SiO₂**)
- Eigene Berechnungen haben ergeben, dass **zukünftiges, theoretisches Marktpotential** in Österreich für **Polymer-Nanokomposite** bei rund **3.000-16.000 t/a** liegt
- 4 von 5 befragten, österreichischen Unternehmen gaben bekannt, dass **derzeit keine Nano-Additive verarbeitet** werden; 1 Unternehmen hat bereits Nano-Ton verarbeitet (Menge unbekannt)
- **Identifizierte Hemmnisse** aus Stakeholder-Workshop:
 - Preis des Additivs derzeit im Vergleich zum Bulk-Materialien viel zu hoch
 - Entwicklungskosten für Nano-Polymerkomposite sehr hoch
 - Einarbeitung (Dispergierung) in Polymermatrix sehr schwierig
 - Bedenken hinsichtlich EHS und Recycling

Hauptaussagen aus Unternehmensbefragung:

- Carbon Black, SiO₂ und TiO₂ werden von verarbeitenden Betrieben meist nicht als ENM gesehen bzw. ist es oft unklar, ob das Additiv nanoskalig ist
- Zu **Carbon Black**: Es gibt laut Befragten Qualitätsabstufungen – je feiner/nanoskaliger, desto besser durchmischbar
- Zu Nano-Additive generell: Werden laut befragten Unternehmen bereits bei Rohstoffherstellern eingesetzt – **geheime Rezeptur** und daher oft kein genaues Wissen über Größenordnung vorhanden
- Wunsch nach **gesetzlicher Vereinheitlichung**:
 - Flammschutz: Laut Befragten besonders bei E-Mobilität wichtig; gesetzliche Vereinheitlichung der Standards im Bereich Flammschutz gewünscht; wird als guter Startpunkt für weitere Regelungen im Kunststoffbereich gesehen
 - Generelle Vereinheitlichung der gesetzlichen Regelungen für Kunststoffrecycling mit Hinblick auf Kreislaufwirtschaft gewünscht

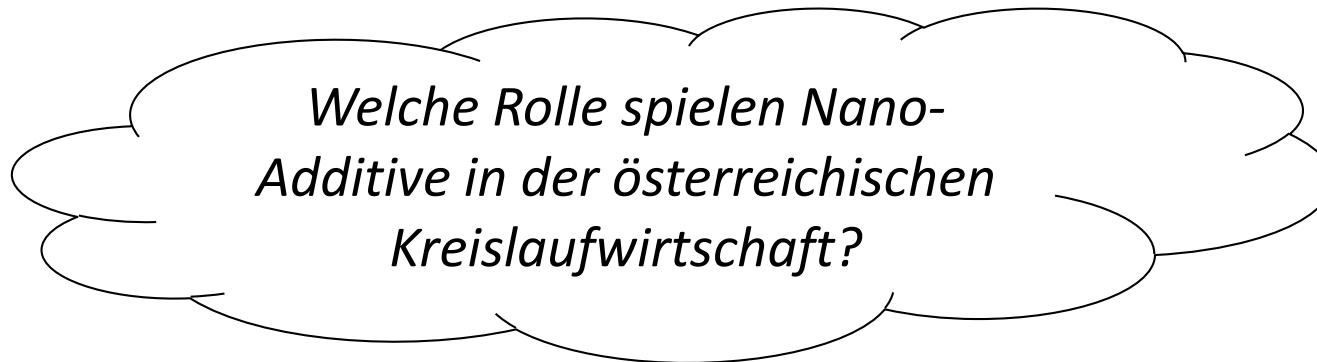
Zusammenfassung

Hauptaussagen aus Unternehmensbefragung:

- Kein Angebot seitens der Zulieferer laut befragten Unternehmen vorhanden
- Genannte Hemmfaktoren: Preis, Prozessstabilität, Auswirkungen auf Mensch & Umwelt → zukünftig bei den meisten Befragten kein (weiterer) Einsatz geplant
- Einsatz Nano-Additiv derzeit von Befragten hauptsächlich im Bereich von Oberflächen und Lacken wahrgenommen

Kernaussagen aus Stoffflussanalyse:

- Vertiefende Marktanalyse hat ergeben, dass in Reifen eingesetztes Carbon Black meist nicht nanoskalig ist
- Carbon Black (Bulk) spielt mengenmäßig in der österreichischen Kreislaufwirtschaft eine große Rolle, da Autoreifen stofflich verwertet werden
- Autoreifenabnutzung führt sowohl zu nano-, als auch mikroskaligem Abrieb von Kunststoff und spielt große Rolle in Feinstaubbelastung durch Verkehr



- Nanoskalige(s) Carbon Black und Pigmente haben höchst wahrscheinlich große Bedeutung, obwohl im Speziellen Autoreifen nicht in Österreich produziert werden bzw. Pigmente per Definition bisher nicht als „nano“ klassifiziert werden
- Andere, untersuchte Nano-Additive spielen eher untergeordnete Rolle
- Sekundäre Nanopartikel entstehen auch bei Abnutzung von Produkten ohne ENMs

Handlungsempfehlungen auf regulatorischer Ebene



Mag.
Sabine
Greßler

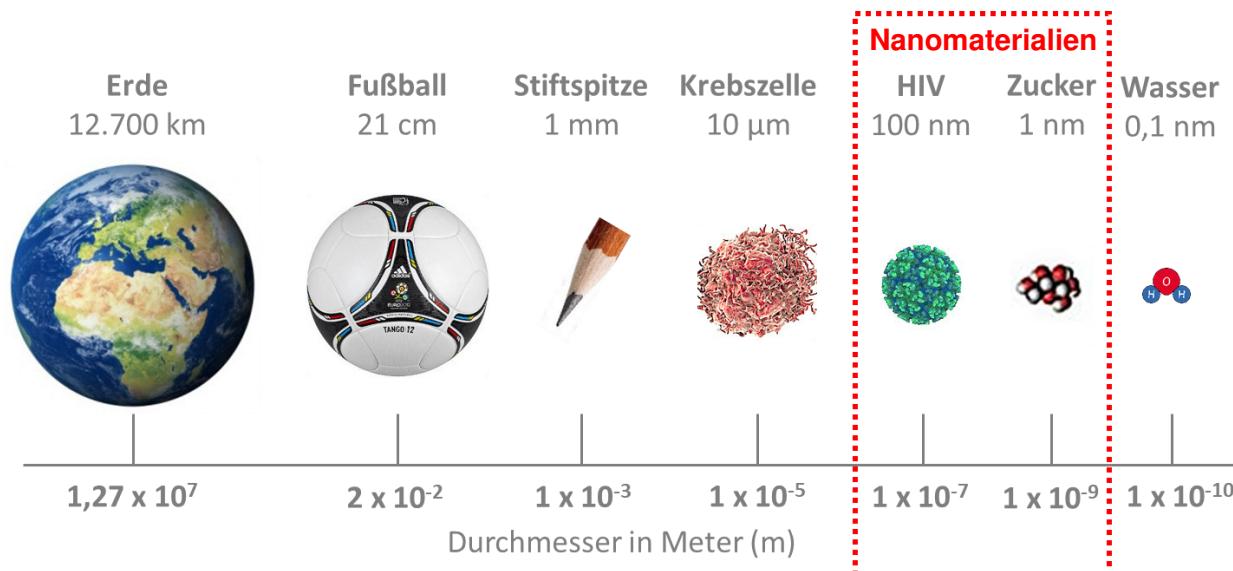
- Erweiterung des regulatorischen Rahmens für die **verpflichtende Angabe der eingesetzten Nanomaterialien** (Typ, Menge, Partikelgröße, spezifische Oberfläche)
- **Vereinfachung der Nano-Definition**, da Klassifikation auf Basis von spezifischer Oberfläche (VSSA) nicht praktikabel und/oder Partikelgrößenangabe oft nicht bekannt ist → routinemäßig gemessene BET-Werte als Bezugsgröße aus praktischer Sicht besser geeignet
- **Maßnahmen zur Verbesserung der „Traceability“** (vom ENM-zum Produkt-Hersteller bis hin zum Recycler), um v.a. Informationsweitergabe transparent zu gestalten
- **Maßnahmen zur Reduktion von mikro- und nanopartikulärer Emissionen im Straßenverkehr** verursacht durch Reifenabnutzung

Handlungsempfehlungen auf instrumenteller Ebene



- **F&E-Förderung zur nachhaltigen Nutzung der Potenziale nanotechnologischer Entwicklungen**
- Mögliche **Best-Practice-Beispiele (TRL 2-9)**, bei denen Umweltvorteile im Vergleich zu konventionellen Produkten nachweislich dargestellt werden/wurden:
 - ENMs in Autoreifen ('**Green tires**'), da Verschleißbeständigkeit und somit **Lebensdauer erhöht** werden kann
 - ENMs mit hoher Flammschutzwirkung und vergleichsweise geringer/keiner Toxizität, um **halogenierte Flammschutzmittel** substituieren zu können
 - ENMs zur **Verbesserung der Barriereeigenschaften**, um recyclingfreundliche Monomaterial-Verpackungen herstellen und somit Verbundmaterialien substituieren zu können
- Generelle Förderung von Projekten in Kunststoffindustrie, in denen **Material-/Prozessgestaltung für Single-Layer-Produkte** näher untersucht und forciert wird

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!



Bei weiteren Fragen, wenden Sie sich an: florian.part@boku.ac.at

Nano EHS, Projekt 867865 unterstützt durch:

Bundesministerium
Verkehr, Innovation
und Technologie

Bundesministerium
Nachhaltigkeit und
Tourismus



Bundesministerium
Arbeit, Soziales, Gesundheit
und Konsumentenschutz

Literaturverzeichnis



BRIMATECH



Mag.
Sabine
Greßler

BIO
NANONET

- Brame, J.A., Alberts, E.M., Schubauer-Berigan, M.K., Dunn, K.H., Babik, K.R., Barnes, E., Moser, R., Poda, A.R., Kennedy, A.J., 2018. Characterization and workplace exposure assessment of nanomaterial released from a carbon nano-tube-enabled anti-corrosive coating. *NanolImpact* 12, 58–68. 10.1016/j.impact.2018.10.002.
- Duncan, T.V., 2015. Release of engineered nanomaterials from polymer nanocompo-sites: the effect of matrix degradation. *ACS applied materials & interfaces* 7 (1), 20–39. 10.1021/am5062757.
- Duncan, T.V., Pillai, K., 2015. Release of engineered nanomaterials from polymer nanocomposites: diffusion, dissolution, and desorption. *ACS applied materials & interfaces* 7 (1), 2–19. 10.1021/am5062745.
- Greßler, S. et al., 2019, Polymer-Nanokomposite, NanoTrust-Dossier Nr. 52.
- Gottschalk, F., Lassen, C., Kjoelholz, J., Christensen, F., Nowack, B., 2015. Modelingflows and concentrations of nine engineered nanomaterials in the Danish environment: Supplementary Information. <https://www.mdpi.com/1660-4601/12/5/5581#supplementary>.
- Hillenbrand, T., Toussaint, D., Böhm, E., Fuchs, S., Scherer, U., Rudolphi, A., Hoffmann, M., 2005. Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden: Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen Forschungsbericht 202 242 20/02, Dessau, 329pp.
- Laner, D., Feketitsch, J., Rechberger, H., Fellner, J., 2016. A Novel Approach to Characterize Data Uncertainty in Material Flow Analysis and its Application to Plastics Flows in Austria. *Journal of Industrial Ecology* 20 (5), 1050–1063. 10.1111/jiec.12326.
- Luekewille, A., Bertok, I., Amann, M., Cofala, J., Gyarfas, F., Heyes, C., Karvosenoja, N., Klimont, Z., Schoepp, W., 2002. A Framework to Estimate the Potential and Costs for the Control of Fine Particulate Emissions in Europe IR-01-023, Laxenburg.
- Mueller, N.C., Buha, J., Wang, J., Ulrich, A., Nowack, B., 2013. Modelingthe flows of engineered nanomaterials during waste handling. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 15 (1), 251–259. 10.1039/C2EM30761H.
- Keller, A.A., McFerran, S., Lazareva, A., Suh, S., 2013. Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *Journal of Nanoparticle Research* 15 (6). 10.1007/s11051-013-1692-4.
- Koivisto, A.J., Jensen, A.C.Ø., Kling, K.I., Nørgaard, A., Brinch, A., Christensen, F., Jensen, K.A., 2017. Quantitative material releases from products and articles containing manufactured nanomaterials: Towards a release library. *NanolImpact* 5, 119–132. 10.1016/j.impact.2017.02.001.
- Kole, P.J., Lohr, A.J., Van Belleghem, F., Ragas, A.M.J., 2017. Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. *Int J Environ Res Public Health* 14, 10.3390/ijerph14101265.
- Nowack, B., David, R.M., Fissan, H., Morris, H., Shatkin, J.A., Stintz, M., Zepp, R., Brouwer, D., 2013. Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. *Environment international* 59, 1–11. 10.1016/j.envint.2013.04.003.
- Nowack, B., Ranville, J.F., Diamond, S., Gallego-Urrea, J.A., Metcalfe, C., Rose, J., Horne, N., Koelmans, A.A., Klaine, S.J., 2012. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environmental toxicology and chemistry* 31 (1), 50–59. 10.1002/etc.726.
- OECD (2014), Nanotechnology and Tyres: Greening Industry and Transport, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264209152-en>
- Surip, S., H.P.S. A.K., Wan Othman, W., Jawaid, M., 2013. Bamboo Based BiocompositesMaterial, Design and Applications, in:Mastai, Y. (Ed.), Materials Science. AdvancedTopics, pp. 489–517.
- Wang, Y., Westerhoff, P., Hristovski, K.D., 2012. Fate and biological effects of silver, titanium dioxide, and C60 (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes. *Journal of hazardous materials* 201-202, 16–22. 10.1016/j.jhazmat.2011.10.086.
- Wohlleben, W., Meyer, J., Müller, J., Müller, P., Vilsmeier, K., Stahlmecke, B., Kuhlbusch, T.A.J., 2016. Release from nanomaterials during their use phase: combined mechanical and chemical stresses applied to simple and multi-filler nanocomposites mimicking wear of nano-reinforced tires. *Environmental Science: Nano* 3 (5), 1036–1051. 10.1039/C6EN00094K.
- Wohlleben 2017 Reliable nanomaterial classification of powders using the volume-specific surface area method. *J Nanopart Res.* 2017;19(2):61. doi: 10.1007/s11051-017-3741-x

Tabelle 3. Datengrundlage zur Auswertung der Marktsituation auf Basis internationaler, wissenschaftlicher Artikel.

Quelle	Produktkategorie	Produktspezifikation	Handelsname	Kunststofftyp	Nano-Additiv	Gehalt [%]	Primärpartikel-durchmesser [nm]
Bott et al., 2014	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PE (LDPE), PS	CB	2,5–5	10–300
Bott et al., 2014	Automobilindustrie	Autoreifen	k.A.	k.A.	CB	k.A.	10–500
Bott et al., 2014	Coatings	Coatings	k.A.	k.A.	CB	k.A.	10–500
Bott et al., 2014	Coatings	Tinten	k.A.	k.A.	CB	k.A.	10–500
Silvestre et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	z.B.: Süßgebäck, Fleisch, Getränke mit Kohlensäure	k.A.	PA, PE, PET, PP, PS	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Silvestre et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	z.B.: Süßgebäck, Fleisch, Getränke mit Kohlensäure	k.A.	Epoxy resins, PU	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Silvestre et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	z.B.: Süßgebäck, Fleisch, Getränke mit Kohlensäure	k.A.	EVA	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Silvestre et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	z.B.: Süßgebäck, Fleisch, Getränke mit Kohlensäure	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Silvestre et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	z.B.: Süßgebäck, Fleisch, Getränke mit Kohlensäure	k.A.	PA	Ag	k.A.	k.A.
Silvestre et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PP	ZnO	k.A.	k.A.
Silvestre et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	MgO	k.A.	k.A.
Silvestre et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	z.B.: Süßgebäck, Fleisch, Getränke mit Kohlensäure	k.A.	PA, PLA, PP	CNT	k.A.	k.A.
Silvestre et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	z.B.: Süßgebäck, Fleisch, Getränke mit Kohlensäure	Fresher Longer™	PET, PP	SiO ₂	k.A.	1–100
Paul und Robeson, 2008	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	Nanocor (Imperm™)	PET, PP	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Elektronik	LED	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	k.A.	SWCNT MWCNT	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	k.A.	Graphen	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	CdSe	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	CdTe	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	Si	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	SiO ₂	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Automobilindustrie	Batteriezellen	DuPont (Nafion®)	Nafion	SWCNT + Pt	k.A.	2–5
Paul und Robeson, 2008	Automobilindustrie	Batteriezellen	k.A.	Polymers	SiO ₂	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Automobilindustrie	Batteriezellen	DuPont (Nafion®), Ube	Nafion, PA	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Automobilindustrie	Zahnriemenabdeckung	Toyota, Ube	PA	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Automobilindustrie	Matten	General Motors	Poly-olefins	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Automobilindustrie	Autoreifen	InMat LLC.	PIB	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Automobilindustrie	Autoreifen	k.A.	NR, PIB, SBR	CB	k.A.	20–100
Paul und Robeson, 2008	Sportequipment	Hockeyschläger	Montreal (Nitro Hybtonite®)	Epoxy	CNT	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Sportequipment	Tennisbälle, Fußballbälle	Wilson - InMat LLC. (Double Core™)	k.A.	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Sportequipment	Tennisschläger	Wilson	Epoxy	SiO ₂	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Sportequipment	Tennis- und Badmintonschläger	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Sportequipment	Tennis- und Badmintonschläger	k.A.	k.A.	Fullerenes	k.A.	k.A.

Quelle	Produktkategorie	Produktspezifikation	Handelsname	Kunststofftyp	Nano-Additiv	Gehalt [%]	Primärpartikel-durchmesser [nm]
Paul und Robeson, 2008	Sportequipment	Tennis- und Badminton-schläger	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Medizintechnik	Bandagen	Curad®	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Medizintechnik	Latexhandschuhe	k.A.	NR	Ag	k.A.	k.A.
Paul und Robeson, 2008	Elektronik	CD-Drives	Hyperion	k.A.	MWCNT	k.A.	2–3
Paiva et al., 2008	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	Süd-Chemie (Nanofil®) Laviosa Chemica Mineraria (Dellite®)	PA, PE, PP, PS	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Adame und Beall, 2009	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	Polymers	Nano-Ton	max. 5	k.A.
Weiss et al., 2006	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Weiss et al., 2006	Textilien	Schutzkleidung	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Weiss et al., 2006	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Sánchez et al., 2014	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PE, PET, PP	CaCO ₃	4	k.A.
Sánchez et al., 2014	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PE, PET, PP	Nano-Ton	4	k.A.
Sánchez et al., 2014	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PE, PET, PP	Ag	4	k.A.
Sánchez et al., 2014	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PE, PET, PP	ZnO	4	k.A.
Sánchez et al., 2014	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PET, PLA	TiO ₂	k.A.	35
Zhang et al., 2017	Coatings	WPC (Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe)	k.A.	PE, PP	CB	3–12 (L=10–30 µm)	10–20
Zhang et al., 2017	Coatings	WPC (Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe)	k.A.	PE	MWCNT	3–12	32–100
Zhang et al., 2017	Coatings	WPC (Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe)	k.A.	PE	FG	3–12	25
Othman et al., 2014	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PE (LDPE)	TiO ₂	4–9	k.A.
Schulz, 2015	Antireflektierende Optik	Optische Linsen	k.A.	COP, PC	MgF ₂	k.A.	k.A.
Schulz, 2015	Antireflektierende Optik	Optische Linsen	k.A.	COP, PC	Ta ₂ O ₅	k.A.	k.A.
Schulz, 2015	Antireflektierende Optik	Optische Linsen	k.A.	COP, PC	SiO ₂	k.A.	k.A.
Wendling et al., 2009	Antireflektierende Optik	Optische Linsen	k.A.	COP, PC	Al ₂ O ₃	k.A.	k.A.
Wendling et al., 2009	Antireflektierende Optik	Optische Linsen	k.A.	COP, PC	SiO ₂	k.A.	k.A.
Wendling et al., 2009	Antireflektierende Optik	Optische Linsen	k.A.	COP, PC	TiO ₂	k.A.	k.A.
Wendling et al., 2009	Antireflektierende Optik	Optische Linsen	k.A.	COP, PC	Ta ₂ O ₅	k.A.	k.A.
Wang et al., 2002	Automobilindustrie	Autoreifen	k.A.	k.A.	CB	k.A.	k.A.
Wang et al., 2002	Automobilindustrie	Katalysator	k.A.	k.A.	CB	k.A.	k.A.
Wang et al., 2002	Coatings	Coatings	k.A.	k.A.	CB	k.A.	k.A.
Wang et al., 2002	Coatings	Tinten	k.A.	Epoxy resins ⁵	CB	k.A.	k.A.
Chen et al., 2005	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PVA	CNT	0,5–9,1	k.A.
Vermeiren et al., 2002	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	Vakuumierte Verpackungen	k.A.	LDPE	Ag	k.A.	k.A.
Vermeiren et al., 2002	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	Vakuumierte Verpackungen	k.A.	LDPE	CuO	k.A.	k.A.
Vermeiren et al., 2002	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	Vakuumierte Verpackungen	k.A.	LDPE	Zn ₂ SiO ₄	k.A.	k.A.
Vermeiren et al., 2002	Textilien	Textilien, Teppiche	DuPont (Micro-Free™)	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Vermeiren et al., 2002	Textilien	Textilien, Teppiche	DuPont (Micro-Free™)	k.A.	CuO	k.A.	k.A.
Vermeiren et al., 2002	Textilien	Textilien, Teppiche	DuPont (Micro-Free™)	k.A.	Zn ₂ SiO ₄	k.A.	k.A.
Vermeiren et al., 2002	Coatings	Farben	DuPont (Micro-Free™)	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Vermeiren et al., 2002	Coatings	Farben	DuPont (Micro-Free™)	k.A.	CuO	k.A.	k.A.

Quelle	Produktkategorie	Produktspezifikation	Handelsname	Kunststofftyp	Nano-Additiv	Gehalt [%]	Primärpartikel-durchmesser [nm]
Vermeiren et al., 2002	Coatings	Farben	DuPont (Micro-Free™)	k.A.	Zn ₂ SiO ₄	k.A.	k.A.
Fujishima et al., 2000	Textilien	Zeltplanen	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Fujishima et al., 2000	Coatings	Diverse Oberflächen	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	3–4
BMLFUW, 2013	Automobilindustrie	Autoverkleidung, Stoßstangen, Kabeln, Rohre etc.	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
BMLFUW, 2013	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	CB	k.A.	k.A.
BMLFUW, 2013	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
BMLFUW, 2013	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	SiO ₂	k.A.	k.A.
BMLFUW, 2013	Coatings	Klebstoffe	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
BMLFUW, 2013	Coatings	Tinten	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
BMLFUW, 2013	Coatings	Tinten	k.A.	k.A.	SiO ₂	k.A.	k.A.
BMLFUW, 2013	Coatings	Tinten	k.A.	k.A.	CB	k.A.	k.A.
Boysen et al., 2011a	Sportequipment	Tennisbälle	Wilson - InMat LLC. (Double Core™)	IIR, PIB	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Boysen et al., 2011a	Sportequipment	Tennisschläger	Wilson (nCode™)	Epoxy	SiO ₂	k.A.	k.A.
Boysen et al., 2011a	Sportequipment	Tennis- und Badmintonschläger	Yonex (Nanolok™)	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Boysen et al., 2011a	Sportequipment	Tennis- und Badmintonschläger	Yonex (Nanolok™)	k.A.	Fullerenes	k.A.	k.A.
Boysen et al., 2011a	Sportequipment	Radzubehör	Easton Cycling	Epoxy	CNT	k.A.	k.A.
Boysen et al., 2011a	Sportequipment	Angelschnüre	St. Croix Rod Company (NSI™)	Epoxy	SiO ₂	k.A.	k.A.
Boysen et al., 2011a	Sportequipment	Coatings	ReTurn AS	Epoxy	CNT	k.A.	k.A.
Boysen et al., 2011a	Sportequipment	Pfeile	Easton Archery (N-FUSED CARBON AXIS™)	Epoxy	CNT	k.A.	k.A.
Nowack et al., 2013	Sportequipment	k.A.	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Nowack et al., 2013.	Elektronik	Kleingeräte	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Nowack et al., 2013	Automobilindustrie	Autoreifen	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Nowack et al., 2013	Automobilindustrie	Autozubehör	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Tennis- und Badmintonschläger	Yonex (Nanolok™)	k.A.	Silicates	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Tennisbälle	Wilson - InMat LLC. (Double Core™)	IIR, PIB	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Tennisschläger	Wilson	Epoxy	SiO ₂	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Tennis- und Badmintonschläger	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Tennis- und Badmintonschläger	k.A.	k.A.	Fuller-ene	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Tennis- und Badmintonschläger	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Radzubehör	Easton Cycling	Epoxy	CNT	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Angelschnüre	St. Croix Rod Company (NSI™)	Epoxy	SiO ₂	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Pfeile	Easton Archery (N-FUSED CARBON AXIS™)	Epoxy	CNT	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Ski	k.A.	k.A.	SiO ₂	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Footballs	InMat LLC.	IIR, PIB	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Kunus, Bootsmasten	k.A.	k.A.	GO	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Kunus, Bootsmasten	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Bremsen	k.A.	k.A.	CNF	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Coatings	Autolacke	k.A.	k.A.	CNF	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Bowlingbälle	k.A.	k.A.	Fuller-ene	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Sportequipment	Golfbälle	k.A.	IIR	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Verma, 2013	Automobilindustrie	Autoreifen for racing	k.A.	k.A.	CB	k.A.	k.A.
Dimitrakakis et al., 2009	Elektronik	Kleingeräte	k.A.	ABS, PC, PP, PS, PVC	Sb	k.A.	2–500
Chin et al., 2010	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	Sb _x O _x	k.A.	2–500
Chin et al., 2010	Coatings	Klebstoffe	k.A.	k.A.	Sb _x O _x	k.A.	2–500
Chin et al., 2010	Coatings	Versiegelungen	k.A.	k.A.	Sb _x O _x	k.A.	2–500

Quelle	Produktkategorie	Produktspezifikation	Handelsname	Kunststofftyp	Nano-Additiv	Gehalt [%]	Primärpartikel-durchmesser [nm]
Chin et al., 2010	Textilien	Coatings	k.A.	k.A.	Sb ₂ O _x	k.A.	k.A.
Chin et al., 2010	Elektronik	LEDs	k.A.	k.A.	Sb ₂ O _x	k.A.	k.A.
Vuković et al., 2014	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	Sb ₂ O _x	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Automobilindustrie	Batteriezellen	Motorola	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Automobilindustrie	Batteriezellen	Sony	k.A.	Fuller-ene	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Automobilindustrie	Batteriezellen	k.A.	k.A.	Pt	k.A.	2–100
Allsopp et al., 2007	Automobilindustrie	Batteriezellen	k.A.	k.A.	Quan-tum dots	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Kleingeräte	LG Elektronik	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Kleingeräte	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	LEDS	Eikos Inc. (InvisiconTM)	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	LEDS	EuroAsia Semi-conductor	k.A.	Quan-tum dots	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	LEDS	k.A.	k.A.	CdSe	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	LEDS	k.A.	k.A.	ZnO	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	LEDS	Norel	k.A.	Fuller-ene	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	LEDS	k.A.	k.A.	GaN	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	CdSe	k.A.	2–100
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	Quan-tum dots	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Large WEEE: Refrigerator	Daewoo	Resin	Ag	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Large WEEE: Vacuum cleaner	Daewoo	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Kleingeräte	Daewoo	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Kleingeräte	IOGEAR	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Kleingeräte	IOGEAR	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Allsopp et al., 2007	Elektronik	Kleingeräte	LG Elektronik	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Greßler et al., 2010	Coatings	Farben	Sto (Lotusan®)	Silicone resin	Si	k.A.	k.A.
Greßler et al., 2010	Coatings	Farben	Sto (StoColor Photosan®)	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Greßler et al., 2010	Textilien	Textilien	k.A.	Polyester	Si	k.A.	k.A.
Greßler et al., 2010	Coatings	Coatings	k.A.	PVC	TiO ₂	k.A.	k.A.
Quilitz et al., 2008	Coatings	Coatings	k.A.	PVC	TiO ₂	k.A.	k.A.
Peet et al., 2009	Elektronik	Solarzellen	k.A.	P3HT	Fuller-ene	k.A.	k.A.
Lee et al., 2010	Automobilindustrie	Batteriezellen	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Lee et al., 2010	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Lee et al., 2010	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	Fuller-ene	k.A.	k.A.
Lee et al., 2010	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Lee et al., 2010	Elektronik	LEDs	k.A.	k.A.	Quan-tum dots	k.A.	k.A.
Lee et al., 2010	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	Ag	k.A.	30–80
Potts et al., 2011	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	P3HT	Graphen-oxid	0,2–15	
Potts et al., 2010	Elektronik	Solarzellen	k.A.	P3HT	Graphen-oxid		10
Delgado et al., 2011	Coatings	Biozide Oberflächen	k.A.	PP	Cu	5	40
Delgado et al., 2011	Coatings	Biozide Oberflächen	k.A.	PP	CuO	5	40–50
Duncan, 2011	Medizintechnik	Bandage, Katheter	k.A.	k.A.	Ag	2–4 µg/mL	40–50
Duncan, 2011	Coatings	Lebensmittelverpackungen	k.A.	k.A.	Ag	2–4 µg/mL	k.A.
Duncan, 2011	Textilien	k.A.	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Duncan, 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PVA	Nano-Ton	k.A.	40–50
Duncan, 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	Chitosan	Ag	2–4 µg/mL	k.A.
Duncan, 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	Intelligente Verpackungen	k.A.	k.A.	Au	k.A.	k.A.
Duncan, 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	Intelligente Verpackungen	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.

Quelle	Produktkategorie	Produktspezifikation	Handelsname	Kunststofftyp	Nano-Additiv	Gehalt [%]	Primärpartikel-durchmesser [nm]
Duncan, 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	Intelligente Verpackungen	k.A.	k.A.	Chito-san	k.A.	k.A.
Duncan, 2011	Elektronik	Kleingeräte	k.A.	k.A.	Ag	k.A.	1 nm (diameter)
Azeredo et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	Polymers, biopolymers	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Azeredo et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	FMC BioPolymer (Avicel® PH)	Chitosan	CNR	0–20	k.A.
Azeredo et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PA, PE, PP, PVA	SWCNT,M WCNT	k.A.	k.A.
Azeredo et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PP, PVA	SiO ₂	k.A.	k.A.
Azeredo et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Azeredo et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Azeredo et al., 2011	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	Chitosan	k.A.	1 (lateral >100nm)
Diez-Pascual et al., 2015	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	Chitosan, Epoxy, PE, PET, PMMA, PU, PVA	Graphen	0,05–6,0	1 (lateral >100nm)
Diez-Pascual, 2015	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	Chitosan, Epoxy, PA, PE (HDPE, LDPE), PLA, PP, PS, PU	Nano-Ton	0,5–10	1 (lateral >100nm)
Diez-Pascual, 2015	Automobilindustrie	Komponenten	k.A.	Chitosan, Epoxy, PA, PE (HDPE, LDPE), PLA, PP, PS, PU	Nano-Ton	0,5–10	1 (lateral >100nm)
Diez-Pascual, 2015	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	Chitosan, Epoxy, PA, PE (HDPE, LDPE), PLA, PP, PS, PU	Nano-Ton	0,5–10	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	SiO ₂	k.A.	<15
Duncan und Pillai, 2015	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	Ag	1,5 mg/m ²	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	CNF	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Coatings	Klebstoffe	k.A.	k.A.	SiO ₂	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Coatings	Klebstoffe	k.A.	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Coatings	Klebstoffe	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Coatings	Klebstoffe	k.A.	k.A.	CNF	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Automobilindustrie	Komponenten	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Automobilindustrie	Komponenten	k.A.	k.A.	CNF	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Automobilindustrie	Komponenten	k.A.	k.A.	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	SiO ₂	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PE (HDPE, LDPE), PP	Ag	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Elektronik	Solarzellen	k.A.	k.A.	Graphen	k.A.	k.A.

Quelle	Produktkategorie	Produktspezifikation	Handelsname	Kunststofftyp	Nano-Additiv	Gehalt [%]	Primärpartikel-durchmesser [nm]
Duncan und Pillai, 2015	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	k.A.	Graphen	k.A.	10
Duncan und Pillai, 2015	Elektronik	Kleingeräte	k.A.	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Sportequipment	k.A.	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Sportequipment	k.A.	k.A.	k.A.	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Duncan und Pillai, 2015	Sportequipment	k.A.	k.A.	k.A.	Ag	k.A.	10-500
Duncan und Pillai, 2015	Textilien	Kleidung	k.A.	k.A.	Ag	58 µg/g	k.A.
Duncan und Pillai, 2016	Textilien	Kleidung	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Textilien	Kleidung	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Textilien	Kleidung	k.A.	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Textilien	Kleidung	k.A.	k.A.	ZnO	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Textilien	Kleidung	k.A.	k.A.	SiO ₂	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	k.A.	ZnO	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	k.A.	SiO ₂	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	k.A.	Al ₂ O ₃	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Sportequipment	Tennisschläger	k.A.	k.A.	CNT	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Sportequipment	Tennisschläger	k.A.	k.A.	Fullere-ne	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Sportequipment	Tennisschläger	k.A.	k.A.	Graphen	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2014	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	k.A.	Quantum dots	k.A.	k.A.
Hu et al., 2014	Elektronik	Solarzellen	k.A.	PEDOT, P3HT	Graphen	k.A.	k.A.
Hu et al., 2014	Elektronik	Solarzellen	k.A.	PEDOT, P3HT	ITO	k.A.	k.A.
Hu et al., 2014	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	Epoxy	Graphen	5-40	k.A.
Hu et al., 2014	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	PP	Graphen-oxid	k.A.	k.A.
Hincapié et al., 2015	Coatings	Farben	k.A.	Silicone resin	Ag	>0,1	k.A.
Hincapié et al., 2015	Coatings	Farben	k.A.	Resin, silicon resin	SiO ₂	0,1-5 wt%	k.A.
Hincapié et al., 2015	Coatings	Farben	k.A.	Silicone resin	TiO ₂	0,1-5	k.A.
Hincapié et al., 2015	Coatings	Farben	k.A.	Silicone resin	ZnO	0,1-5	k.A.
Hincapié et al., 2015	Coatings	Farben	k.A.	Silicone resin	Al ₂ O ₃	0,1-5	k.A.
Hincapié et al., 2015	Coatings	Farben	k.A.	Silicone resin	CeO ₂	0,1-5	k.A.
Hincapié et al., 2015	Coatings	Farben	k.A.	Silicone resin	MgO	0,1-5	k.A.
Hincapié et al., 2015	Coatings	Farben	k.A.	Silicone resin	Nano-Ton	0,1-5	k.A.
Kotal und Bhowmick, 2015	Automobilindustrie	Komponenten	k.A.	k.A.	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Kotal und Bhowmick, 2015	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Kotal und Bhowmick, 2015	Elektronik	Elektrische Geräte	k.A.	k.A.	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Kotal und Bhowmick, 2015	Medizintechnik	Medical devices	k.A.	k.A.	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Kotal und Bhowmick, 2015	Coatings	Klebstoffe	k.A.	PVA	Nano-Ton	k.A.	k.A.
Wohlleben et al., 2016	Automobilindustrie	Autoreifen	k.A.	PU	CB	>40	k.A.
Wohlleben et al., 2016	Automobilindustrie	Autoreifen	k.A.	PU	CB+CNT	40 (CB) 4 (CNT)	k.A.
Wohlleben et al., 2016	Automobilindustrie	Autoreifen	k.A.	PU	SiO ₂	k.A.	k.A.
Grebler et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	Lebensmittelverpackungen	k.A.	Polymers	SiO ₂	k.A.	1-100
Grebler et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	Lebensmittelverpackungen	k.A.	EVOH	Nano-kaolin	<12	<100 dick
Grebler et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	CB	max. 2,5	10-300

Quelle	Produktkategorie	Produktspezifikation	Handelsname	Kunststofftyp	Nano-Additiv	Gehalt [%]	Primärpartikel-durchmesser [nm]
Greßler et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PET	TiN	max. 2	20
Greßler et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PVC	Copolymers : Butadiene, ethyl acrylate, methyl methacrylate, styrene	max. 10	k.A.
Greßler et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	Nano-Ton	1–5 (L=100–1000)	>1
Greßler et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	ZnO	k.A.	k.A.
Greßler et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	Ag	k.A.	k.A.
Greßler et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	CaCO ₃	k.A.	k.A.
Greßler et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Greßler et al., 2017	Automobilindustrie	Autoreifen	k.A.	k.A.	CB	k.A.	k.A.
Laux et al., 2018	Automobilindustrie	Komponenten	k.A.	Epoxy	Graphen	k.A.	k.A.
Laux et al., 2018	Coatings	Farben	k.A.	k.A.	SiO ₂	k.A.	k.A.
Laux et al., 2018	Coatings	Coatings	k.A.	k.A.	SiO ₂	k.A.	k.A.
Laux et al., 2018	Coatings	Coatings	k.A.	Polymers	TiO ₂	k.A.	k.A.
Laux et al., 2018	Textilien	k.A.	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Watson-Wright et al., 2017	Automobilindustrie	k.A.	BASF	PC, PU	CNT	0,1–3	k.A.
Watson-Wright et al., 2017	Textilien	k.A.	BASF	PU	CNT	0,1	k.A.
Watson-Wright et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	MARINA	PE	Fe ₂ O ₃	k.A.	k.A.
Watson-Wright et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	PP	CNT	k.A.	k.A.
Watson-Wright et al., 2017	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	-	k.A.	EVA	TiO ₂	k.A.	k.A.
Watson-Wright et al., 2017	Sportequipment	k.A.	k.A.	PC, PP, PU	CNT	0,1–3	k.A.
Watson-Wright et al., 2017	Elektronik	k.A.	k.A.	PC,PP	CNT	3	k.A.
Watson-Wright et al., 2017	Medizintechnik	Medizinische Geräte	k.A.	EVA	TiO ₂	2–5	k.A.
	Coatings	Coatings	k.A.	Polymers	MWCNT	k.A.	k.A.
Brame et al., 2018	Coatings	k.A.	k.A.	Polymers	TiO ₂	k.A.	k.A.
Brame et al., 2018	Textilien	k.A.	k.A.	k.A.	MWCNT	k.A.	k.A.
Brame et al., 2018	Automobilindustrie	k.A.	k.A.	k.A.	MWCNT	k.A.	k.A.
Han et al., 2018	Lebensmittel- und Getränkeverpackungen	Lebensmittelverpackungen	Perkin Elmer Inc.	PE (LDPE)	Nano-Ton	3,3–5,4	3
Singh et al., 2019	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	k.A.	TiO ₂	k.A.	k.A.
Singh et al., 2019	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	PA	SiO ₂	0,5–20	k.A.
Singh et al., 2019	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	k.A.	ZnO	k.A.	k.A.
Singh et al., 2019	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	PA	Fe ₂ O ₃	0,3–1,5	k.A.
Singh et al., 2019	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	k.A.	Al(OH) ₃	k.A.	k.A.
Singh et al., 2019	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	PA	CuO	0,3–1,5	k.A.
Singh et al., 2019	Coatings	Farben und Lacke	k.A.	k.A.	Nano-Ton	k.A.	k.A.