

Sekundärrohstoffe der Zukunft

Recycling von halogenfreien flammgeschützten Kunststoffen am Beispiel Polyamid

Derzeit werden flammgeschützte Kunststoffbauteile nach ihrer Nutzphase überwiegend energetisch verwertet. Die Weiterentwicklung der Kreislaufwirtschaft zwingt zum Umdenken in Richtung werkstofflicher Verwertung, die allerdings – je nach Anwendung von Zusatzstoffen, wie z.B. Flammschutzmittel, Faser- oder Füllstoffe – immer komplexer wird.

Flammgeschützte Kunststoffe müssen sicheren Brandschutz gewährleisten. Der Zusatz von Flammschutzmitteln verhindert dabei, dass sich die Kunststoffe für eine bestimmte Zeit entzünden oder verzögern signifikant die Brandausbreitung. In der EU beträgt der Gesamtbedarf für Flammschutzadditive etwa 500 kt/a, mit einer geschätzten jährlichen Wachstumsrate von 5 bis 7 Gew.-% bis 2025. Aus den bekannten Gründen wird zunehmend auf halogenfreie Flammschutzadditive zurückgegriffen, die in Europa bereits einen Marktanteil von 70 Gew.-% haben [1]. Kommerziell relevante Einsatzbereiche sind Elektro- und Elektronik Anwendungen sowie die Bauindustrie und das Transportwesen. Nach teils jahrzehntelanger Anwendungsdauer werden halogenfrei flammgeschützte Kunststoffbauteile überwiegend energetisch verwertet. Bei einem Marktwert von ca. 6,14 Mrd. EUR allein für die enthaltenen Flammschutzmittel ist es jedoch erfolgversprechend, sie als Ersatz für Primärrohstoffe einzusetzen [2].

Voraussetzungen für werkstoffliches Recycling

Werkstoffliches Recycling bietet aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten Vorteile, vorausgesetzt es liegt ein sortenreiner und sauberer Materialstrom vor. Ohne den Einsatz neuer Rohstoffe lassen sich Thermoplaste in einem Umschmelzprozess bei minimalem Energieaufwand wiederverwerten. Dadurch können kostengünstige Ersatzstoffe für Neumaterialien geschaffen und zugleich Ressourcen geschont werden. Recycling-

Kunststoffe unterscheiden sich grundsätzlich von Neuware. Während der Verarbeitung und Anwendung kann es zu irreversiblen Veränderungen des Kunststoffs kommen [3]. Bei flammgeschützten Kunststoffen kommt hinzu, dass die flammhemmenden Additive ebenfalls einem Schädigungsprozess unterliegen können und gegebenenfalls einen sicheren Flammenschutz in der Langzeitanwendung nicht mehr gewährleisten. Dieses Risiko wird umso größer, je anspruchsvoller eine Verarbeitung ist bzw. je öfter recycelt wird. Als mögliche Rohstoffquellen kommen Abfälle nach der Kunst-

reits wiederverwertet und zeichnen sich durch sortenreine bzw. definierte Zusammensetzung aus. Post-Consumer-Abfälle müssen über geeignete Verfahren sortiert und speziell aufbereitet werden. Ob der Aufwand für eine Sortierung und Aufreinigung dieser Materialien lohnenswert ist, konnte bisher nicht eindeutig beantwortet werden.

Flammgeschützte, glasfaserverstärkte Polyamide

Um diese Fragestellung angemessen zu beantworten, wurden im Rahmen eines

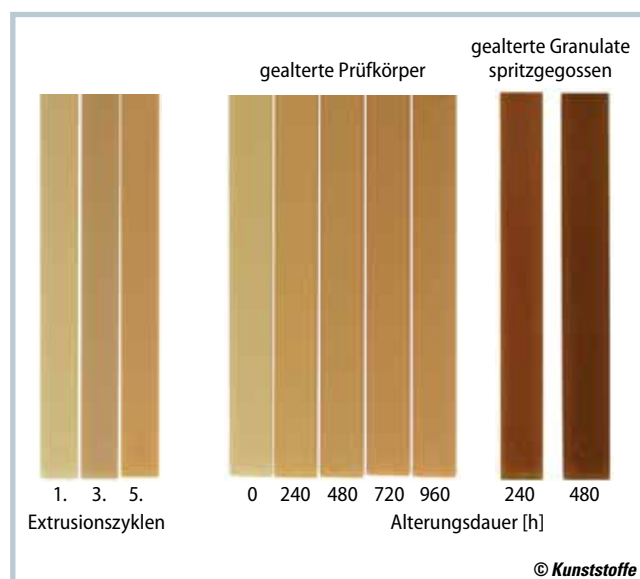


Bild 1. Verfärbung von 1,6 mm dicken Prüfkörpern zur Bestimmung des Brandverhaltens (UL94) durch den Einfluss der Mehrfachextrusion, Prüfkörper-Alterung und von spritzgegossenen Prüfkörpern gealterter Granulate (Quelle: Fraunhofer LBF)

stoffverarbeitung (Post-Industrial) und nach der Anwendung (Post-Consumer) in Betracht. Post-Industrial-Abfälle, wie Spritzgießreste und Fehlchargen, werden be-

mehrjährigen Projekts systematische Untersuchungen zum werkstofflichen Recycling dieser Materialien durchgeführt. Es wurde auf marktrelevante Modell- »

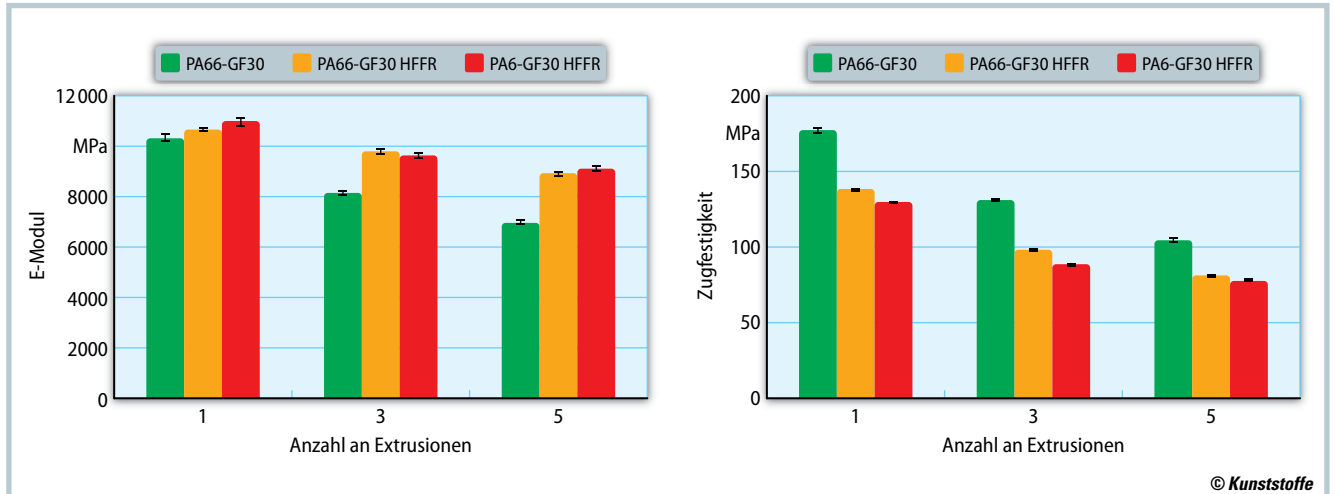


Bild 2. Einfluss der Mehrfachextrusion auf die mechanischen Kennwerte E-Modul und Zugfestigkeit (Quelle: Fraunhofer LBF)

Formulierungen zurückgegriffen, die Vertreter verschiedener Polymerklassen (PE, PP, PA, PC/ABS) darstellen und substratspezifisch mit halogenfreien Flamm- schutzmitteln (HFFR, halogen-free flame retardant) ausgerüstet wurden.

Glasfaserverstärktes Polyamid 6 (PA6) bzw. PA66 mit Flammenschutzmitteln findet hauptsächlich in der Elektrotechnik/Elektronik (E&E) sowie der Automobilindustrie Anwendung [4]. Um diese Materialien flammwidrig auszurüsten, haben sich Zusatzstoffe auf Basis von Metallphosphinaten bewährt, wie z.B. die Exolit OP-Typen der Firma Clariant SE, Muttentz/Schweiz. Für die vorliegenden

Untersuchungen wurde ein Aluminiumdiethylphosphinat in Kombination mit einem weiteren phosphorhaltigen Synergisten eingesetzt. Im Brandfall bilden die Materialien eine nicht brennbare, wärmeisolierende Schicht an der Oberfläche aus, die als Barriere für Luftsauerstoff und entweichende Brandgase wirkt.

Werkstoffliches Recycling flammgeschützter Polyamide

Die Untersuchung des werkstofflichen Recyclings der flammgeschützten, glasfaserverstärkten Polyamide umfasste

fünf Extrusionszyklen mit Granulierung und Zwischentrocknung des jeweiligen Materials sowie dem Spritzgießen von Prüfkörpern. Um den Einfluss thermisch-oxidativer Degradationsprozesse während des Gebrauchs zu betrachten, wurden beschleunigte Alterungsversuche unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die Analyse der Auswirkungen einer oftmaligen Aufbereitung und Gebrauch auf das Eigenschaftsprofil erfolgte mittels spektroskopischer Methoden, dynamischer Differenzkalorimetrie, Kapillarrheometrie, Zugversuchen (DIN EN ISO 527) und Prüfung des Brandverhaltens (IEC 60695-11-10).

Die Mehrfachextrusionen wurden an einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder mit Vakuumentgasung durchgeführt. Das modulare Schneckendesign des Extruders erlaubt, niedermolekulare Restmonomere und Abbauprodukte zu entfernen, um eine Akkumulation im Extrudat zu unterbinden. Für die fünf Extrusionszyklen, wurden zwei unterschiedliche Schneckenkonfigurationen eingesetzt. Beim Compoundierprozess kam eine Schneckenkonfiguration zum Einsatz, die eine hohe Mischwirkung garantierte, um eine ausreichende Dispergierung der Additive in der Polymermatrix zu gewährleisten. Für die nachfolgenden Extrusionen kam eine Förderschnecke zum Einsatz, um die mechanischen Belastungen der Polymerschmelze möglichst gering zu halten.

Bei den beschleunigten Alterungsversuchen wurden sowohl Granulate als auch Prüfkörper nach dem ersten Verarbeitungszyklus einer Ofenlagerung bei

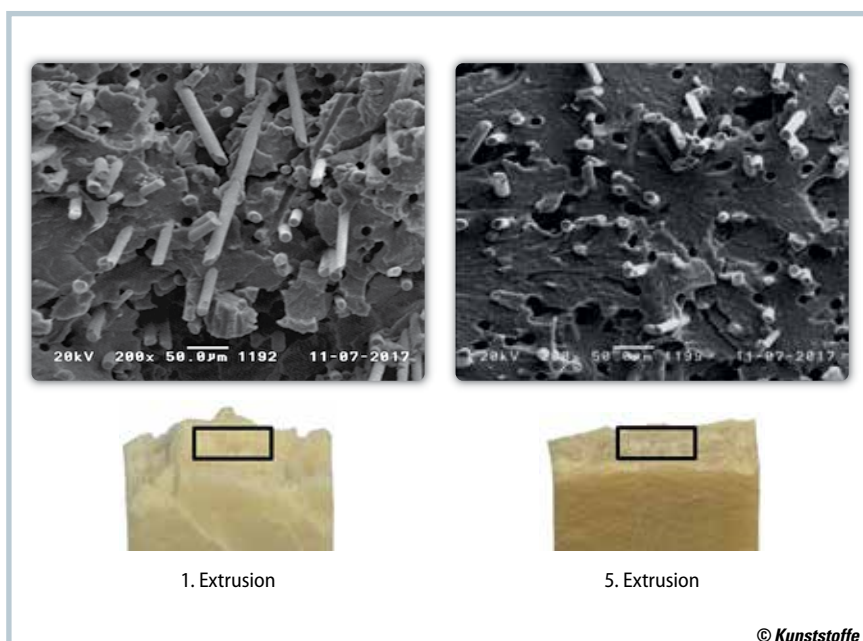
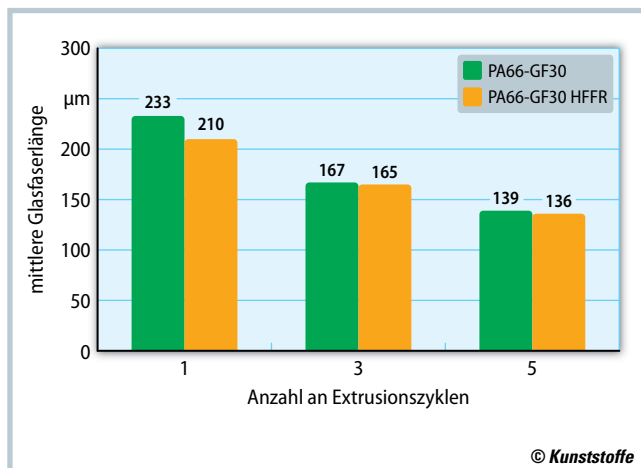


Bild 3. Bruchflächen von PA66-GF30 HFFR nach der 1. (links unten) und der 5. Extrusionsstufe (rechts unten) unter dem Rasterelektronenmikroskop (oben) (Quelle: Fraunhofer LBF)

Bild 4. Einfluss der Mehrfachextrusion auf die mittlere Glasfaserlänge

(Quelle: Fraunhofer LBF)



120 °C für maximal 1000 h ausgesetzt. Die gealterten Granulate wurden ebenfalls zu Prüfkörpern verarbeitet.

Eigenschaften der Rezyklate

Die schnellste und einfachste Methode zur Abschätzung der Alterung ist die visuelle Beurteilung. Bei der Verarbeitung (Bild 1, links) und Ofenlagerung (Bild 1, Mitte/rechts) entstehen funktionelle Gruppen, die Vergilbung oder Braunfärbung verur-

sachen können und erste Rückschlüsse auf den Schädigungsgrad geben.

Die mechanischen Eigenschaften wurden entscheidend durch die zunehmende Zahl an Verarbeitungszyklen bestimmt. Nach dem fünften Verarbeitungszyklus nahmen E-Modul und Zugfestigkeit um 17% (Bild 2, links) respektive 40% (Bild 2, rechts) ab. Der Vergleich mit einer glasfaserverstärkten PA66-Type ohne Flammschutz zeigt ein deutlich stärkeres Absinken des E-Moduls (39%) in Ab- »

PA66	UL94-Prüfkörper aus PA66-GF30 HFFR (1,6 mm Dicke)		UL94-Prüfkörper aus PA66-GF30 HFFR (0,8 mm Dicke)	
Extr.	Σt1+t2 [s]	Klassifizierung	Σt1+t2 [s]	Klassifizierung
1.	9,5	V-0	26,0	V-0
3.	8,2	V-0	24,9	V-0
5.	8,1	V-0	13,6	V-0

PA6	UL94-Prüfkörper aus PA6-GF30 HFFR (1,6 mm Dicke)		UL94-Prüfkörper aus PA6-GF30 HFFR (0,8 mm Dicke)	
Extr.	Σt1+t2 [s]	Klassifizierung	Σt1+t2 [s]	Klassifizierung
1.	9,3	V-0	26,9	V-0
3.	4,5	V-0	21,9	V-0
5.	9,8	V-0	12,7	V-0

Tabelle 1. Nach der Brandprüfung: Einfluss der Mehrfachextrusion auf das Brandverhalten von PA66-GF30 HFFR (oben) und PA6-GF30 HFFR (unten). Die Angabe der Gesamtzeiten (Σt1+t2) entspricht der Summe aus fünf getesteten Prüfkörpern (Quelle: Fraunhofer LBF)

PA66-GF30 HFFR	Alterungsdauer [h]	UL94-Prüfkörper (1,6 mm Dicke)		UL94-Prüfkörper (0,8 mm Dicke)	
		Σt1+t2 [s]	Klassifizierung	Σt1+t2 [s]	Klassifizierung
Prüfkörper-Alterung	0	5,5	V-0	26,0	V-0
	240	23,8	V-0	14,1	V-0
	480	8,6	V-0	28,0	V-0
	720	10,3	V-0	42,3	V-0
Granulat-Alterung	960	7,6	V-0	14,8	V-0
	240	6,2	V-0	23,7	V-0
	480	11,6	V-0	21,2	V-0

Tabelle 2. Einfluss der Ofenalterung auf das Brandverhalten (UL94). Die Angabe der Gesamtzeiten (Σt1+t2) entspricht der Summe aus fünf getesteten Prüfkörpern (Quelle: Fraunhofer LBF)

Die Autoren

Christoph Schultheis, M. Sc., ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Gruppe Additivierung; christoph.schultheis@lbf.fraunhofer.de
Dr. Elke Metzsch-Zilligen ist Leiterin der Gruppe Additivierung am Fraunhofer LBF; elke.metzsch-zilligen@lbf.fraunhofer.de
Dr. Rudolf Pfaendner ist Leiter des Bereichs Kunststoffe am Fraunhofer LBF; rudoIf.pfaendner@lbf.fraunhofer.de

Dank

Das Forschungsprojekt (18043N) wird von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen AiF (hier Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V., www.fgkunststoffe.de) und der Beteiligung von Mitgliedsfirmen der Pinfa (www.pinfa.org) für die Projektförderung gefördert und unterstützt.

Service

Literatur & Digitalversion

» Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/6300425

English Version

» Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

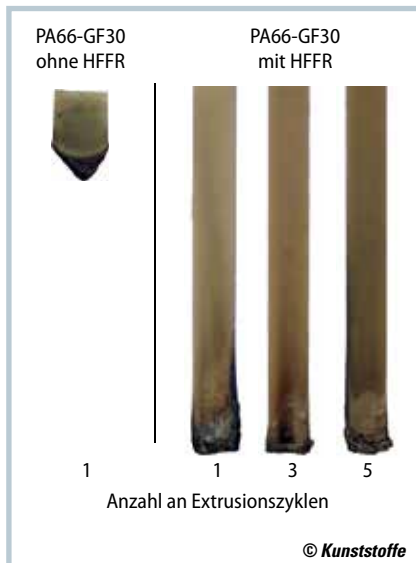


Bild 5. Mehrfachextrusion: Prüfkörper nach bestandener Brandprüfung mit bzw. ohne Flammschutzmittelzusatz (Quelle: Fraunhofer LBF)

hängigkeit von den Verarbeitungszyklen während die Zugfestigkeit vergleichbar ist. Das Flammschutzmittel hat nachweisbar keinen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften bei der Mehrfachverarbeitung.

Bei der makroskopischen Betrachtung der Bruchflächen, die exemplarisch von PA66-GF30 HFFR nach dem ersten und fünften Verarbeitungszyklus in **Bild 3** (unten) abgebildet sind, ergeben sich signifikante Unterschiede in der Oberflächenstruktur. Es ist ersichtlich, dass die Rauigkeit der Oberfläche mit steigender Zahl der Verarbeitungszyklen abnimmt. Bei genauerer Betrachtung der Bruchflä-

chen mit dem Rasterelektronenmikroskop in **Bild 3** (oben) zeigt sich, dass die an der Bruchfläche austretenden Glasfasern nach der fünften Extrusion stark verkürzt sind. Weitere Rückschlüsse auf den Längenverlust der Glasfasern lieferte die Röntgen-Mikrocomputertomographie (Mikro-CT) mit deren Hilfe eine präzise Bestimmung der mittleren Glasfaserlänge möglich ist. Die Abnahme der mittleren Glasfaserlänge (**Bild 4**) korreliert direkt mit den mechanischen Kennwerten E-Modul und Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Zahl der Verarbeitungszyklen. Eine Schädigung des Polymers konnte durch die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung ausgeschlossen werden.

Die kürzeren Glasfasern haben keinen negativen Einfluss auf das Brandverhalten (**Tabelle 1, Bild 5**). Die flammgeschützten Polyamide erreichten ungeachtet der Zahl an Verarbeitungszyklen eine V0-Klassifizierung. Die mechanischen Kennwerte der Zug-Dehnungs-Prüfungen nach Ofenalterung belegen, dass die Lagerungsdauer keinen signifikanten Einfluss auf E-Modul (**Bild 6, links**) und Zugfestigkeit (**Bild 6, rechts**) hat. Dieser positive Trend setzte sich beim Brandverhalten fort. Über die gesamte Lagerungsdauer betrachtet, wurden die flammhemmenden Eigenschaften beibehalten. Hervorzuheben ist, dass auch die Prüfkörper, die aus gealterten Granulaten spritzgegossen wurden, eine V0-Klassifizierung erreichten (**Tabelle 2**).

Prüfkörper, die aus gealterten Granulaten hergestellt wurden, weisen bei glei-

cher Lagerungsdauer eine intensivere Braunfärbung als gealterte Prüfkörper auf (**Bild 1**). Dies ist darauf zurückzuführen, dass Granulate ein höheres Oberflächen-/Volumen-Verhältnis als Prüfkörper aufweisen, wodurch die Oxidation des Materials bereits fortgeschritten ist.

Praxisnutzen und Fazit

Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass halogenfrei flammgeschützte, glasfaserverstärkte Polyamide ein außerordentlich hohes Potenzial für werkstoffliches Recycling bieten. Die Rezyklate können bei entsprechender Verarbeitung eine echte Alternative zur Neuware sein.

Allgemein lässt sich sagen, dass fachgerechtes Recycling die optimale Nutzung eines Werkstoffs erlaubt. Daher gewinnt das Recycling von Kunststoffen seit Jahrzehnten stetig an Bedeutung. Den verschlechterten Werkstoffeigenschaften können geeignete Additive wie maßgeschneiderte Stabilisatorsysteme, Kettenverlängerer und Kompatibilisatoren entgegenwirken, die die Qualität von Rezyklaten deutlich verbessern. Die Herausforderung liegt darin, die für ein gewünschtes Eigenschaftsprofil technische und kostenmäßig günstigste Lösung zu entwickeln. Die Gruppe Additivierung am Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit (LBF), verfügt über umfangreiche Kenntnisse auf dem Gebiet der Additivierung von Kunststoffabfällen für das werkstoffliche Recycling. ■

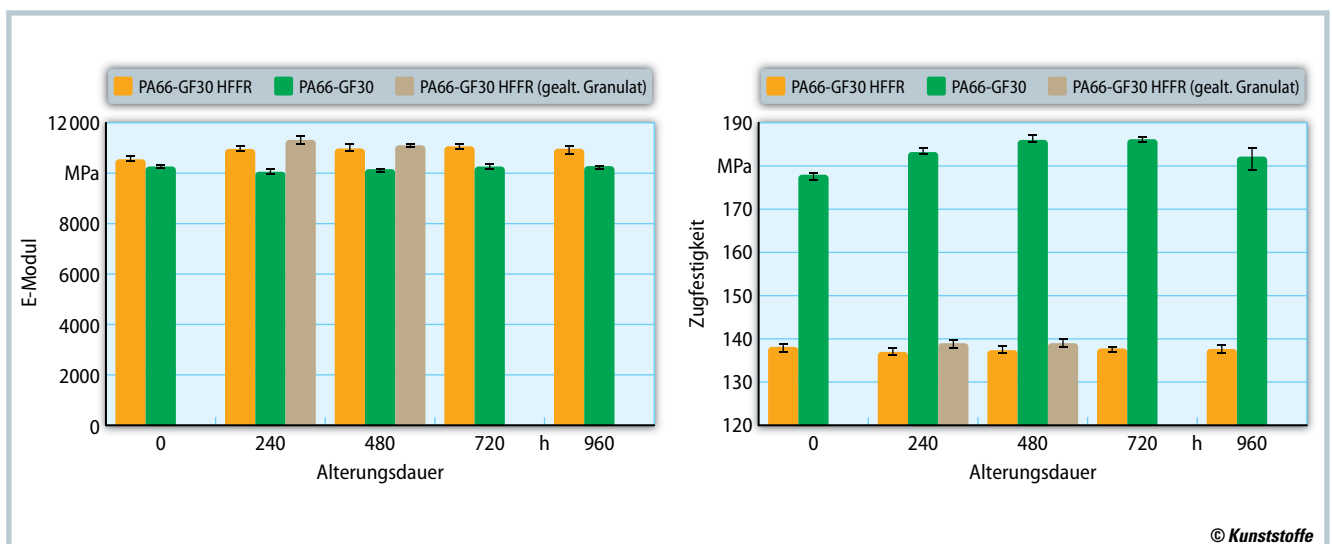


Bild 6. Einfluss der Ofen-Alderung auf die mechanischen Kennwerte (Quelle: Fraunhofer LBF)