

Vom Meer in die Elektronik

Flammschutz für Compounds aus recycelten Ocean-bound Plastics

Kunststoffabfälle im Meer prägen seit einigen Jahren das negative Image der Branche. Verschiedene Initiativen und Zusammenschlüsse von Firmen haben deshalb Projekte ins Leben gerufen, um diesen Ocean-bound Plastics (OBP) Herr zu werden. Bauteile aus OBP könnten zum Sinnbild für einen nachhaltigen Umgang mit Kunststoffen werden. Für viele anspruchsvolle Einsatzgebiete müssen solche Rezyklate allerdings auch die notwendigen Flammschutzeigenschaften mitbringen. Wie sich diese erreichen lassen, zeigt ein Recyclingprojekt auf Haiti.

Flaschensammeln für Compounds: In Haiti hat das Unternehmen Lavergne ein Recyclingprojekt ins Leben gerufen, bei dem PET-Flaschen gesammelt, recycelt und anschließend zu Kunststoffcompounds verarbeitet werden © HP



Nach aktuellen Schätzungen zirkulieren etwa 86 Mio. t Kunststoffe in den Weltmeeren. Sie werden als ozeangebundene Kunststoffe (Ocean-bound Plastics, OBP) bezeichnet und gelangen meistens mangels sachgerechter Entsorgung in die Meere. Mehrere Initiativen versuchen bereits, diese Abfälle zu sammeln und zu recyceln. Dafür werden die Abfälle in verschiedenen Regionen an Stränden und Küsten gesammelt. Den Hauptanteil an OBP macht Polyethylenterephthalat (PET) aus, der am häufigsten verwendeten Polyester für Bekleidungsfasern, für Flaschen und Behälter zur Verpackung von Flüssigkeiten und Lebensmitteln sowie in Kom-

ination mit Glasfasern (GF) für technische Kunststoffe. Mit mehr als 60 % entfällt der größte Teil der weltweiten PET-Produktion auf synthetische Fasern, während die Flaschenproduktion ca. 30 % der globalen Nachfrage ausmacht.

Bei Flaschen ist PET eines der besten Beispiele für eine funktionierende Kreislaufwirtschaft. PET-Rezyklate von Flaschen werden für verschiedene Anwendungen verwendet. Sie lassen sich zu flammwidrigen PET- oder Polyesterblends compoundieren. Derartige Compounds mit Rezyklatanteilen werden für Strukturbauerteile von Elektronikgeräten eingesetzt. Die beigemischten Flamm-

schutzmittel wirken vorbeugend gegen Entflammen und können die Flammenausbreitung im Brandfall signifikant verzögern. Die beiden Unternehmen Clariant, Muttenz/Schweiz, und Lavergne, Montreal/Kanada, haben nun flammwidrige Polyestercompounds auf Basis von ozeangebundenem PET entwickelt. Für diese werden überwiegend Flaschen aus Haiti recycelt (**Titelbild**).

PET und Polybutylenterephthalat (PBT) sind die gängigsten Thermoplaste unter den Polyestern. Sie sind lösemittel- und bis zu einer Temperatur von 150 °C wärmebeständig – mit Glasfaserverstärkung sogar bis über 200 °C – und zeigen



Bild 1. In der Recyclinganlage von Lavergne auf Haiti werden hauptsächlich Ocean-bound Plastics (OBP) verarbeitet © HP

gute Farbstabilität. Sowohl PBT als auch PET müssen für Außenanwendungen gegen UV-Einstrahlung geschützt werden. Die meisten Typen dieser Polyester sind außerdem entflammbar. UV-Stabilität und Flammwidrigkeit lassen sich durch Additive verbessern. Insbesondere glasfaserverstärkte Typen können mit halogenfreien Additiven wirksam flammgeschützt werden. Derartige Compounds mit und ohne Glasfasern sind in der Lage, die meisten wichtigen Brandschutzprüfungen für Anwendungen in der Elektrotechnik und Elektronik (E&E) zu bestehen, etwa die Flammwidrigkeitstests nach dem Standard UL94 von Underwriters Laboratories, Northbrook/Illinois/USA, sowie die Prüfung der Glühdrahtentzündungstemperatur (Glow Wire Ignition Temperature, GWIT) und der Glühdrahtflammbarkeit (Glow Wire Flammability Index, GWFI).

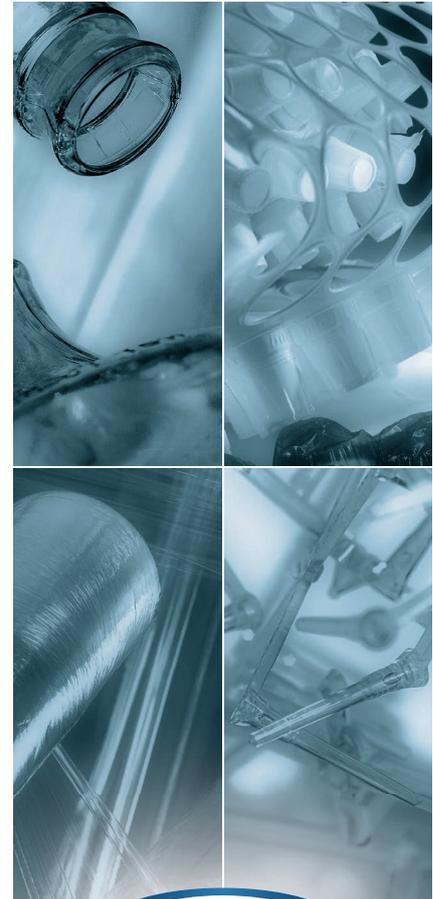
Im Vergleich zu PET bietet PBT weniger Festigkeit und Steifigkeit und besitzt eine niedrigere Glasübergangstemperatur. Allerdings weist es eine höhere Schlagzähigkeit, schnellere Kristallisation und bessere ästhetische Eigenschaften auf. Darüber hinaus kann es bei niedrigeren Temperaturen verarbeitet werden, was bei Spritzgießanwendungen einen Vorteil darstellt. PBT-Compounds mit halogenfreien Flammschutzmitteln (HFFR) bieten außerdem ausgezeichnete elektrische Isoliereigenschaften, z.B. eine Kriechstromfestigkeit

(Comparative Tracking Index, CTI) bis 600 V. Aus diesem Grund haben sich flammgeschützte PBT-Bauteile an vielen Stellen in E&E-Geräten durchgesetzt. Auch für die seit kurzem aufkommende Elektromobilität kommen sie zum Einsatz, beispielsweise für Hochspannungssteckverbinder in der Farbe Signalorange (RAL 2003).

Flammgeschützte OBP-Compounds

Auch für ozeangebundenes PET gelang es den Experten von Lavergne nun flammwidrige Formulierungen auf Basis ihrer recycelten Polyestertypen zu entwickeln. Dafür nutzt das Unternehmen die halogenfreien Phosphinat-Flammschutzmittel Exolit OP von Clariant. Diese verfügen über ein sehr gutes Umwelt- und Gesundheitsschutzprofil und wurden deshalb von der NGO Clean Production Action mit GreenScreen Benchmark 3 bewertet. Das liegt vor allem an dem geringen Gefahrenpotenzial von Phosphinat, welches den Hauptbestandteil darstellt. Clariant plant künftig außerdem verschiedene Typen dieses Flammschutzmittels als sogenannte Terra-Produkte anzubieten. Diese basieren auf Kohlenstoff aus erneuerbaren Quellen, wodurch sich der CO₂-Verbrauch gegenüber herkömmlichen Rohmaterialien um etwa 20 % reduzieren lässt.

Mit dem Projekt begann Lavergne 2016 und verfolgte das Ziel, einen »



Your recycling needs. Our grinding solutions.



+49 2154-94390
info@triplastics.de
triplastics.de

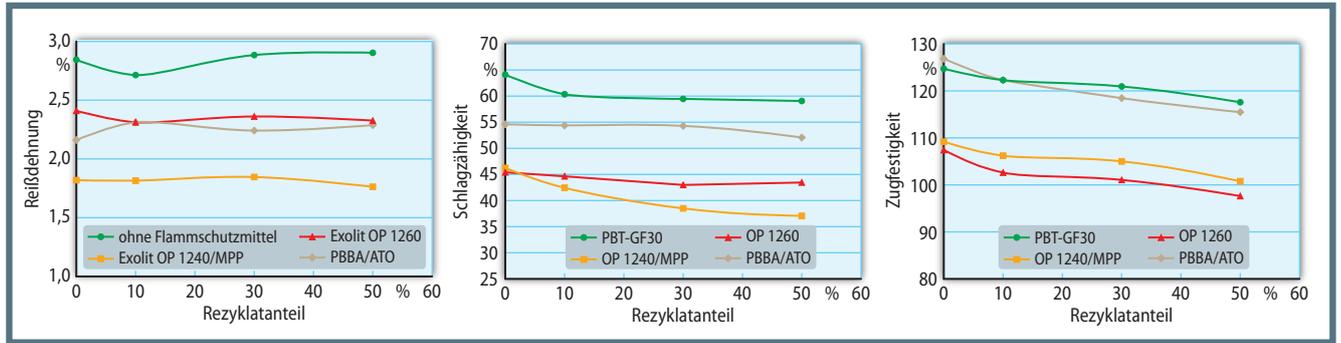


Bild 2. Reißdehnung von PBT-GF30 mit und ohne Flammschutzmittel (FR) bei unterschiedlichem Rezyklatanteil: Mit dem Flammschutzmittel Exolit OP 1260 lassen sich ähnliche Zug- und Schlagzähigkeitswerte erreichen, wie mit bromierten Flammschutzmitteln. Quelle: Clariant; Grafik: © Hanser

positiven Beitrag zur Umwelt und sozialen Lage in Haiti zu leisten. Dadurch sollten die Arbeitsbedingungen der flaschensammelnden Haitianer verbessert, den Beschäftigten auf Abfalldeponien ein Weg aus der Armut geboten und generell mehr Arbeitsplätze, etwa 6000 bis 8000, geschaffen werden. Der Recyclingprozess beginnt mit dem Einsammeln ausgedienter Flaschen und Behälter aus Kanälen, an Straßenrändern und entlang der Meeresküste. Rund 100 Sammelzentren in ganz Haiti wurden mit Waagen und Anlagen ausgerüstet, um die Separation zu ermöglichen (Bild 1).

Der sortierte und vorseparierte Kunststoffabfall wird anschließend zu einem zentral gelegenen Betrieb von Lavergne in Haiti gefahren, der das Material zu kleinen Flocken schreddert. Dieser Prozess umfasst eine Reihe von Wasch-, Spül- und Trocknungsschritten, um das Material zu

reinigen. In der Waschstraße kann Lavergne drei OBP-Typen trennen: PET, PE-HD und PP. Die sauberen Flocken werden anschließend an Werke des Unternehmens in Nordamerika versandt. Die Aufbereitungsanlagen verfügen über verschiedene Technologien für das Upcycling von Kunststoffabfällen und sind auf das Formulieren, Mischen und Compoundieren rezyklathaltiger Polymertypen spezialisiert. Am Anfang steht das Aufbereiten von Altkunststoffen aus Haushaltsquellen (Post-Consumer Recycling, PCR) zu neuen hochwertigen technischen Rohmaterialien. Danach wird das PET aus Haiti weiter gereinigt sowie unter Beimischung technischer Additive und Spezialchemikalien – in diesem Fall Exolit OP von Clariant – zum Compoundieren als sortenreines Polymer oder als Mischung mit PBT vorbereitet. Die fertigen Compounds können dann in unterschiedlichen High-End-Anwendungen eingesetzt werden, etwa im Automobil- und Transportbereich oder in Elektrogeräten.

Im Gegensatz zu Neopolymeren haben recycelte Kunststoffe ungleichmäßige Eigenschaften und sind durch andere Polymere potenziell kontaminiert. Entscheidend für die Produktion technischer Compounds mit recycelten Kunststoffen sind stabile Stoffströme, fortschrittliche Sortier- und Verarbeitungstechniken, strikte Qualitätskontrollen und der Einsatz abgestimmter Additive. Die Entwicklung von Compounds auf OBP-Basis war mit einigen besonderen Herausforderungen verbunden. Beispielsweise musste die richtige Balance zwischen der notwendigen Flammwidrigkeit und einem guten Fließverhalten und guten mechanischen Eigenschaften gefunden werden. Um das zu erreichen, wurde das Flammschutzmittelpaket der Formulierung optimiert

und weitere Additive eingesetzt. PET ist außerdem empfindlicher als PBT für thermooxidativen Polymerabbau und Hydrolyse und muss daher vorgetrocknet werden, um die Qualität des fertigen Compounds sicherzustellen.

30 % geringere Schwindung

Das erste von Lavergne entwickelte flammwidrige OBP-Compound VYPET OBP-FR besitzt eine Glasfaserverstärkung von 30 %, ist bei einer Wanddicke von 0,8 mm nach UL94 V-0 eingestuft und bietet eine Biegesteifigkeit von über 140 MPa. Damit eignet es sich für ein breites Spektrum an E&E-Anwendungen, wie Struktur- und Sichtbauteile. Es profitiert von der hohen Steifigkeit und Festigkeit sowie der geringen Werkzeugschwindung seiner PET-Komponente, während die PBT-Komponente für eine gute Fließfähigkeit und schnelle Kristallisation sorgt. Bei ausgewogener hoher Steifigkeit, Schlagzähigkeit und guter Fließfähigkeit zeigt das Compound eine 30 % geringere Schwindung als vergleichbare flammgeschützte reine PBT-Compounds mit 30 % Glasfaseranteil. VYPET OBP-FR hat alle physikalischen, mechanischen und hydrolytischen Tests bestanden. Es besitzt somit das Potenzial, die Leistungsfähigkeit von PBT-GF30-FR-Neuware zu übertreffen und diese zu substituieren.

Eine solche Substitution wird zunehmend interessanter, da etwa einige Ökolabel, wie das Electronic Product Environmental Assessment Tool (EPEAT) in den USA, den Einsatz von PCR-Materialien in Elektronikanwendungen würdigen. Mehrere Originalhersteller (OEM) sind deshalb bestrebt, den Anteil an rezyklatbasierten Kunststoffen in ihren Produkten zu steigern.

Die Autoren

Dr. Sebastian Hoerold ist seit 2012 Head of Technical Service Flame Retardants for Plastics bei Clariant Plastics & Coatings in Gersthofen.

Yoan Lavergne arbeitet als Marketing Director bei Lavergne in Montreal in Kanada.

Service

Digitalversion

➤ Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2020-06

English Version

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

Generell unterliegt der Einsatz halogenierter Flammenschutzmittel in Elektronikbauteilen in der EU zunehmend strengeren Vorschriften. Die Europäische Kommission hat z.B. kürzlich eine Ökodesign-Richtlinie verabschiedet, die eine Gruppe von Chemikalien in Elektronikdisplays verbietet. Einige halogenierte Flammenschutzmittel wie Hexabromcyclododecan (HBCD) und Decabromdiphenylether (DecaBDE) sind außerdem nach dem internationalen Stockholmer Abkommen aufgrund ihrer Persistenz in der Umwelt und ihren bioakkumulativen und toxischen Auswirkungen verboten. Der Stellenwert von halogenfreien Flammenschutzmitteln wie die Exolit-OP-Typen von Clariant nimmt deshalb zu. Für die meisten Bauteile aus Polyamiden (PA), Polyestern und anderen Elastomeren sind halogenfreie Alternativen mittlerweile verfügbar.

Neben Post-Consumer-Abfällen müssen auch solche aus industriellen Quellen recycelt werden. Bei diesem Post-Industrial-Recycling (PIR) geht es um die Rückgewinnung von Kunststoffabfällen aus der Verarbeitung und der Produktion. PIR ist oft einfacher, da es sich praktisch um Neuware handelt, die nicht durch andere Stoffe kontaminiert ist oder durch den Gebrauch altersbedingte Abbauerscheinungen aufweist. Häufig ist es außerdem einfacher eine sortenreine Sortierung der Polymere sicherzustellen. Clariant hat auch Flammenschutzmittel für diesen Einsatzbereich entwickelt und getestet.

Flammwidrige PA und Polyester mit halogenfreien Exolit OP Flammenschutzmitteln werden bereits für E&E-Anwendungen wie Steckverbinder, Schalter und Sicherungsautomaten eingesetzt. Das Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit (Fraunhofer LBF) in Darmstadt hat das Recyclingverhalten von glasfaserverstärkten PA untersucht (siehe **Kunststoffe** 8/2018, Seiten 85–88, „Sekundärrohstoffe der Zukunft“). Die Untersuchung umfasste fünf Extrusionszyklen mit Granulierung und Zwischentrocknung jedes Materials sowie Spritzgießen von Prüfkörpern, was PIR-Bedingungen simulieren soll. Mit der neuesten Generation der Flammenschutzmittel von Clariant, Exolit OP 1400, behält das PA seine Flammwidrigkeit selbst über fünf aufeinanderfolgende Extrusionszyklen bei. Die mechanischen Eigenschaften reduzierten sich zwar aufgrund der Abnahme der Glasfaserslänge, blieben aber im erforderlichen

Leistungsbereich. Die Studie zeigt, dass kürzere Glasfasern keinen negativen Einfluss auf das Brandverhalten haben.

Clariant hat eine ähnliche Untersuchung mit flammwidrigen Polyestern durchgeführt. In dieser Studie wurden PBT-Compounds mit 30 % Glasfaserverstärkung mit und ohne Flammenschutzmitteln sowie mit Rezyklatanteilen von 10, 30 und 50 % zu Zug- und UL-Prüfstäben spritzgegossen. Als beigemischt Recyclingmaterial dienten vermahlene Spritzgussteile aus PBT-Neuware. Die Versuche wurden auf einer Compoundier-Anlage des Typs ZSK 27 des Herstellers Leistritz AG, Nürnberg, und einer Spritzgießmaschine des Typs Allrounder 320 der Arburg GmbH + Co KG, Loßburg, durchgeführt. In Spritzgießbetrieben ist es üblich, Angüsse, andere Abfälle und Ausschuss zu vermahlen, zu sieben und in den Verarbeitungsprozess zurückzuführen. Bei glasfaserverstärkten Kunststoffen kann vermahlene Angussmaterial meist in Anteilen von bis zu 25 % beigemischt werden.

Halogenfreie Flammenschutzmittel

Die verwendeten Flammenschutzmittel waren eine Kombination aus Exolit OP 1240 mit Melaminpolyphosphat (MPP) – einem häufig genutzten Synergisten – und dem jüngsten Exolit-OP-Typs für Polyester, Exolit OP 1260. Zum Vergleich wurde auch ein typisches bromiertes Flammenschutzmittel mit Antimontrioxid (ATO) als Synergist getestet. Alle flammgeschützten PBT-Formulierungen mit den Rezyklatanteilen von 10, 30 und 50 % behielten ihre Flammwidrigkeit bei (UL94 V-0-Einstufung bei 0,8 mm Wanddicke). Selbst die Nachbrenndauer nahm nur unwesentlich zu. Die mechanischen Eigenschaften blieben ebenfalls weitgehend unverändert, wobei das glasfaserverstärkte PBT mit Exolit OP 1260 sehr ähnliche Zug- und Schlagzähigkeitswerte wie das Compound mit dem bromierten Flammenschutzmittel und dem ATO aufwies (**Bild 2**). Exolit OP 1260 kann deshalb zur direkten Substitution von bromierten Flammenschutzmitteln in PBT GF V-0 eingesetzt werden kann. Das ermöglicht Spritzgießern bei der Verarbeitung flammwidriger Polyester die Wiederverwertung vermahlener Produktionsabfälle in der Fertigung von Spritzgussteilen und somit eine Reduzierung ihrer verarbeitungsbedingten Abfälle. ■



It takes real giants to handle wastemonsters

Vecoplan-Kunststoffschredder – zerkleinern zuverlässig vielfältigste und anspruchsvollste Kunststoffabfälle

Vecoplan Maschinen und Anlagen bieten die besten Voraussetzungen, um Sie bei Ihren Aufbereitungsprozessen zu unterstützen. Überzeugen Sie sich!