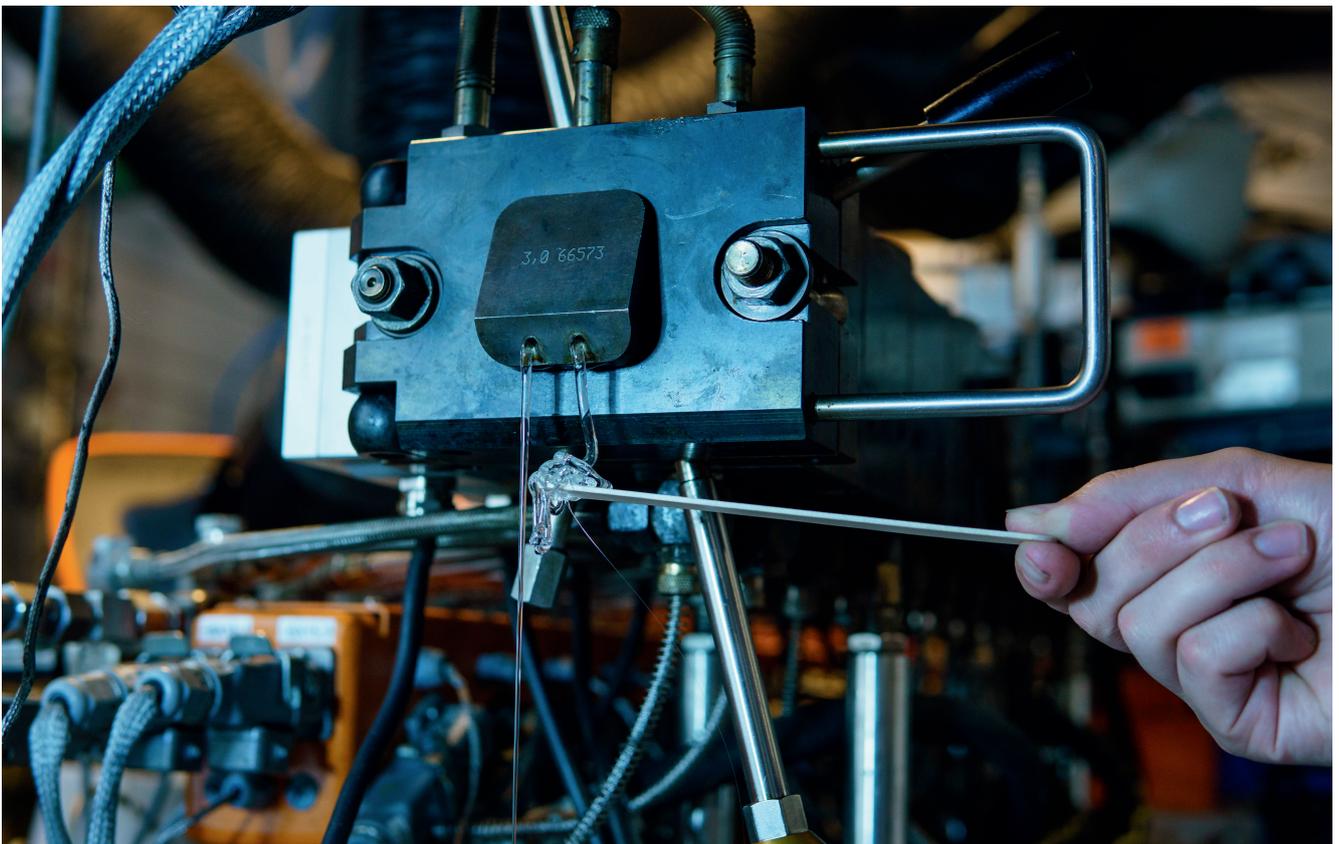


Reaktive Extrusion von TPU

Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen mit reduziertem CO₂-Fußabdruck

Der einfache Austausch von Komponenten auf Erdölbasis durch erneuerbare Alternativen in einem gut etablierten Prozess der reaktiven Extrusion ist ein vielversprechender Weg zu umweltfreundlicheren thermoplastischen Polyurethan-Elastomeren (TPU). Hierfür ist jedoch ein umfassender Einblick in die Wechselwirkungen zwischen chemischen Reaktionen und dem Materialfluss innerhalb eines Extruders erforderlich sowie ein umfassendes Verständnis der Auswirkungen von Wärme und Scherung auf die Polymerisation und die Schmelzverarbeitung.



Extrudierter Strang aus kontinuierlicher Synthese von thermoplastischem Polyurethan auf der Basis des neuen Paraformaldehyd-basierten Polyols

© Fraunhofer ICT

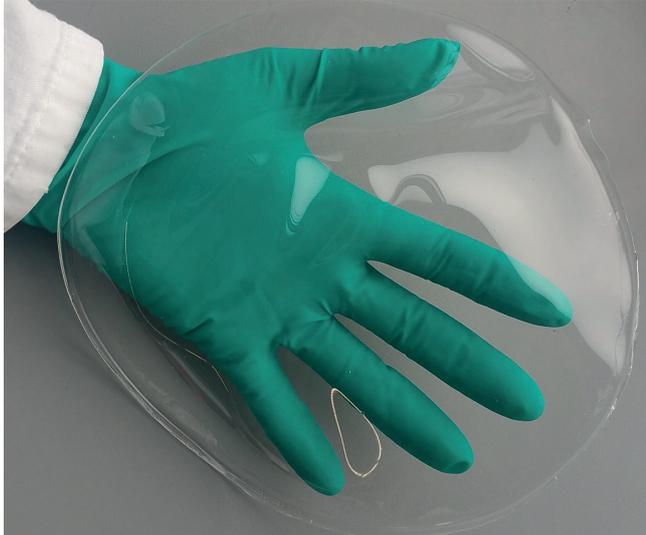
Angetrieben durch die Strategie der Kreislaufwirtschaft ist auch die Nachhaltigkeit von Polyurethanen (PUR), sowohl in Bezug auf die chemische Zusammensetzung als auch auf die Produktionstechnologien, zu einem wichtigen Thema in der Kunststoffindustrie geworden. Ein vielversprechender Ansatz zur Verringerung ihres CO₂-Fußabdrucks ist der effi-

ziente Austausch von Grundstoffen, die aus fossilen Quellen stammen, durch erneuerbare Materialien. Im Projekt „Dream Polyols“ hat sich ein Konsortium unter Beteiligung des Fraunhofer ICT mit diesem Thema befasst, indem es den Kern eines Standard-Polyetherpolyols durch einen Paraformaldehyd-Block (pFA) ersetzte, wodurch eine Triblockstruktur mit einem po-

tenziell beträchtlichen Gehalt an erneuerbaren Rohstoffen entstand.

Die Verwendung von pFA aus erneuerbaren Quellen eröffnet einen Weg zu chemischen Zwischenprodukten, die bis zu 100% aus Bausteinen bestehen, die direkt oder indirekt aus CO₂ stammen. Diese neu synthetisierten Triblockpolyole wurden auf ihre Eignung in einer Reihe

Bild 1. Thermoplastisches Polyurethan synthetisiert unter Verwendung des neu entwickelten Polyols auf Paraformaldehyd-Basis. Die Lösungsmittellösungs-Folie hat eine hervorragende Transparenz
© Fraunhofer ICT



von PUR-Endprodukten wie Schäumen, Klebstoffen, Elastomeren und thermoplastischen Materialien getestet. Das Fraunhofer ICT etablierte ein Produktionsverfahren der reaktiven Extrusion (REX) für den Einsatz der neuen, nachhaltigen Komponenten für die Herstellung von thermoplastischen Polyurethan-Elastomeren (TPU).

Vorteile der reaktiven Extrusion

Das REX-Verfahren zeichnet sich unter den meisten Polymerisationsmethoden durch seine Vielseitigkeit und wirtschaftlichen Vorteile aus. Bei REX werden dem Extruder die Rohkomponenten kontinuierlich zugeführt und bei erhöhter Temperatur unter Scherung zur Reaktion gebracht. Einen außergewöhnlichen Vorteil für die Umwelt bringt die Möglichkeit, auf den Einsatz von Lösemitteln vollständig zu verzichten.

REX eignet sich besonders für die Herstellung von TPU-Systemen, erfordert jedoch auch ein hohes Maß an Prozesskon-

trolle, um die gewünschte und dabei konstante Produktqualität zu erreichen. Denn die Beziehung zwischen dem Reaktionsfortschritt und den Eigenschaften einer fließenden Schmelze, deren Viskosität sich ändert, ist komplex. Unter diesen Umständen erfordert das Finden des Verarbeitungsfensters, das an die Eigenschaften der reaktiven Komponenten angepasst ist, ein tiefes Verständnis des Ablaufs der chemischen Reaktion und eine verfahrenstechnische Sicht auf den Prozess.

Da das pFA-basierte Polyol zu Beginn des Projekts nur in geringen Mengen verfügbar war, wurden für die notwendigen Entwicklungsschritte zunächst handelsübliche Referenzmaterialien (Standard-Polyole) eingesetzt.

Neuartiges Polyol in klassischem TPU

Die Triblockstruktur des entwickelten Polyols besteht aus einem neuen pFA-Kern, der mit Ketten aus Polypropylenoxid (PO), einem typischen PUR-Baustein, endverkappt ist. Um zu beobachten, wie die

Substitution eines PO-Segments durch einen nachhaltigeren Baustein die Eigenschaften von PUR-Materialien beeinflusst, führte das Fraunhofer ICT zunächst einen Laboruntersuchungsschritt durch.

Eine umfassende Materialstudie zeigte den Einsatzbereich des neuen Polyols und seinen Einfluss auf das thermische und mechanische Verhalten der erhaltenen TPU-Produkte auf (**Bild 1**). Sie ermöglichte es, das Verhältnis zwischen den für die PUR-Synthese benötigten Rohkomponenten Polyol, Kettenverlängerer (chain extender) und Diisocyanat zu bestimmen, das einen entscheidenden Einfluss auf die Produktqualität hat. Die ermittelte Grundlage der Materialzusammensetzung wurde zur Entwicklung eines REX-Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung des gewünschten TPU-Materials im Pilotmaßstab genutzt (**Bild 2**).

Vom REX-Konzept zum Pilotprozess

In der Anfangsphase lag bei der Entwicklung die Stabilität von Durchsatz und Umsatz im Fokus (**Bild 2b**). Dieser Prozess gliederte sich in drei wesentliche Elemente:

- Anpassung des Aufbaus für die Dosierung der Rohstoffe,
- Auslegung des Schneckendesigns und
- Festlegung eines Temperaturgradienten entlang des kontinuierlichen Reaktors.

Der Einsatz eines modular aufgebauten gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruders, der am Fraunhofer ICT zur Verfügung steht (Hersteller: Leistritz, Nürnberg; Typ: ZSE 18 Maxx mit 18 mm Schneckendurchmesser, einem L/D = 60 und 15 Heizzonen), ermöglichte große Flexibilität bei den angewandten Verfahrensparametern und der Verweilzeit. Für die Entwicklungsschritte eines reaktiven Prozesses im Pilotmaßstab werden Kilogrammengen an Rohstoffen benötigt. Die grundle- »



Die digitale Fachmesse für
Kunststofftechnik

10. BIS 12. NOVEMBER 2020

Reinklicken: www.D-EXPO-Kunststoff.de

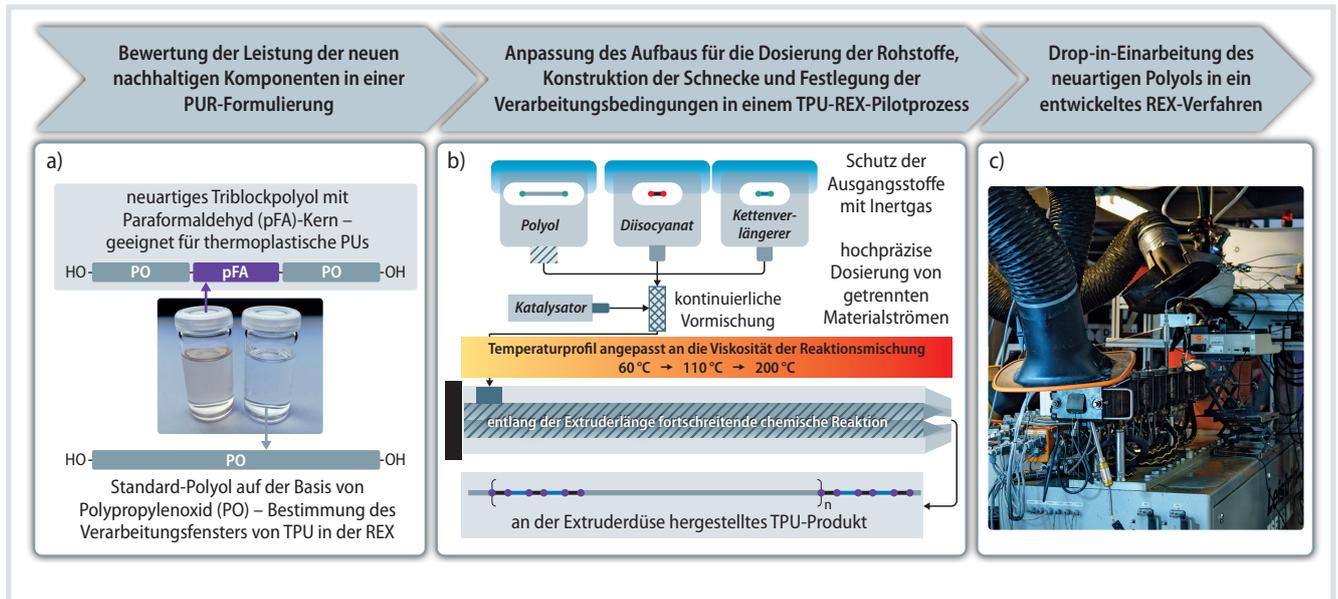


Bild 2. „Dream Polyols“-Entwicklungsschritte: von der Vorbestimmung der Polyurethan-Formulierung (a) und der REX-Bedingungen (b) bis zur Implementierung neu entwickelter Komponenten in den etablierten Verarbeitungsansatz (c) Quelle: Fraunhofer ICT; Grafik: © Hanser

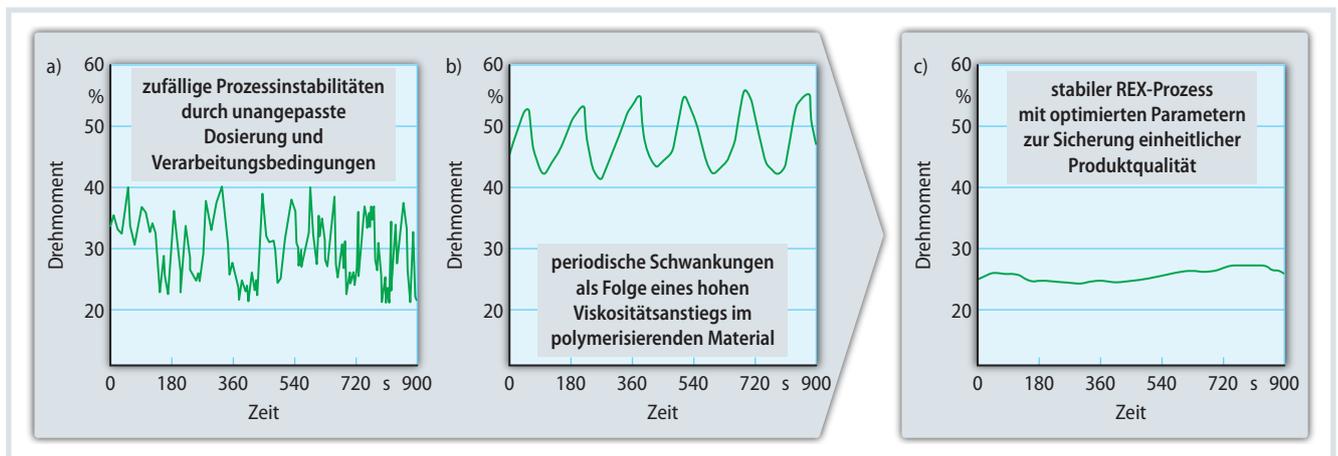


Bild 3. Die Bestimmung der physikalischen und chemischen Natur hinter den Instabilitäten bei der reaktiven Extrusion ermöglicht es, die Dosierungsstrategie (a) und das Verarbeitungsfenster (b) anzupassen, was zu einem gut kontrollierbaren Prozess (c) führt © Fraunhofer ICT

gende Untersuchung wurde daher mit kommerziell verfügbarem PO-Polyol durchgeführt, das in Struktur und Verarbeitungsverhalten mit dem neuartigen Triblockpolyol vergleichbar ist (Bild 2a).

Im Falle der TPU-Produktion ist das richtige stöchiometrische Verhältnis der Rohkomponenten entscheidend, um lange Molekülketten aufzubauen und ein qualitativ hochwertiges Produkt zu erhalten. Daher lag der besondere Schwerpunkt auf der Einstellung der präzisen Zuführung der vorgemischten Rohstoffe, um so zufällige Prozessinstabilitäten zu vermeiden (Bild 2b, 3a und 3b). Jeder Rohstoff wurde durch ein separates Dosiersystem zugeführt, das auf die erforderlichen Viskositäts-, Durchsatz- und Temperaturbedingungen zugeschnitten war. Die

Materialströme wurden vor dem Eintritt in den Extruder zusammengeführt.

Das Temperaturprofil entlang der Extruderlänge wurde auf die stetig ansteigende Viskosität des polymerisierenden Materials bis hin zum vollständig ausreagierten Produkt ausgelegt. Eine gleichmäßige Strömung in den Anfangszonen des Extruders ist von entscheidender Bedeutung, um die Homogenität der schnell reagierenden Mischung zu erhalten. Die Temperatur wurde an die durch das Polyol bestimmte Viskosität der vorgemischten Rohkomponenten angepasst, was einen effizienten Transport der Reaktanten und den Fortschritt der PUR-Reaktion ermöglicht. Der ansteigende Temperaturgradient in den folgenden Abschnitten war darauf zugeschnitten,

die Polymerisation abzuschließen und das hergestellte TPU aufzuschmelzen. Durch die gezielte Einstellung des Temperaturprofils werden die reagierenden Komponenten vor thermischem Abbau und Nebenreaktionen bewahrt, was zu einer hohen Umsatzrate und einem Polymer mit den gewünschten Eigenschaften führt.

Die Schneckenkonfiguration kombinierte Elemente mit hoher und niedriger Förderleistung, wodurch eine ausreichende Verweilzeit für die vollständige Polymerisation zur Verfügung stand. Die Gestaltung und Position der Zonen starker Scherung ist entscheidend für eine effektive Durchmischung der reagierenden Komponenten, um die Gefahr einer Degradation zu reduzieren. Schersegmente

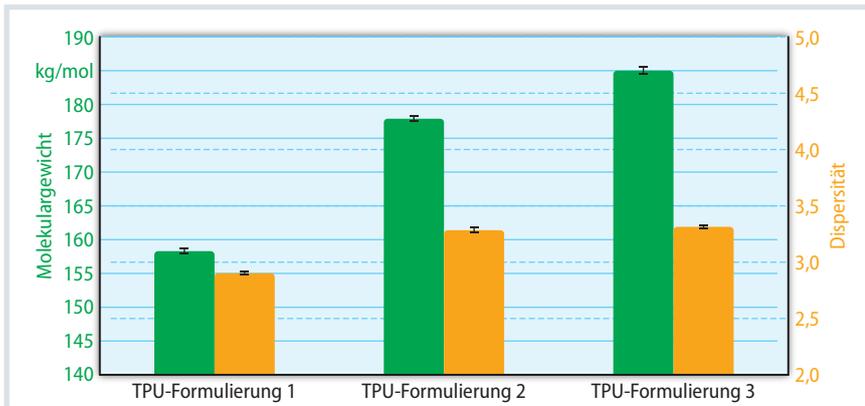


Bild 4. Molekulargewicht und Dispersität des im REX-Verfahren hergestellten thermoplastischen Polyurethans. Die Polymereigenschaften werden durch eine einfache Einstellung der Materialrezeptur gesteuert. Quelle: Fraunhofer ICT; Grafik: © Hanser

wurden eingebaut, um den lokalen Füllgrad in den Extruderzonen mäßigen Reaktionsumsatzes zu erhöhen und so die durch signifikante Änderungen in der Viskosität verursachten Strömungsschwankungen zu regulieren (**Bild 3b**).

Solche Instabilitäten aufgrund fluktuierender Zustände mit hohem und niedrigem Umsatzniveau sind für die Polymerisation im Extruder typisch und äußern sich als Schwankungen des Maschinendrehmoments und des Materialflusses an der Düse.

Eine gezielte Anpassung des Schnecken-Designs, des Temperaturprofils und der Mischgeschwindigkeit in Iterationsschritten berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen den chemischen Reaktionen und dem Materialfluss. Durch Optimierung der ineinandergreifenden Parameter erreicht REX ein Stabilitätsniveau, das mit dem der konventionellen Compoundierung vergleichbar ist (**Bild 3c**).

Einsatz nachhaltiger Polyole im etablierten REX-Prozess

Ausgehend von einem optimierten REX-Parametersatz wurde in der anschließenden Entwicklungsphase die Materialqualität eingehend untersucht. Während der Extrusionsexperimente wurde das TPU-Produkt zur direkten spektroskopischen Messung an der Extruderdüse gesammelt, um den Umsatz zu bestimmen. Das Fehlen der Isocyanatbande in den Spektren bestätigte, dass die Verweilzeit geeignet ist, den Polymerisationsprozess in hohem Maße abzuschließen.

Um optimale Produkteigenschaften zu erreichen, wurde die im Laborschritt

erarbeitete TPU-Rezeptur weiter an die Bedingungen der Pilotproduktion angepasst. Die hohe Dosiergenauigkeit der Rohstoffe erleichterte das Screening des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen den Reaktanten. Die flexible Änderung des Durchsatzes der Diisocyanatkomponente in den Bereich kleiner Überschüsse änderte das Verarbeitungsverhalten und das Molekulargewicht des erhaltenen Produkts (**Bild 4**).

Das Know-how über die kritischen Parameter ermöglichte es, eine vollständige REX-Machbarkeitsstudie unter Verwendung von nur wenigen Kilogramm des neu entwickelten Polyols durchzuführen (**Bild 2c**). Die hergestellten TPU-Werkstoffe waren transparente, flexible Feststoffe ohne Anzeichen von Materialinhomogenität. Die Qualität des REX-Pilotprozesses mit den neuartigen Polyolen auf pFA-Basis demonstrierte die Drop-in-Lösung für deren Implementierung in einen vorhandenen Produktionsprozess.

Fazit: Extruder-Anwendung zur Herstellung nachhaltiger Kunststoffe

Der Einsatz des Extruders – eine der vielseitigsten Verarbeitungsmaschinen – für die kontinuierliche Synthese von Polymerprodukten bringt einen technologischen und ökologischen Nutzen. Seine Anwendung zur Herstellung hochwertiger Kunststoffe auf der Grundlage von CO₂-Quellen ist ein einfacher Weg zu einer „grünen“ Polymerindustrie. Das Projekt „Dream Polyols“ demonstrierte die Kombination beider Ansätze bei der Entwicklung neuer nachhaltiger Komponenten für den Polyurethanmarkt.

Ein besonderer Vorteil im Entwicklungsstadium sowie bei der Kontrolle der Qualität der industriellen REX-Produktion könnte durch die Anwendung einer fortgeschrittenen Prozessüberwachung und -automatisierung erzielt werden. Die Einbeziehung der am Fraunhofer ICT verfügbaren Online-Charakterisierungstechnologien wie Viskosimetrie, Nahinfrarot- oder Raman-Spektroskopie ermöglicht eine schnelle Rückmeldung über den lokalen Reaktionsfortschritt und den Materialzustand. Die Entwicklung einer Methodik zur einfachen Online-Charakterisierung im Extruder, die derzeit am Fraunhofer ICT durchgeführt wird, ist daher ein unverzichtbarer Schritt, um die Optimierung von REX-Prozessen weiter zu vereinfachen. ■

Die Autoren

Aleksandra Buczko, M. Eng.: ist Forscherin am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT in Pfinztal;

aleksandra.buczko@ict.fraunhofer.de

Dipl.-Ing. Andrei Holzer ist Forscher am Fraunhofer ICT;

andrei.holzer@ict.fraunhofer.de

Simon Kemmerling, M. Sc.: ist Forscher am Fraunhofer ICT;

simon.kemmerling@ict.fraunhofer.de

Dank

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projekts „Dream Polyols“ (Förderkennzeichen: 03XP0052C) entwickelt, das teilweise vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Forschungsprogramms „MatRessource – Materialien für eine ressourceneffiziente Industrie und Gesellschaft“ mitfinanziert wird. Die Autoren danken dem Projektträger Jülich für die Unterstützung des Projekts sowie dem Konsortialführer Covestro.

Service

Digitalversion

➤ Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2020-10

English Version

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