

Recycling flammgeschützter Produktionsabfälle

Mehr als ein Viertel Polyamid-Produktionsabfälle für das Spritzgießen verwenden

Gerade bei hochwertigen Polymeren lohnt sich die Wiederverwendung von Produktionsabfällen. Trotzdem schrecken viele Unternehmen vor der Nutzung von höheren Anteilen als 25 % solcher rezyklierter Kunststoffe in ihrer Produktion zurück. Zu groß sind die Bedenken, die Anforderungen der Bauteile hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften oder des Flammenschutzes würden sich dadurch nicht erfüllen lassen. Ein Forschungsprojekt konnte diese Zweifel nun ausräumen.

Bei der Herstellung von Spritzgussartikeln mit kleinen und mittleren Stückzahlen rechnet es sich häufig nicht, mit aufwendigen Werkzeugen zu arbeiten. Bauteile mit Angüssen werden außerdem oft entformt. Handelt es sich um kleine Bauteile, beträgt das Gewicht der Angüsse mitunter 50 % oder mehr des eigentlichen Artikels. Da für diese Bauteile häufig hochwertige Kunststoffe verwendet werden, lohnt sich aus ökologischen und wirtschaftlichen Gründen oft eine Rück- bzw. Kreislaufführung der Produktionsabfälle.

Die Rückführung von Produktionsabfällen in einem Umfang von über 20 oder

Reihe gezeigt, dass selbst bei einer Menge von 50 % zurückgeführten Abfällen kaum mehr als 3 % Kunststoffe im Endprodukt enthalten sind, die fünf oder mehr Schmelzedurchläufe durchlaufen haben [1].

In einem Projekt des Instituts für Recycling (IfR) der Ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften Wolfsburg und der Reiher GmbH, Braunschweig, wurde nun untersucht, welche Menge an Produktionsabfällen in die Produktion einfließen kann, ohne dass sich für das Endprodukt Nachteile ergeben. Betrachtet wurden dabei Sicherungsträger (**Bild 1**), die seit Jahren laufend von Reiher aus einem

tiert kein universelles Flammenschutzmittel (FSM), das für alle Polymere geeignet ist. Bei PA kommt häufig roter Phosphor als FSM zum Einsatz [2]. Besonders bei PA 66 ist er sehr effizient. In glasfaserverstärktem PA 66 wirkt roter Phosphor als FSM in der Festphase. Phosphor wird in der Polymermatrix oxidiert und induziert die „Char“-Bildung des Polymers (engl. char = Kohle). Entscheidende Randbedingungen für diesen Mechanismus sind der Wassergehalt im PA und der schwach alkalische pH-Wert in der Polymermatrix. Das Wasser dient als Reaktionspartner für den Phosphor und die Amidzersetzung. Der schwach alkalische pH-Wert sorgt für die Bildung von Char. Diese Verkohlung führt zu einem effizient flammgeschützten Material [3].

Flammgeschützte Polymere sollen hohe Sicherheit für Mensch und Umwelt gewährleisten. In der Öffentlichkeit wird jedoch oft befürchtet, dass es im Brandfall zur Freisetzung toxischer Gase kommt oder die für den Flammenschutz hinzugefügten Additive bei Wasserkontakt ausgewaschen und durch Verschleiß freigesetzt werden. Phosphor kommt in zwei Modifikationen vor, die ein sehr unterschiedliches Risikopotenzial aufweisen. Weißer Phosphor ist in der Risikobewertung der EU als „sehr giftig“ beim Einatmen oder Verschlucken und als „sehr giftig für Wasserorganismen“ eingestuft [4]. Zudem ist er sehr reaktiv. Roter Phosphor ist hingegen deutlich weniger toxisch, wird aber als „schädlich für Wasserorganismen“ betrachtet. Mit Phosphor flammgeschützte Bauteile sollten deshalb am Ende ihrer Lebensdauer recycelt oder sachgerecht entsorgt und der thermischen Verwertung zugeführt wer-

Bild 1. Sicherungsträger müssen flammgeschützt werden. Reiher verwendet für seine Modelle ein mit rotem Phosphor flammgeschütztes, mit 25 % Glasfasern verstärktes PA 66

© Reiher



25 Gew.-% wird jedoch häufig abgelehnt. Grund dafür ist oft der Eindruck, das entstehende Produkt sei minderwertig. Bedenken, Anteile von über 25 % nicht unreinigter Produktionsabfälle in die Produktion einfließen zu lassen, sind wissenschaftlich aber unbegründet. Boydell hat z.B. mit einer einfachen mathematischen

flammgeschützten, mit 25 % Glasfasern verstärkten Polyamid 66 (PA-66-GF25FR) im Spritzgießen hergestellt werden. Bei dem PA 66 handelt es sich um das Ultramid A3X2G5 der BASF SE, Ludwigshafen.

Sicherungsträger sind elektrotechnische Bauteile, die flammgeschützt ausgerüstet werden müssen. Gegenwärtig existieren



Bild 2. Ergebnisse der Brandprüfungen: Die flammhemmende Wirkung des roten Phosphors wird durch den Recyclingprozess nicht beeinträchtigt © Ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften

den. Analysen von BASF, die vom Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (Umsicht) durchgeführt wurden, zeigen außerdem, dass im Brandfall mit relativ niedrigen Rauchgasdichten (D_3) unter 188 und einer sehr geringen toxischen Belastung (CIT_{max}) durch Phosphin von unter 25 ppm zu rechnen ist [2].

Die Veröffentlichung zeigt außerdem, dass es bei ungenügender Trocknung des PA im Spritzgießprozess zu einer Disproportionierung des Phosphors zu Phosphorwasserstoff und -säure kommen kann [2]. Auf eine darauf zurückzuführende Verschlechterung des Flammenschutzes bei spritzgegossenen Bauteilen wird nicht eingegangen. Es ist davon auszugehen, dass sich die Wirksamkeit der Flammenschutz-ausrüstung erst verringert, wenn der beschriebene Effekt wirklich auftritt. Nachgewiesen werden konnte, dass bei 28-tägiger Lagerung bei 70 °C und 100 % Luftfeuchtigkeit messbare Phosphoremissionen auftreten [2]. Eine bestmögliche Phosphorstabilisierung ist somit notwendig.

In dem Projekt des IFR und der Firma Reiher sollte herausgefunden werden,

welche Menge an Produktionsabfällen (Angussmaterial) in die Produktion einfließen kann, ohne dass sich für das Endprodukt Nachteile ergeben. Neben Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften wurden auch erstmals Untersuchungen zum Brandverhalten durchgeführt.

Für die Prüfungen wurde eine ausreichende Menge Ultramid A3X2G5 aus der Produktion von Reiher vorbereitet [5]. Analog zum Herstellprozess besteht eine Recyclingstufe aus dem Mahlen der Angüsse und dem anschließenden Spritzgießprozess. Im Labor wurden anstelle des Angussmaterials Normprobestäbe in der Schneidmühle zerkleinert und erneut im Spritzgießen verarbeitet. Im Gegensatz zur Produktion bestanden die Chargen zu 100 % aus Recyclingmaterial. Es wurde somit das Verhalten der reinen Recyclingstufen ermittelt. Insgesamt wurden fünf Chargen der Recyclingstufen 0 (Neuware) bis 4 hergestellt und geprüft.

Für die Zerkleinerung der Probestäbe kam eine Laborschneidmühle des Typs C17.265V der Wanner Technik GmbH, Wertheim-Reicholzheim, zum Einsatz. Zugpro-

bestäbe sowie Brandplatten wurden mit einer Spritzgießmaschine des Typs Allrounder 420C 1000-250 der Arburg GmbH + Co KG, Loßburg, hergestellt. Für die Konditionierung des PA kam ein Klimaschrank der Binder GmbH, Tuttlingen, zum Einsatz.

Um möglichst wenig Feuchtigkeit in den Verarbeitungsprozess einzuschleppen, erfolgte eine Vortrocknung des Granulats nach Herstellerangaben. Nach 5 Stunden Trocknung bei 80 °C wird ein Restfeuchtegehalt von 0,02 bis 0,1 Gew.-% eingestellt. Danach wurde das Granulat zu den Brenn- und Zugproben der 0. Recyclingstufe (Neuware) spritzgegossen. Die Verarbeitung der Mahlgüter der Recyclingstufen 1-4 erfolgte anschließend. Für den Erfolg des Projekts war es entscheidend, peinlich genau darauf zu achten, dass alle Verarbeitungs- bzw. Recyclingstufen bei identischen Umgebungsbedingungen durchgeführt werden, um Verfälschungen zu vermeiden. Die eingestellten Maschinenparameter sind in Herstellberichten dokumentiert [5].

Mehrfacher Recyclingprozess

Es wurde die Dosiermenge und das Umschaltvolumen der Spritzgießmaschine den herzustellenden Proben angepasst und der Nachdruck über den benötigten Einspritzdruck bestimmt. Auffällig waren ein geringer Rückgang des Fülldrucks sowie eine geringe Erhöhung des Dosiervolumens nach jeder Charge. Beide Auffälligkeiten weisen auf eine Kürzung der Glasfasern durch die thermo-mechanischen Beanspruchungen im Spritzgießprozess hin.

Eine Konditionierung der gespritzten Probekörper im Normalklima (23 °C, Luftfeuchtigkeit 50 %) im Klimaschrank wurde direkt nach der Herstellung vorgenommen. Für die normgerechte Bewertung eines PA ist die Angabe eines definierten Feuchtegehalts notwendig. Unterschieden wird zwischen den Zuständen trocken (Lagerung bis 0,2 Gew.-% Wasser), luftfeucht (Lagerung bei 23 °C und 50 % relative Feuchte bis 2,7 Gew.-% Wasser) und feucht (Lagerung in Wasser bis 7,2 Gew.-% Wasser) [6]. Das Ziel der Untersuchung war jedoch nicht, einen normierten Wert zu ermitteln, sondern die Vergleichbarkeit der Chargen zu gewährleisten. Die Chargen wurden in einem undefinierten, aber untereinander vergleichbaren Zustand geprüft. Eine identische Verweilzeit aller Proben im Normalklima wurde eingehalten. »

	Neuware	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe	4. Stufe
E-Modul [MPa]	8170	7360	6950	6620	6420
Zugfestigkeit [MPa]	125	114	105	99	96,1
Dehnung bei Zugfestigkeit [%]	2,9	3,2	3,5	3,8	4,1
Bruchspannung [MPa]	122	111	103	97,3	94,6
Bruchdehnung [%]	3,5	4,4	4,9	5,7	6
Flammenschutz	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

Tabelle. Ergebnisse der Zugprüfung für verschiedene Recyclingstufen des PA-66-GF25FR Ultramid A3X2G5 Quelle: Ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften



Bild 3. Sicherungshalter hergestellt mit rückgeführten Produktionsabfällen: Die Zugabe des Recyclingmaterials verringert die Eigenschaften der Bauteile nur unerheblich © Reiher

Das Brennverhalten wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 9773 untersucht. Dabei werden in einem Brandkasten jeweils fünf Probekörper mit den Maßen 15 mm x 140 mm x 2 mm in definierter Art und Weise einer Gasflamme ausgesetzt. Die Klassifizierung in Brennbarkeitsklassen erfolgt durch Bewertung der Nachbrenn- und Nachglühzeit sowie des brennenden Abtropfens des Probekörpers.

Flammgeschützt trotz Recycling

Bei Neuware konnte ein E-Modul von ca. 8000 MPa erreicht werden. Das entspricht ungefähr den Herstellerangaben, wenn berücksichtigt wird, dass die Proben einen nicht präzise definierten Feuchtezustand aufweisen. Die Zugprüfung der ersten Recyclingstufe zeigt einen klaren Abfall des E-Moduls und der Bruchspannung. Beides war zu erwarten und ist auf die Kürzung der Glasfasern zurückzuführen. Eine Abnahme der Bruchspannung war ebenfalls bei der zweiten, dritten und vierten Recyclingstufe zu beobachten. Allerdings

schwächt sich die Abnahme des E-Moduls und der Bruchspannung nach der zweiten Recycling-Stufe ab. Mit dem Erreichen einer gewissen Restlänge werden die Glasfasern im Recyclingprozess deutlich weniger stark gekürzt. Dennoch tritt eine kontinuierliche Verschlechterung des E-Moduls und der Bruchspannung auf. Es lässt sich ein degressives Verhalten feststellen.

Bild 2 zeigt die Ergebnisse der Brandprüfung. Bei der Prüfung des Brandverhaltens der Recyclingstufen – in Anlehnung an DIN EN ISO 9773 – konnten die Anforderungen der V-0-Klassifizierung nach UL94 erfüllt werden. Bei keiner Prüfung der Recyclingstufen wurde eine signifikante Verringerung der flammenhemmenden Wirkung des roten Phosphors festgestellt. Auch wenn die Recyclingstufen 1–4 eine geringfügig längere Nachbrennzeit zeigen als die Neuware, ist diese Veränderung im Bezug auf die Richtwerte kaum nennenswert. Mit einer maximalen Nachbrennzeit von 3 s kann die Anforderung von ≤ 10 s in vollem Umfang erfüllt werden. Das Nachglühen nach Entflammung wies eine noch geringere Veränderung auf. Bei keiner Probe konnte ein Nachglühen von mehr als 1 s gemessen werden. Damit unterschreiten alle Proben den vorgegebenen Sollwert von ≤ 30 s erheblich. Auch ein brennendes Abtropfen wurde bei keiner Prüfung der Recyclingstufen beobachtet. Die Prüfung des Brandverhaltens zeigt eindeutig, dass die flammenhemmende Wirkung des roten Phosphors durch den Recyclingvorgang nicht beeinträchtigt wird.

50 % Anteil an rezykliertem PA

Wegen der vielversprechenden Ergebnisse besonders bei der Brandprüfung wurde versuchsweise eine Mischung aus Neuware und Mahlgut erzeugt, die im direkten Vergleich mit Neuware für die Produktion der Sicherungshalter bei Reiher eingesetzt wurde. Die Anforderung war, dass diese Mischung möglichst genau dem Material entspricht, das zukünftig in der Produktion bei Zugabe von 50 Gew.-% Anguss- und Fehlchargen verwendet werden soll. Dem Vorschlag von Boydell [1] folgend wäre das eine Mischung aus 50 % Neuware, 25 % Material aus Recyclingstufe 1, 12,5 % aus Stufe 2, 6,25 % aus Stufe 3 sowie 6,25 % aus Stufe 4. In einer 24/7 laufenden Produktion werden dann 3,125 % des zudosierten Mahlguts eine Historie von mehr als fünf Schmelzedurchläufe haben.

Theoretisch kann es dadurch zu einer geringen Produktverschlechterung kommen. An dieser Stelle wird aber davon ausgegangen, dass ein Anteil von lediglich 3,125 % zunehmend thermo-mechanisch geschädigtem Material das Produkt nicht messbar verändert.

Die Qualitätssicherung bei Reiher hat den Herstellprozess sowie die Produktgüte umfangreich beurteilt. **Bild 3** zeigt die Sicherungshalter mit Produktionsabfällen.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Optische Prüfung:** Die Bauteile sind sauber umspritzt. Die mit Mahlgut hergestellten Teile weisen eine geringfügige Farbveränderung auf..
- **Maßhaltigkeit:** Alle der 32 vermessenen Prüflinge sind einwandfrei.
- **Drehmomentprüfung nach Vorgabe:** Die Prüflinge wurden fünfmal angezogen und gelöst mit 0,4 Nm Drehmoment. Sie sind alle in Ordnung.
- **Zerstörende Prüfung:** Bei einem Anzugsdrehmoment von $> 2,6$ Nm kam es bei wenigen Prüflingen zu unzulässigen Verformungen oder zur Zerstörung der Schlitze. Gefordert ist ein Drehmoment von $> 1,2$ Nm.

Die Analysen zeigen, dass der Flammenschutz mit rotem Phosphor durch mehrfaches Mahlen und Spritzgießen praktisch unbeeinflusst bleibt. Allerdings verringern sich die mechanischen Eigenschaften des glasfaserverstärkten PA. Aufgrund von Glasfaserkürzungen sinken die Festigkeit und der E-Modul um gut 20 % durch viermaliges Verarbeiten. Es ist davon auszugehen, dass das mechanische Verhalten bei weiteren Verarbeitungsschritten geringfügig weiter abnimmt. Die Verschlechterung verläuft degressiv: Zwischen der dritten und vierten Recyclingstufe verringern sich der E-Modul und die Festigkeit um ca. 3 %.

Die mechanischen Eigenschaften des PA sind aber auch nach mehrfachen Recyclingstufen noch ausreichend genug, dass keine gravierenden Produkteinschränkungen zu erwarten sind. Diese Aussage konnte ebenfalls im Betrieb bei Spritzgießen und Qualitätsbewertung bestätigt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Annahme, ein Mahlgutzusatz von maximal 25 % sei vertretbar, hinfällig ist. Ein kosten- und ressourcenschonender Weg ist somit möglich, indem sämtliche Angussabfälle und gegebenenfalls Fehlchargen bis mindestens zu einem Anteil von 50 % dem Produkt zugegeben werden. ■

Die Autoren

Prof. Dr. Achim Schmiemann leitet das Institut für Recycling an der Ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften Wolfsburg; a.schmiemann@ostfalia.de
Dipl.-Ing. Jörg Böger ist Geschäftsführer der Reiher GmbH; gf@reiher.de

Service

Literatur & Digitalversion

➤ Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2020-11