

Polyamid 6 direkt compoundieren

Vom Monomer zum Compound in einem Schritt

Der hohe Restmonomergehalt nach der anionischen Polymerisation von Polyamid 6 im Extruder verhindert bislang eine Umsetzung des Verfahrens in der Industrie. Durch eine mehrstufige Vakuumentgasung kann der Restmonomergehalt im Prozess gesenkt werden. Die Kombination mit einer Füllstoffzugabe ermöglicht so eine Direktcompoundierung von PA6-Compounds.

Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit kann Polyamid 6 (PA6) durch anionische Polymerisation von ϵ -Caprolactam in Gegenwart von Aktivator und Katalysator im Doppelschneckenextruder synthetisiert werden. Ähnlich der hydrolytischen Polymerisation in Großreaktoren der chemischen Industrie verbleibt ein temperaturabhängiger Anteil in Höhe von ca. 10 Gew.-% an Restmonomer im PA6. Um eine hohe Produktqualität zu gewährleisten, muss der Restmonomergehalt vor einer Weiterverarbeitung auf <1 Gew.-% reduziert werden [1].

Der modulare Aufbau des Doppelschneckenextruders erlaubt es, die kontinuierliche Polymerisationsreaktion mit weiteren Verfahrensschritten zu kombinieren, ohne dass ein erneutes Aufschmelzen des Materials notwendig ist. So können die Polymerisation, die Vakuumentgasung der Schmelze zur Senkung des Restmonomergehalts und die Zugabe von Füllstoffen in einem Prozessschritt durchgeführt werden, ohne einen zusätzlichen Schritt zur Entfernung von Restmonomer durchzuführen. Die aus „erster Wärme“ hergestellten Compounds können dann z.B. im Spritzgießen direkt zu technischen Bauteilen weiterverarbeitet werden. Durch den Aktivatorgehalt kann das Molekulargewicht des PA6 gezielt eingestellt werden. Insbesondere hohe Molekulargewichte lassen sich im Doppelschneckenextruder verarbeiten, was in chemischen Großreaktoren nicht ohne Weiteres möglich ist [1].

Der Reaktionsablauf zur anionischen Polymerisation von PA6 ist eingehend in der Literatur beschrieben, z.B. in [2, 3]. Das Kettenwachstum startet bevorzugt an den Aktivatormolekülen, weshalb das Molekulargewicht durch den Aktivatorgehalt ein-

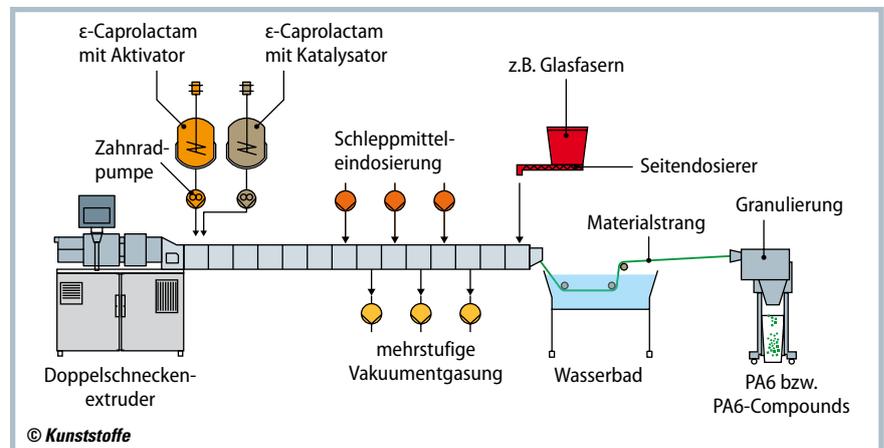


Bild 1. Anlagenaufbau für die reaktive Extrusion von Polyamid 6 mit integrierter mehrstufiger Restmonomerentgasung und Füllstoffzugabe

gestellt werden kann. Mit sinkendem Aktivatorgehalt steigt das Molekulargewicht. Der Katalysator kann durch Zugabe z.B. von Wasser nach Ablauf der Polymerisationsreaktion gezielt deaktiviert werden.

Extrusion mit integrierter Restmonomerentfernung und Füllstoffzugabe

Das niedrigviskose Reaktionssystem zur anionischen Polymerisation von PA6, bereitgestellt durch die Brüggemann Chemicals KG, Heilbronn, wird aus zwei beheizten Rührkesseln über Zahnradpumpen in den gleichläufigen Doppelschneckenextruder eindosiert (Bild 1). Der Extruder ZSK26Mc der Coperion GmbH, Stuttgart, besitzt einen Schneckendurchmesser von 26 mm und eine Länge von 56 D. Das Reaktionssystem wird im Extruder vermischt und die Polymerisationsreaktion thermisch initiiert. Die ausreagierte, hochviskose PA6-Schmelze wird anschließend von der Reaktionszone

in den Bereich der Entgasung gefördert. Bis zu drei identisch aufgebaute Entgasungszonen können im Prozess implementiert werden. Zu Beginn jeder Entgasungszone wird Wasser unter hohem Druck in die Schmelze eingespritzt. Das Wasser dient dazu, den aktiven Katalysator nach Ablauf der Polymerisationsreaktion zu deaktivieren. Gleichzeitig agiert es als Schleppmittel zur Verbesserung der Entgasungsleistung. Wird der Katalysator nicht deaktiviert, so kann es zu einer Rückbildung von Restmonomer während und nach der Entgasung kommen. Im Anschluss an die dritte Entgasungszone kann eine Einarbeitung von Füllstoffen erfolgen. Die Schmelze wird über ein Zweistrangwerkzeug zu Strängen ausgeformt, in einem Wasserbad gekühlt und granuliert. Um einen Einfluss des Molekulargewichts des PA6 auf die Restmonomerentgasung zu untersuchen, wird der Prozess für PA6 mit zwei unterschiedlichen Aktivatorgehalten (0,5 und 2 Gew.-%) betrachtet.

Reduktion des Restmonomergehalts

Mit zunehmender Anzahl an Entgasungszonen ist für beide Aktivatorgehalte ein sinkender Gehalt an Restmonomer im PA6 zu beobachten (**Bild 2**). Für PA6 mit 0,5Gew.-% Aktivatorgehalt können bei einem Masse-durchsatz von 10 kg/h geringe Restmonomergehalte in Höhe von 1,4Gew.-% erzielt werden. Mit geringem Aktivatorgehalt wird ein PA6 mit höherem Molekulargewicht und somit auch höherer Schmelzeviskosität synthetisiert, weshalb eine schlechtere Entgasung im Vergleich zum PA6 mit 2Gew.-% Aktivatorgehalt zu erwarten wäre. Für beide Aktivatorgehalte wird eine Zunahme der Masstemperatur auf bis zu 370 °C mit zunehmender Anzahl an Entgasungsstellen beobachtet. Für PA6 mit 0,5Gew.-% Aktivatorgehalt liegt ein grundsätzlich höheres Temperaturniveau bereits ohne Vakuumentgasung vor: Die Masstemperatur beträgt hier ca. 310 °C, während PA6 mit 2Gew.-% Aktivator eine Masstemperatur von ca. 250 °C aufweist.

Die in der Schmelze durch Scherung dissipierte Energie ist proportional zur Scher-

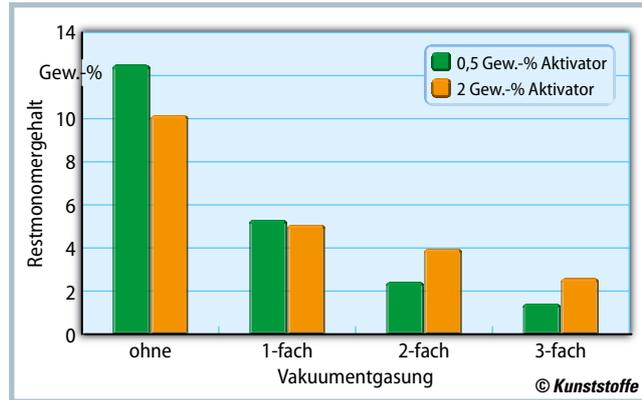


Bild 2. Restmonomergehalt in Abhängigkeit der Anzahl an Entgasungsstellen und des Aktivatorgehalts

geschwindigkeit und zur Viskosität der Schmelze. Aufgrund des höheren Molekulargewichts kann ein erhöhter Anteil an Scherenergie für PA6 mit 0,5Gew.-% Aktivatorgehalt dissipiert werden. Die Masstemperatur ist somit im Vergleich zu PA6 mit 2Gew.-% Aktivator nach der Reaktionszone bereits höher. Mit zunehmender Anzahl an Entgasungszonen wird Restmonomer aus der Schmelze entfernt, das wie ein niedermolekulares Gleitmittel wirkt. Wird es entfernt, so steigt die Schmelzeviskosität an. In der Folge

kann erneut mehr Scherenergie dissipiert werden und die Masstemperatur steigt weiter an. Auf Basis dieses Sachverhalts kann ein Verlauf der Masstemperatur über der Prozesslänge in Abhängigkeit des Aktivatorgehalts angenommen werden (**Bild 3**). Deutlich zu erkennen, ist das höhere Temperaturniveau im Falle von PA6 mit 0,5Gew.-% Aktivator, welches über der gesamten Dauer des Prozesses auf die Schmelze einwirkt. Erst am Austritt der Schmelze aus dem Extruder erreicht PA6 mit 2Gew.-% Aktivator- »

Praxisnutzen

Die Kombination der reaktiven Extrusion von PA6 mit einer mehrstufigen Restmonomerentgasung und einer Zugabe von Füllstoffen erlaubt die Herstellung von Compounds ausgehend vom Monomer aus „erster Wärme“. Dem Verarbeiter bietet sich so die Möglichkeit, Energie und Kosten einzusparen. Materialeigenschaften können durch Zugabe der Füllstoffe aber vor allem auf Seiten des Polymers durch Beeinflussung der Polymerisation gezielt eingestellt werden. Eine Direktextrusion von PA6-Halbzeugen, z.B. Folien, ist ebenfalls denkbar und erweitert das Potenzial der reaktiven Extrusion von PA6.

Die Autoren

Prof. Dr.-Ing. Christian Hopmann ist Inhaber des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung und Leiter des Instituts für Kunststoffverarbeitung (IKV) an der RWTH Aachen.

Dipl.-Ing. Eike Klünker war von 2010 bis 2014 wissenschaftlicher Mitarbeiter am IKV im Bereich reaktive Extrusion und Compounding.

Dank

Das IGF-Forschungsvorhaben 16775 N der Forschungsvereinigung Kunststoffverarbeitung wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert.

Allen Institutionen gilt unser Dank. Darüber hinaus gilt unser Dank allen Firmen, die durch Bereitstellung von Kunststoffen, Maschinen und sonstigen Sachmitteln diese Arbeit unterstützt haben.

Service

Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/961194

English Version

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

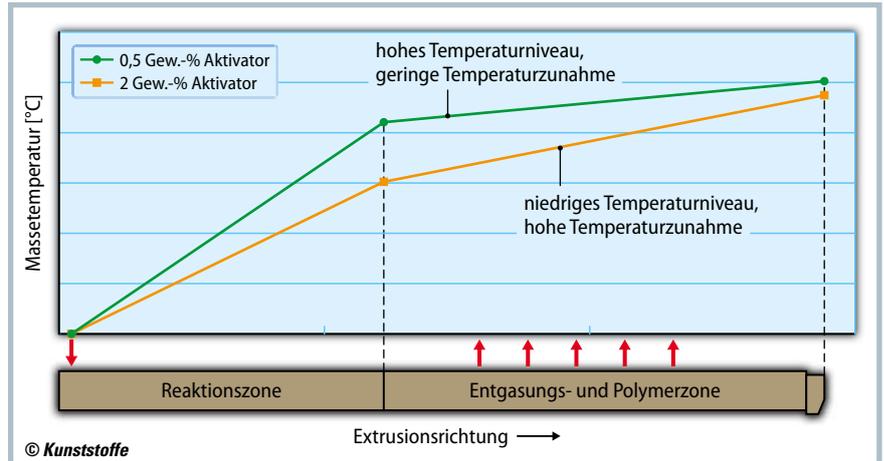


Bild 3. Schematische Darstellung des Verlaufs der Massetemperatur über der Prozesslänge bei der mehrstufigen Restmonomerentgasung für PA6 mit unterschiedlichem Aktivatorgehalt

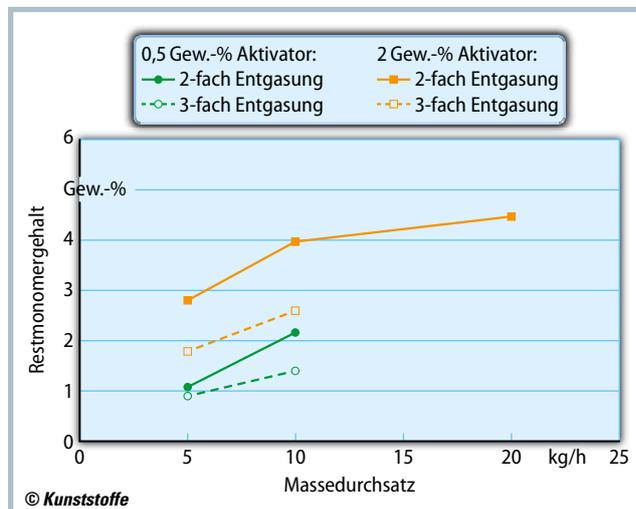


Bild 4. Restmonomergehalt in Abhängigkeit des Massedurchsatzes für die zwei- und dreistufige Vakuumentgasung bei unterschiedlichem Aktivatorgehalt

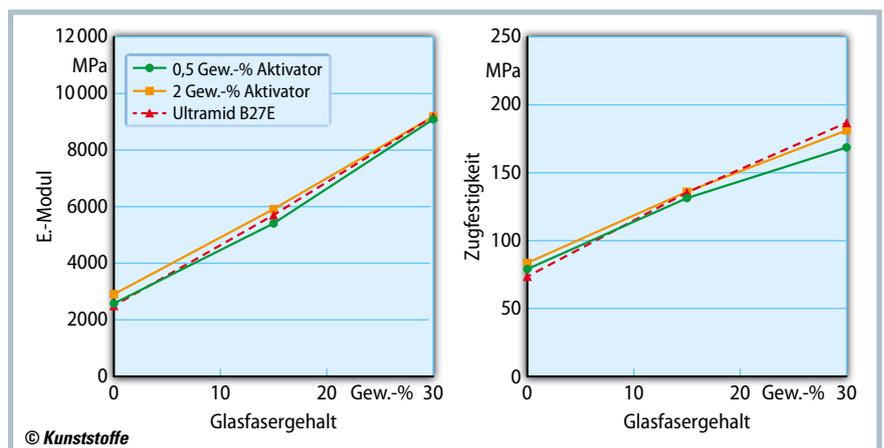


Bild 5. Mechanische Eigenschaften von direktcompoundingierten PA6/Glasfaser-Compounds im Vergleich mit kommerziell verfügbaren Materialien

gehalt ein vergleichbares Temperaturniveau. Eine hohe Massetemperatur hat einen positiven Einfluss auf die Entgasungsleistung, was das bessere, zunächst widersprüchliche Entgasungsergebnis für PA6 mit 0,5 Gew.-% Aktivatorgehalt erklärt.

Der Massedurchsatz hat ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Entgasungsleistung. Mit zunehmendem Massedurchsatz sinkt die mittlere Verweilzeit der Schmelze in den Entgasungszonen und der Füllgrad der Schnecke steigt. Beides

bewirkt eine verschlechterte Entgasung. Wird der Massedurchsatz auf 5 kg/h abgesenkt, kann ein min. Restmonomergehalt von ca. 0,9 Gew.-% für PA6 mit 0,5 Gew.-% Aktivatorgehalt bei einer dreistufigen Restmonomerentgasung erzielt werden (Bild 4). Bei einem Massedurchsatz von 20 kg/h kann demgegenüber ein Restmonomergehalt von ca. 4 Gew.-% nicht unterschritten werden. Der Einfluss weiterer Prozessparameter wird u. a. in [4, 5] diskutiert.

Mechanische Eigenschaften

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Restmonomerentgasung werden PA6/Glasfaser-Compounds durch Direktcompoundierung auf Basis einer dreistufigen Entgasung hergestellt. Die Compounds werden ohne weitere Zwischenschritte im Spritzgießprozess zu Zugstäben verarbeitet und deren mechanische Eigenschaften ermittelt. Es werden Glasfasern vom Typ HP3610 (Hersteller: PPG Industries Fiber Glass BV, Hoogezaand/Niederlande) verwendet. Es erfolgt ein Vergleich mit Compounds auf Basis von hydrolytisch polymerisiertem PA6 (Typ: Ultramid B27E, Hersteller: BASF SE, Ludwigshafen), welche mit unveränderter Anlagentechnik und Prozessparametern hergestellt sind.

Wie aus Bild 5 ersichtlich, kommt es zu einer Zunahme der Steifigkeit und Festigkeit mit zunehmendem Glasfasergehalt. Dabei ist hinsichtlich Steifigkeit kein merklicher Unterschied zwischen den direktcompoundierten Materialien und dem Referenzcompound zu erkennen. Im ungefüllten Zustand ergeben sich geringfügig höhere Werte von Steifigkeit und Festigkeit für die direktcompoundierten Materialien. Durch die Kopplung von Polymerisation

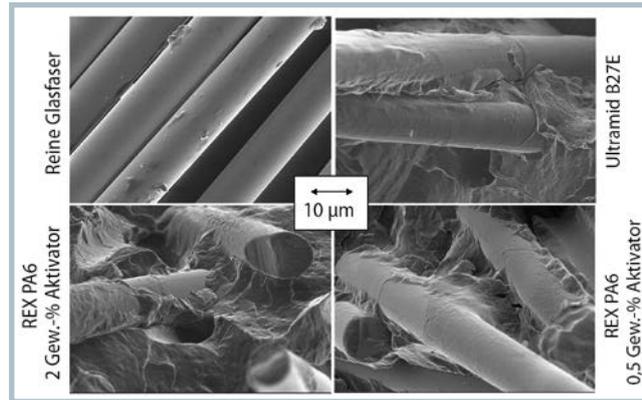


Bild 6. Bruchflächenanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie der hergestellten Compounds mit 30 Gew.-% Glasfasergehalt (Bilder: Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen)

und mehrstufiger Vakuumentgasung kann somit ein PA6 mit geringem Restmonomergehalt hergestellt werden, welches hinsichtlich mechanischer Eigenschaften mit kommerziell verfügbarem PA6 vollkommen vergleichbar ist. Erst bei hohem Fasergehalt werden geringfügig niedrigere Festigkeitswerte für die direktcompoundierten Materialien beobachtet. Insbesondere PA6-Compounds mit 0,5 Gew.-% Aktivatorgehalt weisen bei 30 Gew.-% Glasfasergehalt geringere Festigkeit auf. Mikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen verschiedener Compounds zeigen keine erkennbaren Unterschiede in der Benetzung der Fasern mit Matrixmaterial (Bild 6).

Aufgrund der im Prozess vorliegenden hohen Massetemperaturen kann angenommen werden, dass die für die Spannungsübertragung zwischen Fasern und Matrix verantwortliche Schichte der verwendeten Glasfasern teilweise thermisch degradiert. So wird in der Literatur eine thermische Zersetzung der Glasfaserschichte bei Temperaturen oberhalb von 300 °C beobachtet, was zu einer Abnahme der

erzielbaren Festigkeitswerte der hergestellten Materialien führt [6]. Ebenso muss davon ausgegangen werden, dass die Schichte der verwendeten Glasfasern nicht ideal auf anionisch polymerisiertes PA6 angepasst ist. Hier besteht großes Entwicklungspotenzial, das zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften beitragen kann.

Fazit

Eine Herstellung von PA6/Glasfaser-Compounds, die direkt ohne weitere Zwischenschritte, z.B. im Spritzgießen, weiterverarbeitet werden können, ist durch Einsatz einer mehrstufigen Restmonomerentgasung bei der reaktiven Extrusion möglich. Die erzielten mechanischen Eigenschaften der direktcompoundierten Materialien sind mit kommerziell verfügbaren Compounds vergleichbar. Das entwickelte Verfahren erlaubt auch den Einsatz anderer Füll- und Verstärkungsstoffe. Der Verarbeiter kann so, ausgehend vom Monomer, eine große Bandbreite an unterschiedlichen PA6 basierten Compounds bereitstellen. ■