

Ein molekulares Schwergewicht

Aufbereitung von Gusspolyamid-Rezyklaten erweitert Verarbeitungsspektrum

Gusspolyamid-Abfälle können zwar extrudiert, aber nicht in anspruchsvollen Verfahren wie dem Blas- oder Thermoformen verarbeitet werden. Das IKT konnte jedoch über eine reaktive Extrusion im Doppelschneckenextruder das Molekulargewicht gezielt erhöhen und so ein thermoformbares Polyamidrezyklat herstellen.



Die hohen Abfallraten und das gute Eigenschaftsprofil von Gusspolyamiden bieten eine sehr gute Ausgangslage für die Wiederaufbereitung (© IKT)

Polyamid 6 ist ein vielseitiger technischer Kunststoff, der sich insbesondere für Anwendungen im Automobil sowie im Elektro- und Elektronikbereich etabliert hat. Gründe hierfür sind die besonders guten mechanischen Kennwerte sowie die gute Beständigkeit gegenüber vielen organischen Lösemitteln und Salzen [1].

Mit einem Zahlenmittel von circa 50 000 g/mol weisen Gusspolyamide ein sehr hohes Molekulargewicht für Polyamide auf. Dies ist auf die Syntheseart, die anionische Polymerisation, zurückzuführen, die drucklos in einem Formwerkzeug stattfindet [2,3]. Typische Formteile aus Gusspolyamid sind Produkte, die aufgrund ihrer großen Massen oder hohen

Komplexität nicht spritzgegossen werden können. Dazu gehören z.B. große Zahnräder oder Seilrollen (**Titelbild**). Die notwendige spanende Nachbearbeitung der Formteile sowie die im Gießverfahren entstehenden Angüsse bei der Herstellung führen zu sehr viel Abfall. Die zur Verfügung stehenden Abfallmengen (schätzungsweise 5000 t/a [3]) sowie das für

Polyamide relativ hohe Molekulargewicht bieten somit eine sehr gute Ausgangsbasis für das Recycling dieses Werkstoffes.

Nicht selten befindet sich in den hergestellten Bauteilen noch ein Rest des Katalysators, der für die anionische Polymerisation notwendig ist. Der Restkatalysator beeinflusst zwar nicht direkt die Eigenschaften des fertigen Bauteils. Allerdings kann er mitunter einen Molekulargewichtsabbau bei der Wiederaufbereitung bewirken. Das Molekulargewicht steht wiederum im direkten Zusammenhang mit der Viskosität. Die durch den Molekulargewichtsabbau resultierende Viskosität eignet sich sehr gut für die Verarbeitung im Spritzgießverfahren. Andere Verarbeitungsverfahren wie z.B. das Thermoformen oder das Blasformen erfordern jedoch höhere Schmelzviskositäten und -festigkeiten, sodass sie in diesem Fall nicht ausreicht.

Verarbeitbarkeit durch Werkstoffmodifizierung

Ein Weg, um die Schmelzfestigkeit von Polyamiden zu erhöhen, ist die zusätzliche Verstärkung von Polyamid-Strukturen mittels Glasfasern. Solche Sondertypen sind jedoch im Vergleich zu anderen Polyamiden relativ teuer. Zusätzlich ist das Recycling dieser verstärkten Kunststoffe herausfordernd. Eine andere Möglichkeit, um das Molekulargewicht zu erhöhen, bietet die Strahlenvernetzung. Dabei werden durch elektronische Strahlung Radikale in den Polymerketten generiert, die bei der Rekombination Vernetzungen und Verzweigungen in der Polymerstruktur erzeugen [4]. Diese Methode kann jedoch erst nachträglich an bereits beste-

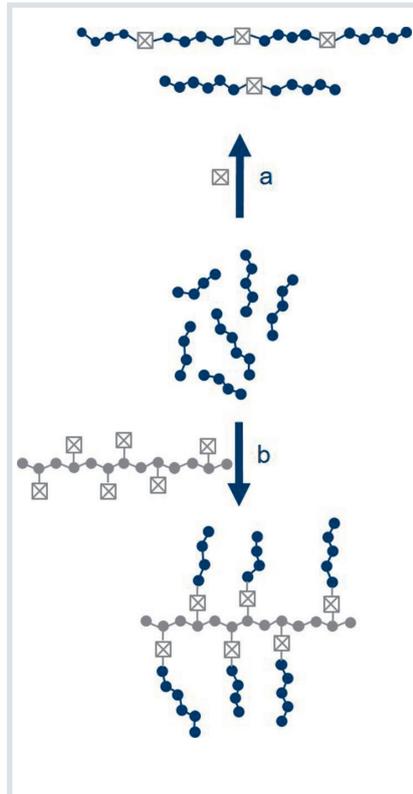


Bild 1. Das Molekulargewicht von Kunststoffen kann über eine lineare Verlängerung (a) oder die Anpfropfung an ein polymeres Rückgrat erfolgen (b) (© IKT nach Quelle [5])

henden Halbzeugen angewendet werden, sodass neben der Aufbereitung ein zusätzlicher Schritt nötig ist, der den Gesamtprozess sowohl zeitintensiver und somit teurer als auch aufwendiger macht.

Die reaktive Extrusion in einem Doppelschneckenextruder bietet die Möglichkeit, während der Aufbereitung über eine chemische Reaktion das Gusspolyamid gezielt zu modifizieren. Dazu können zum Beispiel Carbonsäuren einge-

setzt werden, die in der Lage sind, als Katalysatorfänger zu fungieren und so den etwaigen Molekulargewichtsabbau einzudämmen [3]. Eine weitere Möglichkeit für eine reaktive Extrusion ist der Einsatz funktioneller Kopplungsmoleküle, die an den Amino- und/oder Carboxyl-Endgruppen des Polyamids angreifen. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten, die in **Bild 1** dargestellt sind. Zunächst können bifunktionelle Kopplungsmoleküle die reaktiven Kettenenden des Polyamids miteinander verbinden (a). Dabei handelt es sich somit um eine lineare Verlängerung der Polymerketten. Als Additive kommen dazu etwa Epoxide, Oxazoline, PC+PA-Blends oder Biscaprolactame zum Einsatz. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Anpfropfung der Polyamidketten auf ein multifunktionelles polymeres Rückgrat (b). Diese Methode führt zu verzweigten Polymerstrukturen. Für diese Modifizierung wird beispielsweise Styrol-Maleinsäure-Anhydrid (SMA) verwendet. Das Anhydrid ist dabei in der Lage, eine kovalente Bindung mit den Aminogruppen des Polyamids einzugehen. Beide Wege vergrößern letztendlich die Polymerstruktur und erhöhen das Molekulargewicht bzw. die Viskosität [5].

Reaktive Aufbereitung

Als Matrix für die reaktive Extrusion dienen Gusspolyamid-6-Abfälle, welche von der Röchling Industrial Xanten GmbH, Xanten, zur Verfügung gestellt wurden. Um das Molekulargewicht zu erhöhen, wurden zum einen ein linearer Kettenverlängerer der L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Heilbronn, zum anderen ein SMA-Copolymer als polymeres Rückgrat von Total Cray Valley, Paris/Frankreich, verwendet. Als Doppelschneckenextruder kam der Typ ZSK26 der Coperion GmbH, Stuttgart, zum Einsatz. Für die Aufbereitung wurde mit einer Drehzahl von 150 U/min und einem Massedurchsatz von 7 kg/h gearbeitet. Dabei wurden die Additive direkt in die Einzugszone des Doppelschneckenextruders gegeben und die Konzentration schrittweise von 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% erhöht.

Um die Viskosität bzw. das Ausmaß der Molekulargewichtserhöhung zu überprüfen, wurden nach der Aufbereitung rheologische Analysen mit den Compounds durchgeführt. Dazu wurde die Scherviskosität mit einem Platte-

Bild 2. Die Aufbereitung mit einem linearen Kettenverlängerer (KV) führt zu einer signifikanten Viskositätserhöhung im Gusspolyamid (Quelle: IKT)

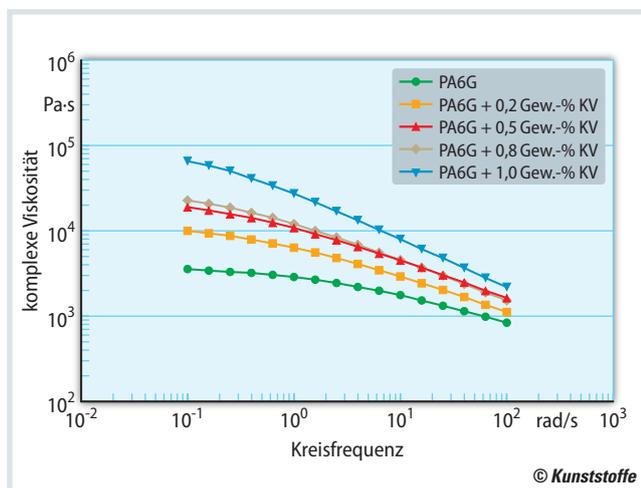
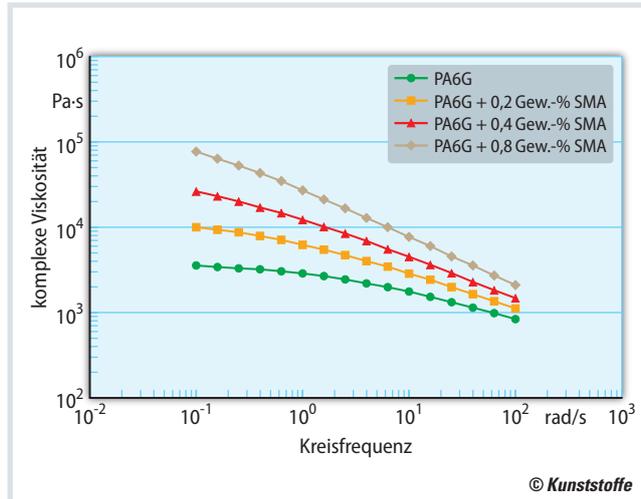


Bild 3. Auch über reaktive Extrusion mit einem polymeren Rückgrat kann die Viskosität gesteigert werden (Quelle: IKT)



Platte-Rheometer SR200 von Rheometrics Scientific GmbH, München, mit einem Plattendurchmesser von 250 mm und einem Spaltabstand von 1 mm gemessen. Für die Analyse wurden von jedem Compound dynamische Frequenz-Sweeps bei einer Temperatur von 270 °C aufgenommen. Durch die Messung der Schmelzeviskosität kann letztendlich qualitativ auf das Molekulargewicht rückgeschlossen werden.

Anschließend wurde eine Einschätzung zu den Verarbeitungsbedingungen der Compounds vorgenommen. Mithilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie wurden Aufheizkurven im Bereich zwischen 0 °C und 270 °C aufgenommen. Diese wurden verwendet, um beispiel-

haft für den Thermoformprozess den Einfluss der Additive auf das Temperaturverarbeitungsfenster zu beurteilen. Für diese thermische Analytik kam ein Gerät der Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG (Typ DSC 204), Selb, zum Einsatz.

Viskosität des Rezyklats

Die komplexe Viskosität des extrudierten Ausgangspolyamids ohne Additive in **Bild 2** liegt wie erwartet zwischen 10^3 und 10^4 Pa·s, sodass es sich damit gut im Spritzgießprozess verarbeiten lässt. Sowohl mit dem linearen Kettenverlängerer (**Bild 2**) als auch mit dem polymeren Rückgrat (**Bild 3**) steigt die Viskosität mit steigender Konzentration an. Mit der höchsten eingesetzten Additivmenge werden Viskositäten mit bis zu 10^5 Pa·s erreicht. Dies weist auf ein zunehmendes Molekulargewicht durch die reaktive Extrusion hin. Weiterhin geht schrittweise der typische strukturviskose Viskositätsverlauf eines Thermoplasten in einen mit steigender Frequenz nahezu linearen Abfall über. Dies kann als Hinweis auf ein physikalisches Netzwerk oder sogar schon eine leichte Vernetzung interpretiert werden.

Die Betrachtung des Speichermoduls (G') und des Verlustmoduls (G'') aus der rheologischen Analyse (**Bild 4**) gibt Aufschluss über die elastischen und viskosen Eigenschaften der aufbereiteten Compounds. Beim extrudierten Aus-

Die Autoren

Sinja Pagel, M. Sc., ist seit 2017 wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung Werkstofftechnik des Instituts für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart (IKT).
Prof. Dr.-Ing. Christian Bonten leitet seit 2010 das Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart.

Dank

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) innerhalb des Förderprogramms AiF-ZIM gefördert. Die Autoren danken den Projektpartnern Röchling Industrial Xanten GmbH und der Geiss AG für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Projekts.

Service

Digitalversion

Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2019-07

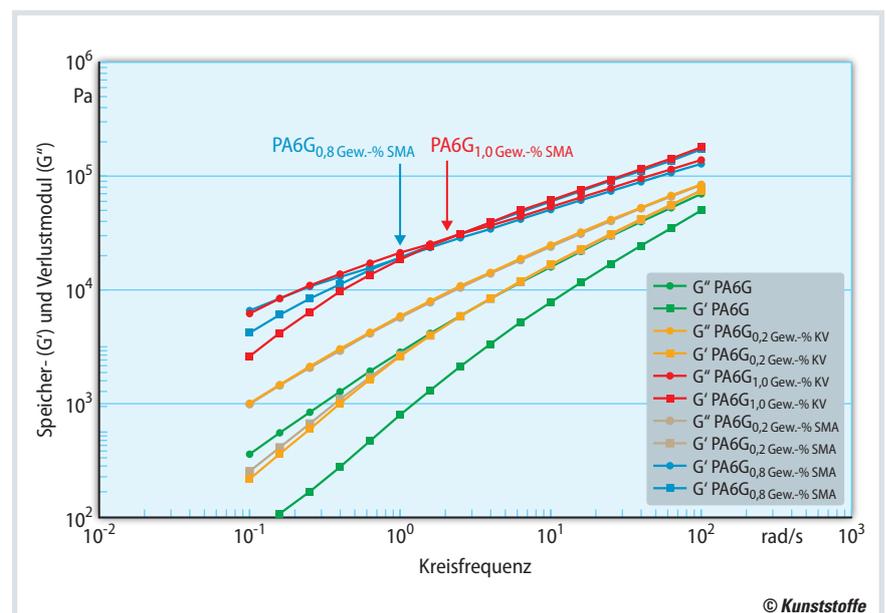


Bild 4. Speicher- und Verlustmodul ausgewählter Compounds. Erst bei hohen Additivzugaben kann ein Crossover-Point bestimmt werden (Quelle: IKT)

gangsmaterial sowie bei den Compounds mit einer relativ geringen Additivzugabe liegen die viskosen Anteile immer über den elastischen. Der Verschlaufungsgrad der Polymerketten ist somit sehr gering, und die Ketten können unter der Scherwirkung im Rheometer ungehindert aneinander abgleiten. Dies spricht für ein sehr geringes Molekulargewicht bzw. sehr kurze und wenig verzweigte Polymerketten. Bei hohen Additivzugaben ändert sich dieses Verhalten. Ab dem sogenannten Crossover-Point überwiegen die elastischen Eigenschaften. Somit sind aufgrund des nun höheren Molekulargewichts die Polymerketten sehr stark verhakt und verschlauft, was die Fließfähigkeit behindert. Der leicht niedrigere Crossover-Point des mit SMA aufbereiteten Compounds ist auf die Art der Molekulargewichtserhöhung zurückzuführen: Das polymere Rückgrat führt zu einem verzweigten Polymer (Bild 1), wodurch es im Vergleich zu rein linearen Polymeren durch die Seitenketten potenziell stärker zu Verhakungen und Verschlaufungen kommen kann.

Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit

Aus den rheologischen Messungen erweisen sich die Compounds mit der höchsten eingesetzten Additivmenge für die Verarbeitung im Blas- oder Thermoformverfahren als vielversprechend. Um die Verarbeitbarkeit besser einschätzen zu können, wurden nachfolgend die thermischen Eigenschaften dieser Compounds betrachtet. Die Aufheizkurven aus der DSC-Analyse in Bild 5 machen es möglich, die Verarbeitungsbedingungen besser einzuschätzen und ein erstes Prozessfenster bspw. für das Thermoformverfahren festzulegen.

Sowohl die Aufbereitung mit dem polymeren Rückgrat als auch mit dem linearen Kettenverlängerer beeinflusst die thermischen Eigenschaften des Gusspolyamids nur geringfügig. Der Heizverlauf bzw. die Lage des Schmelzpeaks sowie die Schmelzenthalpie ändern sich nur minimal. Dies erleichtert die Abschätzung des Verarbeitungsfensters. Allgemein liegt das Verarbeitungsfenster bei teilkristallinen Thermoplasten kurz unterhalb des Schmelzmaximums. Bei niedrigeren Temperaturen sind die amorphen Bestandteile zwar bereits erweicht, die

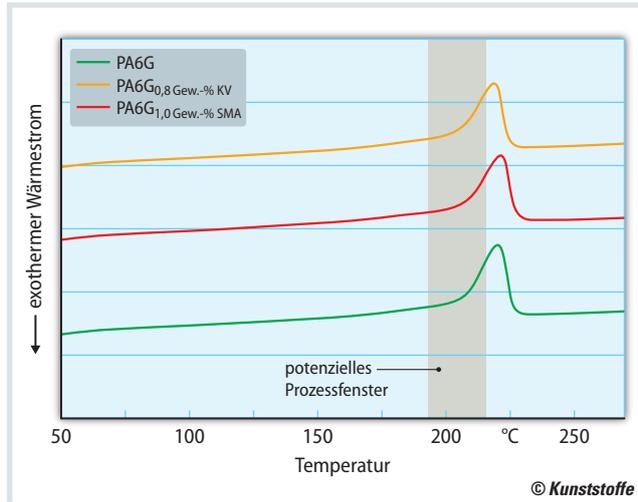


Bild 5. Mithilfe von Aufheizkurven aus DSC-Analysen kann ein erstes Prozessfenster für das Thermoformen abgeschätzt werden (Quelle: IKT)

kristallinen Bestandteile haben sich jedoch noch nicht voneinander gelöst. Läge die Halbzeugtemperatur allerdings über dem Schmelzbereich, so wäre die Dehnviskosität bereits zu gering, um eine akzeptable Ausformung beim Thermoformen zu erzielen. Dadurch ergibt sich für teilkristalline Thermoplaste ein sehr schmales Temperaturverarbeitungsfenster. Für die über die reaktive Extrusion aufbereiteten Rezyklate liegt es basierend auf der Analyse der Aufheizkurven zwischen 190 °C und 220 °C. Erste Praxisversuche zur Verarbeitbarkeit der Compounds zeigten bereits, dass diese zu Halbzeugen verarbeitet und im Labormaßstab erfolgreich umgeformt werden können (Bild 6).

Fazit

Die erfolgreiche reaktive Extrusion der Gusspolyamid-6-Abfälle ist ein wichtiger Schritt in Richtung Recycling technischer Thermoplaste und der Ausnutzung ihres

herausragenden Eigenschaftsprofils. Das höhere Molekulargewicht ist die Basis für eine Verarbeitbarkeit der Rezyklate mit den verschiedensten Verfahren. Die Rheologie-Ergebnisse zeigten, dass sowohl mit einem polymeren Rückgrat als auch mit einem bifunktionalen Kettenverlängerer die Viskosität deutlich erhöht werden kann. Die thermische Analyse lässt beispielhaft für das Thermoformen eine Abschätzung der geeigneten Prozessstemperatur zu.

An dieser Stelle erhebt sich die Frage, ob die Verwendung anderer Additivtypen oder die Kombination daraus zu einem anderen Reaktionsausmaß führen kann. Auch die Verwendung eines Vernetzers ist denkbar, um die Viskosität weiter zu erhöhen und zusätzliche Verarbeitungstechnologien für das Rezyklat zu erschließen. Jedoch sollte ein Vernetzer nur in sehr geringen Mengen zugegeben werden, damit ein erneutes Aufschmelzen weiterhin gewährleistet werden kann. ■



Bild 6. Halbzeuge aus dem modifiziertem Gusspolyamid-Rezyklat lassen sich erfolgreich im Labormaßstab thermoformen (© IKT)