

Auf die Korngröße kommt es an

Wie sich PTFE erfolgreich recyceln lässt

PTFE gilt als schwer zu recyceln. Für die speziellen Verarbeitungsverfahren des Polymers müssen die Rezyklate in aufwendigen Prozessen zerkleinert werden, damit sie annähernd die gleiche Korngröße besitzen wie Neuware. Werden diese Besonderheiten berücksichtigt, erreichen Rezyklate jedoch die Qualität von Neuware oder übertreffen diese sogar.

Ob in der Dichtungstechnik, der Elektrotechnik oder im Chemieanlagenbau – Polytetrafluorethylen (PTFE) ist aus vielen Industriebereichen nicht mehr wegzudenken. Für das Polymer sprechen seine hohe Temperatur- und Witterungsbeständigkeit, die sehr gute Chemikalienbeständigkeit sowie sein geringer Reibungskoeffizient. Diese Eigenschaftskombination prädestiniert das Material für Einsatzgebiete, in denen bei hohen Temperaturen ein reibungsarmer Werkstoff benötigt wird.

Zu den weniger positiven Eigenschaften von reinem PTFE gehören ein geringer E-Modul, ein hoher Kaltfluss sowie eine hohe Verschleißrate. Diese Eigenschaften sind auf die geringen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymerketten zurückzuführen. Daher wird PTFE bei vielen Anwendungen ein maßgeschneiderter Füllstoffmix beigemischt. Diese Füllstoffe verbessern die mechanischen Eigenschaften erheblich. Außerdem werden Trockenschmierstoffe zugesetzt, welche die füllstoffbedingte Erhöhung des Reibungskoeffizienten kompensieren.

Das Unternehmen Staskol bietet Hochleistungskunststoffe für verschiede-

ne Anwendungsbereiche an. Dazu zählen etwa maßgeschneiderte Dichtwerkstoffe auf Basis von PTFE zum Einsatz in Kolbenkompressoren. Bei diesen Werkstoffen ist die Eigenschaftsoptimierung besonders wichtig, da die Materialien hoher thermischer Belastung sowie großer dynamischer Druckbelastung ausgesetzt sind. Sie müssen deshalb sowohl über sehr gute mechanische Eigenschaften als auch über eine hohe Verschleißfestigkeit verfügen. Staskol produziert Dichtmaterialien für verschiedene Prozessgase, die alle samt individuelle Füllstoffkombinationen besitzen.

Kleine Korngrößen sind gefragt

Die Herausforderung des Recyclings solcher Mischungen besteht in der speziellen Verarbeitung von PTFE. Dafür wird in der Regel das Press-Sinter-Verfahren verwendet, das als Cold Compression Molding (CCM) oder als Hot Compression Molding (HCM) ausgeführt werden kann (**Bild 1**). Beim CCM wird der gepresste Grünling drucklos im Ofen gesintert, während das Material beim HCM simultan mit Druck und Temperatur beaufschlagt wird.

Normalerweise kann beim Recycling von thermoplastischen Kunststoffen das gemahlene Material einfach der Rohware zugesetzt werden. Das ist bei PTFE jedoch durch die besondere Verarbeitung nicht möglich. Das Press-Sinter-Verfahren von PTFE erfordert es, den Werkstoff bzw. die Mischung wieder nahezu auf die ursprüngliche Korngröße von etwa 20 bis 40 µm zu zerkleinern. Bei von Staskol durchgeführten Versuchen wurden dafür die Späne zweier Werkstoffe sortenrein gesammelt. Diese stammen von Materialien, die bei trocken laufenden Kolbenkompressoren in Form von Kolben- und Führungsringen sowie als Packungsringe zum Einsatz kommen. Es handelte sich um die Materialien SK202, ein CCM-PTFE mit Glasfasern, Kohle und Graphit, und SK801, ein HCM-PTFE mit Carbonfasern und einem thermoplastischen Füllstoff.

Bei den gewählten Materialien war es wichtig, dass beide PTFE-Verarbeitungsverfahren repräsentiert wurden, da die Herausforderung an das Recycling beim Kaltpressen größer ist als beim Heißpressen. Durch die Komprimierung in der Kälte spielt die Größe der pulverförmigen Partikel eine besonders dominante Rolle.



Im Gegensatz zu den meisten anderen Thermoplasten können bei PTFE nicht einfach Flakes der Neuware zugemischt werden (v.l.n.r. Original-Pulvermischung, Späne, zerkleinerte Späne, Mahlgut) © Staskol

Es wurden außerdem explizit Materialien mit einem signifikanten Anteil an Carbon- und Glasfasern gewählt. Die Gefahr beim Recycling von faserverstärkten Kunststoffen besteht in einer Verkürzung der Faserlängenverhältnisse, die sich auf die Zieleigenschaften der Werkstoffe auswirken können. Diese Auswirkungen konnten somit beim Test des Recyclingprozesses mitberücksichtigt werden.

Um ein Recycling der Werkstoffe zu ermöglichen und die Auswirkung von recyceltem Material auf die Zieleigenschaften zu untersuchen, wurden folgende sechs Schritte unternommen:

- Sortenreines Sammeln von Spänen und Reststücken des entsprechenden Werkstoffs
- Grobes Zerkleinern der gesammelten PTFE-Abfälle mittels einer handelsüblichen Schneidmühle
- Feines Mahlen der zerkleinerten Partikel mittels einer speziellen Prallsichtermühle
- Einmischen des gemahlten Materials in unterschiedlichen Anteilen in die Neuware mittels eines Pulvermischers
- Herstellen von Halbzeugen unter Standard-Verarbeitungsbedingungen
- Überprüfung der Eigenschaften der Materialien mittels Härte- und Dichtemessung, Zugversuchen und tribologischer Charakterisierung

Das sortenreine Sammeln der Abfälle und das grobe Zerkleinern mittels einer handelsüblichen Schneidmühle stellten keine technologischen Hürden dar. Das technische Know-how steckt im Mahlprozess der zerkleinerten Späne, da dabei sehr feine Korngrößen im Bereich um die 50 µm erreicht werden müssen. Dafür wurde eine Prallsichtermühle des Typ ICM 15 von Neuman & Esser Process Solutions verwendet (**Bild 2**).

Anspruchsvoller Mahlprozess

Das Mahlgut wird durch einen konstanten Luftstrom in den Mahlraum eingetragen. Die Vermahlung erfolgt sowohl durch den direkten Aufprall der Partikel auf die Mahlwerkzeuge der Mahlscheibe, als auch durch den Aufprall auf das Prallfutter. Durch den konstant anliegenden Spülluftstrom wird das gemahlene Material aus dem Mahlraum ausgetragen. Dieser Materialaustrag wird durch ein sich schnell drehendes Sicherterrad blockiert. Das Sicherterrad können nur Partikel passieren, die »

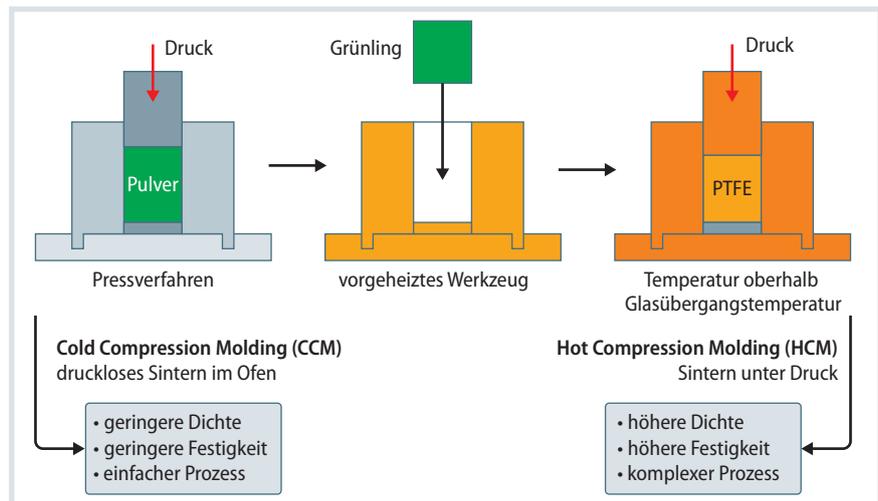


Bild 1. PTFE lässt sich im Cold- und im Hot-Compression-Molding-Verfahren verarbeiten

Quelle: Stasskol; Grafik: © Hanser

HALL B3 STAND 3209

**FLEXIBLE FARBGEBUNG
FÜR KUNSTOFFE**

NOVOSYSTEMS
LIQUIDCOLORS

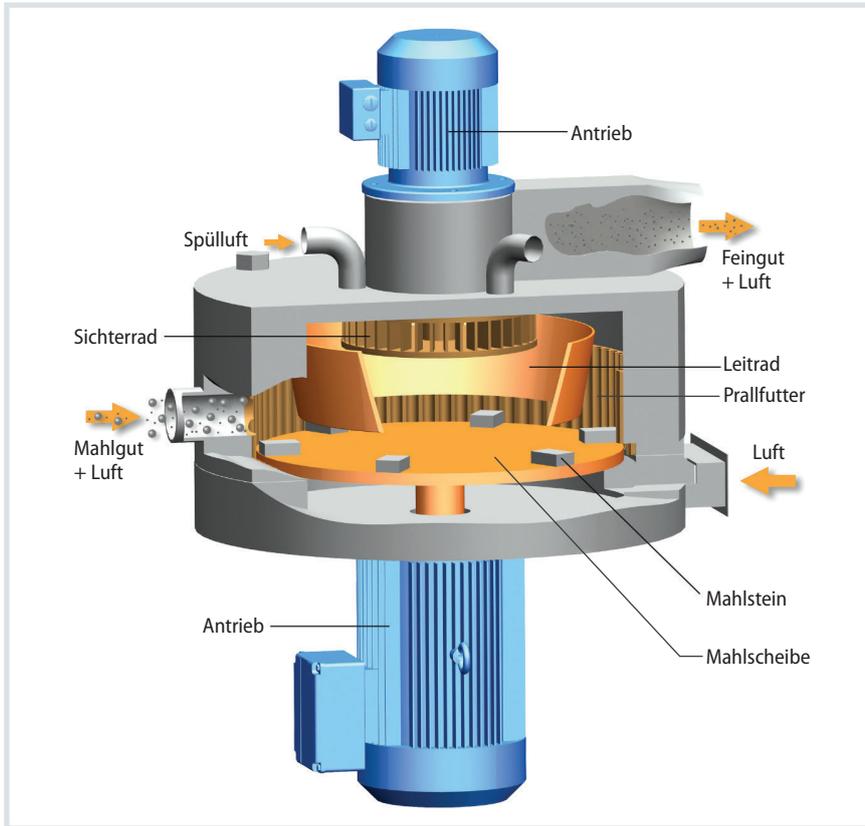


Bild 2. Aufbau der Prallsichtermühle zum feinen Vermahlen von PTFE-Abfällen: Dieser Zerkleinerungsschritt ist notwendig, um die für das Recycling notwendigen geringen Korngrößen zu erreichen Quelle: Neuman & Esser Process Solutions; Grafik: © Hanser

Bild 3. Oszillierendes Tribometer zur Charakterisierung der Verschleißfestigkeit von Werkstoffen: In dem Eigenbau von Stasskol können vier Proben gleichzeitig unter verschiedenen Prozessgasen überprüft werden

© Stasskol



klein genug sind, um bei hoher Geschwindigkeit einen Weg durch einen Spalt des Sichterrades zu finden. Durch die Variation der Parameter Mahlgeschwindigkeit (m/sec), Massestrom (kg/h) sowie Geschwindigkeit des Sichterrades (m/sec) kann der Pro-

zess derart reguliert werden, dass die gewünschte Korngröße erreicht wird. Der Füllgrad der Mahlkammer besitzt ebenfalls einen großen Einfluss auf das Ergebnis. Dieser wird durch die bereits erwähnten Faktoren beeinflusst.

Bei den durchgeführten Versuchen wurde bei konstant 128 m/s Umlaufgeschwindigkeit des Prallfutters und einer konstanten Umlaufgeschwindigkeit des Sichterrades von 10 m/s der Massestrom variiert, um den Einfluss auf die Korngröße zu ermitteln. Die Korngröße (D50-Wert) des gemahlten Gutes wurde nach dem Prozess mittels eines Laserbeugungsspektrometers (Typ: Mastersizer 2000, Hersteller: Malvern) bestimmt. Für das Material SK202 ergab sich bei einem Durchsatz von 6,9 kg/h eine Korngröße von 47,7 μm und bei einem Durchsatz von 2,5 kg/h eine Korngröße von 44,6 μm . Bei dem Werkstoff SK801 lag die Korngröße bei 56,7 μm bei einem Durchsatz von 9,7 kg/h und bei 47,5 μm bei 2,7 kg/h Durchsatz.

Wie die Ergebnisse zeigen, führte die Reduktion des Massestroms bei beiden Materialien nur zu einer geringen Verminderung der Korngröße. Es konnten bei allen Mahlversuchen Korngrößen im Bereich von ca. 50 μm erzielt werden. Zu Gunsten der Wirtschaftlichkeit wurde für die weiteren Versuche das Mahlgut bei hohem Durchsatz gewählt. Das gemahlene Rezyklat wurde dafür in unterschiedlichen Konzentrationen mittels Pulvermischer in die Neuware eingebracht.

Messung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften

Die so erhaltenen Mischungen wurden unter üblichen Verarbeitungsbedingungen (CCM bei SK202 und HCM bei SK801) zu Test-Halbzeugen, Vollstäbe im Durchmesser von 50 mm, verarbeitet. Aus diesen Halbzeugen wurden sowohl Zugproben als auch Prüfpins mit einem Durchmesser von 8 mm zur mechanischen sowie tribologischen Charakterisierung gefertigt. Ferner wurden die Härten (Shore D) und die Dichten der Proben bestimmt. Die mechanische Charakterisierung erfolgte mit einer Zugmaschine Z005 der Firma Zwick in Form von Mikrozugstäben des Typs „SPI-Standard FD-105“. Die Härteprüfung wurde mit einem Handmessgerät der Firma BAQ durchgeführt, die Bestimmung der Dichte fand gravimetrisch statt.

Die Ermittlung der Verschleißfestigkeit erfolgte mittels eines oszillierenden Tribometers (Bild 3); einem Eigenbau von Stasskol. In diesem können vier Proben simultan unter verschiedenen Prozessgasen auf unterschiedlichen Gegenauflä-

Details der Proben	Proben-Nummer	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2
	Material	SK202	SK202	SK202	SK202	SK202	SK202	SK801	SK801
	Rezyklatanteil [Gew.-%]	0	100	10	20	30	40	0	100
Allgemeine Eigenschaften	Dichte [g/cm ³]	2,13	1,63	2,14	2,13	2,13	2,12	1,91	1,93
	Härte [Shore D]	66,9	44,9	69	68,2	66,6	65,5	70,1	69,4
Mechanische Eigenschaften	E-Modul [MPa]	1000	306	1130	1130	1140	1130	1670	1610
	Zugfestigkeit [MPa]	22,2	5,1	21,6	21,6	20,4	19,6	24,8	19,4
	Bruchdehnung [%]	150	10	200	200	170	130	12	13
Tribologische Eigenschaften	Gasart	Stickstoff	-	Stickstoff	Stickstoff	Stickstoff	Stickstoff	Wasserstoff	Wasserstoff
	k-Faktor [10 ⁻⁷ mm ³ /Nm]	4,09	-	3,47	3,21	3,99	3,43	2,44	1,69
	Reibungskoeffizient	0,18	-	0,17	0,17	0,17	0,15	0,11	0,04

Tabelle. Eigenschaften von SK202 und SK801 in Abhängigkeit des Rezyklatanteils Quelle: Stasskol

chen hinsichtlich Reibung und Verschleiß quantifiziert werden. Die Charakterisierung fand unter oszillierender Bewegung bei einer Anpressung von 20 bar, einer Temperatur von 120 °C und einer mittleren Geschwindigkeit von 2,7 m/sec statt. Als Gasart wurde das jeweilige Prozessgas gewählt, bei welchem der entsprechende Dichtwerkstoff eingesetzt wird. Dabei handelt es sich um Stickstoff bei SK202 und Wasserstoff bei SK801.

Große Partikel verringern Dichte und Härte

Auffällig bei den Ergebnissen der Untersuchungen ist, dass beim kalt verarbeiteten SK202 das Halbzeug aus 100 % Rezyklat (Probe A2) deutlich reduzierte mechanische Eigenschaften sowie eine geringere Dichte und Härte im Vergleich zur Neuware (Probe A1) aufweist (Tabelle). Der Grund dafür besteht in der erhöhten Partikelgröße des Rezyklats von ca. 48 µm. Das PTFE sowie die Füllstoffe der Neuware, ausgenommen die Glasfasern, besitzen eine mittlere Partikelgröße von etwa 25-30 µm. Daher kann beim Kaltpressen des Rezyklats zur Herstellung des Grünlings das Pulver weniger dicht komprimiert werden. Die im Grünling enthaltene Luft bleibt im nachfolgenden Sinterprozess im Material, da dieser drucklos verläuft.

Wie hoch ist der maximale Rezyklatanteil?

Um den maximal möglichen Anteil an Rezyklat in SK202 zu ermitteln, wurden Mischungen mit 10, 20, 30 und 40 Gew.-% an wiedergewonnenem Material erstellt (Proben A3 bis A6) und zu Test-Halbzeugen verarbeitet. Dabei zeigt sich, dass bei

10, 20 und 30 Gew.-% Rezyklat die Eigenschaften der reinen Neuware sogar übertroffen werden. Sowohl der E-Modul, als auch die Bruchdehnung liegen über den Werten der Neuware und der geringe k-Faktor sowie der geringere Reibungskoeffizient zeigen, dass sich die Verschleißigenschaften durch das Einbringen des Rezyklats ebenfalls verbessert haben. Bei einem Anteil von 40 Gew.-% bleiben die Verschleißigenschaften auf einem sehr hohen Niveau, allerdings beginnen sich wie erwähnt die Dichte sowie die mechanischen Eigenschaften zu verschlechtern.

Bei dem im Heißpressen hergestellten SK801 ist nur eine geringe Abnahme der Härte, des E-Moduls und der Zugfestigkeit bei 100 % Rezyklatanteil (Probe B2) im Vergleich zur Neuware (Probe B1) festzustellen. Insbesondere die Verschleißigenschaften unter Wasserstoffatmosphäre profitieren vom Prozess des Recyclings. Der Verschleißfaktor wird dadurch reduziert und der Reibungskoeffizient mehr als halbiert. Deshalb waren weitere Versuche mit abgestuften Konzentrationen an Rezyklat nicht notwendig.

Fazit

Die Untersuchungen zeigen, dass PTFE durch einen effizienten Mahlprozess sortenrein wiederverwendet werden kann. Teilweise lassen sich dadurch sogar die Eigenschaften gegenüber reiner Neuware steigern. Bei Materialien, die durch Kaltpressen mit anschließendem drucklosen Sintern verarbeitet werden, liegt die Grenze des Beimischens von Rezyklat bei etwa 20 bis 30 Gew.-%. Das liegt am drucklosen Sinterprozess, bei dem während der Grünlingsherstellung einge-

schlossene Luft während des Sinterns im Material verbleibt.

Bei heißgepressten PTFE-Werkstoffen verhält sich das anders. Bei diesen kann trotz erhöhter Partikelgröße aus reinem Rezyklat ein Halbzeug gewonnen werden, dessen Eigenschaften mit denen von Neuware konkurrieren können. Der Grund dafür besteht ebenfalls im Verarbeitungsprozess, bei dem das Material mit Druck beaufschlagt wird, während es sich oberhalb der Glasübergangstemperatur im thermoelastischen Zustand befindet. Dadurch kann im Grünling eingeschlossene Luft entweichen, was für ein deutlich dichteres Materialgefüge im Vergleich zu kaltgepressten Materialien sorgt.

Die Resultate zeigen, dass Abfälle von hochgefüllten Dichtwerkstoffen auf Basis von PTFE recycelt und damit wieder in den Produktionsprozess zurückgeführt werden können. Das ist nicht nur im Hinblick auf einen verstärkten Umweltschutz interessant, sondern kann auch einen finanziellen Vorteil für verarbeitende Unternehmen bieten. Zusätzlich werden Eigenschaften wie die Verschleißfestigkeit positiv vom Einsatz des wiedergewonnenen Materials beeinflusst. ■

Der Autor

Dr. Marc Langela ist Leiter Material- und Produktentwicklung bei Stasskol; marc.langela@stasskol.de

Service

Digitalversion

» Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv