

Chemisches Recycling von FVK mit Epoxidharzmatrix

Carbonfasern zurückgewinnen

Faserverbundkunststoffe mit Duromermatrix lassen sich bisher nur unzureichend recyceln. Die starke Vernetzung der Duromere steht dem im Wege. Durch eine spezielle organisch-chemische Spaltungsreaktion können Carbonfasern nun jedoch aus Epoxidharz-basierten Faserverbundkunststoffen zurückgewonnen werden.



Mit chemischen Verfahren lassen sich Carbonfasern in hoher Qualität aus FVK zurückgewinnen.

© TH Nürnberg

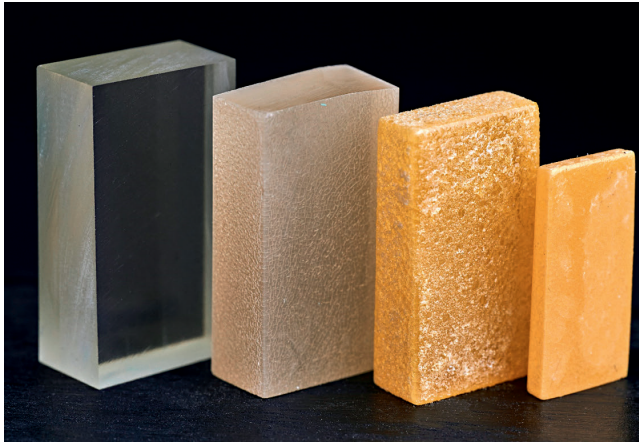
Die weltweite Nachfrage nach Verbundwerkstoffen steigt in der Luft- und Raumfahrt, im Bauwesen, bei Windkraftanlagen und im Automobilbau [1]. Angetrieben wird sie von dem Wunsch nach niedrigeren CO₂-Emissionen. Diese lassen sich durch leichtere tragende Strukturen und Bauteile erreichen, was unter anderem bei Fahr- und Flugzeugen den Treibstoffverbrauch reduziert. Dabei wird angestrebt, spezifisch leichtere Werkstoffe mit mindes-

tens den gleichen mechanischen und chemischen Eigenschaften einzusetzen, um konventionelle Materialien, wie Metalle und deren Legierungen, zu ersetzen. Die verwendeten Multimaterialverbünde erschweren jedoch stark das Recycling [2].

Aus solchen Materialien hergestellte Bauteile sind meistens starken mechanischen Belastungen unterworfen. Deshalb beruhen über 75 % der ca. 7 Mio. t global produzierten faserbasierten Ver-

bundkunststoffen (FVK) auf Duromeren. 23 % der duromeren Matrices aller Verbundwerkstoffe sind Epoxidharze. Bei den hochpreisigen, mit Carbonfasern verstärkten Verbundwerkstoffen (CFK) weisen sogar 72 % eine Matrix aus Epoxidharz auf [3,4]. Der weltweite CFK-Gesamtumsatz betrug laut dem Composites-Marktbericht 2019 der Carbon Composites e.V. (CCeV) etwa 16,31 Mrd. USD. Für die Zukunft wird weiterhin ein starker Zuwachs an CFK erwartet [5].

Bild 1. Allmählicher Abbau einer Epoxidharzprobe mit Wasserstoffperoxid: Das verwendete Verfahren setzt auf die sogenannte Cope-Chemolyse.
© TH Nürnberg



Die hervorragenden Eigenschaften der Carbonfasern in Verbindung mit ihrem hohen Preis machen sie zu einem sehr wertvollen Material. Ein Recyclingverfahren zur Rückgewinnung der Fasern unter Erhalt ihrer Eigenschaften wäre deshalb von hohem wirtschaftlichem Interesse. Grundsätzlich lassen sich jedoch Duromere als dreidimensional vernetzte Kunststoffe nicht mehr aufschmelzen beziehungsweise lösen und deshalb keinem den Thermoplasten analogen Recyclingverfahren unterziehen.

Ein chemisches Recyclingverfahren für Duromere

Ein chemisches Recycling unter schonenden Bedingungen stellt bisher den vielversprechendsten Ansatz dar, um Multimaterialverbünde, wie FVK, in ihre Einzelkomponenten zu zerlegen und sie als Sekundärrohstoffe in den Materialkreislauf zurückzuführen [6, 7]. Dabei können nicht nur die Fasern wiedergewonnen werden, sondern auch die Harzmatrix in Form reaktiver Abbauprodukte. Diese lassen sich erneut zur Herstellung von Duromeren verwenden. Das konnte bereits für einige Materialien,

beispielsweise Polycyanurate oder Phenolharze gezeigt werden, jedoch bisher noch nicht für die häufig bei CFK-Bauteilen eingesetzten mit Aminen gehärteten Epoxidharze. Durch Wiederverwendung sowohl der gespaltenen Kunststoffmatrix als auch der erhaltenen Carbonfasern wird eine signifikante Reduktion an Energiebedarf und Treibhausgasen erzielt [8, 9].

Epoxidharze chemisch aufspalten

Die Arbeitsgruppe des Lehr- und Forschungsgebiets Makromolekulare Chemie und Kunststofftechnik der Technischen Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm befasst sich genau damit. Entwickelt wurde ein Verfahren zur Wiederverwertung von ausrangierten Faserverbundkunststoffen auf Basis von Duromeren. Die Untersuchungen konzentrieren sich dabei auf mit Aminen gehärtete Epoxidharze.

Das Kernstück des Verfahrens ist der Abbauvorgang, die sogenannte Cope-Chemolyse. Die erzielten Forschungsergebnisse verdeutlichen, dass normalerweise nur in der organischen Chemie eingesetzte Spaltungsreaktionen gewinnbringend in die Technik übertragen und

auf massive Kunststoffproben angewendet werden können (Bild 1).

In einem mit Aminen gehärteten Epoxidharz sind Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen vorhanden, die mit einer speziellen organisch-chemischen Reaktion, der Cope-Eliminierung, gespalten werden können. Dabei wird zuerst das Amin mit Wasserstoffperoxid (H₂O₂) zu einem Aminoxid oxidiert und anschließend durch eine intramolekulare β-Eliminierung thermisch gespalten (Bild 2). Dadurch werden die Vernetzungen sukzessive aufgelöst und aus dem Duomer entstehen lösliche und wiederverwertbare Spaltprodukte. Das allmähliche Auflösen der Harzmatrix legt zudem die Fasern frei. Durchgeführte Analysen zeigen, dass die recycelten Carbonfasern harzfrei vorliegen und nahezu die gleichen Zugfestigkeiten aufweisen wie Rohfasern [10].

Die Epoxidharzmatrix behindert jedoch ein Vordringen des Wasserstoffperoxids in tiefere Schichten. Abhilfe dafür bietet ein vorheriges Quellen der »

Info

Text

Elisabeth Schamel, M.Sc., ist wissenschaftliche Mitarbeiterin des Lehr- und Forschungsgebiets Makromolekulare Chemie und Kunststofftechnik der Technischen Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm.

Herbert Schlachter, M.Eng., ist Laboringenieur des Lehr- und Forschungsgebiets Makromolekulare Chemie und Kunststofftechnik an der TH Nürnberg.

Dr. Dominik Söthje ist Professor für Makromolekulare Chemie und Kunststofftechnik an der TH Nürnberg; dominik.soethje@th-nuernberg.de

Dr. Gerd Wehnert ist Professor für Makromolekulare Chemie und Organische Chemie an der TH Nürnberg; gerd.wehnert@th-nuernberg.de

Dank

Die Forschungstätigkeiten wurden im Rahmen des Projekts „CERES – Chemisches Recycling epoxidharzbasierter Stoffe“ von der Staedtler Stiftung finanziell gefördert. Die Autoren bedanken sich für die Unterstützung.

Literatur & Digitalversion

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

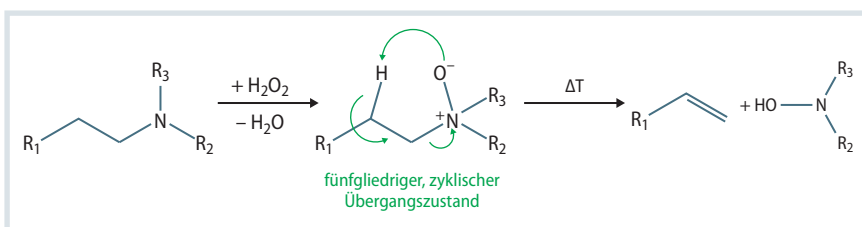


Bild 2. Schema des allgemeinen Reaktionsmechanismus der Cope-Eliminierung zur Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung tertiärer Amine: Durch den Prozess können die Vernetzungen von Duromeren aufgelöst werden. Quelle: TH Nürnberg; Grafik: © Hanser



Bild 3. Durch die Cope-Chemolyse können harzfreie Carbonfasern aus carbonfaserverstärkten Epoxidharzen wiedergewonnen werden. Die Spaltprodukte des Harzes lassen sich ebenfalls erneut verwenden. Dabei besteht jedoch noch Forschungsbedarf. Quelle: TH Nürnberg; Grafik: © Hanser

Matrix. Dadurch vergrößern sich die Abstände der Polymerketten und das Wasserstoffperoxid kann tiefer eindringen. Die Abbauzeit wird deutlich verkürzt.

Wie gut lassen sich die Spaltprodukte wiederverwenden?

Die Spaltprodukte der Epoxidharzmatrix sind nach Spaltung der C-N-Bindung

keine Duomere mehr, sondern Mono- und Oligomere. Diese können für die Herstellung neuer Epoxidharze eingesetzt werden (**Bild 3**). Das belegen durchgeführte Versuche. Zunächst wurde dafür eine Vormischung der wiedergewonnenen Spaltprodukte mit dem zuvor eingesetzten Aminhärter hergestellt. Dabei kamen bis zu 8 Ma.-% an Spaltprodukten zum Einsatz. Die anschließende

Zugabe des konventionellen Epoxids Bisphenol-A-diglycidylether ermöglicht die Herstellung homogener Epoxidharzplatten. Allerdings ist das nur bis zu einem Gesamtzyklatanteil von 1,2 Ma.-% möglich. Bei höheren Konzentrationen an Rezyklat ist kein homogenes Mischen mehr möglich. Dadurch verschlechtern sich nicht nur die optischen, sondern auch die mechanischen Eigenschaften. Die hergestellten Platten mit bis zu 1,2 Ma.-% Rezyklatanteil verfügen über nahezu die gleichen Eigenschaften wie das herkömmliche Epoxidharz.

Recycling von Faserverbundkunststoffen

Für FVK mit auf Duomeren basierenden Matrizes existieren gegenwärtig folgende Recyclingverfahren:

- Das mechanische Recycling umfasst mehrere Schritte einer mechanischen Zerkleinerung zu einem Gemisch verschiedener Rezyklate. Die Rezyklate können aufgrund der starken Verkürzung der Fasern jedoch nur als Füllstoffe in Kurzfaserverbundwerkstoffen wiederverwendet werden.
- Thermische chemische Recyclingverfahren, wie exemplarisch die Pyrolyse, verwenden hohe Temperaturen, um die Kunststoffmatrix zu zersetzen und die

Fasern freizulegen. Die zersetzte Matrix kann in Form von Energie oder als Grundlage für neue Chemikalien genutzt werden.

- Bei den chemischen Recyclingverfahren existieren viele weitere Ansätze. Im besonderen Fokus der Forschungsaktivitäten steht die Solvolyse mit organischen Reagenzien oder Wasser bei überkritischen Bedingungen. Der Einsatz von Katalysatoren oder Wasserstoffperoxid ermöglicht Solvolysen bei milderen Bedingungen etwa bei Umgebungsdruck und Temperaturen unter 200 °C.

Zusammenfassung

Das angewendete Verfahren zeigt, dass sich auch Multimaterialverbünde bestehend aus mit Aminen gehärtetem Epoxidharz und Carbonfasern separieren lassen. Dabei können beide Komponenten getrennt voneinander zurückgewonnen werden. Die durch das Verfahren wiedergewonnenen Fasern weisen ausgesprochen gute Eigenschaften auf. Eine Herausforderung stellt jedoch noch die erneute Verwertung der Matrix dar. Künftige Arbeiten sollen diese weiter verbessern. ■