

Den Materialkreislauf schließen

Hochwertige Polyamidrezyklate

Beim **stofflichen Recycling von Polyamiden** ermöglichen speziell entwickelte **reaktive Kettenmodifikatoren** ein **exaktes Steuern der Molmassen und Viskositäten**. Eine neue **Technologie** eignet sich sowohl zur **Reparatur verkürzter Ketten** als auch

zum **Abbau großer Kettenlängen**, beispielsweise beim Behandeln von **hochviskosen Abfällen von Fasern oder Gusspolyamiden**. Unabhängig vom Ausgangsmaterial reicht ein **Extrusionsschritt** aus, um **hochwertige Rezyklate herzustellen**, die sich

optimal **für das Spritzgießen eignen** und deren **Gebrauchseigenschaften auf Neuwareniveau** liegen. Die **geringen** erforderlichen **Additivmengen** sorgen dabei für eine hohe **Kosten-effizienz**.

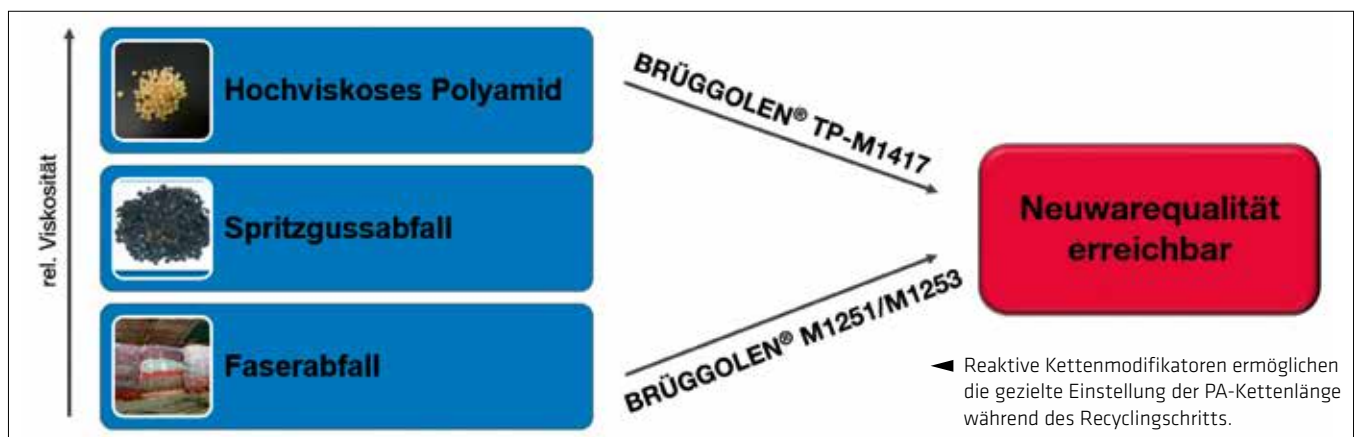
Polyamidrezyklate bieten gegenüber Neuware Nachhaltigkeitsvorteile im Hinblick auf die Ressourcenschonung, die Verminderung des Energiebedarfs sowie der Reduktion der CO₂-Emission. Ihr volles ökologisches und ökonomisches Potenzial lässt sich jedoch nur nutzen, wenn ihre Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften auf Neuwareniveau liegen und der Weg dorthin kosteneffizient ist. Reaktive Kettenmodifikatoren von L. Brüggemann, Heilbronn, die bereits in kleinen Mengen eine hohe Wirksamkeit entfalten, eröffnen dabei vielfältige Möglichkeiten zum dauerhaften Etablieren eines Marktes für PA-Sekundärrohstoffe, die höchste Qualitätsanforderungen erfüllen, und damit zum Steigern der Recyclingquoten.

Mit reaktiven Kettenmodifikatoren zu Neuwareniveau

Für eine Verarbeitung mit kurzen Zykluszeiten weisen handelsübliche PA-Spritzgießtypen typischerweise relative Viskositäten im Bereich von 2,6 bis 2,8 auf (in 96 %iger Schwefel-

säure, ISO 307). Demgegenüber liegen die Werte von PA-Abfällen vor dem Recycling oft entweder zu niedrig oder auch deutlich zu hoch. Mit den jetzt zum Teil neu in den Markt eingeführten Kettenmodifikatoren lassen sich die Eigenschaften der Rezyklate gezielt auf die Anforderungen der geplanten Verwendung einstellen. So lässt sich einerseits mit Brüggolen M1251 (beziehungsweise dem aufgrund kleinerer Pellets leichter dosierbaren M1253) ein während des vorherigen Gebrauchs eingetretener Molmassenabbau kompensieren. Denn per linearer Kettenverlängerung werden die mechanischen Eigenschaften auf das Niveau von Neuware gehoben. Andererseits lassen sich mit TP-M1417 spritzgießfähige Rezyklate aus Reststoffen mit ursprünglich zu großen Kettenlängen herstellen. Dies gilt beispielsweise für Abfälle aus hochviskosen Extrusionsanwendungen und Fasern sowie selbst für Gusspolyamide mit ihren sehr hohen Molmassen zum Erzielen bestmöglicher Dauergebrauchseigenschaften.

Die neuen Kettenmodifikatoren eignen sich dabei gleichermaßen gut für die Vielzahl der zu rezyklierenden Poly-



amide. Zudem vermeiden sie während der reaktiven Extrusion Vernetzungsreaktionen sowie übermäßige Abbaureaktionen mit ihren potenziell negativen Einflüssen auf die Rezyklateigenschaften.

In der Praxis reicht ein einziger reaktiver Extrusionsschritt aus, um die gesetzten Ziele zu erreichen. Der kostenintensiv und energetisch wenig effiziente Zusatz von PA-Neuware ist nicht erforderlich. Zugleich bietet sich dabei die Möglichkeit zur Zugabe weiterer Eigenschaftsverbesserer wie Hitze- und Lichtstabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel oder Füll- und Verstärkungsstoffe. Auf diese Weise hergestellte PA-Rezyklate erfordern keine Kompromisse hinsichtlich der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften.

Recycling von PA-Fasermaterial

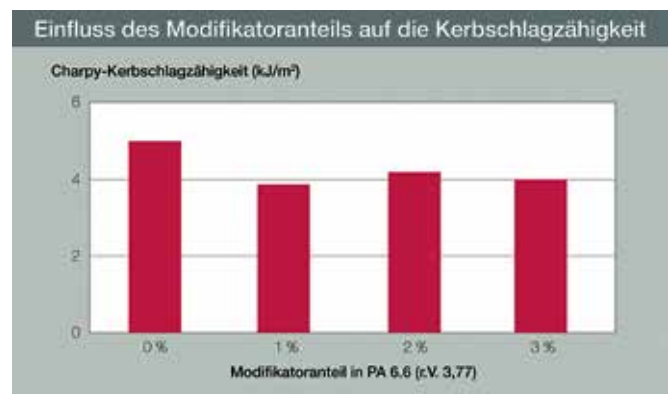
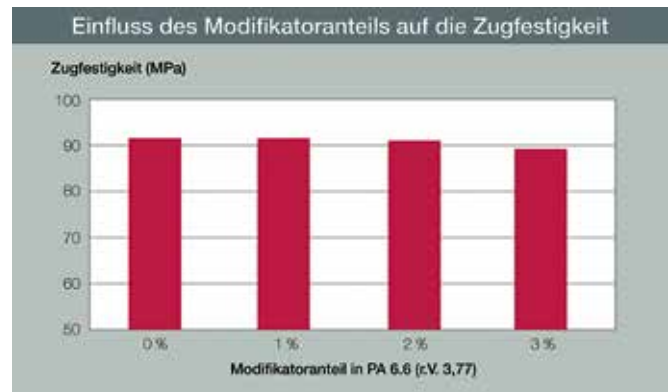
Bei Ausgangsmaterial mit zu hoher Molmasse kann die Fließfähigkeit grundsätzlich durch die Zugabe von Gleitmitteln verbessert werden. Von Nachteil sind bei dieser Vorgehensweise aber Ausblühungen auf der Oberfläche von Formteilen und signifikantes Beeinträchtigen der mechanischen Eigenschaften. Hingegen zeigen zwei Praxisbeispiele anhand von Fasermaterial die hohe Effizienz der Technologie.

Einem PA6.6-Faserabfall mit einer relativen Viskosität von 3,1 wurden 1 bis 3 Prozent des Typs TP-M1417 zudosiert. Bei einer Zugabe von 2,0 Prozent konnte die gewünschte relative Viskosität von 2,7 zielgenau eingestellt werden. Die Molmasse wurde dabei gleichmäßig und ohne die Bildung von Oligomeren reduziert. Unabhängig vom Dosieren ergaben sich nahezu gleiche Zugfestigkeiten und Schlagfähigkeitswerte des Rezyklats.

Im zweiten Beispiel wurde hochviskoser PA6.6-Produktionsabfall mit einer relativen Viskosität von 3,8 unter Zugabe von 1 bis 3 Prozent TP-M1417 regranuliert. Auch hier konnte die gewünschte relative Viskosität von 2,7 zielgenau eingestellt werden, allerdings bei leicht höherer Dosierung von 2,3 Prozent. Bei 3 Prozent Kettenmodifikator resultierte eine relative Viskosität von 2,53, die deutlich unterhalb des Zielwerts lag. Bemerkenswert ist, dass die Zugfestigkeit auch dabei noch konstant bei 90 MPa und die Charpy Kerbschlagfähigkeit bei 4 kJ/m² lagen.

Recycling von Gusspolyamid

Besonders hohe Anforderungen hinsichtlich des Recyclings zu Spritzgießqualitäten stellen die extrem hochviskosen Gusspolyamide (PA6G). Im Gegensatz zu herkömmlichen, über hydrolytische Polymerisation hergestellten Polyamiden, verläuft deren anionische Polymerisation innerhalb von wenigen Minuten direkt im Werkzeug. Das weitere



▲ Nahezu unabhängig von der Dosierung bleiben die mechanischen Eigenschaften des PA6.6-Rezyklats auf Neuwarenniveau.

Verarbeiten erfolgt nicht im thermoplastischen Zustand, sondern spanabhebend. Typische Anwendungen sind große, dickwandige Bauteile sowie Halbzeuge wie Platten, Rohre und Stäbe. Diese weisen aufgrund der hochmolekularen Struktur herausragende Dauergebrauchseigenschaften auf. Die damit einhergehenden hohen Schmelzeviskositäten erschweren aber erheblich das übliche werkstoffliche Recycling.

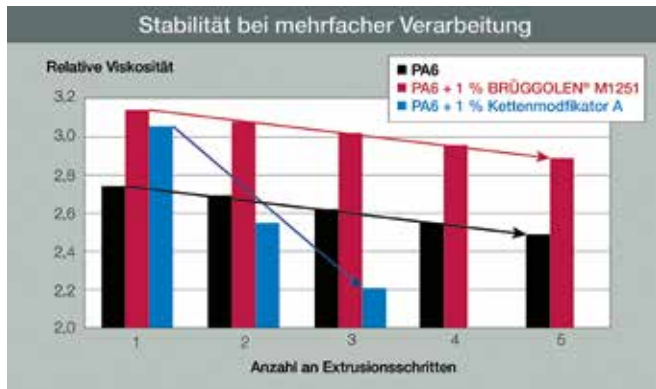
Tatsächlich muss das Mahlgut hier unter degradativen Bedingungen extrudiert werden, das heißt bei Temperaturen und Scherraten, die einen thermomechanischen Abbau bewirken. Dabei ist es unter herkömmlichen Bedingungen nahezu unmöglich, diesen Abbau so zu steuern, dass die Zielviskosität genau erreicht wird. Und selbst wenn dies gelingt, ergibt sich eine Mischung aus Molmassen, die nicht der von Neuware entspricht. Bauteile und Produktionsabfälle aus PA6G werden darum heute fast ausschließlich energetisch verwertet [Kunststoffe, Volume 105 (2), S. 75–80] oder in nur geringen Anteilen von rund 20 Prozent in anderen PA6-Verarbeitungsprozessen eingesetzt [Patent 2016, CN108424636].

Auch für diesen schwierigen Werkstoff zeigte die reaktive Extrusion eines PA6G (hergestellt mit AP-Nylon Additiven) mit einer relativen Viskosität von circa 15 unter Zugabe von 1 bis 3 Prozent TP-M1417 deutlich reduzierte relative Viskositäten. Allerdings lagen diese alle oberhalb des Zielwertes von 2,7. Tatsächlich ließen sich diese Rezy-



Web-Tipp

- ▶ Marktübersicht Farb- und Additivbatches
- ▶ Short-URL: www.plastverarbeiter.de/09515



▲ Nach dem Kettenaufbau mit dem neuen Modifikator zeigen Rezyklate (rot) die gleiche gute Stabilität wie Neuware (schwarz), während mit einem herkömmlichen Modifikator hergestellte Produkte (blau) sehr schnell abbauen.

klate bei Dosierungen von 2 und 3 Prozent Kettenmodifikator aber sehr gut spritzgießen.

Daraufhin wurden mit einem Hochdruck-Kapillarrheometer bei 270 °C und einer scheinbaren Scherrate von rund 1000 s⁻¹ die scheinbaren Schmelzeviskositäten gemessen. Hier weist PA6-Spritzgießneuware einen Wert von circa 200 Pas auf. Dieser Zielwert wurde mit dem geprüften PA6G bei einer Zudosierung von rund 1,7 Prozent Kettenmodifikator erreicht. Somit führte auch dieses Vorgehen zu einem gut spritzgießfähigen Rezyklat, dessen Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften auf dem gleichen Niveau liegen wie bei PA6-Neuware. In der Praxis des Gusspolyamid-Recyclings kann also die Schmelzeviskosität anstelle der sonst verwendeten relativen Viskosität als Kriterium für die optimale Dosierung von TP-M1417 dienen.

Recycling von niedermolekularen Polyamiden

Bei Ausgangsmaterial mit zu geringer Molmasse, die typisch ist für Polyamide mit thermischer Vorgeschichte und nach längerer Gebrauchsdauer, lassen sich die Viskositäten ebenfalls mit Hilfe von Kettenmodifikatoren auf die für Spritzgießqualitäten geforderten Werte bringen. Allerdings weisen entsprechende marktübliche Modifikatoren sehr hohe Reaktivitäten auf. Diese führen zu Vernetzungsreaktionen und sehr breiten Molmassenverteilungen im Rezyklat und können die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften negativ beeinflussen.

Andererseits zeigt der reaktive Kettenmodifikator des Typs M1251 keine Nachteile dieser Art. Ohne Beimischung von Neuware ließ sich damit ein PA6 mit einer relativen Viskosität von rund 2,5 durch lineare Kettenverlängerung zu einem für das Spritzgießen gut geeigneten Material aufbereiten. Dabei reichte eine Zudosierung von nur 0,5 Prozent aus, um die relative Viskosität zielgenau auf den angestrebten Wert von 2,7 zu steigern. Das Rezyklat zeigte eine enge Molmassenverteilung ohne starke Verzweigungen oder gar Vernetzungen und mechanische Eigenschaften auf Neuwarenniveau.

Durch eine erhöhte Dosierung von auf bis zu 3 Prozent ließ sich die relative Viskosität sogar auf bis zu 3,6 steigern.

Die Stabilität des so hergestellten Rezyklats wurde anhand eines Produkts beurteilt, das nach dem Molekulargewichtsaufbau mit 1 Prozent M1251 eine relative Viskosität von 3,1 hatte. Dieses wurde mehrfach extrudiert, granuliert und jeweils vor dem nächsten Extrusionsschritt getrocknet. Wie zu erwarten sank die relative Viskosität durch die thermomechanische Schädigung. Absolut war die Änderung (um 0,2 Einheiten nach fünf Extrusionsschritten) aber ebenso geringfügig wie bei Neuware. Im Gegensatz dazu zeigte ein mit einem marktüblichen vernetzend wirkenden Kettenmodifikator hergestelltes Rezyklat (blau) schon nach dem zweiten Extrusionsschritt einen Abbau der relativen Viskosität um 0,5. Nach dem dritten Extrusionsschritt war es schon so stark abgebaut, dass es nicht mehr granuliert werden konnte.

Kettenmodifikatoren bringen Mehrwert

Die vorgestellten Beispiele zeigen, dass Polyamidabfälle unabhängig von ihrer relativen Viskosität durch die geeignete Dosierung von Kettenmodifikatoren der Brüggolen M-Reihe zielgenau und reproduzierbar aufbereitet werden können. Die so erhaltenen Rezyklate besitzen unabhängig von der Dosierung die erwarteten hohen mechanischen Eigenschaften analog zu Neuware. Damit können auch Schwankungen im Ausgangsmaterial ausgeglichen werden.

Die reaktive Extrusion ist robust, so dass weder Neuware mitverarbeitet werden muss noch große Mengen an internem Gleitmittel zugesetzt werden müssen. Durch das Aufwerten von Polyamidabfällen zu hochwertigen Rezyklaten für Spritzgussanwendungen mit guten mechanischen Eigenschaften wird nicht nur der Gedanke der Kreislaufwirtschaft verwirklicht, sondern es ergibt sich auch ein wirtschaftlicher Vorteil. ■

Danksagung

Die Autoren danken den Herren M. Eng. Stefan Ofe und M. Eng. Nico Laufer, Institut für Polymertechnologien e. V., Wismar, für die Durchführung der Messungen an AP-Nylon.

Autor

Dr. Klaus Bergmann

ist Bereichsleiter Kunststoffadditive bei L. Brüggemann in Heilbronn.

Dr. Matthias Bruch

ist Technical Marketing Manager AP-Nylon Additives bei L. Brüggemann in Heilbronn.

Kontakt

► L. Brüggemann, Heilbronn
info@brueggemann.com