

Projekträger

Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Förderung im Rahmen des Förderthemas

Ressourceneffizienz durch innovative Produktionsprozesse, Werkstoffe und Oberflächen-technologien

Aktenzeichen

DBU 37894

Eigenschaften und Aufbereitung nicht sortenrein recycelter Polyamide sowie Ermittlung deren Schweißbarkeit und Langzeiteigenschaften gefügter Rezyklate.

Projektkürzel: RaW
Geplante Projektlaufzeit: 24 Monate
Einreichungsdatum: 28.09.2021

Kontaktdaten Antragsteller:

Antragsteller: WIS Kunststoffe GmbH (WIS)
Ansprechpartner: Daniel Römhild
Adresse: Nordstraße 5, 98597 Breitung
E-Mail: d.roemhild@wiskunststoffe.de
Telefon: +49 036848 868-0

Kontaktdaten Kooperationspartner:

Kooperationspartner: Technische Universität Chemnitz (TUC)
Ansprechpartner: Prof. Dr.-Ing. Andreas Seefried
Adresse: Reichenhainer Str. 70, 09126 Chemnitz
E-Mail: andreas.seefried@mb.tu-chemnitz.de
Telefon: +49 3171/531-31442

Beantragtes Fördervolumen:

Institution	Gesamtkosten	Förderquote	Fördervolumen
WIS Kunststoffe	398.504,-	0,5	199.252,-
TU Chemnitz	100.743,-	1,0	100.743,-
			299.995,-

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	37894/01	Referat	21/2	Fördersumme	299.998,00 €
----	-----------------	---------	-------------	-------------	---------------------

Antragstitel Eigenschaften und Aufbereitung nicht sortenrein recycelter Polyamide sowie Ermittlung deren Schweißbarkeit und Langzeiteigenschaften gefügter Rezyklate

Stichworte Recycling, Polyamid

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
24 Monate	30.06.2022	30.06.2024	1

Zwischenberichte 25.02.2024

Bewilligungsempfänger	WIS Kunststoffe GmbH Daniel Römhild Nordstraße 5 98597 Breitungen	Tel 036848 868-0
		Fax
		Projektleitung Daniel Römhild
		Bearbeiter Daniel Römhild

Kooperationspartner Technische Universität Chemnitz
Professur Kunststofftechnik
Prof. Dr.-Ing. Andreas Seefried
Reichenhainer Straße 70
09126 Chemnitz
Prof. Dr.-Ing. Andreas Seefried

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im Rahmen des Forschungsprojekts wird eine Methode entwickelt, die eine Qualitätssicherung des Recyclingmaterials aus glasfasergefüllten PA6- und PA66-Granulaten aus dem Automobilsektor gewährleistet, ohne eine sortenreine Trennung der Materialien vorauszusetzen. Das Projekt unterscheidet sich somit von konventionellen Recyclingverfahren, bei denen eine sortenreine Trennung der Polymere gewährleistet werden muss. Die Herausforderung beim Recycling von Polyamiden liegt primär in der fehlenden Technologie zur Trennung unterschiedlicher Polyamid-Typen. Aufgrund chemischer Analogien sowie abweichender thermischer, mechanischer und rheologischer Eigenschaften können diese mit standardmäßig verwendeten Sortierverfahren nicht effizient differenziert werden.

Die Reproduzierbarkeit der Mischbarkeit unterschiedlicher Polyamide zielt auf die Produktion eines verkaufsfähigen Mischgranulats und die Schließung des Recyclingkreislaufs ab. Das übergeordnete Ziel ist die Schonung von Ressourcen, insbesondere durch die Wiederaufbereitung energieintensiver Polymere.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

In diesem Projekt wurden die Arbeitsschritte und angewandten Methoden zur Entwicklung eines verkaufsfähigen Recycling-Misch-Polyamidgranulats detailliert dargestellt.

Beschaffung:

In einem ersten Schritt wurden die Eingangsmaterialien beschafft und charakterisiert. Dazu wurden Polyamidabfälle beschafft und einer Reihe von Analysen unterzogen, darunter Feuchtemessungen, thermogravimetrische Analyse (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) sowie die Ermittlung der Fließeigenschaften durch MFI-Messungen und die Bestimmung der Viskositätszahlen (VZ).

Zerkleinerung:

Die Bauteile wurden in einem ersten Zerkleinerungsschritt mit einer Schneidmühle zu einer einheitlichen Korngröße von 6-8 mm zerkleinert. In einem weiteren Schritt wurden Teile der Abfallchargen für die Weiterverarbeitung im Extruder zu einer maximalen Granulatgröße von 4 mm zerkleinert.

Entwicklung von Polymerblends:

Die Auswirkungen von Verunreinigungen durch Fremdpolymere wurden anhand der Materialien PA6 und PA66 in den Zusammensetzungen 90/10 %, 80/20 % und 70/30 % untersucht. Dazu wurden die Materialien jeweils mit einem Kettenverlängerer mit einem Anteil von 1 %, einem Schlagzähmodifikator mit einem Anteil von 6 % und ohne Additivzugabe extrudiert. Des Weiteren wurden die Grundmaterialien PA6 und PA66 mit beiden Additiven aufbereitet. Die Charakterisierung aller Chargen erfolgte gemäß dem Vorgehen der Eingangsuntersuchungen.

Qualifizierungs- und Aufbereitungsverfahren:

Zur effizienten Charakterisierung und gegebenenfalls Aufbereitung der Eingangsmaterialien wurde ein Konzept entwickelt, welches den Umgang mit den genannten Materialien regelt. Zu diesem Zweck werden die Eingangsmaterialien, welche unbekannte PA6- und PA66-Anteile aufweisen, geschreddert. Stichprobenartig werden MFI-Messungen durchgeführt, um einen Eindruck des Fließverhaltens zu bekommen und gegebenenfalls zu additivieren. Um die Anteile beider Materialien abzuschätzen, werden die im MFI aufgeschmolzenen Materialien mittels DSC charakterisiert. Anschließend kann über die Ergebnisse die Notwendigkeit einer Additivierung abgeschätzt werden. Zudem werden Empfehlungen bezüglich geeigneter Schweißverfahren und Parametrisierungen abgegeben.

Charakterisierung:

Im Rahmen der Qualitätssicherung wurden aus den hergestellten Chargen Prüfkörper angefertigt, um die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen und Schweißversuche mit unterschiedlichen Verfahren durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen dienen der Erstellung eines Materialdatenblatts sowie dem Abgleich der Mindestanforderungen an das Produkt.

Schweißversuche:

Ergänzend zu den mechanischen Untersuchungen wurden Schweißversuche durchgeführt, um repräsentative Aussagen über die Schweißbarkeit der Chargen zu treffen und eine Empfehlung zur Parametrisierung abzuleiten. Dazu wurden Prüfkörper mittels Heizelement-, Infrarot- und Ultraschallschweißen gefertigt. Für alle Schweißverfahren wurden mehrere Parameter gewählt, um eine fundierte Handlungsempfehlung zu ermöglichen.

Schweißrichtlinie/ -empfehlung & Materialdatenblatt:

Um potenziellen Anwendern des Mischgranulats den Umstieg auf das neue Material zu erleichtern, wird eine Schweißempfehlung für unterschiedliche Schweißverfahren erstellt.

Die Schweißempfehlung umfasst die untersuchten Verfahren sowie Empfehlungen zur Parametrierung der einzelnen Chargen. Darüber hinaus werden in der Schweißempfehlung die verwendeten Materialien, Materialzusammensetzungen und Additive aufgeführt.

Das Materialdatenblatt bietet dem Kunden einen Überblick über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Recyclingmaterials, wodurch eine Orientierung zur Bauteilherstellung ermöglicht wird.

Ergebnisse und Diskussion

Beschaffung:

Die Auswahl der Materialien erfolgte auf Basis der mengenmäßig am stärksten anfallenden Kunststoffabfälle, welche überwiegend aus dem Automobilssektor stammen. Im Rahmen des Projektes wurde daher der Fokus auf glasfaserverstärktes PA6 und PA66 gelegt.

Entwicklung von Polymerblends:

Die Herstellung von Polymerblends mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Aufbereitungsformen bildete die Grundlage für die nachfolgenden Untersuchungen. Ein weiteres wesentliches Ziel des Projekts ist die Entwicklung eines nicht sortenreinen Recyclingmaterials, um den derzeit noch nicht effizient funktionierenden Prozess zur Trennung von Polymertypen, insbesondere von Polyamiden, zu umgehen. Die gemeinsame Verarbeitung im Extruder sowie die Zugabe zweier ausgewählter Additive konnten ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden. Die Mischbarkeit von PA6 und PA66 konnte bis zu einem Mischungsverhältnis von 70/30 erfolgreich durchgeführt und untersucht werden.

Qualifizierungs- und Aufbereitungsverfahren:

Die Eingangskarakterisierung und Auswahl geeigneter Aufbereitungsformen zur Verbesserung der Materialeigenschaften und Einhaltung der Mindestanforderungen, erfolgt auf Grundlage der im Projekt durchgeführten Charakterisierungsverfahren des Materials. Die stichprobenartigen Untersuchungen geben Aufschluss über die Materialzusammensetzung und den Alterungszustand, sodass eine chargenspezifische Aufbereitung zur Erzeugung einheitlicher Eigenschaften und eine Parametertendenz für geeignete Fügeverfahren empfohlen werden kann.

Charakterisierung:

Die mechanische Charakterisierung der Mischcompounds aus PA6 und PA66 hat ergeben, dass die Zugfestigkeit im Vergleich zum Grundmaterial PA6 um etwa 10 MPa abgesunken ist. Dieser Wert bleibt jedoch über die Mischungen hinweg konstant. Hinsichtlich der Bruchdehnung weisen die Mischungen einen leicht höheren Wert auf als die beiden Grundmaterialien. Bis zu einem Mischungsverhältnis von 30 % ist kein Einfluss der Höhe des PA66-Anteils in den Mischmaterialien erkennbar. Die Zugabe eines Kettenverlängerers führt zu keiner signifikanten Verbesserung der Kurzzeitzugfestigkeit. Allerdings konnte eine leichte Verbesserung der Bruchdehnung bei den Mischungen beobachtet werden. Beim reinen PA66 ist ein eindeutiger Anstieg der Bruchdehnung zu verzeichnen. Die Zugabe des Kerbschlagmodifikators resultierte bei allen Materialien in einem erwartbaren Abfall der Zugfestigkeit und einem Anstieg der Bruchdehnung mit steigendem PA66-Anteil.

Die Untersuchungen der Kerbschlagarbeit haben keinen Einfluss der Mischungsverhältnisse nachweisen können. Auch der Einsatz eines Kettenverlängerers führte zu keiner signifikanten Veränderung der Kerbschlagarbeit. Lediglich die Zugabe eines Schlagzähmodifikators resultiert in einer Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit der Mischmaterialien.

Die Untersuchungen der Viskosität haben einen Anstieg des MFI durch die Verunreinigung des PA6 mit PA66 aufgezeigt. Die Zugabe eines Kettenverlängerers und eines Kerbschlagmodifikators konnte dieser Entwicklung jedoch entgegenwirken. Lediglich beim reinen PA66 konnte keine Verringerung des MFI durch die Zugabe des Kettenverlängerers erzeugt werden. Es konnte festgestellt werden, dass die Materialmischungen mit einem PA66-Anteil zwischen 10 % und 30 % eine hohe Stabilität der Eigenschaften aufweisen, sodass das Mischungsverhältnis keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hatte.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Es ist geplant die Ergebnisse auf der Technomer 2025, einer Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren an der Technischen Universität Chemnitz zu veröffentlichen. Weiterhin wird der Wissenstransfer in Form von Konferenzbeiträgen.

Fazit

Im Rahmen des zweijährigen Projekts konnten die Auswirkungen der nicht-sortenreinen Verarbeitung von Polyamid 6 und 66 untersucht sowie die Auswirkungen unterschiedlicher Additive zur Aufbereitung von Rezyklaten aufgezeigt werden. Die Resultate können als Beitrag zur Steigerung der Recyclingquote von Schredderleichtfraktionen in der Automobilindustrie erachtet werden. Der Ausbau von Recyclingmöglichkeiten birgt ein beträchtliches Potenzial zur Reduktion von Kunststoffabfällen sowie zur Steigerung der Ressourceneffizienz. Insbesondere Polyamide benötigen deutlich mehr Energie für die Herstellung von Neumaterial als Polyolefine und gehören somit zu den besonders wertvollen Kunststoffen, für die es mehr Recyclingstrategien bedarf.

Da eine sortenreine Trennung von Polyamiden sowie von schwarz gefärbten Kunststoffen, die vor allem im Automobilsektor zum Einsatz kommen, bislang kaum möglich ist, erscheint eine gemeinsame Verarbeitung sinnvoll. Aufgrund des hohen Anteils an PA6 und PA66 in diesem Bereich wurde sich auf die beiden Materialien beschränkt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	6
Abbildungsverzeichnis.....	7
Tabellenverzeichnis.....	8
Abkürzungsverzeichnis.....	9
Kurzfassung	10
1. Einleitung und Zielsetzung.....	11
2. Methodik und Ergebnisdiskussion	14
2.1. Anforderungen und Zielwertanalyse (AP1).....	14
2.2. Konzeptentwicklung und Projektmanagement (AP 2).....	15
2.2.1. Auswahl und Bereitstellung recycelbarer Bauteile	15
2.2.2. Additivauswahl und -beschaffung	16
2.2.3. Charakterisierung der Materialeingangsströme	17
2.3. Entwicklung und Modifizierung von Polymerblends (AP 3).....	25
2.4. Herstellung und Qualifizierung des Sekundärrohstoff-Granulats	26
2.4.1. Durchführung von Compoundiersuchen zur Granulatherstellung (AP4).....	26
2.4.3. Entwicklung eines Qualifizierungsverfahrens (AP5).....	28
2.4.2. Charakterisierung des Sekundärrohstoffgranulats (AP6)	33
2.5. Schweißversuche und Erstellen einer Schweißrichtlinie sowie Datenblattentwicklung	42
2.5.1. Herstellung von Versuchsbauteilen für Schweißversuche (AP6).....	43
2.6.2. Detail Engineering (AP 7)	45
2.6.3. Untersuchung der Schweißigenschaften: Heizelement-, Ultraschall- und Infrarotschweißen (AP8).....	46
2.6. Bereitstellung von Verwendungshinweisen (AP 9 und 10)	50
2.8. Wissenstransfer (AP 11)	50
3. Fazit	50
Literaturverzeichnis	52

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Spektroskopie verschiedener Polyamide [6]	12
Abbildung 2: Einfluss von Ruß in der NIR-Spektroskopie am Beispiel von PP [10].....	12
Abbildung 3: Ergebnisse aus Vorversuchen zur Mischbarkeit von PA6 und PA66 aus Zugversuch (links) und Kerbschlagbiegeversuch (rechts).....	13
Abbildung 4: PIA Versuchsbauteile für Recyclingversuche (PA6 und PA66)	16
Abbildung 5: Probenabmessungen 1A Zugstabes nach DIN EN ISO 527-2	18
Abbildung 6: Kerbschlagprüfkörper mit V-Kerbe nach DIN ISO 179-1	19
Abbildung 7: Aufbau Kerbschlagbiegeversuch (links) und Probe mit V-Kerbe (rechts)	19
Abbildung 8: Dynamisches Differenzkalorimeter Q2000 [16]	20
Abbildung 9: TGA-Gerät Q5000IR (links) und Probeniegel (rechts).....	21
Abbildung 10: Kapillarrheometer MI-4	22
Abbildung 11: Ergebnisse aus dem Zugversuch der Grundmaterialien.....	23
Abbildung 12: TGA-Kurve von PA6 GF15 Recyclingmaterial.....	24
Abbildung 13: TGA-Kurve von PA66 GF20 Recyclingmaterial.....	24
Abbildung 14: Doppelschneckenextruder im Labormaßstab zur Herstellung der Mischmaterialchargen	26
Abbildung 15: Extruder mit Doppelschnecke ZE 25A Schneckenkonfiguration.....	26
Abbildung 16: Schematischer Darstellung eines Qualifizierungs- und Aufbereitungsverfahrens zur Herstellung von PA6/PA66-Mischrezyklaten	29
Abbildung 17: DSC-Kurve Grundmaterial PA6 GF 15.....	30
Abbildung 18: DSC-Kurve Grundmaterial PA66 GF 20.....	30
Abbildung 19: DSC-Kurve einer 80/20 % Mischung aus beiden Grundmaterialien	31
Abbildung 20: Peak Trennung der DSC Kurven bei Mischmaterialien mit 80/20 %.....	32
Abbildung 21: Peak Trennung der DSC Kurven bei Mischmaterialien mit 70/30 %.....	33
Abbildung 22: Vergleich der Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung	35
Abbildung 23: Vergleich der Bruchdehnung in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung	36
Abbildung 24: Vergleich der Kerbschlagarbeit in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung	37
Abbildung 25: Vergleich der Schmelztemperatur in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung	38
Abbildung 26: DSC von PA6 GF15 Grundmaterial	39
Abbildung 27: DSC einer Materialmischung aus 80 % PA6 und 20 % PA66.....	40
Abbildung 28: Vergleich der MFI-Messungen in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung	41
Abbildung 29: Vergleich der VZ-Messungen in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung	42
Abbildung 30: Funktionsprinzip des Heizelementstumpfschweißens am Beispiel eines Rohrs [19].....	43
Abbildung 31: Schematischer Aufbau einer horizontalen Infrarotschweißanlage [19]	44
Abbildung 32: DVS Prüfkörper mit dachförmigem Energierichtungsgeber am oberen Prüfteil [19].....	45
Abbildung 33: Schematischer Aufbau einer longitudinalen Ultraschallschweißanlage [19] ...	45
Abbildung 34: Exemplarische Darstellung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung am Beispiel von PA66.....	47
Abbildung 35: Ergebnisse der Parametervariation aus den US-Schweißversuchen an den Grundmaterialien PA6 und PA66.....	49

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mindestanforderung zur Nutzung der hergestellten Mischmaterialien	14
Tabelle 2: Datenblattkennwerte der Versuchswerkstoffe [13; 14]	15
Tabelle 3: Auszug der Spritzgussparameter	17
Tabelle 4: Abmaße eines 1A Zugstabs nach DIN EN ISO 527-2	18
Tabelle 5: Prüfparameter für den Kurzzeit-Zugversuch nach DVS 2203-2.....	18
Tabelle 6: Abmaße eines Kerbschlagprüfkörpers nach DIN EN ISO 179-1.....	19
Tabelle 7: Liste der verwendeten Schneckenelemente der ZE25A.....	27
Tabelle 8: Verarbeitungsparameter der Compoundierung aller Chargen.....	27
Tabelle 9: Ergebnisse der Zugversuche und Schweißnahtfestigkeiten aller Mischmaterialien aus IR-Schweißversuchen.....	47
Tabelle 10: Parameterauswahl für Ultraschallschweißversuche	48
Tabelle 11: Ergebnisse der Zugversuche und Schweißnahtfestigkeiten aller Mischmaterialien aus US-Schweißversuchen	49

Abkürzungsverzeichnis

AP	<i>Arbeitspakete</i>
DBU	<i>Deutsche Bundesstiftung Umwelt</i>
DSC	<i>amische Differenzkalorimetrie</i>
GF	<i>Glasfaser</i>
HE	<i>Heizelement</i>
IR	<i>Infrarot</i>
MFI.....	<i>Melt Flow Index</i>
MVI.....	<i>Melt Volume Index</i>
PA	<i>Polyamide</i>
PIA.....	<i>Post-Industrial Abfälle</i>
PIR.....	<i>Post-Industrial Rezyklat</i>
PP	<i>Polypropylen</i>
SLF	<i>Schredderleichtfraktion</i>
TGA.....	<i>Thermogravimetrische Analyse</i>
TUC.....	<i>Technische Universität Chemnitz</i>
US	<i>Ultraschall</i>
VZ	<i>Viskositätszahl</i>
WIS	<i>WIS Kunststoffe GmbH</i>

Kurzfassung

Das vorliegende Projekt zielte auf die Entwicklung eines Aufbereitungs- und Qualifizierungskonzepts für Sekundärrohstoffe aus Post-Industrial-Abfällen (PIA) ab, mit besonderem Fokus auf nicht sortenreine Polyamide (PA). Ein zentrales Ziel war die Herstellung eines verkaufsfertigen Rezyklats, welches sowohl den sektoralen Mindestanforderungen gleichwertiger technischer Bauteile entspricht, aus denen die Abfälle stammen, als auch folgender fügetechnischer Aufgaben. Die Herausforderung stellte dabei die nicht sortenreine Verarbeitung der Polymere dar. Um die Zielsetzungen zu erreichen, wurde das Eingangsmaterial umfassend charakterisiert. Im Labormaßstab wurden verschiedene PA-Mischungen extrudiert und additiviert. Nach Herstellung der Mischungen wurden diese erneut charakterisiert und mit den Grundmaterialien verglichen sowie Schweißversuche durchgeführt.

Das Ergebnis des Projekts ist eine Methodik zur Herstellung verkaufsfertiger Rezyklate aus nicht sortenreinen PAs. Diese basiert auf einer Eingangscharakterisierung, zur Beurteilung des Fließverhaltens und des Mischungsverhältnisses. Die Charakterisierung dient der Bedarfsanalyse für die weitere Aufbereitung. Untersucht wurde insbesondere die technologisch realisierbare Wiederverwertung von mit PA66 verunreinigtem PA6 bis zu einem Verunreinigungsgrad bis 30 %. Das Ziel, ein verkaufsfertiges Kunststoffgranulat zu erhalten, konnte erreicht werden.

Die Realisierbarkeit des nicht sortenreinen Recyclings von mit Glasfaser (GF) gefülltem PA 6 und 66 wurde erfolgreich durch umfangreiche Analysen, Extrusions- und Schweißversuche nachgewiesen. Die Nutzung von recyceltem Polyamid kann dabei eine Energieeinsparung von bis zu 98 % im Vergleich zur Herstellung von Neuware erreichen. Das entwickelte Konzept ermöglicht es, trotz der schwankenden Eigenschaften der Eingangsmaterialien individuell zu reagieren und durch gezielte Aufbereitung die notwendigen Mindestanforderungen zu erfüllen. Zukünftig sollen weitere Untersuchungen den Einfluss unterschiedlicher GF-Anteile sowie anderer industriell anfallender PA-Mischungen fokussieren. Zusätzlich bleibt die Entwicklung von Lösungen zur sortenreinen Trennung von PAs ein wichtiges Thema, da dies bisher noch nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte. Das Projekt wurde in Kooperation mit der WIS Kunststoffe GmbH (WIS) und der Technischen Universität Chemnitz (TUC) durchgeführt und dank der Förderung durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) unter dem Aktenzeichen 37894 realisiert.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

1. Einleitung und Zielsetzung

In den vergangenen Jahrzehnten hat sich das Wissen über die Nutzung und Verarbeitung von Rohstoffen erheblich verbessert. Diese Entwicklung hat zu bedeutenden Fortschritten in den Materialwissenschaften und in der industriellen Fertigung geführt, was wiederum die Effizienz und Vielseitigkeit von Rohstoffen gesteigert hat. Gleichzeitig hat die Erfahrung gezeigt, dass bei der Nutzung von Rohstoffen nicht selten Fehler gemacht werden, die zu negativen ökologischen und ökonomischen Folgen führen können [1]. Diese Fehler sind oft das Ergebnis unzureichender Kenntnisse über die Langzeitwirkung der Materialnutzung oder resultieren aus ineffizienten oder wirtschaftlich motivierten Verarbeitungsmethoden. Solche Erkenntnisse unterstreichen die Notwendigkeit, die Verarbeitung und Nutzung von Rohstoffen in Bezug auf die Nachhaltigkeit kontinuierlich zu verbessern, um Ressourcenverschwendung und Umweltschäden zu minimieren.

Parallel zu dieser Entwicklung haben sich die technologischen Ansprüche an Produkte erheblich gesteigert. In vielen Industrien, insbesondere in der Automobil- und Elektronikbranche, werden Materialien benötigt, die sowohl robust als auch leicht sind, gleichzeitig aber auch unter extremen Bedingungen zuverlässig funktionieren. Kunststoffe haben sich in diesem Zusammenhang als Lösung für viele konstruktive Problemstellungen erwiesen, wodurch der globale Bedarf an Kunststoffen in den letzten 20 Jahren massiv gestiegen ist [2]. Sie bieten eine einzigartige Kombination aus Eigenschaften, die sie für eine breite Palette von Anwendungen unverzichtbar machen. Kunststoffe zeichnen sich durch ihre geringe Dichte bei gleichzeitig hoher Steifigkeit und Festigkeit aus. Auch die Kosten für Kunststoffprodukte sind vergleichsweise niedrig. Darüber hinaus ermöglichen sie eine Vielzahl an Werkstoffkombinationen und bieten große Freiheiten in der Gestaltung von Bauteilen. Bis 2060 wird sogar eine Verdreifung des Bedarfs prognostiziert [3], was die Dringlichkeit der Frage nach einer nachhaltigen Nutzung und Wiederverwertung dieser Materialien unterstreicht. [4]

Für das Recycling als wichtiger Lösungsansatz dieser Fragestellung, stellen PAs eine besondere Herausforderung dar, da sie aufgrund ihrer chemischen Struktur und ihrer häufigen Verwendung in Mischungen schwer sortier- und wiederverwertbar sind. Aktuell existierende Trennverfahren, wie die Nahinfrarotspektroskopie (NIR) und die Dichtentrennung, stoßen hier an ihre Grenzen (siehe Abbildung 1) [5].

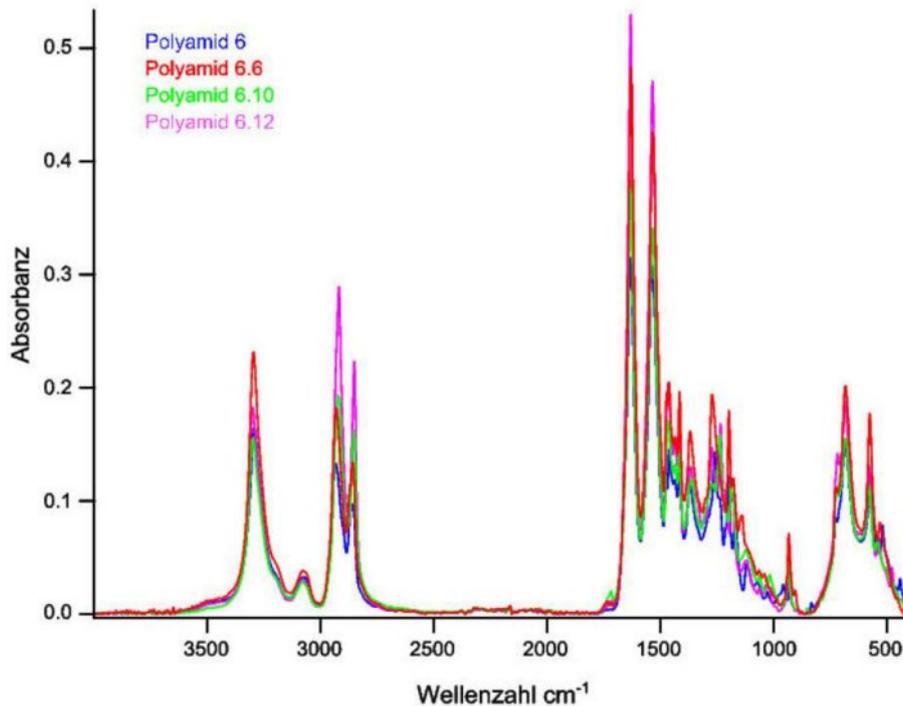


Abbildung 1: Spektroskopie verschiedener Polyamide [6]

Hinzu kommt, dass viele der im Automobilssektor verwendeten Kunststoffe schwarz eingefärbt sind, was ihre Detektion mittels NIR unmöglich macht [7]. Die Problematik mit schwarzen Kunststoffen wird in Abbildung 2 am Beispiel von PP dargestellt. Gleichzeitig benötigen PAs, im Vergleich zu anderen Kunststoffen wie Polyolefinen für ihre Herstellung erheblich mehr Energie. Die Herstellung eines Kilogramms PA erfordert etwa 120 MJ, wohingegen Polypropylen (PP) nur etwa 72 MJ/kg benötigt [8]. Die Wiederverwertung von PA kann den Energieverbrauch jedoch um bis zu 98 % reduzieren, was das Potenzial dieses Werkstoffs für nachhaltige Recyclingstrategien unterstreicht [9].

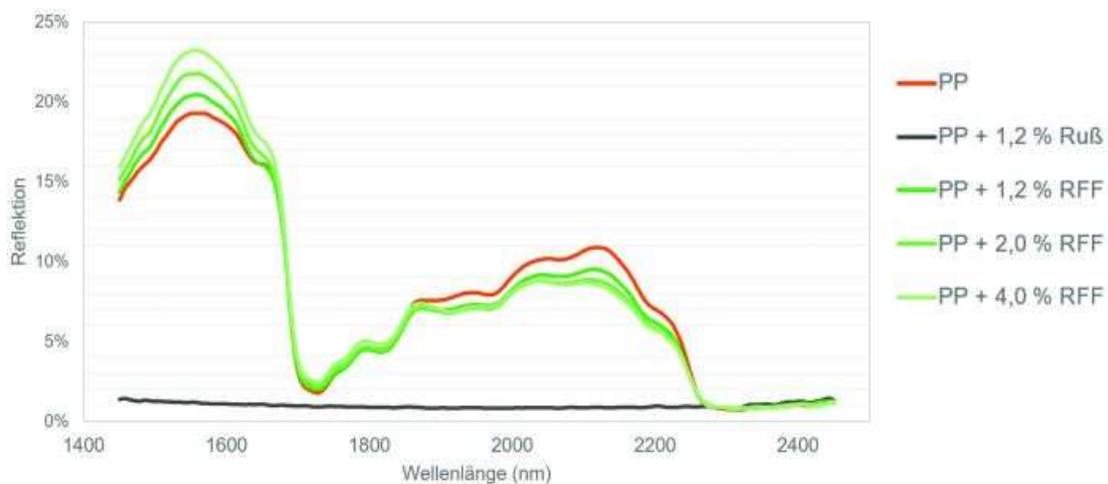


Abbildung 2: Einfluss von Ruß in der NIR-Spektroskopie am Beispiel von PP [10]

Das DBU-geförderte Projekt „Eigenschaften und Aufbereitung nicht sortenrein recycelter Polyamide sowie Ermittlung deren Schweißbarkeit und Langzeiteigenschaften gefügter Rezyklate“ hat das Ziel, einen Ansatz für die Wiederaufbereitung von gemischten PA-Abfällen zu untersuchen. Mit der Entwicklung eines Konzeptes zur Charakterisierung von Eingangsströmen mit variierenden Eigenschaften sollte durch individuelle Aufbereitungsmaßnahmen ein verkaufsfertiges Post-Industrial-Rezyklat (PIR) mit definierten Mindestanforderungen hergestellt werden können.

Die Arbeitspakete zur Untersuchung der Mischbarkeit, Verarbeitung und Aufbereitung von PAs wurden nach Schwerpunkten von den beiden Kooperationspartnern WIS und TUC durchgeführt.

Im Rahmen der Projektbearbeitung wurden bei der WIS Maßnahmen zur Beschaffung recycelbarer PA-Bauteile sowie zur Entwicklung von Polymerblends durchgeführt, begleitet von Compoundierversuchen zur Herstellung der Polymermischungen im industriellen Maßstab. Die Charakterisierung der Materialien und Additive, die Entwicklung eines Qualifizierungsverfahrens sowie die Schweißversuche wurden an der TU Chemnitz, an der Professur für Kunststofftechnik eingehend untersucht. Erste Versuche vor Beginn des Projektes zeigten, dass die Mischung von PA6 und PA66 zwar möglich ist, aber eine Verringerung der Kerbschlagzähigkeit, einer zentralen Eigenschaft für die Stoßfestigkeit, verursachte (siehe Abbildung 3). Der Einsatz des Kerbschlagmodifikators war daher Bestandteil des Projektes, um diese Schwächung zu kompensieren und die mechanischen Anforderungen des Endprodukts sicherzustellen.

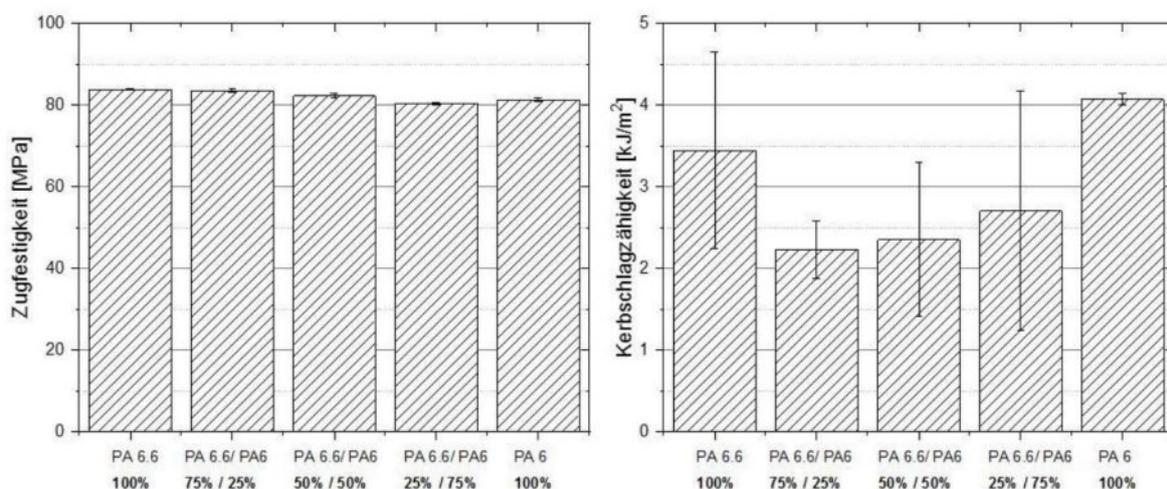


Abbildung 3: Ergebnisse aus Vorversuchen zur Mischbarkeit von PA6 und PA66 aus Zugversuch (links) und Kerbschlagbiegeversuch (rechts)

Weiterhin wurden Extrusionsversuche im Labormaßstab durchgeführt. In enger Kooperation beider Projektpartner erfolgte die Evaluierung der erzielten Ergebnisse, die schließlich in der Erstellung eines Materialdatenblatts für das Rezyklat mündeten. Die im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse werden in Kapitel 2. Methodik und Ergebnisdiskussion“ ausführlich dargestellt.

Durch die erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen den Projektpartnern WIS und der TU Chemnitz wurden wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich der Aufbereitung von PA-Abfällen gewonnen. Diese Erkenntnisse werden bei der Erstellung eines Materialdatenblatts, bei der Herstellung des Sekundärrohstoff-Granulats mit einfließen.

2. Methodik und Ergebnisdiskussion

Das Projekt gliederte sich in 11 Arbeitspakete (AP), die systematisch abgearbeitet wurden, um das Ziel der Entwicklung eines hochwertigen Polyamid-Rezyklats zu erreichen. Diese Arbeitspakete waren eng miteinander verzahnt und ermöglichten eine durchgängige Prozesskette von der Analyse der Ausgangsmaterialien bis zur Herstellung und Charakterisierung des Endprodukts.

2.1. Anforderungen und Zielwertanalyse (AP1)

In AP 1 wurden in Zusammenarbeit mit der WIS und einem ausgewählten Kunden als möglicher Abnehmer des PA-Mischgranulats die grundlegenden Anforderungen und Zielwerte definiert, die für die erfolgreiche Umsetzung des Projekts entscheidend waren und die das fertige Granulat aufweisen muss, um den Anforderungen des Einsatzes in Fahrzeugen gerecht zu werden. Zunächst wurde das potenzielle Absatzvolumen durch die Firma WIS mit 5000 Tonnen PA-Abfällen pro Jahr abgeschätzt. Weiterhin wurden mögliche Materialeingangsströme basierend auf der Verfügbarkeit verschiedener PA-Typen bewertet und die daraus resultierenden Materialmischungen festgelegt. Ebenso wurden die Mindestanforderungen für das herzustellende Rezyklat definiert und die erforderlichen Additive und Zusatzstoffe ausgewählt und beschafft. Die Mindestanforderungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Mindestanforderung zur Nutzung der hergestellten Mischmaterialien

Position	Testbeschreibung	Zielwert	Parameter	Test Methode
1.	Melt Flow Index (MFI)	2,7-4,7 g/10 min	275 °C/ 5 kg	ISO 1133
2.	Feuchtigkeitsgehalt	< 0,2 Gew.-%	-	ISO 15512
3.	Zugfestigkeit	82,5 MPa	23 °C	ISO 527
4.	Kerbschlagzähigkeit	11,5 kJ/m ²	23 °C	ISO 179

2.2. Konzeptentwicklung und Projektmanagement (AP 2)

Das zweite AP umfasste die Erstellung eines Pflichtenhefts und die Durchführung projektbegleitender Arbeiten. WIS war hierbei für die Beschaffung recycelbarer PA-Bauteile verantwortlich. Die TUC führte neben der Auswahl und Beschaffung geeigneter Additive, thermoanalytische, rheologische und mechanische Charakterisierungen der Materialeingangsströme durch. Parallel dazu wurden die benötigten Additive beschafft.

2.2.1. Auswahl und Bereitstellung recycelbarer Bauteile

Zur Entwicklung hochwertiger PA-Rezyklate war die Auswahl und Bereitstellung geeigneter Eingangsmaterialien ein zentraler Schritt. Sowohl die potenziellen Zulieferer von PIAs als auch die späteren Abnehmer der hergestellten Rezyklate kommen überwiegend aus dem Automobilsektor. Die Entwicklung von Polymerblends aus PA6 und PA66 stellt einen weiteren grundlegenden Schritt in der Herstellung nicht sortenreiner Rezyklate dar. PA6 und PA66 gehören zu den am häufigsten eingesetzten PAs in Automobilanwendungen, da sie eine Vielzahl von Anforderungen an die mechanische Festigkeit, Temperaturbeständigkeit und chemische Resistenz erfüllen. Der globale Marktanteil von PA6 im Vergleich zu PA66 beträgt 75 % zu 25 %, was die Grundlage für die Herstellung der Mischungen bildet. [11; 12]

Als Untersuchungsgegenstand wurden der WIS Bauteile aus PA6 und PA66 PIAs zur Verfügung gestellt. Die Bauteile wurden in einem weiteren Prozessschritt geschreddert und dienen der weiteren Verarbeitung im Projekt. Die geschredderten Bauteile werden nachfolgend als Grundmaterial bezeichnet, soweit keine weitere Zugabe von Additiven oder anderen Polymeranteilen durch einen zusätzlichen Extrusionsprozess erfolgt ist. Da das Eigenschaftsspektrum selbst bei gleichen Werkstoffen unterschiedlicher Anbieter zum Teil stark schwankt, wurde sich auf einen Anbieter pro Material beschränkt. Die Datenblattkennwerte der beiden Materialien (Grilon und Zytel) aus denen die zur Verfügung gestellten Bauteile gefertigt wurden, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Diese Daten beziehen sich auf Neuware und dienen lediglich dem Abgleich mit den Untersuchten Grundmaterialien und aufbereiteten Materialmischungen.

Tabelle 2: Datenblattkennwerte der Versuchswerkstoffe [13; 14]

Material	Typ	Zugfestigkeit [MPa]	Kerbschlagzähigkeit [KJ/m ²]	Bruchdehnung [%]	Schmelztemperatur [°C]
PA6 GF15	Grilon EBV 15 H	110	15	5	222
PA66 GF20	Zytel BM70G 20HSLX	120	14	3,9	262

PA6 und PA66 finden sich in einer Vielzahl von Bauteilen. So zum Beispiel in Lampengehäusen, Kraftstoffleitungen und als glasfaserverstärkte Kunststoffe durch ihre Wärmeformbeständigkeit im Motorraum (siehe Abbildung 4) wieder. Diese breite Nutzung bedeutet, dass es eine konstante Verfügbarkeit von PA-Abfällen gibt die als Rohstoff für das Recycling genutzt werden können, aktuell als Teil der Schredderleichtfraktion (SLF) aber nicht recycelt werden [15].



Abbildung 4: PIA Versuchsbauteile für Recyclingversuche (PA6 und PA66)

2.2.2. Additivauswahl und -beschaffung

Ein weiterer entscheidender Aspekt in diesem Projekt war die Auswahl geeigneter Additive zur Aufbereitung der Sekundärrohstoffe. Polymere neigen dazu bei mechanischen Verarbeitungs- und Recyclingprozessen durch die Beanspruchung Kettenkürzungen zu erleiden. Die Kürzungen der Polymerketten resultieren in einer Schwächung der zwischenmolekularen Kräfte, was zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und einer Abnahme der Viskosität führt. Diese Veränderungen können dazu führen, dass die recycelten Materialien die geforderten Mindestanforderungen nicht mehr erfüllen. Um diesem Problem entgegenzuwirken, wurde ein Kettenverlängerer der Firma Brüggemann „Bruggolen M1251“ mit einem Anteil von 1 % am Reinpolymer als Additiv ausgewählt. Dieses Additiv ermöglicht die Regeneration der Polymerketten, was die Materialeigenschaften verbessert und die Lebensdauer des Rezyklats erhöht.

Zusätzlich wurde ein Kerbschlagmodifikator von BYK „Scona TSPOE 1002 CMB 1-2“ mit einem Anteil von 6 % am Reinpolymer als weiteres Additiv verwendet, da sich wie bereits in Kapitel 1 erläutert, eine Verschlechterung der Kerbschlagzähigkeit durch die Mischung beider Polyamide ergeben hatte.

2.2.3. Charakterisierung der Materialeingangsströme

Zur Bewertung der Materialparameter wurden die PA-Eingangsmaterialien umfassend charakterisiert. Die Charakterisierung diente der Entwicklung einer geeigneten Aufbereitungsstrategie und der Abbildung der Eigenschaften aller Materialien.

Innerhalb des Projekts wurden mehrere grundlegende Materialeigenschaften untersucht. Darunter die mechanischen Eigenschaften wie die Kurzzeitzugfestigkeit und die Kerbschlagzähigkeit. Darüber hinaus wurden die rheologischen Eigenschaften anhand des Schmelzflussindex (MFI) und der Viskositätszahl (VZ) analysiert, um das Fließverhalten und die Verarbeitbarkeit der Materialien zu beurteilen. Auch die thermischen Eigenschaften der Mischungen wurden untersucht. Insbesondere durch die Methoden der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) und der thermogravimetrischen Analyse (TGA). Diese Analysen bieten Einblicke in das thermische Verhalten der Materialien wie der Schmelztemperaturen und der thermischen Stabilität. Im Folgenden wird detaillierter auf die einzelnen Untersuchungsverfahren sowie die Vorbereitung der Proben eingegangen. Dazu werden die angewandten Methoden und die erzielten Ergebnisse näher beleuchtet.

2.2.3.1. Mechanische Analyse

Kurzzeit-Zugversuch

Im Rahmen des Projekts wurden Zugversuche durchgeführt, um die mechanische Festigkeit der Materialien zu bewerten. Hierfür wurden aus den getrockneten Rezyklaten (< 0,2 % Restfeuchte) Zugstäbe gemäß DIN EN ISO 527-2 hergestellt. Verwendet wurde eine Spritzgussmaschine von Arburg, Typ 370 A Premium. Die Massetemperatur unterscheidet sich lediglich bei der Herstellung der Prüfkörper mit 100 % PA6 um ca. 40 Kelvin. Die Parameter mit den höheren Temperaturen sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Auszug der Spritzgussparameter

Parameter	Wert	Einheit
Massetemperatur	290	[°C]
Werkzeugtemperatur	80	[°C]
Einspritzgeschwindigkeit	20	[cm ³ /s]
Einspritzdruck	660	[bar]
Nachdruck	480	[bar]
Nachdruckzeit	12	[s]
Kühlzeit	25	[s]

* B= Bruggolen, S = Scona

Die Maßlinien des Zugstabes sind in Abbildung 5. Die dazugehörigen Abmaße in Zahlenwerten, sind in Tabelle 4 dargestellt.

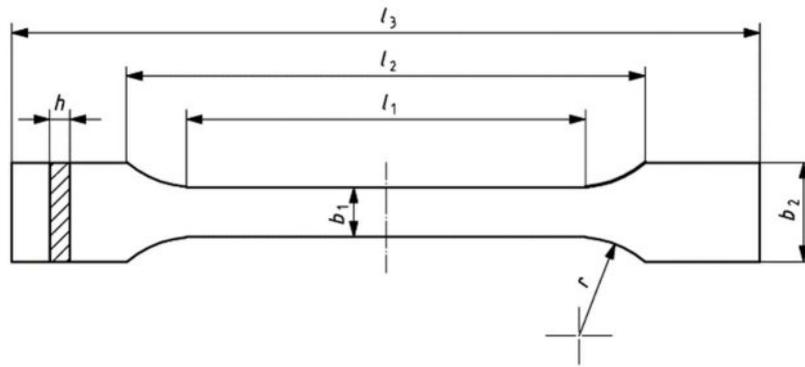


Abbildung 5: Probenabmessungen 1A Zugstabes nach DIN EN ISO 527-2

Tabelle 4: Abmaße eines 1A Zugstabs nach DIN EN ISO 527-2

Zugstab Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2	
$l_3 = 170,0$	$b_1 = 10,0 \pm 0,2$
$l_2 = 109,3 \pm 3,2$	$b_2 = 20,0 \pm 0,2$
$l_1 = 80,0 \pm 2,0$	$r = 24,0 \pm 1,0$
$h = 4,0 \pm 0,2$	

Die Zugversuche erfolgten auf einer Inspect 10-Prüfmaschine der Firma Hegewald & Peschke, ausgestattet mit einer 10 kN Kraftmessdose und Parallelspannbacken. Die werkstoffspezifischen Prüfgeschwindigkeiten, die für die Versuche verwendet wurden, sind in Tabelle 5 aufgeführt. Es wurden für alle Materialchargen dieselben Parameter verwendet.

Tabelle 5: Prüfparameter für den Kurzzeit-Zugversuch nach DVS 2203-2

Werkstoff	PA (alle Materialien)
Probenform	Schulterstab 1 A
Kraftmessdose	10 kN
Einspannlänge	115 mm
Messlänge	75 mm
Vorspannkraft	10 N
Prüfgeschwindigkeit	5 mm/min
Raumklima	23°C/50%RF

Kerbschlagbiegeversuch

Der Kerbschlagbiegeversuch nach DIN EN ISO 179-1 ist ein wichtiges mechanisches Prüfverfahren zur Bestimmung der Sprödigkeit oder Zähigkeit von Prüfkörpern. Hierfür wurden Prüfkörper gemäß DIN EN ISO 179-1 hergestellt. Die Prüfkörper wurden aus spritzgegossenen Zugstäben nach DIN EN ISO 527-2 zugeschnitten. Die Maßlinien des Kerbschlagprüfkörpers sind in Abbildung 6 und die Abmaße in Tabelle 6 dargestellt.

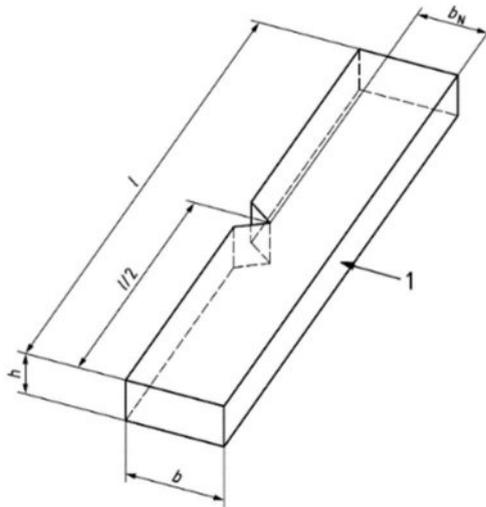


Abbildung 6: Kerbschlagprüfkörper mit V-Kerbe nach DIN ISO 179-1

Tabelle 6: Abmaße eines Kerbschlagprüfkörpers nach DIN EN ISO 179-1

Charpy Prüfkörper nach DIN EN ISO 179-1
$l = 80,0 \pm 2,0$
$h = 4,0 \pm 0,2$
$b = 10,0 \pm 0,2$

Für diese Untersuchungen wurden pro Material 10 Proben hergestellt, die an der schmalen Seite mit einer 2 mm tiefen V-Kerbe (siehe Abbildung 7 rechts) versehen wurden.



Abbildung 7: Aufbau Kerbschlagbiegeversuch (links) und Probe mit V-Kerbe (rechts)

Der Versuch, auch bekannt als Charpy-Schlagtest, wurde mit einem 5 J Hammer an einer Zwick HIT5.5P durchgeführt (siehe links Abbildung 7). Vor Beginn des Tests wurden die Reibverluste und die Schwingungsdauer gemäß den Anweisungen der Software ermittelt. Um eine präzise und gleichmäßig zentrierte Prüfung zu gewährleisten, wurden die Proben mit einer Nadel an der Kerbe ausgerichtet. Anschließend wurde das Pendel auf die vorgegebene Höhe gebracht, und die Prüfung durch Betätigung des Auslösers gestartet. Nach dem Versuch wurde die Versagensart des Prüfkörpers vom Benutzer dokumentiert. Die Zähigkeitswerte konnten durch den Mittelwert der einzelnen Proben ermittelt und anschließend mit denen anderer Materialien verglichen werden.

2.2.3.2. Thermische Analyse

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen gemäß DIN EN ISO 11357-1 wurden am Dynamischen Differenzkalorimeter Q2000 der Firma TA Instruments mit Autosampler (siehe Abbildung 8) durchgeführt. Für die Versuche kamen Einwegaluminiumtiegel mit gelochtem Deckel zum Einsatz. Um eine Probenmasse von etwa 7 mg sicherzustellen, wurden die Proben sorgfältig mit einem Skalpell und einem Seitenschneider entnommen. Die Heiz- und Kühlrate betrug 10 K/min, und als Spülgas wurde Stickstoff verwendet. Mithilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie wurden sowohl die Schmelztemperatur als auch die Schmelzenthalpie der im Projekt eingesetzten Kunststoffe ermittelt.



Abbildung 8: Dynamisches Differenzkalorimeter Q2000 [16]

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen nach DIN EN ISO 11358 und DIN 51006 wurden mit dem Q5000IR-Gerät der Firma TA Instruments durchgeführt (siehe Abbildung 9 links). Für die Untersuchungen der recycelten Grundmaterialproben bei einer definierten Heizrate von 10 K/min wurden Platintiegel verwendet, die mit einer Probenmenge von 15 bis 20 mg befüllt waren (siehe Abbildung 9 rechts). Zur Untersuchung der reinen thermischen Zersetzung des

Polymers diente Stickstoff als inertes Spülgas. Ergänzend dazu wurde Sauerstoff als Spülgas eingesetzt, um eine gezielte Oxidation der Proben zu ermöglichen.



Abbildung 9: TGA-Gerät Q5000IR (links) und Probenziegel (rechts)

2.2.3.3. Rheologische Analysen

Die MFI- (Melt Flow Index) und MVI- (Melt Volume Index) Messungen wurden an einem Kapillarrheometer der Firma Göttfert MI-4 (siehe Abbildung 10) gemäß DIN EN ISO 1133 durchgeführt. Diese Messungen dienen der Bestimmung des Fließverhaltens (Formmassenprüfung) der Polymerschmelzen unter definierten Last- und Temperaturbedingungen. Für die Tests wurde eine Last von 5 kg und eine Temperatur von 275 °C bei einer Einwaage von ca. 6 g für alle Materialien gewählt. Das Material in Form von Granulat, wurde in einem beheizten Zylinder aufgeschmolzen und anschließend unter definierter Belastung durch eine Düse gepresst. Dabei wurde die Masse der austretenden Polymerschmelze in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt, um die Fließeigenschaften des Materials zu bewerten.



Abbildung 10: Kapillarrheometer MI-4

2.2.3.4. Ergebnisse der Eingangsmaterialcharakterisierung

Mechanisch

Die mechanischen Eigenschaften der PA-Mischmaterialien wurden anhand der Kurzzeitzugfestigkeit und Kerbschlagzähigkeit untersucht. Die Ergebnisse des Kurzzeitzugversuchs die in Abbildung 11 als Balkendiagramm dargestellt sind, zeigen das recycelte Grundmaterial PA6 welches mit etwa 9 % vom Referenzwert (110 MPa) aus dem Datenblatt des Neumaterials abweicht. Das Grundmaterial PA66 etwa 13 % unterhalb des Datenblattwerts von 120 MPa lag. In Bezug auf die Zugdehnung wies das Grundmaterial PA6 eine Abweichung von 1,5 % zum Datenblattwert auf, während das Grundmaterial PA66 nahezu keinen Unterschied mit lediglich 0,1 % zeigte.

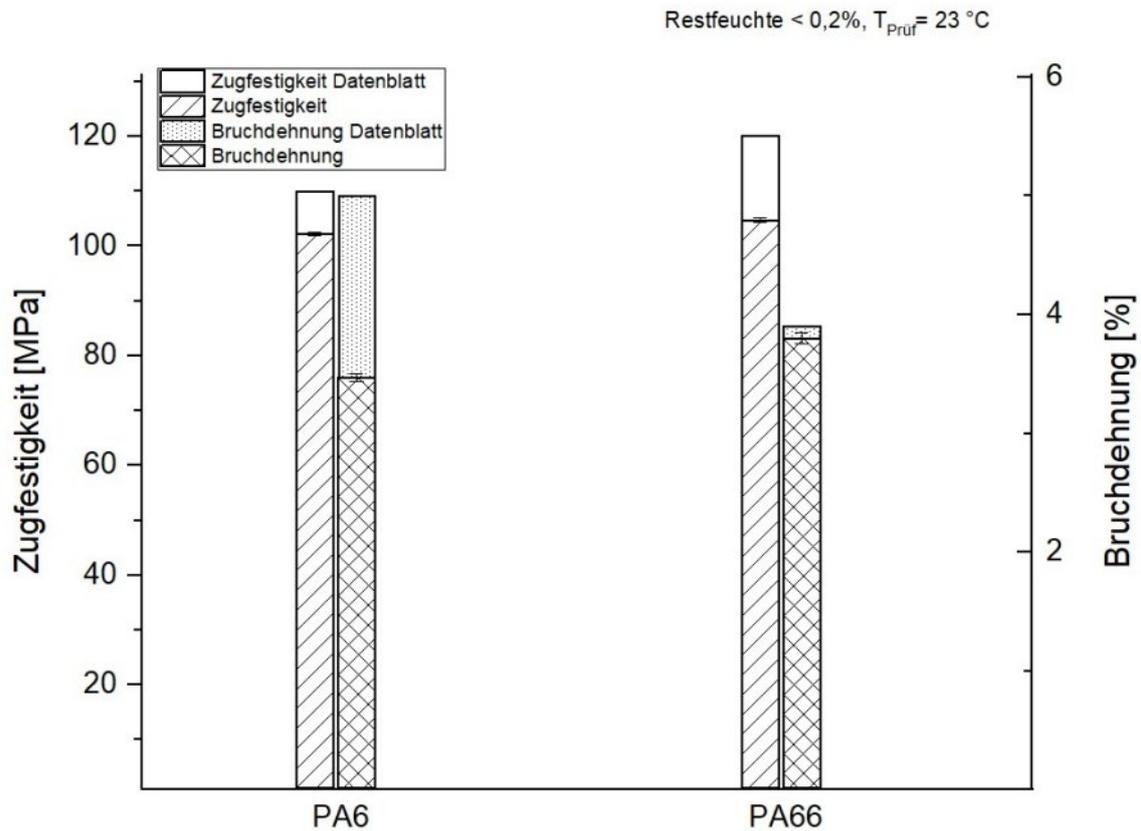


Abbildung 11: Ergebnisse aus dem Zugversuch der Grundmaterialien

Thermisch

Die TGA wurde eingesetzt, um die Zusammensetzung der Grundmaterialien zu bestimmen. Die Abbildung 12 und Abbildung 13 veranschaulichen beispielhaft die Ergebnisse der TGA-Messungen. Für PA6 wurde eine Zersetzungstemperatur von 392,41 °C und für PA66 eine von 404,99 °C ermittelt. Unterschiede in den Rückständen nach der vollständigen Zersetzung lassen sich auf die variierenden Glasfaseranteile der Materialien zurückführen, die mit den jeweils angegebenen Füllstoffgehalten übereinstimmen. Nach der Zersetzung verbleiben in beiden Materialien Glasfasern und Kohlenstoffreste.

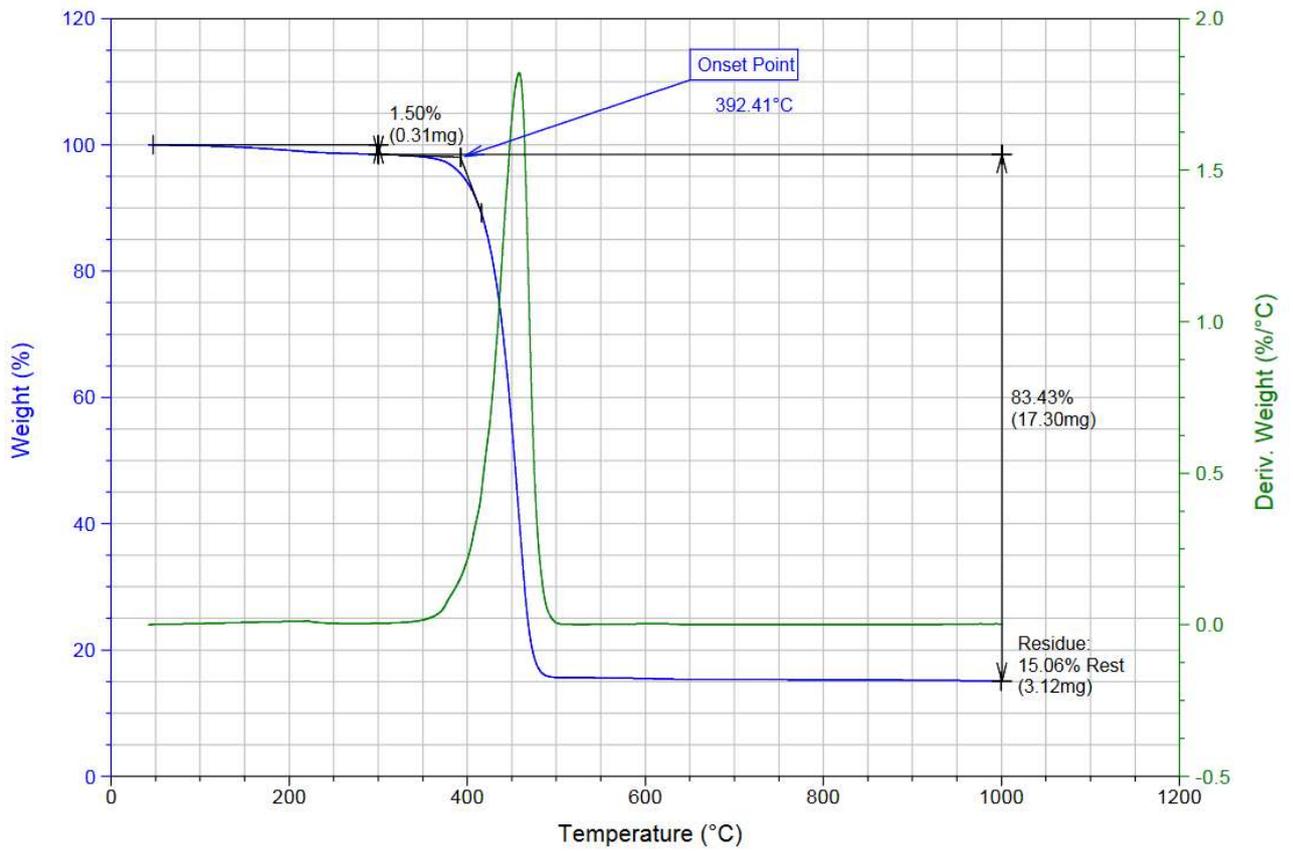


Abbildung 12: TGA-Kurve von PA6 GF15 Recyclingmaterial

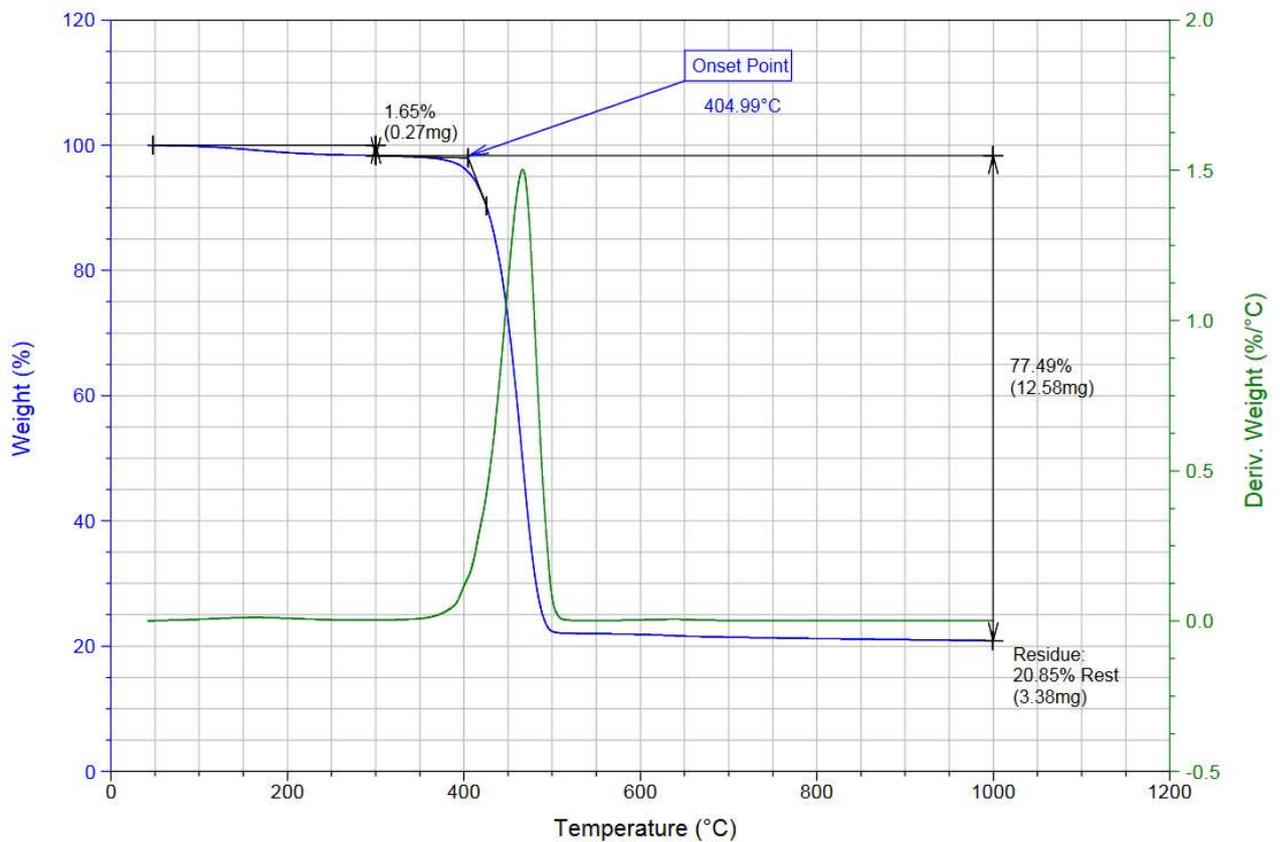


Abbildung 13: TGA-Kurve von PA66 GF20 Recyclingmaterial

Die DSC-Analysen der Ausgangsmaterialien wurden durchgeführt, um die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen der untersuchten Polymere präzise zu bestimmen. Für PA6 wurde ein Schmelztemperaturpeak bei 219,2 °C sowie ein Kristallisationspeak bei 187,8 °C identifiziert. Im Fall von PA66 ergab sich ein Schmelztemperaturmaximum bei 260,6 °C, während der Kristallisationspeak bei 230,0 °C lag.

Rheologisch

Im Rahmen der durchgeführten MFI-Untersuchungen lagen keine Referenzwerte aus Datenblättern vor, um diese mit den Eingangsmaterialien zu vergleichen. Die Messwerte wurden daher aufgenommen, um eine Bewertung des späteren Einflusses unterschiedlicher Mischungsverhältnisse sowie der Zugabe von Additiven zu ermöglichen. Das ermittelte Ergebnis für das PA6 ist 5,48 g/10 min (275 °C/5 kg) und für das PA66 7,58 g/10 min (275 °C/5 kg).

2.3. Entwicklung und Modifizierung von Polymerblends (AP 3)

Das dritte AP befasste sich mit der Entwicklung und Additivierung der Polymerblends aus den recycelten Grundmaterialien PA6 und PA66 mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.

Um die spezifischen Eigenschaften dieser PA-Typen gezielt anzupassen und die Materialeffizienz zu steigern, wurden in diesem Projekt verschiedene Mischungsverhältnisse entwickelt und untersucht. Die herzustellenden Blends sollten folgende Verhältnisse abbilden: 100 % PA6, 90/10 % (PA6/PA66), 80/20 % (PA6/PA66), 70/30 % (PA6/PA66) und 100 % PA66. Diese Mischungen decken ein breites Spektrum an Eigenschaften ab, dass sowohl die Vorteile von PA6, wie gute mechanische Eigenschaften bei geringeren Kosten als PA66, als auch die Stärken von PA66, wie eine höhere Temperaturbeständigkeit und mechanische Festigkeit nutzt und gleichzeitig die globalen Marktanteile realistisch abbilden. Die Chargen mit 100 % PA6 und 100 % PA66, denen keine weiteren Additive zugefügt wurden, wurden nicht Extrudiert und regranuliert.

Den Polyamidmischungen wurden jeweils zwei Additive zugefügt und weitere Chargen hergestellt. Beide Additive (Kettenverlängerer und Kerbschlagmodifikator) nehmen neben den bereits genannten Effekten Einfluss auf die Fließeigenschaften und können so gezielt für die Veränderung dieser Eigenschaft angewendet werden.

Sowohl die Durchmischung der beiden PAs als auch die Zugabe der vorab ausgewählten Additive wurden in einem Doppelschneckenextruder durchgeführt.

2.4. Herstellung und Qualifizierung des Sekundärrohstoff-Granulats

2.4.1. Durchführung von Compoundiersversuchen zur Granulatherstellung (AP4)

Für die Herstellung der Polymerblends wurden die Materialien zunächst getrocknet ($< 0,2\%$) und mittels eines Doppelschneckenextruders (siehe Abbildung 14), einem etablierten Verfahren, das eine gleichmäßige Durchmischung der Polymere gewährleistet, extrudiert. Die gleichmäßige Verteilung der beiden Polyamide innerhalb der Mischungen ist entscheidend für die spätere Beurteilung und Optimierung der mechanischen und thermischen Eigenschaften des Materials.



Abbildung 14: Doppelschneckenextruder im Labormaßstab zur Herstellung der Mischmaterialchargen

Die verwendete Schneckekonfiguration kann Abbildung 15 und die dazugehörigen Beschreibungen der einzelnen Schneckenelemente Tabelle 7 entnommen werden.

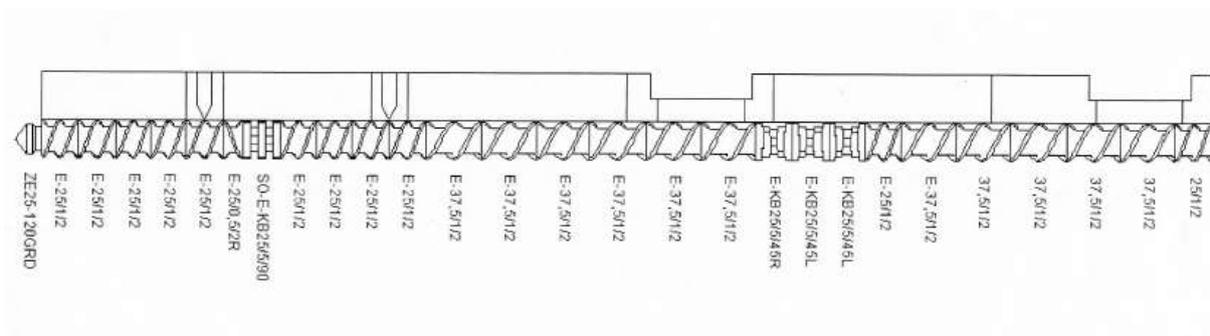


Abbildung 15: Extruder mit Doppelschnecke ZE 25A Schneckekonfiguration

Tabelle 7: Liste der verwendeten Schneckenelemente der ZE25A

Schneckenelement	Bezeichnung	Wirkung
Spitze	ZE25-120GRD	Schmelzeaustrag
Kurzes Fördererelement 2-gängig	E-25/1/2	Masse fördern
Kurzes Fördererelement 2-gängig rechts	E-25/0,5/2R	Masse fördern
SO kurzer Knetblock 5 Scheiben 90°	SO-E-KB25/5/90	Masse kneten
Fördererelement 2-gängig	E-37,5/1/2	Masse fördern
Kurzer Knetblock 5 Scheiben rechts	E-KB25/5/45R	Masse kneten, fördern
Kurzer Knetblock 5 Scheiben links	E-KB25/5/45L	Masse kneten, fördern
Fördererelement 2-gängig	37,5/1/2	Masse fördern
Kurzes Fördererelement 2-gängig	25/1/2	Masse fördern

In Tabelle 8 werden die Verarbeitungsparameter der Compoundherstellung aufgeführt.

Tabelle 8: Verarbeitungsparameter der Compoundierung aller Chargen

Parameter	PA6- SZM/KV	90/10- SZM/KV	80/20- ZM/KV	70/30- SZM/KV	PA66- SZM/KV
Drehzahl	150 1/min				
Fördermenge	8 kg				
Zonen Temp					
Zone 1	206 °C				
Zone 2	266 °C				
Zone 3	275 °C				
Zone 4	280 °C				
Zone 5	272 °C				
Zone 6	260 °C				
Zone 7 (Düse)	259 °C				
Dosierung (KV) [g/min]	PA6: 132,2 KV: 1,13	PA6: 119 PA66: 13,2 KV: 1,12	PA6: 79,7 PA66: 24,4 KV: 1,11	PA6: 92,5 PA66: 39,7 KV: 1,11	PA66: 132,2 KV: 1,13
Dosierung (SZM) [g/min]	PA6: 126,5 SZM: 6,8	PA6: 113,9 PA66: 12,7 SZM: 6,8	PA6: 101,3 PA66: 25,3 KV: 6,7	PA6: 88,6 PA66: 38 KV: 6,7	PA66: 126,5 KV: 6,8

Trotz der vielen Vorteile die Polyamide bieten, können sie durch mechanische Beanspruchung während der Verarbeitung oder im Endprodukt an Leistung einbüßen. Insbesondere kann es zu einer Reduktion der Kettenlänge der Polymere kommen, was die Viskosität senkt und die mechanischen Eigenschaften verschlechtert. Um diesen potenziellen Schwächen entgegenzuwirken, wurden alle hergestellten Chargen zusätzlich mit einem Kettenverlängerer von Brüggemann „Bruggolen M1251“ mit einem Anteil von 1 % am Reinpolymer und einem

Kerbschlagmodifikator von BYK „Scona TSPOE 1002 CMB 1-2“ mit einem Anteil von 6 % am Reinpolymer versehen. Der Kettenverlängerer dient dazu, die durch mechanische Belastung verkürzten Polymerketten durch eine Reaktion mit den Aminoendgruppen wiederherzustellen. Dabei werden auch die Schlagfestigkeit und die Bruchdehnung erhöht und der MFI abgesenkt. Empfohlen wird eine Zugabemenge zwischen 0,5-2 % [17]. Der Kerbschlagmodifikator hingegen wird eingesetzt, um die Kerbschlagzähigkeit zu erhöhen, welche durch die Mischung von PA6 und PA66 beeinflusst werden kann. Der Kerbschlagmodifikator der Firma BYK ist für die Aufbereitung PA6, PA66 und PA12 geeignet. Neben der Verbesserung der Schlagzähigkeit senkt das Additiv den Schmelzflussindex und die Zugfestigkeit und erhöht die Zugdehnung [18]. Die Additive spielen eine entscheidende Rolle bei der Sicherstellung, dass die Blends die hohen Anforderungen, die insbesondere im Automobilsektor an technische Kunststoffe gestellt werden, auch nach der Verarbeitung und im praktischen Einsatz erfüllen.

2.4.3. Entwicklung eines Qualifizierungsverfahrens (AP5)

Auf Grundlage der in Kapitel 2.2.3. durchgeführten Analyseverfahren zur Charakterisierung der Eingangsmaterialien wurde ein Qualifizierungskonzept für die Eingangsmaterialbeurteilung entwickelt.

Die Entwicklung eines Qualifizierungs- und Aufbereitungskonzepts war ein zentrales Ziel des Projektes, das eine einheitliche Charakterisierung der Eingangsstoffströme sowie eine darauf abgestimmte Additivzugabe ermöglicht. Das in Abbildung 16 schematisch dargestellte Verfahren sieht vor, dass das Material nach dem Wareneingang zunächst gereinigt und geschreddert wird. Anschließend sollen MFI-Messungen Aufschluss über den Alterungszustand des Materials und den daraus resultierenden Bedarf an Additiven geben.

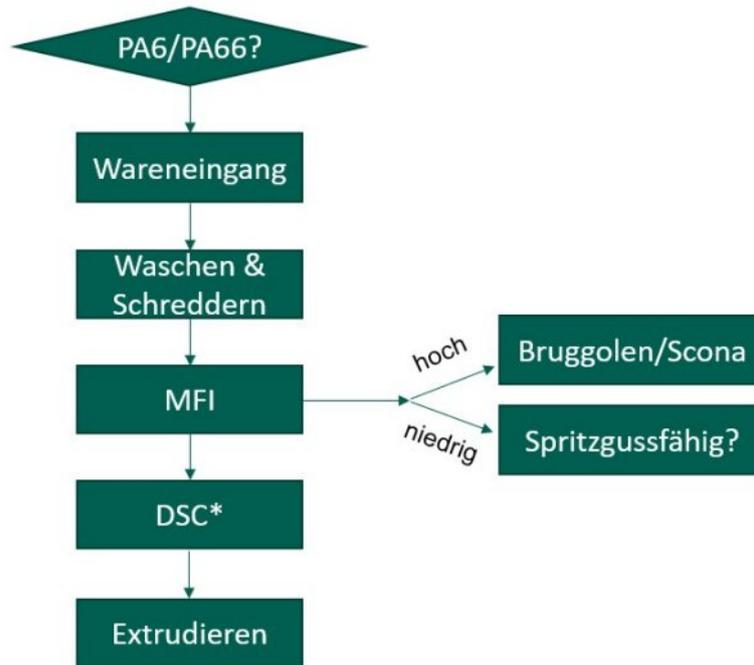


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines Qualifizierungs- und Aufbereitungsverfahrens zur Herstellung von PA6/PA66-Mischrezyklaten

Auf Basis der Projektergebnisse kann der Einsatz beider Additive empfohlen werden, sobald der MFI-Wert für weitere Spritzgussanwendungen zu hoch ist ($> 4,7 \text{ g}/10 \text{ min}$). Bei einem zu niedrigen MFI ($< 2,7 \text{ g}/10 \text{ min}$) sollten hingegen Viskositätsmodifikatoren in Betracht gezogen werden. Es ist jedoch anzumerken, dass die Einhaltung der notwendigen Eigenschaften nach der Modifikation erneut überprüft werden muss, da diese im Rahmen des Projekts nicht untersucht wurden.

Da sich die im Projekt generierten Ergebnisse lediglich auf Mischungsverhältnisse bis zu einem PA66-Anteil bis 30 % beziehen, sollen die Anteile beider Polyamide in den Eingangsströmen bewertet werden. Das soll durch eine ergänzende DSC-Messung der zuvor im Rheometer aufgeschmolzenen Proben erreicht werden.

Die quantitativen Anteile der beiden Polymere können zum einen rechnerisch aus den DSC-Kurven ermittelt werden, was jedoch zu größeren Ungenauigkeiten führt. Zum anderen können die Anteile mit Hilfe thermoanalytischer Standardsoftwarelösungen, wie Netzsch und Trios (TA Instruments) dargestellt werden.

Hierbei werden zunächst wie in Abbildung 17 und Abbildung 18 die Schmelzenthalpien der beiden Grundmaterialien aus dem ersten Heizlauf abgebildet.

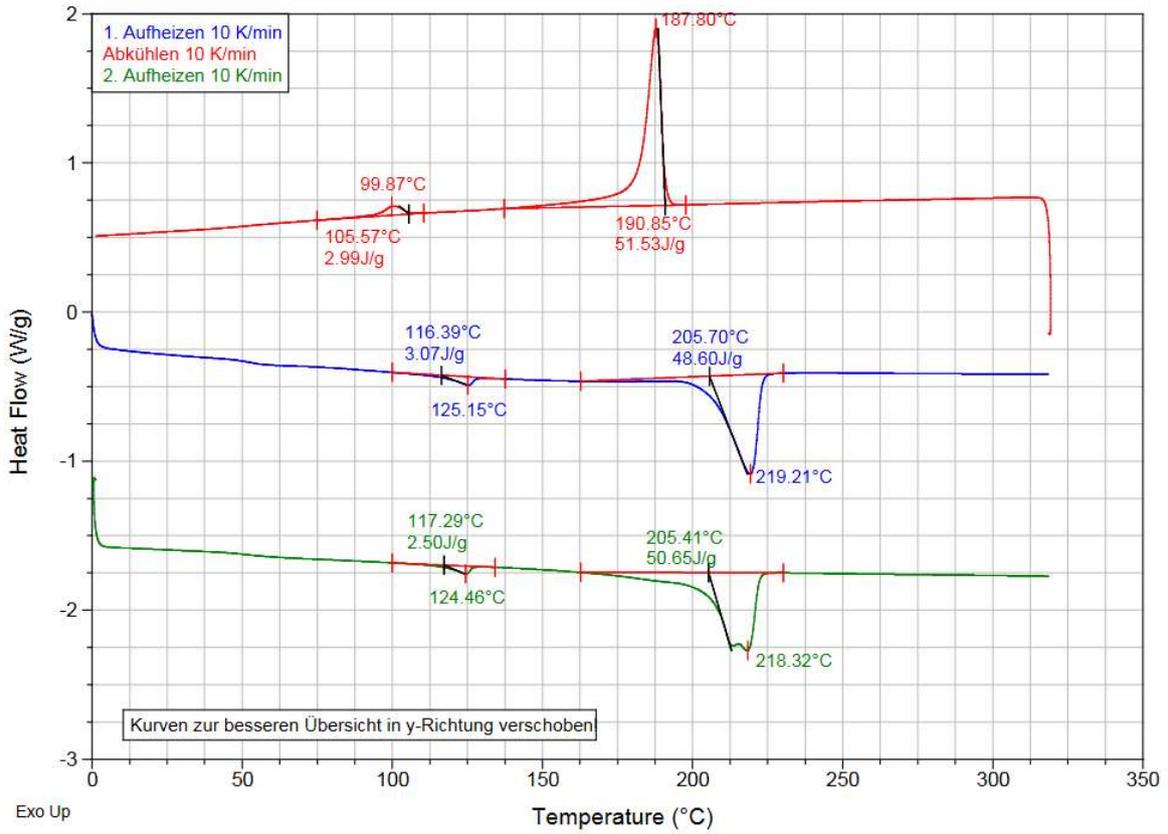


Abbildung 17: DSC-Kurve Grundmaterial PA6 GF 15

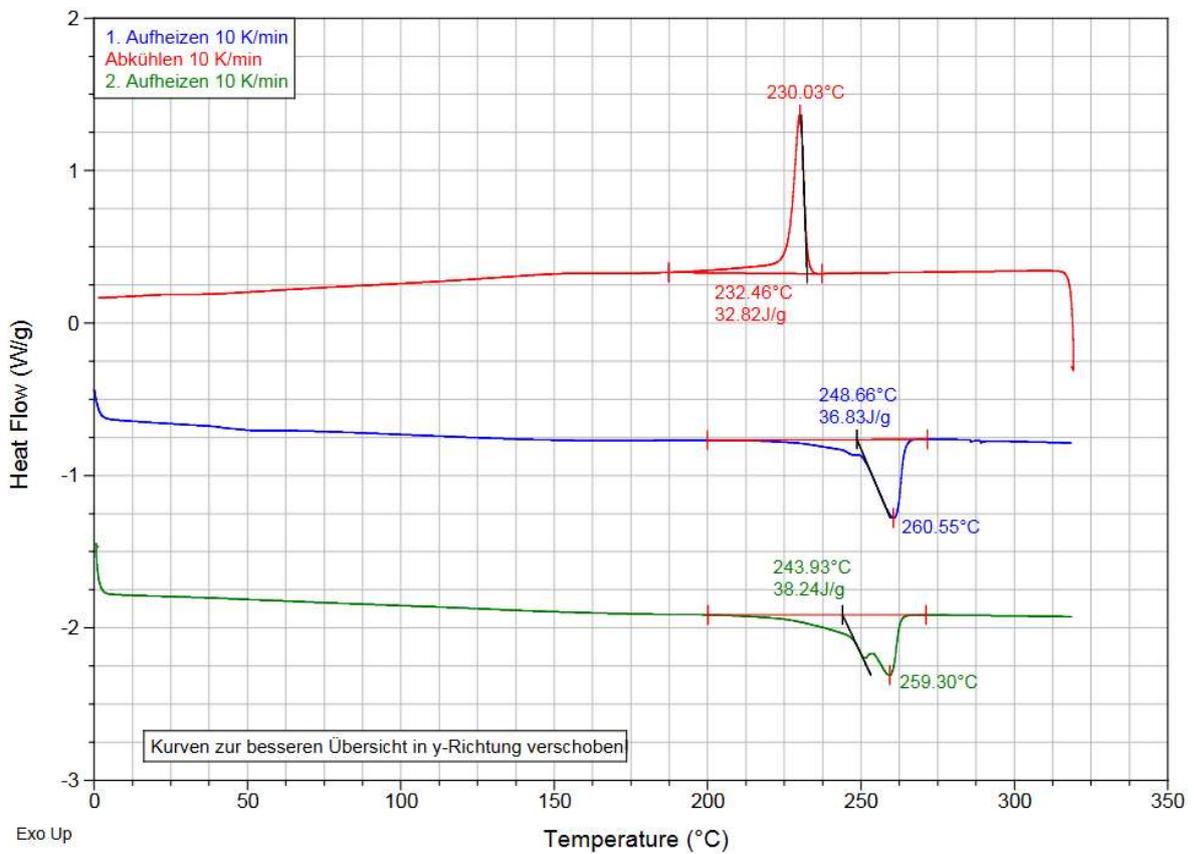


Abbildung 18: DSC-Kurve Grundmaterial PA66 GF 20

Im Anschluss daran kann aus einer zusätzlichen DSC-Messung eines Materialgemischs die spezifischen Schmelzenthalpie des ersten Heizlaufs darübergerlegt werden. Abbildung 19 zeigt eine DSC-Kurve einer 80/20 % Mischung.

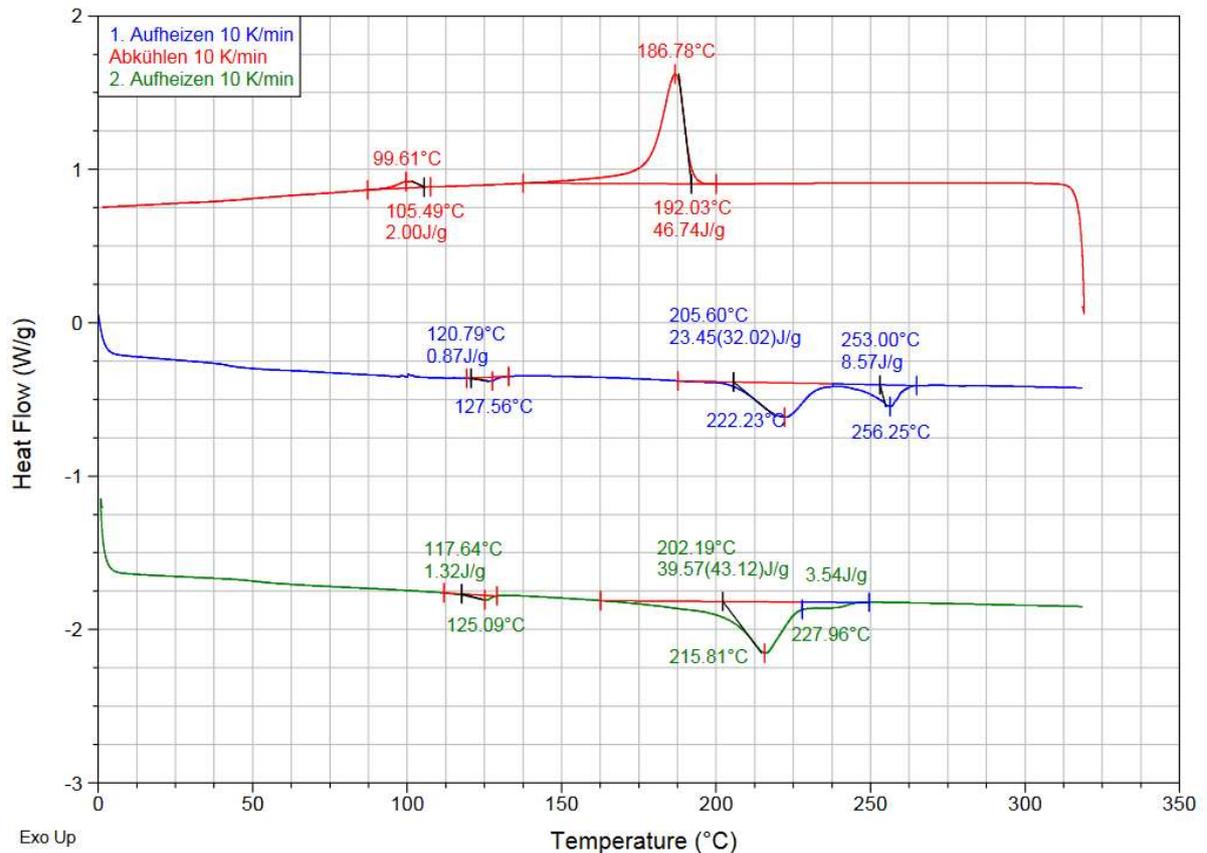


Abbildung 19: DSC-Kurve einer 80/20 % Mischung aus beiden Grundmaterialien

Der Schnittpunkt beider Grundmateriallinien dient als Anhaltspunkt für die Peaktrennung in der Kurve des Materialgemischs. Abbildung 20 und Abbildung 21 zeigen das Vorgehen an dem Materialmischungen 80/20 % und 70/30 %.

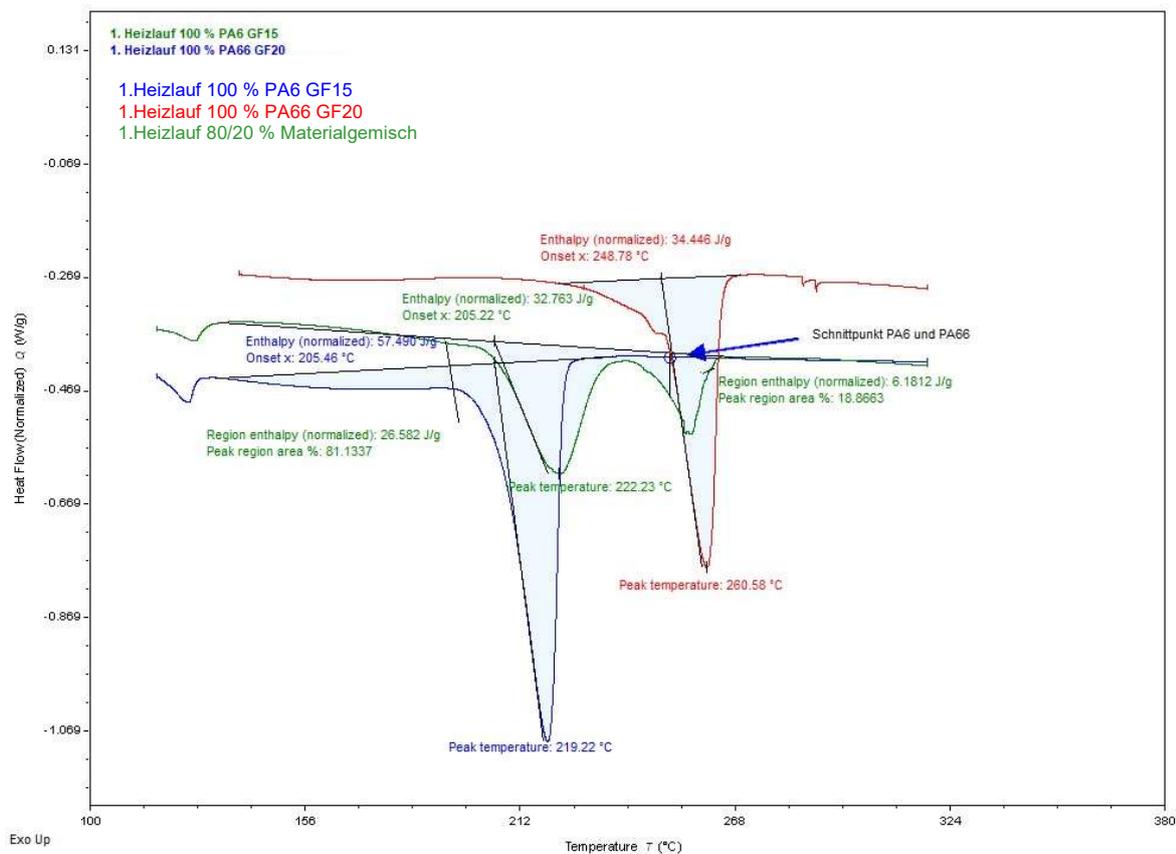


Abbildung 20: Peak Trennung der DSC Kurven bei Mischmaterialien mit 80/20 %

In Abbildung 20 ist gut zu sehen, dass der Schnittpunkt der Kurven der beiden Grundmaterialien die beiden Peaks in 81,13 % PA6 und 18,9 % PA66 teilt. In Abbildung 21 kommen wir auf ein Mischungsverhältnis von 76,0 % PA6 und 24,0 % PA66.

Für den hier angedachten Zweck der groben Einschätzung der prozentualen Anteile genügt die Genauigkeit der Verfahren.

Nach dieser Charakterisierung können die geschredderten Materialien gemeinsam mit den ausgewählten Additiven zu einem Rezyklat extrudiert werden, um ein qualitativ hochwertiges Ausgangsmaterial für die weitere Verarbeitung zu erhalten.

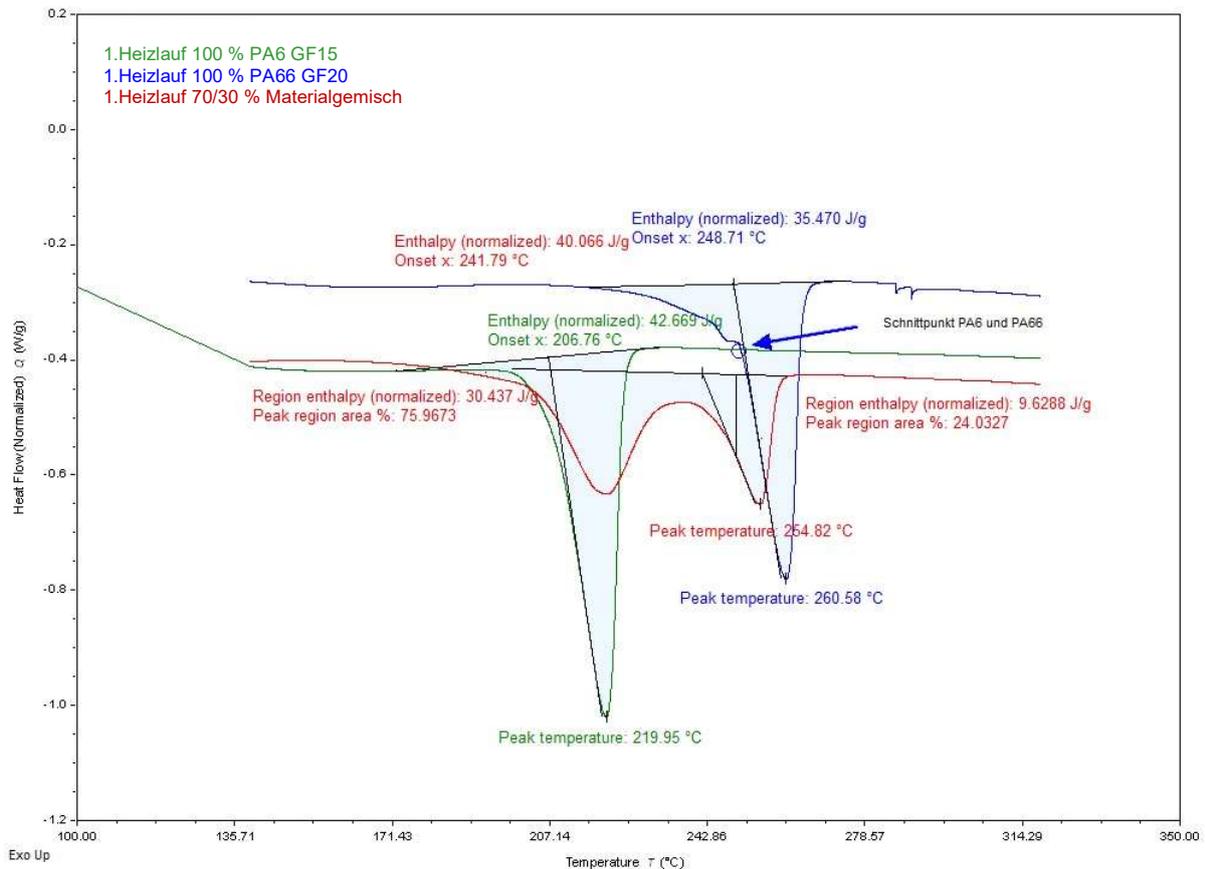


Abbildung 21: Peak Trennung der DSC Kurven bei Mischmaterialien mit 70/30 %

2.4.2. Charakterisierung des Sekundärrohstoffgranulats (AP6)

Wie in Kapitel 2.2.3. erläutert, wurden sämtliche Mischmaterialien sowohl mit als auch ohne Additive umfassend thermisch, mechanisch und rheologisch untersucht. Die nachfolgend dargestellten und erläuterten Ergebnisse bieten eine Grundlage für die weiterführende Bewertung der Materialeigenschaften. Im Rahmen der thermischen Analysen wurden die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen einschließlich der zugehörigen Schmelz- und Kristallisationsenthalpien sowie der Wärmekapazität mittels DSC ermittelt. Zusätzlich wurden TGA unter Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um die Zersetzungstemperaturen und den Beginn des thermisch-oxidativen Abbaus der Proben zu bestimmen. Ergänzend hierzu wurden die rheologischen und mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Mischungsverhältnisse eingehend untersucht, um den Einfluss der Additive auf das Fließverhalten sowie die mechanische Stabilität der Materialien zu bewerten.

Mechanisch

Wie in dem Diagramm aus Abbildung 22 zu sehen, ist bei den Mischungen der beiden Materialien ein Rückgang der Kurzzeitzugfestigkeit auf etwa 88 MPa zu sehen. Dieser Werte blieben

über alle Mischungsverhältnisse relativ konstant was darauf hinweist, dass eine Verunreinigung von PA6 mit bis zu 30 % PA66 keinen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften im Kurzzeitzugversuch hat. Weiterhin ist zu beachten, dass die Grundmaterialien (100 % PA6 und 100 % PA66) keinen weiteren Extrusionsprozess durchlaufen haben und der Rückgang der Zugfestigkeit bei den Mischungen auch durch eine weitere Schädigung entstanden sein kann.

Die Zugabe eines Kettenverlängerers führte zu einer leichten Abnahme der Zugfestigkeit bei den Grundmaterialien und den compoundierten Materialmischungen sowie einer geringfügigen Erhöhung der Bruchdehnung. Ausnahmen stellen die Materialien mit 100 % PA66-Anteil dar. Bei diesem Material hat sich die Bruchdehnung verdoppelt durch Zugabe der Additive zum Teil. Eine mögliche Ursache für die geringe Wirksamkeit des Kettenverlängerers könnte das Fehlen ausreichender reaktiver Aminoendgruppen im Material sein, wodurch der Kettenverlängerer (Bruggolen M1251) nicht ausreichend mit den Polymerketten interagieren konnte. Es besteht zudem die Möglichkeit, dass eine vorzeitige Reaktion zwischen PA6 und PA66 die Anzahl verfügbarer reaktiver Endgruppen reduziert hat. Weitere Einflussfaktoren könnten eine erhöhte Restfeuchte ($> 0,1$ %) sowie Rußpartikel sein, welche die Reaktivität des Kettenverlängerers beeinträchtigen. Die Abnahme der Zugfestigkeit könnte zudem auf eine Schädigung der Polymerketten durch den zusätzlichen Extrusionsprozess im Gegensatz zu den nicht additivierten Grundmaterialien hindeuten. Eine mangelnde Degradation der Polymerketten könnte den Kettenverlängerer in seiner Wirkung ebenfalls einschränken.

Die x-Achse bildet den Materialanteil in % ab, beginnend mit dem PA6-Anteil (PA6/PA66), Restfeuchte < 0,2 %, $T_{\text{Prüf}} = 23 \text{ °C}$

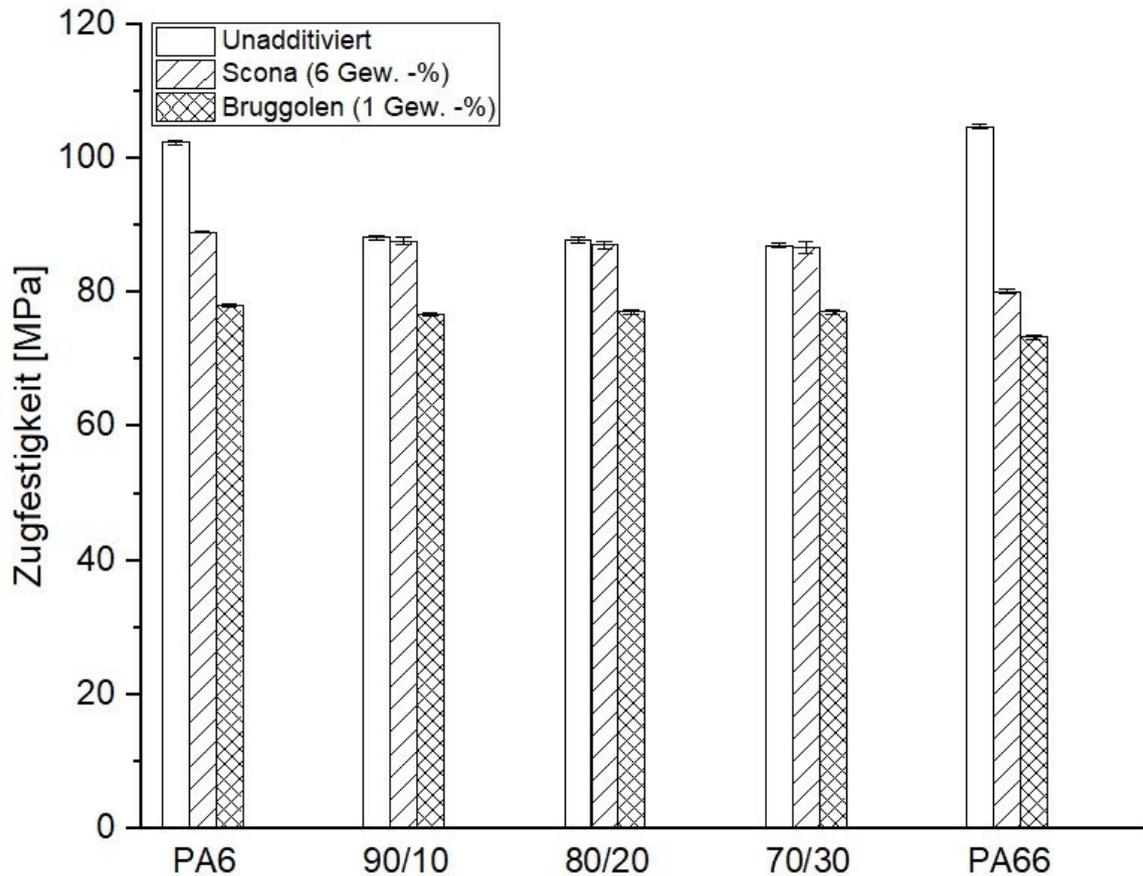


Abbildung 22: Vergleich der Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung

Der deutliche Anstieg der Bruchdehnung in Abbildung 23 bei 100 % PA66, deutet jedoch sehr deutlich auf eine erfolgreiche Reaktion des Kettenverlängerers mit den Polyamiden hin. Die erhöhte Empfindlichkeit der Bruchdehnung auf Abbauprozesse und Molmassenänderungen kann einen Erklärungsansatz auf den größeren Effekt des Additivs auf die Bruchdehnung im Vergleich zum Grundmaterial liefern.

Die Ergebnisse des Zugversuchs unter Zugabe des Kerbschlagmodifikators zeigen eine weitere Abnahme der Zugfestigkeit im Vergleich zum Kettenverlängerer. Die Zugfestigkeit verhält sich dabei über alle Materialien hinweg relativ konstant. Gleichzeitig wurde eine Zunahme der Bruchdehnung festgestellt, wobei diese insbesondere beim reinen PA66 deutlich erhöht war. Über die Materialmischungen hinweg bleibt der Wert hingegen konstant erhöht.

Der Einsatz eines Kerbschlagmodifikators ist nur dann empfehlenswert, wenn die Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit im Fokus der Materialaufbereitung steht. In diesem Fall werden jedoch die Mindestanforderungen an die Zugfestigkeit von 82,5 MPa bei allen untersuchten

Materialmischungen unterschritten. Daher sollte der Modifikator gezielt eingesetzt werden, abhängig von den spezifischen mechanischen Anforderungen des Endprodukts.

Die Ergebnisse der Bruchdehnung die in Abbildung 23 zu sehen sind deuten darauf hin, dass der Kerbschlagmodifikator wie erwartet die Duktilität der Materialien verbessert, jedoch die Festigkeit herabsetzt. Die deutliche Zunahme der Bruchdehnung bei PA66 im Vergleich zu allen anderen Materialien, könnte auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Modifikator und der spezifischen Struktur von PA66 hinweisen, wodurch eine erhöhte Verformbarkeit ermöglicht wird.

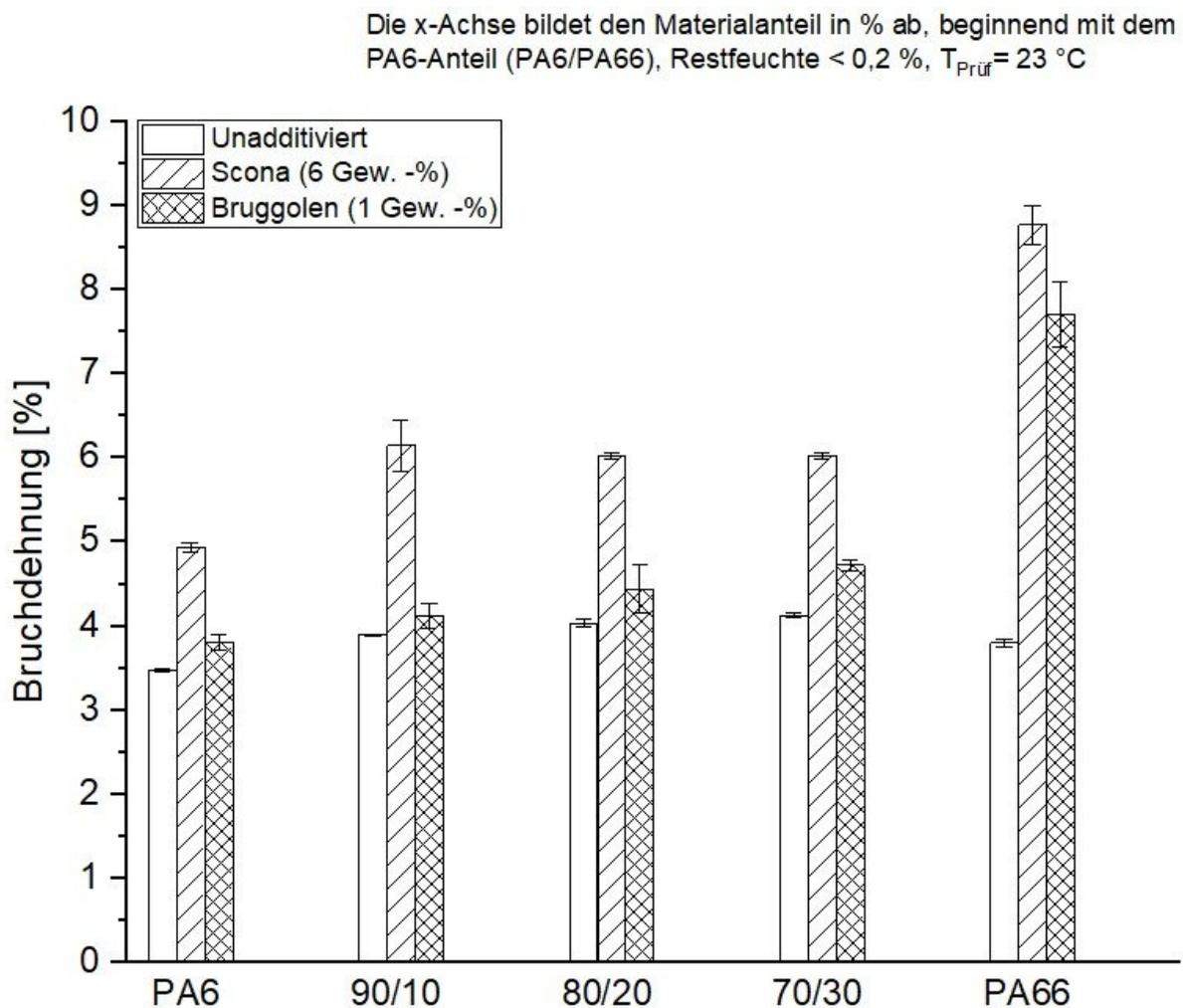


Abbildung 23: Vergleich der Bruchdehnung in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung

Ähnlich den Ergebnissen aus den Zugversuchen konnte auch bei der Kerbschlagzähigkeit kein eindeutiger Einfluss der unterschiedlichen Mischungsverhältnisse von PA6 und PA66 festgestellt werden. Zwar wurde ein leichter Anstieg der Kerbschlagarbeit beobachtet, dieser blieb jedoch über alle Mischungen hinweg weitgehend konstant. Beide Grundmaterialien wiesen

dabei eine etwa 25 % geringere Kerbschlagarbeit im Vergleich zu den Datenblattwerten (PA 6 = 15 kJ/m², PA66 = 14 kJ/m²) auf.

Die Zugabe des Kettenverlängerers führte zu keiner nennenswerten Veränderung der Kerbschlagarbeit, was darauf hindeutet, dass eine unzureichende Reaktion mit den reaktiven Aminoendgruppen vorlag. Im Gegensatz dazu zeigte der Kerbschlagmodifikator bei allen Materialien mit Ausnahme des reinen PA66, eine deutliche Verbesserung der Kerbschlagarbeit um 4–6 % (siehe Abbildung 24). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Kerbschlagmodifikator eine effektivere Modifikation der mechanischen Eigenschaften bewirken konnte als der Kettenverlängerer, insbesondere bei den Mischungen mit hohem PA6-Anteil. Die Ergebnisse aller Chargen ohne Kerbschlagmodifikator liegen mit 10,3 kJ/m² zum Teil unterhalb der Mindestanforderungen von 11,5 kJ/m². Die Kann jedoch durch die Zugabe des Kerbschlagmodifikators verbessert werden.

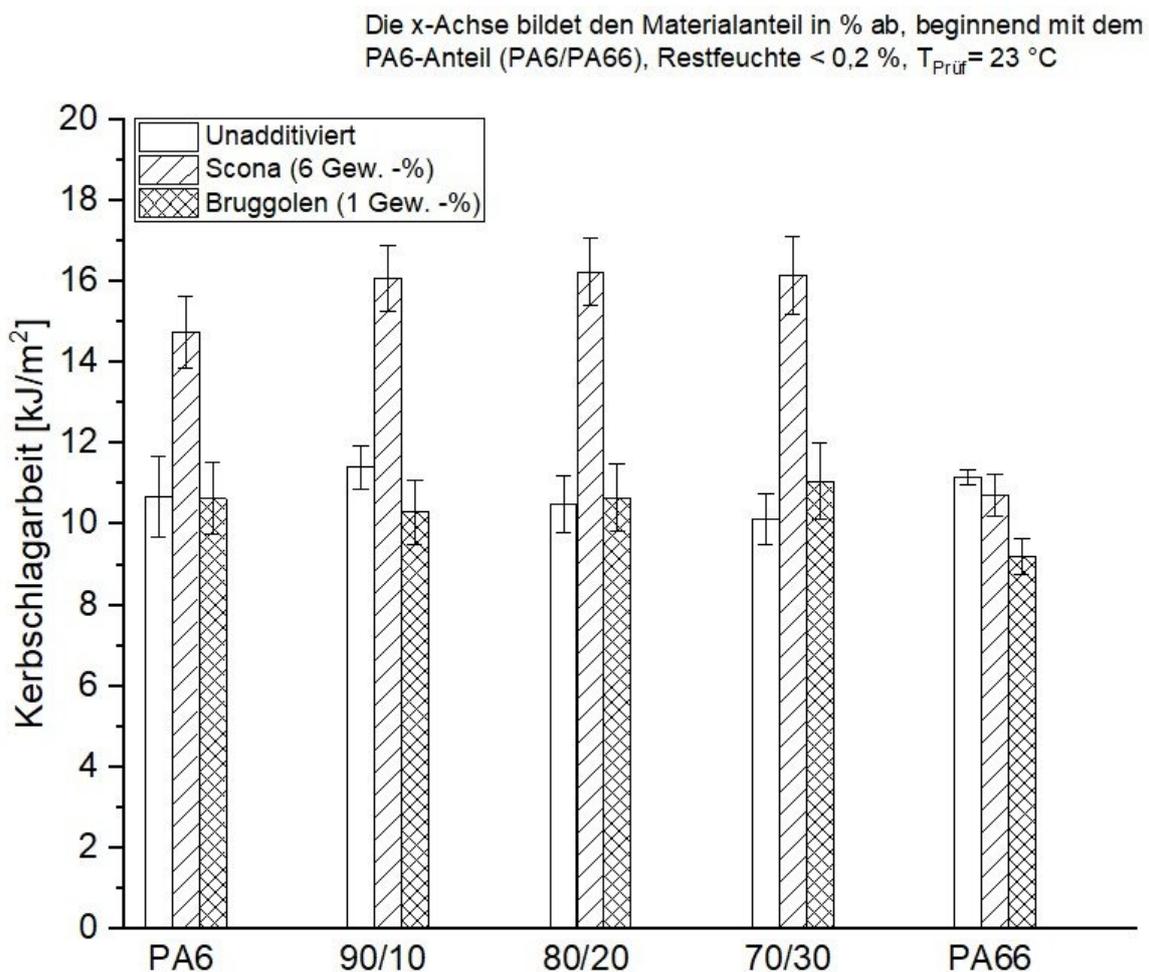


Abbildung 24: Vergleich der Kerbschlagarbeit in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung

Thermisch

Eine Vermischung der beiden Grundmaterialien führte aufgrund des höheren Glasfaseranteils im PA66 zu einer Verschiebung der Rückstandsmenge in Richtung des Glasfaseranteils von PA66. Die Onset-Temperatur zeigte sich über die Mischverhältnisse von 80/20 % und 70/30 % hinweg stabil und lag mit durchschnittlich 398,62 °C leicht über dem Mittelwert der Zersetzungstemperaturen von PA6 und PA66. Lediglich bei der Mischung von 90/10 % wurde eine Abweichung festgestellt, wobei die Onset-Temperatur mit 395,99 °C deutlich näher an der Zersetzungstemperatur von PA6 lag.

Die durchgeführten DSC-Untersuchungen zeigten, dass die Additive keinen bedeutenden Einfluss auf die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen der untersuchten Materialien hatten (siehe Abbildung 25).

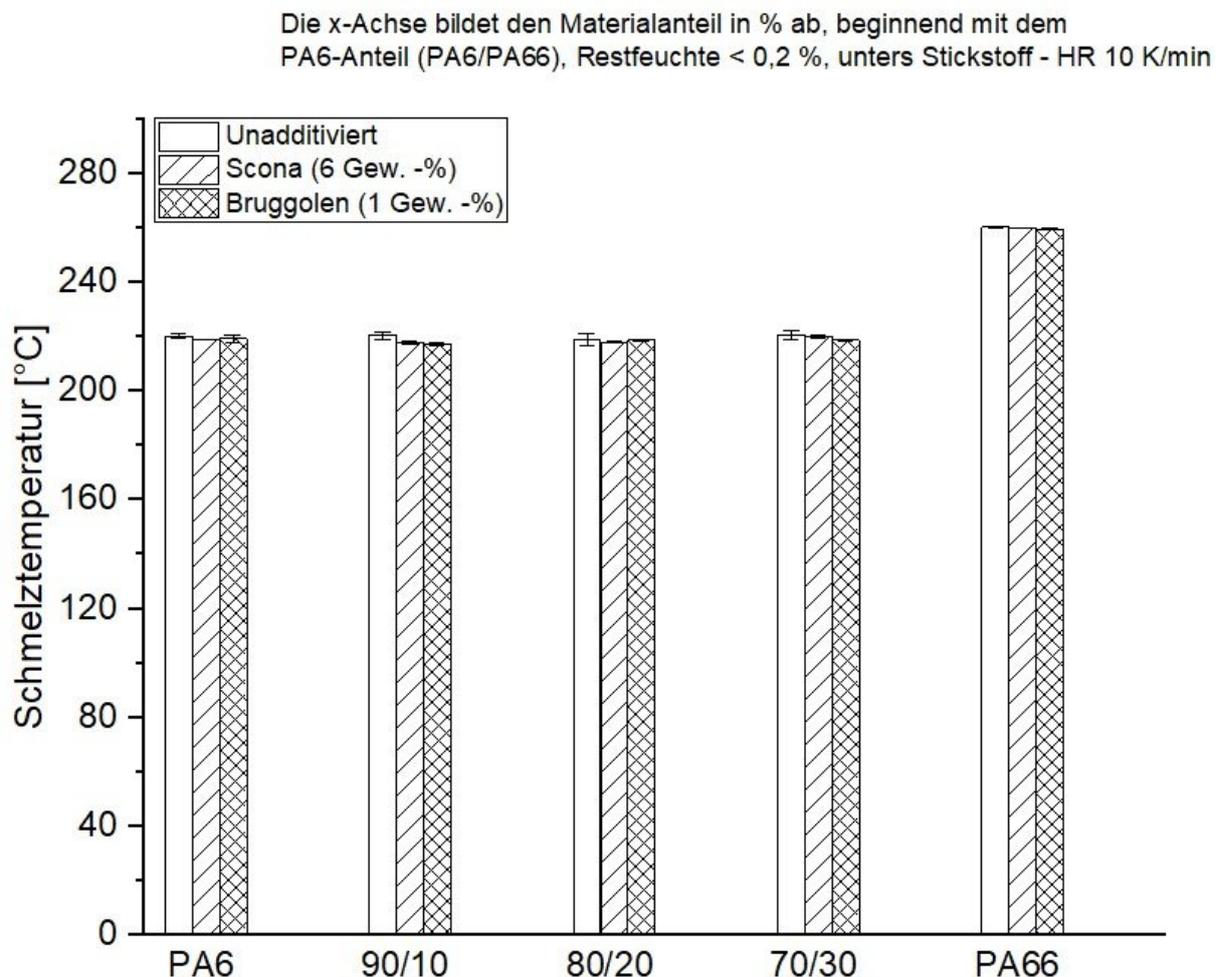


Abbildung 25: Vergleich der Schmelztemperatur in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung

Als bedeutend wurden Temperaturabweichungen von mehr als 2 °C definiert. Solche Abweichungen traten lediglich bei wenigen Materialmischungen auf, was auf die Überlagerung der

Schmelz- und Kristallisationspeaks der beiden Polyamide zurückzuführen ist, die die Auswertung erschweren. Insbesondere in zweiten Heizlauf lassen sich die Peaks nur schlecht voneinander trennen, obwohl die Grundmaterialien eine Schmelztemperaturdifferenz von 40 Kelvin aufweisen. Abbildung 26 und Abbildung 27 sollen den Unterschied zwischen der Peak-Überlappung in einer Materialmischung und den Peaks eines der Grundmaterialien exemplarisch darstellen.

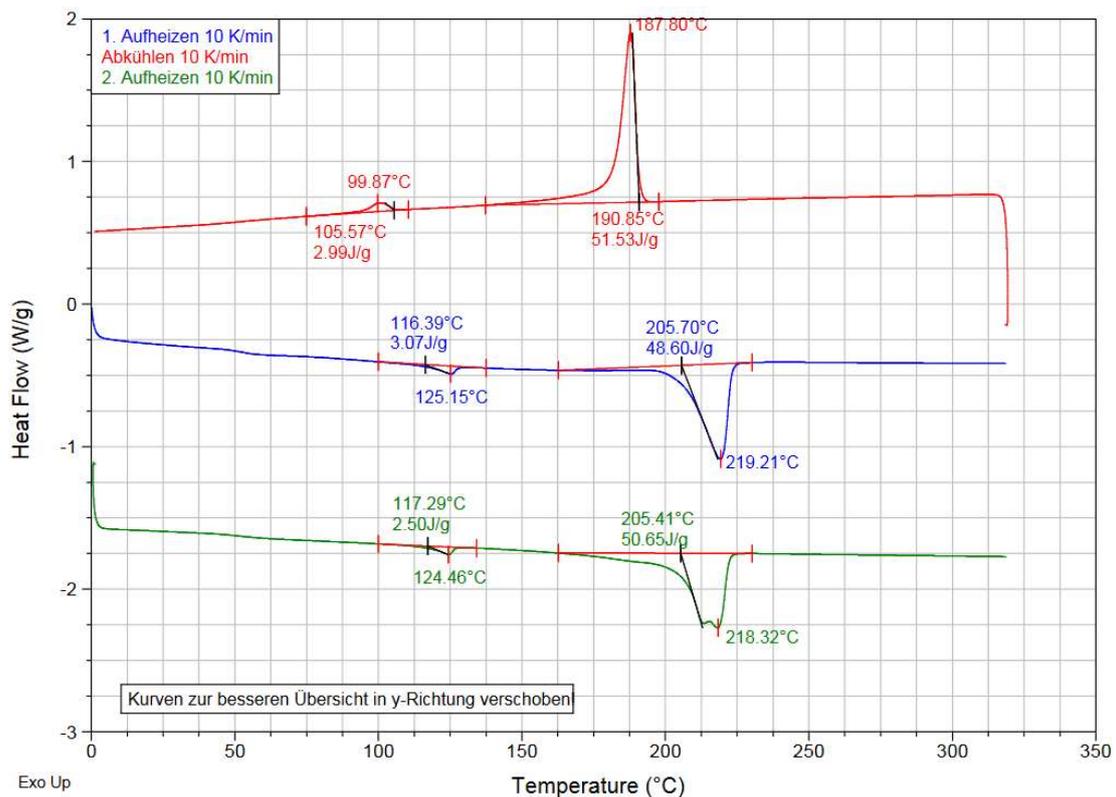


Abbildung 26: DSC von PA6 GF15 Grundmaterial

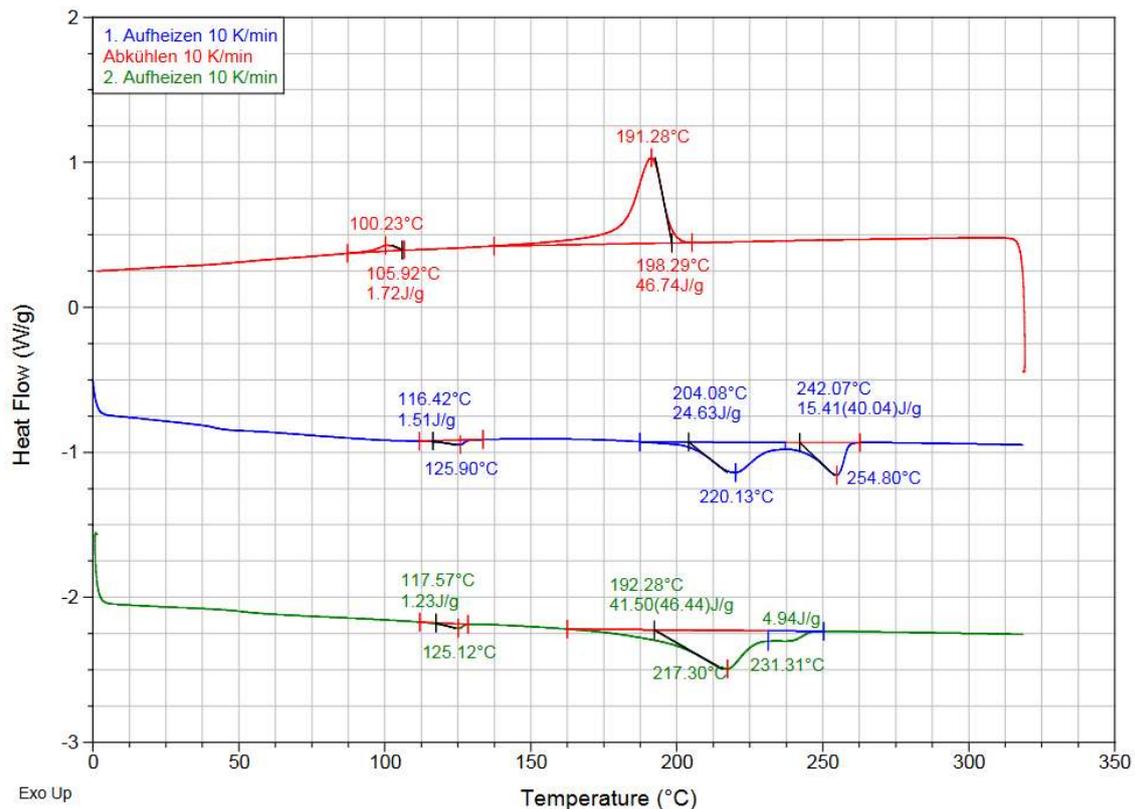


Abbildung 27: DSC einer Materialmischung aus 80 % PA6 und 20 % PA66

Rheologisch

Die Ergebnisse der MFI-Messungen zeigen, dass die Zugabe des Kettenverlängerers bei den untersuchten Grundmaterialien im Gegensatz zu den unadditivierten Grundmaterialien keinen signifikanten Einfluss auf die Fließfähigkeit hatte. Auch hier ist der zusätzliche Extrusionsprozess der Additivierten Chargen und Materialmischungen im Gegensatz zu den Grundmaterialien in der Auswertung zu berücksichtigen. Bei den Materialmischungen hingegen ist ein deutlicher Rückgang des MFI zu beobachten. Verfolgt man die Annahme weiter, dass keine Reaktion des Kettenverlängerers mit den Aminoendgruppen stattgefunden hat, könnte dieser Rückgang auf eine Kettenverlängerung durch eine Reaktion der beiden Polyamide PA6 und PA66 miteinander zurückzuführen sein.

Weitere mögliche Ursachen für diese Veränderungen könnten Unterschiede im Feuchtegehalt der Chargen, Variationen in der Molekulargewichtsverteilungen oder eine inhomogene Verteilung der Glasfasern sein. Insbesondere bei PA6 und den Mischungen mit dem Kerbschlagmodifikator zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Eine Ausnahme bildet jedoch das PA66-Grundmaterial, bei dem das Scona erwartungsgemäß zu einem Rückgang des MFI führt, während sich der MFI durch die Zugabe des Kettenverlängerers erhöht hat. Dies könnte auf eine zusätzliche Schädigung der Polymerketten durch eine Scherdegradation während des Extrusionsprozesses hindeuten.

Es ist jedoch zu beachten, dass der MFI-Wert stark variieren kann, da die rheologischen Eigenschaften stark scherabhängig sind und selbst bei gleichen Materialien von unterschiedlichen Herstellern deutliche Unterschiede aufweisen können. Die Tendenzen der MFI-Messungen konnten weitgehend durch die Viskositätszahlmessungen bestätigt, was auf die Konsistenz der beobachteten Ergebnisse hinweist. Für eine bessere Interpretation der Ergebnisse müssten die Messungen an den Grundmaterialien nach einem zusätzlichen Extrusions- und Regranulationsprozess erneut durchgeführt werden. Nur so können Einflüsse durch thermische und mechanische Schädigungen bei den verschiedenen Materialien berücksichtigt werden.

Als Mindestanforderungen für den MFI der fertigen Rezyklate wurde ein Bereich zwischen 2,7-4,7 g/10 min angesetzt. Wie in Abbildung 28 zu sehen, konnten lediglich die Mischungen 80/20 % und 70/30 % mit der Zugabe eines Kerbschlagmodifikators diesen Bereich nicht einhalten.

Die x-Achse bildet den Materialanteil in % ab, beginnend mit dem PA6-Anteil (PA6/PA66), Restfeuchte < 0,2 %, T = 275 °C, m = 5 kg

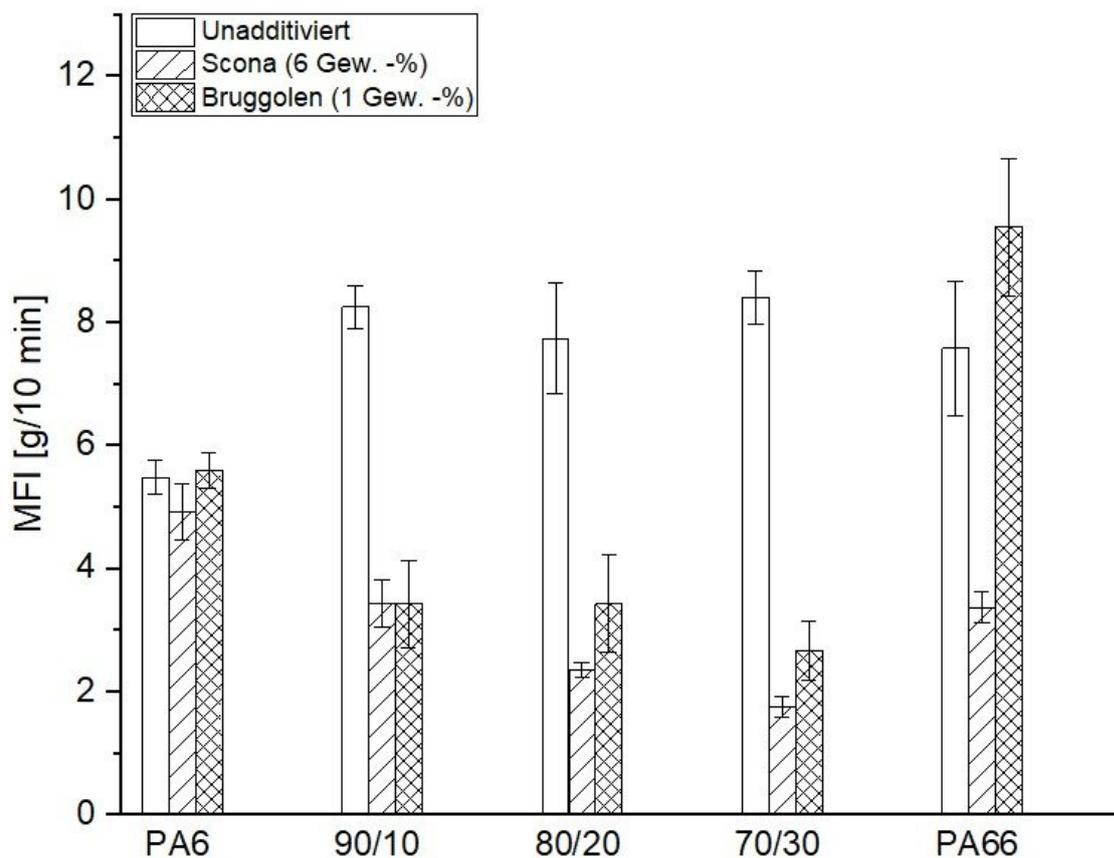


Abbildung 28: Vergleich der MFI-Messungen in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung

Ergänzend zu den MFI-Messungen wurde die Viskositätszahl (VZ) der Materialien bestimmt. In Abbildung 29 sind die Ergebnisse für die Materialien ohne Additiv und für die Materialien mit Kettenverlängerer aufgezeigt. Die Untersuchungen der Chargen mit dem Kerbschlagmodifikator konnten nicht verwendet werden, da dieser auf einem Polyolefin aufgebracht ist und sich das gemeinsame Lösen von PA und PE mit dem zuvor verwendeten Lösungsmittel (Schwefelsäure) nicht möglich war. Da die Ergebnisse lediglich der Überprüfung der MFI-Messungen galt und um keine weiteren Messungsgenauigkeiten einzubringen, wurde auf die Ergebnisse dieser Chargen verzichtet.

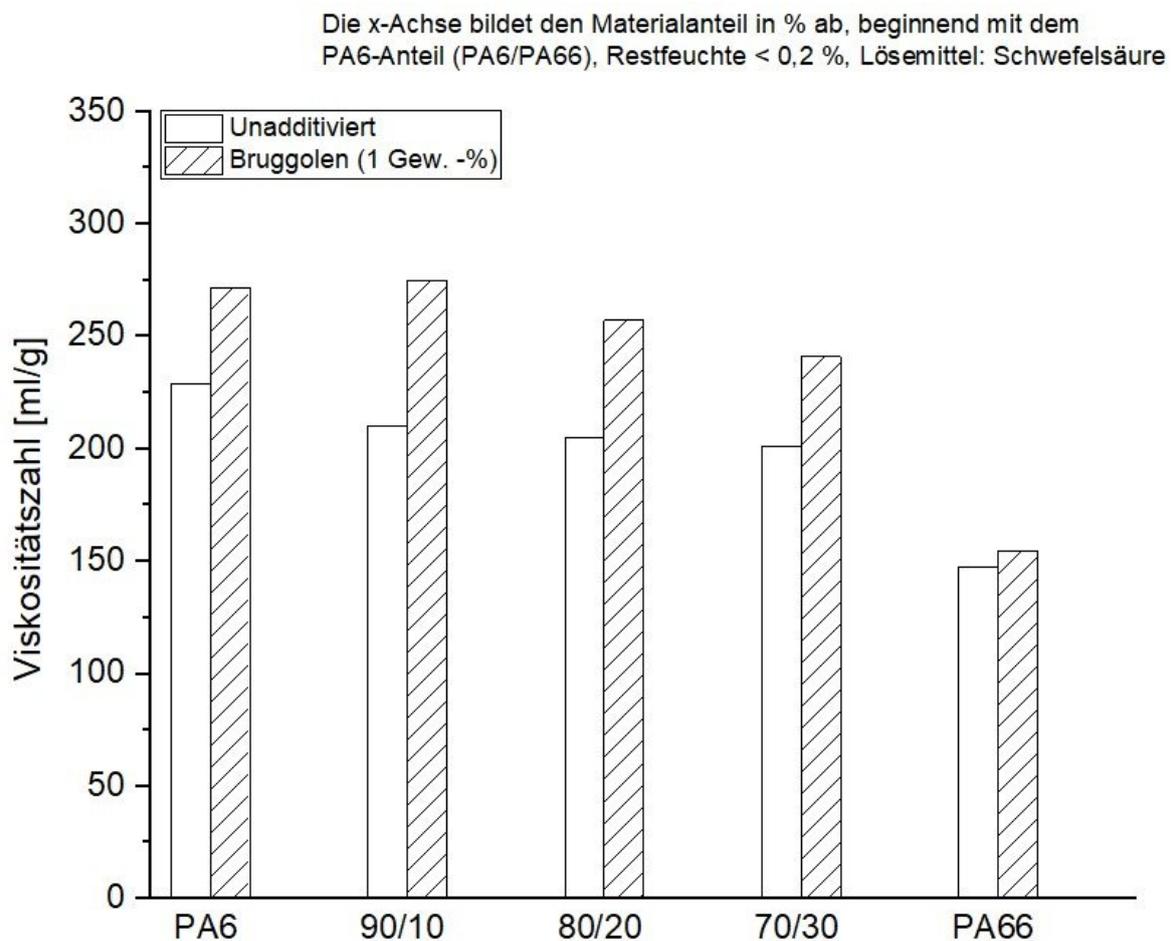


Abbildung 29: Vergleich der VZ-Messungen in Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung

2.5. Schweißversuche und Erstellen einer Schweißrichtlinie sowie Datenblattentwicklung

Um die Akzeptanz des PA-Mischgranulats zu steigern, soll eine Schweißrichtlinie entwickelt werden, die spezifische Empfehlungen für das Fügen von Bauteilen abhängig vom verwendeten Fügeverfahren enthält. Die Richtlinie konzentriert sich auf drei ausgewählte Fügeverfahren: Heizelementschweißen (HE), Infrarotschweißen (IR) und Ultraschallschweißen (US). Diese Auswahl wurde getroffen, um eine breite Palette an gängigen Schweißtechniken

abzudecken und sicherzustellen, dass das Granulat in verschiedenen industriellen Anwendungen effizient eingesetzt werden kann.

2.5.1. Herstellung von Versuchsbauteilen für Schweißversuche (AP6)

Heizelementschweißen

Das Heizelementstumpfschweißen nach DVS 2207-1 ist ein mehrstufiges Schweißverfahren bei dem die Wärme über Wärmeleitung in die Fügezone eingebracht wird. Der Prozess gliedert sich in vier wesentliche Schritte. Zunächst erfolgt die Angleichung der zu schweißenden Teile. Gefolgt von einer gleichmäßigen Erwärmung dieser, unter Kontakt mit den HE bei leichtem Druck. Im anschließenden Umstellprozess werden die HE entfernt, woraufhin die vorgewärmten Fügeile unter definiertem Druck zusammengeführt und aneinandergespresst werden. Das grundlegende Funktionsprinzip dieses Verfahrens ist in Abbildung 30 schematisch dargestellt.

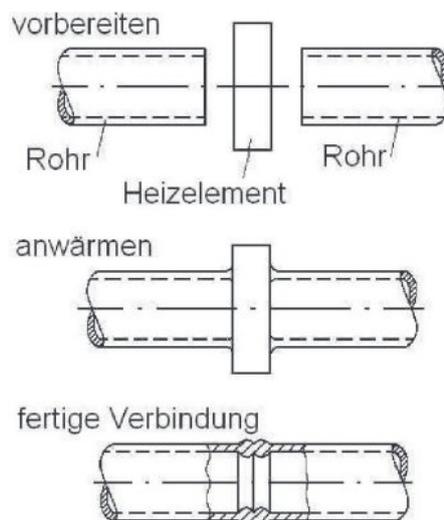


Abbildung 30: Funktionsprinzip des Heizelementstumpfschweißens am Beispiel eines Rohrs [19]

Für die Schweißuntersuchungen mittels Heizelements wurden aus allen hergestellten Chargen Plattenprobekörper produziert. Die Platten wurden im Spritzgussverfahren hergestellt und weisen Abmessungen von $150 \times 75 \times 4 \text{ mm}^3$ (Länge x Breite x Dicke) auf. Im Rahmen des Schweißprozesses wurden die Platten an ihren Längsseiten über Kontakt mit den Heizelementen erwärmt und anschließend unter Anwendung eines definierten Fügedrucks miteinander verbunden.

Infrarotschweißen

Das IR-Schweißen nach DVS 2228 ist ein mehrstufiges Verfahren, bei dem die Schmelze der Fügeflächen berührungslos durch Wärmestrahlung erzeugt wird. Ähnlich dem HE-Stumpfschweißen besteht der Prozess aus mehreren Schritten. Zunächst erfolgt die Erwärmung der

Fügeteile mittels kurzwelliger IR-Strahlung, die durch einen Doppelrohr-Quarzglasstrahler emittiert wird. Die Heizzeit variiert in Abhängigkeit von den spezifischen Materialeigenschaften. Der Abstand zwischen den Fügeteilen und den Strahlern beträgt etwa 30 mm. Im folgenden Umstellprozess werden die IR-Strahler aus der Fügezone entfernt. Im finalen Schritt werden die Fügeteile unter einem definierten Fügedruck von 4,0 N/mm² zusammengepresst und anschließend ausgekühlt.

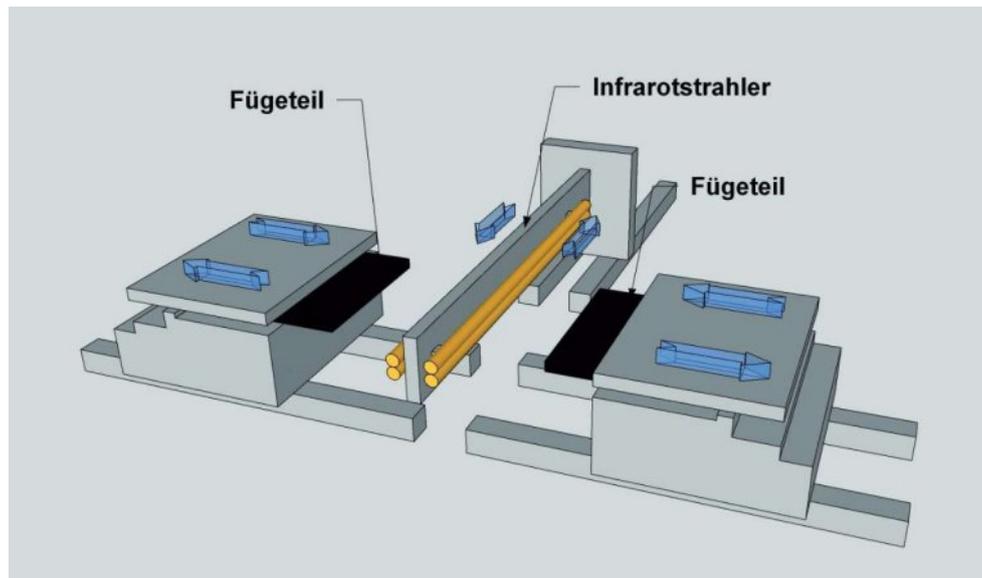


Abbildung 31: Schematischer Aufbau einer horizontalen Infrarotschweißanlage [19]

Wie in dem schematischen Aufbau einer IR-Schweißanlage aus Abbildung 31 gezeigt, handelt es sich wie beim Heizelementschweißen bei den Fügeteilen um spritzgegossene Plattenprüfkörper mit den Abmaßen 150 x 75 x 4 mm³ (Länge x Breite x Dicke).

Ultraschallschweißen

Der dritte Schweißprozess, das longitudinale Ultraschallschweißen, ist ein einstufiges Verfahren, bei dem die Kunststoffkomponenten durch hochfrequente Schwingungen im US-Bereich miteinander verschweißt werden. Die entstehende Wärme, die durch innere Reibung im Material erzeugt wird, führt zur Bildung der Schmelze an den Fügeflächen. Die entsprechenden Versuche wurden auf einer longitudinalen US-Schweißanlage der Firma Hermann HiQ Dialog 2400 durchgeführt, welche mit einer Frequenz von 20 kHz arbeitet. Die für die Untersuchung verwendeten Prüfkörper entsprachen der Norm DVS 2216-1 und bestehen aus zwei zylindrischen Teilen, wobei der obere Teil einen keilförmigen Energierichtungsgeber besitzt. Der Aufbau des Prüfkörpers ist in Abbildung 32 dargestellt.

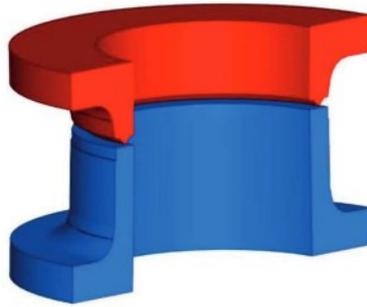


Abbildung 32: DVS Prüfkörper mit dachförmigem Energierichtungsgeber am oberen Prüfteil [19]

Bei dem Prozess werden die Schwingungen senkrecht zur Fügeebene eingeleitet. Der schematische Aufbau der Schweißanlage wird in Abbildung 33 gezeigt. Zur Parametrisierung wurden Schweißkräfte von 1, 2, 3 und 4 MPa und Amplituden von 35, 40 und 45 Mikrometern gewählt.

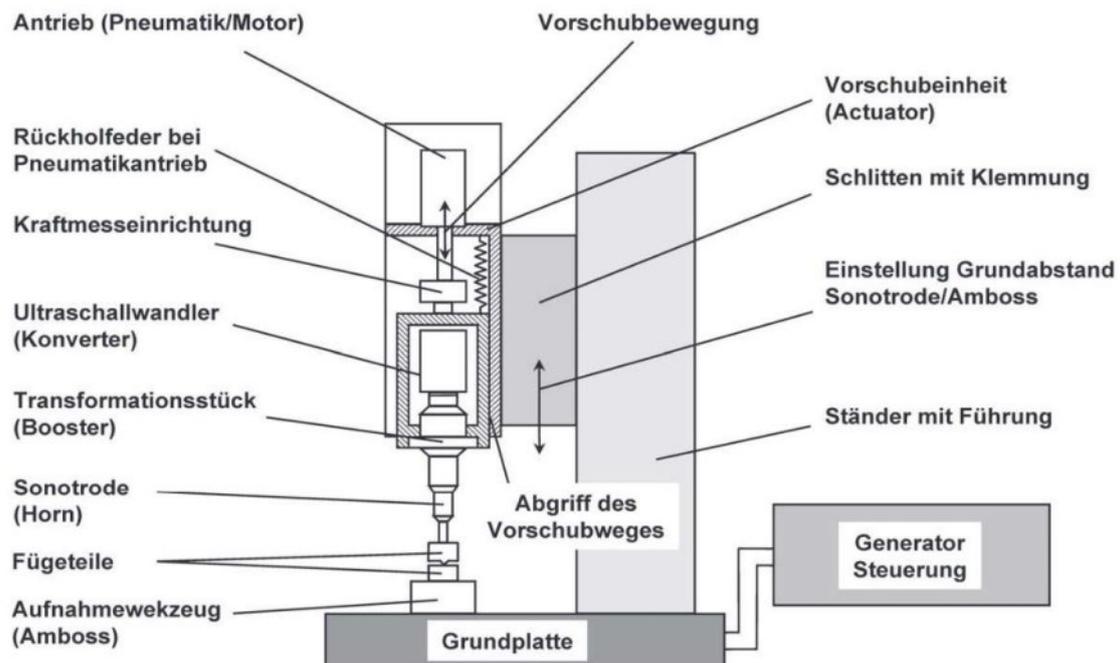


Abbildung 33: Schematischer Aufbau einer longitudinalen Ultraschallschweißanlage [19]

2.6.2. Detail Engineering (AP 7)

Nachdem die Mischmaterial-Chargen hergestellt und charakterisiert wurden, fand ein Projekt-treffen statt. In diesem Rahmen wurden die bisherigen Vorgehensweisen und Ergebnisse be-sprochen. In dieser Phase lag der Fokus darauf, sowohl den Prozessablauf als auch den ak-tuellen Projektstand kritisch zu evaluieren und zu optimieren. Dabei wurden die Methoden und Prozessparameter diskutiert, um die Effizienz und Qualität der nachfolgenden Schweißversu-che zu maximieren. Das Projekt-treffen diente auch der Optimierung der Ergebnisse und dem

Abgleich notwendiger und industriell umsetzbarer Prozessschritten zur Finalisierung des Qualifizierungs- und Aufbereitungsverfahrens.

2.6.3. Untersuchung der Schweißseigenschaften: Heizelement-, Ultraschall- und Infrarotschweißen (AP8)

Zur Untersuchung der Schweißbarkeit der Sekundärrohstoffe wurden drei unterschiedliche Schweißverfahren analysiert.

Heizelementschweißen:

Heizelementtemperatur:	292 °C (PA6), 332 °C (PA66)
Anwärmzeit:	25-30 s
Abkühlzeit:	300 s
Fügedruck:	0,15 N/mm ²

Beim Heizelementschweißen (HE-Schweißen) konnten jedoch keine verwertbaren Ergebnisse erzielt werden. Dies lag an der begrenzten Temperaturbeständigkeit der PTFE-Beschichtung der Heizelemente, die den für das Schweißen von Polyamiden erforderlichen Temperaturen nicht standhielt. Infolgedessen haftete das aufgeschmolzene Material an der Folie, was zu unbrauchbaren Schweißverbindungen führte. Aufgrund des geringen kommerziellen Einsatzes dieses Schweißverfahrens wurden die Versuche nicht weiter verfolgt.

Infrarotschweißen:

Strahlungsemitter:	kurzwellige Doppelrohr-Quarzglasstrahler
Strahlerabstand:	30 mm
Abkühlzeit:	40 s
Anwärmzeit:	materialabhängig
Fügedruck:	4 MPa und 0,5 MPa

Beim Schweißen mittels Infrarotstrahlung hat sich eine hohe Fügekraft von 4 MPa als vorteilhaft erwiesen. Die Ergebnisse aus dem Zugversuch zur Bewertung der Festigkeit der Fügeverbindungen werden exemplarisch am Material PA66 in Abbildung 34 dargestellt. Basierend auf den Ergebnissen der Grundmaterialien, die eine eindeutige Tendenz zeigen, dass eine höhere Fügekraft zu besseren Schweißergebnissen führt, wurden alle weiteren Materialien ausschließlich mit einer Fügekraft von 4 MPa geschweißt.

Die x-Achse bildet den Materialanteil in % ab, beginnend mit dem PA6-Anteil (PA6/PA66), Restfeuchte > 0,2 %, $T_{\text{Prüf}} = 23 \text{ °C}$

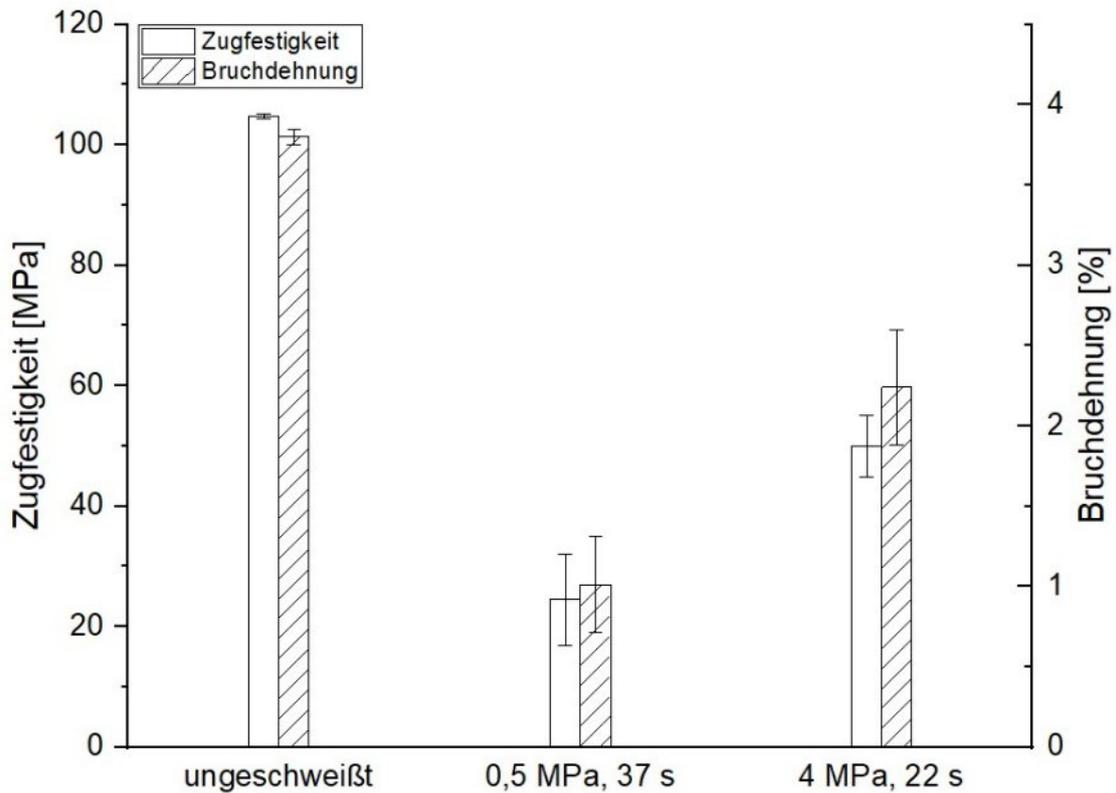


Abbildung 34: Exemplarische Darstellung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung am Beispiel von PA66

Die resultierenden Werte für Zugfestigkeit, Bruchdehnung sowie der Schweißfaktor für die verschiedenen Materialien sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Ergebnisse der Zugversuche und Schweißnahtfestigkeiten aller Mischmaterialien aus IR-Schweißversuchen

Material	PA6			90/10 %			80/20 %			70/30 %		
	Zusätze* GM	B	S	GM	B	S	GM	B	S	GM	B	S
Zugfestigkeit	52	38	29	43	44	32	46	42	39	56	41	33
Sd:												
[N/mm ²]	18	9	6	13	11	6	12	9	4	7	6	3
Schweißfaktor	0,52	0,43	0,37	0,48	0,5	0,42	0,53	0,48	0,5	0,64	0,47	0,44
Bruchdehnung	3,3	1,9	1,5	2,3	2,2	1,7	2,5	2,2	2,2	3,2	2,2	1,9
Sd:												
[%]	1,6	0,5	0,4	0,8	0,7	0,4	0,8	0,6	0,4	1,2	0,3	0,1

*GM = Grundmaterial, B = Bruggolen, S = Scona

Für das Grundmaterial PA66 wurden keine Schweißversuche der additivierten Materialien durchgeführt, da der Fokus der Untersuchungen auf den PA-Mischungen lag. Für das Grundmaterial konnten im Zugversuch folgende Werte ermittelt werden:

- Zugfestigkeit: 49,95 MPa
- Schweißnahtfaktor: 0,49
- Bruchdehnung: 2,38 %

Im Vergleich zum Grundmaterial PA6 (Schweißfaktor $f_s = 0,52$) konnte eine Verbesserung des Schweißfaktors mit steigendem PA66-Anteil erreicht werden. Insbesondere das Mischungsverhältnis 70/30 % erreicht einen Schweißfaktor von $f_s = 0,64$, womit die Mischungen mit 0,15 deutlich über dem Schweißfaktor des Grundmaterials PA66 liegen. Allerdings führt die Zugabe von Additiven zu einer Abnahme des Schweißfaktors, was darauf hindeutet, dass der Einsatz der gewählten Additive nur bei unzureichenden mechanischen Eigenschaften der Grundmaterialien zu empfehlen ist. Allgemein ist hingegen zu beachten, dass die Standardabweichungen der Grundmaterialien höher ausgefallen sind als die der additivierten Chargen, was darauf hindeutet, dass auch die Ergebnisse aus den Schweißversuchen eine höhere Stabilität der additivierten Materialien aufweisen.

Ultraschallschweißen:

Beim Schweißen mittels Ultraschalles wurden verschiedenen Parametersätze gewählt, um eine möglichst breite Beurteilung vorteilhafter Parametrisierungen zum Fügen der Rezyklate zu erhalten. Die gewählten Parameter sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Parameterauswahl für Ultraschallschweißversuche

<i>Parametersatz</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
<i>Fügekraft</i>	1 MPa	2 MPa	3 MPa	4 MPa
<i>Triggerkraft</i>	130 N	268 N	406 N	682 N
<i>Amplitude</i>	45, 40, 35 %	45, 40, 35 %	45, 40, 35 %	45, 40, 35 %
<i>Triggerpunkt (RPN)</i>	0,5 mm	0,5 mm	0,5 mm	0,5 mm

Bei den US-Schweißversuchen zeigte sich eine kontinuierliche Verschlechterung der Zugfestigkeit mit steigender Fügekraft. Die Ergebnisse werden beispielhaft an den Grundmaterialien PA6 und PA66 in Abbildung 35 dargestellt.

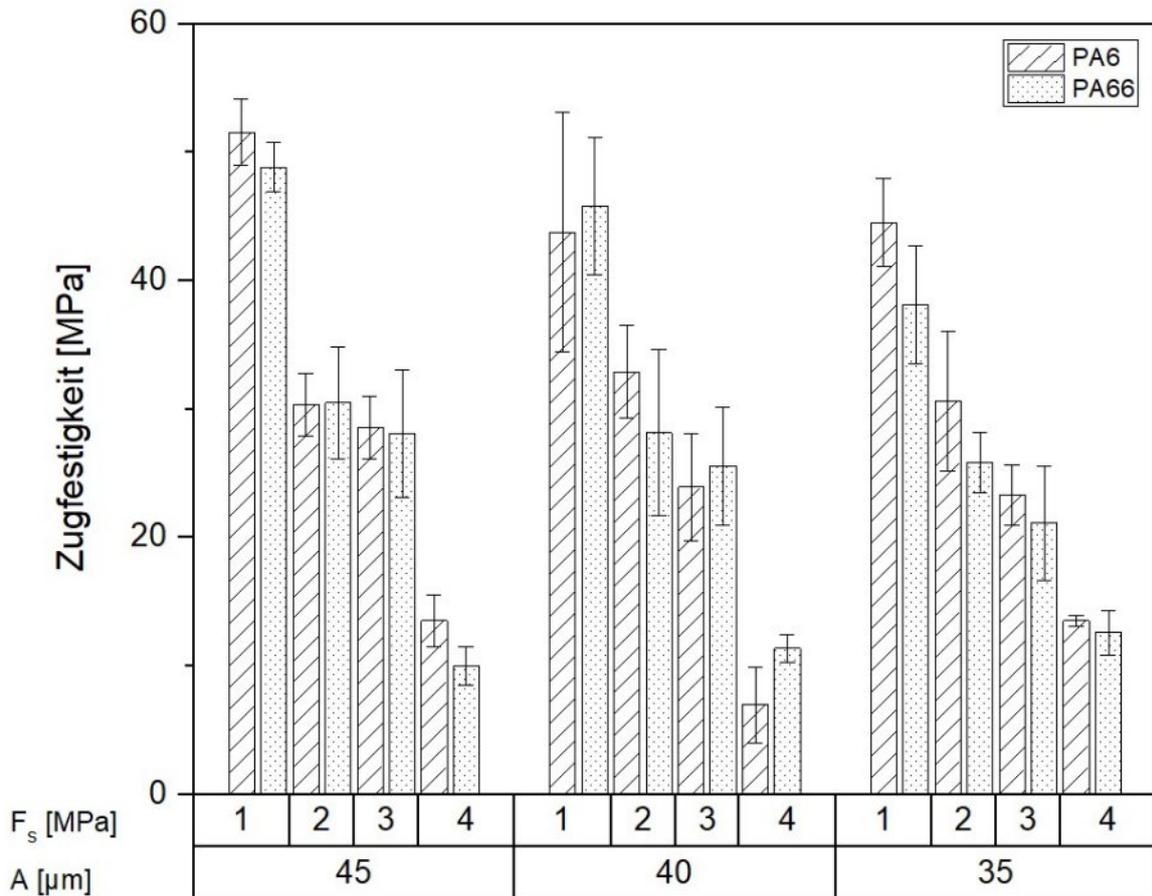


Abbildung 35: Ergebnisse der Parametervariation aus den US-Schweißversuchen an den Grundmaterialien PA6 und PA66

Aufgrund der stetigen Abnahme der Zugfestigkeit mit steigender Fügekraft und sinkender Amplitude werden in der Auswertung in

Tabelle 11 lediglich die Ergebnisse der Versuche mit einer Fügekraft von 1 MPa und einer Amplitude von 45 µm abgebildet.

Tabelle 11: Ergebnisse der Zugversuche und Schweißnahtfestigkeiten aller Mischmaterialien aus US-Schweißversuchen

Material	PA6			90/10 %			80/20 %			70/30 %			
	Zusätze*	GM	B	S	GM	B	S	GM	B	S	GM	B	S
Zugfestigkeit		52	47	37	42	35	30	32	39	35	40	42	40
	Sd:				Sd:			Sd:			Sd:		
[N/mm ²]		2,6	6,3	1,2	1,9	8,3	4,5	2,2	6,1	8,7	1,9	7,0	8,8
Schweißfaktor		0,5	0,53	0,47	0,48	0,4	0,4	0,38	0,45	0,45	0,46	0,49	0,53

Bei den Ultraschallschweißversuchen zeigt sich, dass sich der Schweißfaktor bei Materialien mit Additivzugabe teilweise verbessert. Allerdings zeigen die Grundmaterialien in den meisten Fällen geringere Standardabweichungen, was für eine höhere Stabilität der Ergebnisse der Grundmaterialien beim Ultraschallschweißen spricht.

2.6. Bereitstellung von Verwendungshinweisen (AP 9 und 10)

Arbeitspaket 9 beinhaltete die Entwicklung einer Schweißempfehlung, die auf den Ergebnissen der durchgeführten Schweißversuche basiert. Ziel dieser Empfehlung ist es, die Akzeptanz des Recyclinggranulats bei Endanwendern zu erhöhen. Die erarbeitete Schweißempfehlung wird als separate Anlage zur Dokumentation beigelegt. Für die Erstellung eines Materialdatenblatts wurden der Firma WIS sämtliche im Projekt generierte Untersuchungsergebnisse bereitgestellt. Diese Informationen dienen der Firma WIS zur Erstellung eines Materialdatenblattes, welches die wesentlichen Eigenschaften und Anwendungsparameter des Mischgranulats detailliert beschreibt und dem Abschlussbericht als Anlage beiliegt.

2.8. Wissenstransfer (AP 11)

Sämtliche Versuchparameter und -ergebnisse wurden dokumentiert und aufbereitet. Der Wissenstransfer in Form von Konferenzbeiträgen wurde vorbereitet und soll demnächst umgesetzt werden. Geplant ist die Veröffentlichung der Ergebnisse auf der Technomer 2025, einer Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren an der Technischen Universität Chemnitz.

3. Fazit

Das Forschungsprojekt untersuchte erfolgreich die Mischung von PA6 und PA66, wobei die mechanischen, rheologischen und thermischen Eigenschaften verschiedener Mischungsverhältnisse sowie der Einfluss unterschiedlicher Additive analysiert wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass ein PA66-Anteil von bis zu 30 % in PA6 keine erheblichen Auswirkungen auf die Werkstoffeigenschaften hat. Im Rahmen der Schweißuntersuchungen konnten zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden, die in Form einer Schweißempfehlung mit spezifischen Parametersätzen für verschiedene Fügeverfahren zusammengefasst wurden.

Die Zugabe von Additiven erwies sich bei den untersuchten Materialien als nicht zwingend notwendig, konnte jedoch eine Stabilisierung der Materialeigenschaften über die Mischungen hinweg fördern. Zur Beurteilung des Alterungszustandes der Ausgangsmaterialien und der potenziellen Notwendigkeit von Additiven, wurde ein Qualifizierungs- und Aufbereitungsverfahren entwickelt. Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Herstellung von

Mischgranulaten aus PA6 und PA66 mit geeigneten Eigenschaften für die Weiterverwendung möglich ist.

Grundlegend konnte die Mischbarkeit verschiedener PA-Typen untersucht werden, wobei sich das Projekt auf PA6 und PA66 beschränkte. Die erzielten Ergebnisse sind daher nicht uneingeschränkt auf alle PA-Kombinationen übertragbar, da sowohl der spezifische PA-Typ als auch der Glasfaser- bzw. Füllstoffgehalt eine entscheidende Rolle bei der Mischbarkeit spielen und die Materialeigenschaften sowie die Schweißbarkeit beeinflussen. Obwohl die Untersuchungen die Mischbarkeit, Aufbereitung und Schweißbarkeit abgedeckt haben, wurde der Einfluss von Mehrfachverarbeitungen, insbesondere bei den Mischmaterialien, nicht berücksichtigt. Daher sind die Ergebnisse nicht uneingeschränkt auf alle Eingangsmaterialströme anwendbar, bieten jedoch eine solide Grundlage für die Herstellung von Mischmaterialrezyklaten bei Mischungsverhältnissen bis zu einem PA66-Anteil von 30 %.

Zukünftige Untersuchungen sollten den Einfluss von Füllstoffen und variierenden Füllstoffgehalten sowie die Erweiterung der Untersuchungen auf weitere PA-Typen umfassen, um das Verständnis der Materialeigenschaften und der Verarbeitbarkeit von Mischgranulaten weiter zu vertiefen.

Literaturverzeichnis

- [1] Wesselak, V. et al. [Hrsg.] 2017. *Handbuch Regenerative Energietechnik*. 3. Auflage. Heidelberg: Springer Vieweg.
- [2] Statistisches Bundesamt. 2022. *Weltweite und europäische Kunststoffproduktion in den Jahren von 1950 bis 2022 [online]*. Verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/> [abgerufen am 30. August 2024].
- [3] OECD. 2022. *Global Plastics Outlook. Policy Scenarios to 2060 [online]*. Verfügbar unter https://read.oecd-ilibrary.org/view/?ref=1143_1143481-88j1bxuktr&title=Global-Plastics-Outlook-Policy-Scenarios-to-2060-Policy-Highlights [abgerufen am 23. September 2024].
- [4] Plastics Europe. 2023. *Sicherheit von Kunststoffen [online]*. Verfügbar unter <https://plasticseurope.org/de/nachhaltigkeit/kunststoffe-und-gesundheit/sicherheit-von-kunststoffen/> [abgerufen am 30. August 2024].
- [5] Wagner, J. et al. 2018. *Analyse der Effizienz und Vorschläge zur Optimierung von Sammelsystemen (Hol- und Bringsysteme) der haushaltsnahen Erfassung von Leichtverpackungen und stoffgleichen Nichtverpackungen auf der Grundlage vorhandener Daten. Umweltbundesamt [online]*. Verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/analyse-der-effizienz-vorschlaege-zur-optimierung> [abgerufen am 30. August 2024].
- [6] Platthaus, M. 2019. *Schnelle Polymeranalyse mittels FT-IR-Spektroskopie. Analytik zur Qualitätskontrolle [online]*. Verfügbar unter <https://www.laborpraxis.vogel.de/schnelle-polymeranalyse-mittels-ft-ir-spektroskopie-a-406780/> [abgerufen am 23. September 2024].
- [7] Grummert, S. 2022. *Praxis der Sortierung und Verwertung von Verpackungen im Sinne des § 21 VerpackG 2020/2021. Teilbericht [online]*. Verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/11850/publikationen/47_2024_texte_kunststoffabfall.pdf [abgerufen am 18. Oktober 2024].
- [8] Materialarchiv. 2024. *Polyamide [online]*. Verfügbar unter https://materialarchiv.ch/de/ma:materialgroup_6517fa93-1be6-434b-a572-aa84ecd3c469?type=all&n=Grundlagen [abgerufen am 30. August 2024].
- [9] Wirtschaftskammer OÖ. 1996. *Energiekennzahlen und -sarpotenziale in der Maschinen- und Stahlbauindustrie, Eisen- und Metallwarenindustrie [online]*. Verfügbar unter https://www.win.steiermark.at/cms/dokumente/11263987_52485981/f4ab9bb5/Energiekennzahlen%20und%20Sarpotenziale%20in%20der%20Maschinen%20und%20Stahlbauindustrie.pdf [abgerufen am 10. September 2021].
- [10] Gall, B. und Diehl, F. 2023. *Wie schwarzes Plastik mit nachhaltigen Pigmenten NIR-sortierbar wird [online]*. *PLASTVERARBEITER* [abgerufen am 23. September 2024]. Verfügbar unter <https://www.plastverarbeiter.de/roh-und-zusatzstoffe/wie-schwarzes-plastik-mit-nachhaltigen-pigmenten-nir-sortierbar-wird-737.html>.
- [11] Bienmüller, M. et al. 2024. *Polyamid 6 und 66 (PA 6 und 66) [online]*. *Kunststoffe*. (10/2023) [abgerufen am 27. August 2024]. Verfügbar unter <https://www.kunststoffe.de/a/grundlagenartikel/marktentwicklung-pa6-und-pa66-285314>.
- [12] Cremer, J. und Caizzi, C. *Doppelter Wandel bei Polyamid [online]*. *Kunststoffe*. 2022(10/2022) [abgerufen am 27. August 2024]. Verfügbar unter <https://www.kunststoffe.de/a/fachartikel/doppelter-wandel-bei-polyamid-3041386>.
- [13] *Technical Data Sheet. Grilon EBV-15H [online]*. Verfügbar unter https://www.emsgri-vory.com/fileadmin/user_upload/EMS-GRIVORY/documents/products/Grilon/6004_de_Grilon.pdf [abgerufen am 1. Oktober 2024].
- [14] M-Base Engineering + Software GmbH. 2024. *CAMPUSplastics | datasheet Zytel® BM70G20HSLX BK537 [online]*. Verfügbar unter

<https://www.campusplastics.com/campus/en/datasheet/Zytel%C2%AE+BM70G20HSLX+BK537/Celanese/163/35ffb7e3#:~:text=Zytel%C2%AE%20nylon%20resin%20typically%20is%20used%20in%20demanding%20applications%20in> [abgerufen am 1. Oktober 2024].

- [15] Sander, K. et al. 2020. *Evaluierung und Fortschreibung der Methodik zur Ermittlung der Altfahrzeug-verwertungsquoten durch Schredderversuche unter der EG-Altfahrzeug-richtlinie 2000/53/EG*. Umweltbundesamt [online]. Verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/altfahrzeuge-monitoring> [abgerufen am 25. September 2024].
- [16] TA Instruments. 2024. *TA Instruments - TA Instruments* [online]. Verfügbar unter <https://www.tainstruments.com/?lang=de> [abgerufen am 24. September 2024].
- [17] Technical Datasheet. *Bruggolem M1251. Chain Extender for Polyamides*. L. Brüggemann GmbH & Co. KG.
- [18] *Technical Datasheet. SCONA TSPOE 1002 CMB 1-2 Schlagzähmodifikator für Polyamide*. 2024 [online]. Verfügbar unter <https://www.byk.com/de/produkte/additive-guide/scona-tspoe-1002-cmb-1-2> [abgerufen am 14. Oktober 2024].
- [19] *Taschenbuch DVS-Merkblätter und -Richtlinien Fügen von Kunststoffen*. 2024. 20., überarbeitete und erweiterte Auflage. Düsseldorf: DVS Media GmbH.