

**IGF-Vorhaben-Nr.:18006BG**

**Laufzeit: 01.01.2014 – 30.06.2016**

## **Effiziente Emissionsminderung von polypropylenbasierten Materialien entlang ihrer Wertschöpfungskette**

S. Khare\*, Dr. U. Morgenstern\*\*

\*Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe, Darmstadt (Forschungsstelle1)

\*\*Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen FILK, Freiberg (Forschungsstelle 2)

### **Einleitung**

Der Einsatz von emissionsarmen Kunststoffen gewinnt sowohl in Kfz-Innenräumen als auch in der Spielzeugindustrie oder auch der Medizintechnik immer mehr an Bedeutung. Insbesondere bei Kfz-Innenräumen geht der Trend dahin, zunehmend kostengünstigere Materialien wie z.B. Polypropylen (PP)/Talkum-Compounds einzusetzen. Allerdings emittieren solche Materialien unter Temperatureinwirkung flüchtige organische Bestandteile, die im Auto als unangenehme Gerüche oder als Schmierfilm auf der Windschutzscheibe wahrgenommen werden. Die niedermolekularen organischen flüchtigen Bestandteile werden unter TVOC (Total volatile organic compounds) in Mikrogramm Kohlenstoff pro Gramm Kunststoff ( $\mu\text{g C/g}$  Kunststoff) zusammengefasst. Die Verarbeitungsprozesse werden in der Kunststoffindustrie – aufgrund der Wettbewerbsfähigkeit – immer wirtschaftlicher gestaltet. Dies führt dazu, dass bei immer höheren Durchsätzen und Temperaturen unter hoher Maschinenauslastung gearbeitet wird und so es zur Entstehung von flüchtigen organischen Verbindungen im PP kommt. Diese wiederum können während der Lebenszykluszeit des Produkts aus dem Inneren des Bauteils heraustreten.

Deswegen ist es wichtig, den jeweiligen Verarbeitungsschritt ganzheitlich zu verstehen, die kritischen Prozessparameter zu identifizieren und den Prozess so anzupassen, dass die VOC-Entstehung reduziert wird. Im Compoundierschritt lässt sich durch eine effiziente Entgasung ein hoher Anteil an flüchtigen Bestandteilen aus der Polymerschmelze entziehen. Dabei stellt sich jedoch die Frage, wo bei gegebenen Prozessbedingungen die physikalischen Grenzen der Entgasung liegen, d.h., in wieweit die Restmenge der flüchtigen Bestandteile durch die aktive Entgasung noch reduziert werden kann. In den letzten Jahrzehnten wurden von den Herstellern bereits mehrere Lösungsansätze zur Emissionsminderung bei Kunststoffen verfolgt. Jedoch gilt es zu

prüfen, ob die Optimierungen im Compoundierschritt schließlich auch zu einer Emissionsminderung im fertigen Bauteil führen. Welche Einflüsse haben dabei die im Spritzguss typischen Einstellgrößen hinsichtlich der Emission? Welche Parameter sind beim Spritzgussprozess hinsichtlich der VOC-Entstehung kritisch? Inwieweit können solche kritischen Parameter angepasst werden, um die VOC-Entstehung beim Spritzgussprozess zu reduzieren? Aus diesen Fragestellungen ergeben sich die Motivation und das Ziel des Projekts.

## **Zielsetzung und Aufgabenbeschreibung**

Ziel dieses Projekts ist die Beantwortung der einleitend dargelegten Fragen. Dazu sollte die VOC-Entstehung bei PP-basierten Materialien entlang ihrer Wertschöpfungskette untersucht werden. Zu klären war somit, in wieweit der einzelne Verarbeitungsschritt (Compoundieren bzw. Spritzguss) das Emissionsverhalten des zu untersuchenden Materials beeinflusst. Dafür wurden Emissionsuntersuchungen in Abhängigkeit unterschiedlicher Schlüsselkriterien sowohl beim Prozess als auch beim Material (PP-Talkum-Compound) durchgeführt.

Zunächst wurde das Emissionsverhalten des Ausgangspolymeren (wie vom Hersteller bezogen) untersucht und mit dem Emissionsverhalten eines Compounds aus diesem Polymeren mit 30 % Talkum verglichen. Die Herstellung dieses Compounds erfolgte auf einem Hochleistungsdoppelschneckenextruder mit optimierter Entgasungszone und Schneckenkonfiguration. Hinsichtlich der Fahrweise wurde eine wirtschaftliche Prozessführung angestrebt. Es wurde daher mit hohen Durchsätzen unter hoher Maschinenauslastung gearbeitet.

Die somit erhaltenen Compounds mit optimierten Emissionswerten wurden mittels Spritzgussprozess zu einem Bauteil weiterverarbeitet. Dieses Bauteil wurde ebenfalls in Abhängigkeit wichtiger Spritzgussprozessparameter hinsichtlich des Emissionsverhaltens untersucht und mit den Ausgangswerten verglichen.

Die Rückwirkungen der unterschiedlichen Prozessparameter auf das Emissionsverhalten wurden herausgearbeitet und darauf beruhende Handlungsempfehlungen erstellt.

## **Das Vorgehen**

Im Rahmen des Projekts wurden verschiedene Polypropylentypen (PP) ausgewählt, die sich in der chemischen Zusammensetzung voneinander unterscheiden. Diese wurden mit marktüblichen Füllstoffen für Polyolefine wie z.B. Talkum und Glasfaser compoundingiert. Zum Vergleich wurden auch die Ausgangs-PP-Typen direkt spritzgegossen.

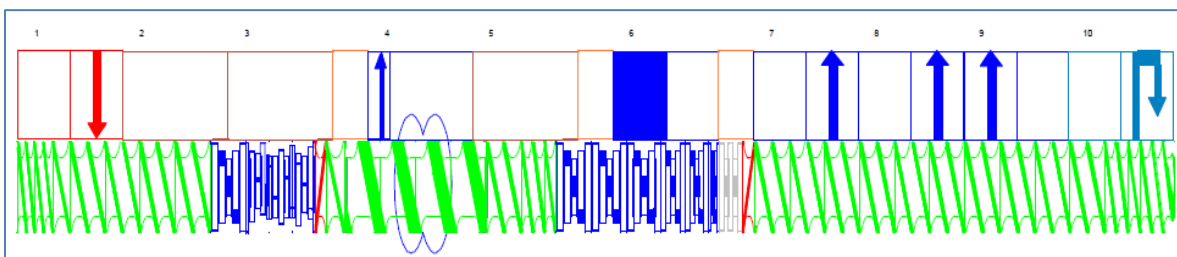
Ausgewählt wurden ein PP-Homopolymer (HoPo) sowie ein schlagzähmodifiziertes Blockcopolymer (BPCop), ein random Copolymer (rCop), ein weiteres schlagzähmodifiziertes PP-Copolymer (iCop) sowie ein bereits mit 40 % Talkum gefülltes Homopolymer. Damit wurden die am Markt verfügbaren Typen, die für den Spritzgussprozess geeignet sind, abgedeckt.

## Compoundieren

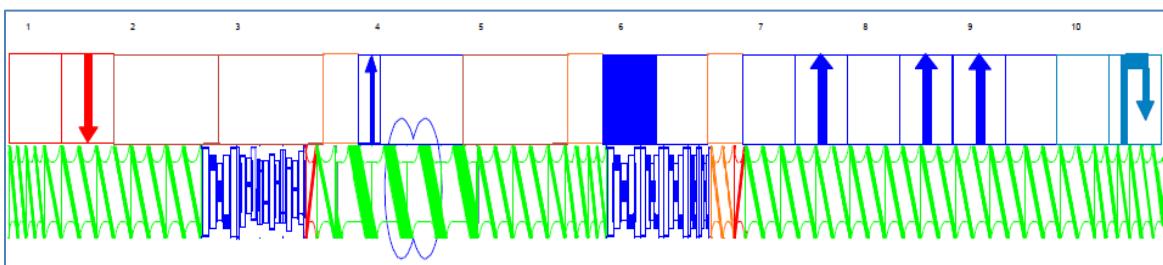
Im Rahmen des Projekts wurde das Emissionsverhalten PP-basierter Materialien entlang ihrer Wertschöpfungskette untersucht. Der erste Schritt für die Aufbereitung der Materialien nach der Herstellung des Polymers ist das Compoundieren. Bei der Gestaltung der Versuche lag der Fokus auf „industrienahen“ Prozessbedingungen. Dafür wurde ein Hochleistungs-doppelschneckenextruder „Megacompounder ZSK 32“ eingesetzt. Die Prozessbedingungen beruhen auf dem vorangegangenen IGF-Projekt 16050N, wo sie als „industrienah“ Bedingungen definiert wurden. Dies bedeutet, dass die Compoundierversuche bei hohen Drehzahlen und Durchsätzen und damit bei hoher Maschinenauslastung durchgeführt wurden.

Abbildung 1 zeigt die Schneckenkonfiguration SK2, bei der die Maschinenauslastung zwischen 75 – 85 %, je nach PP-Typ, eingehalten werden. Die Homogenisierungszone in den Gehäuseblöcken 5 und 6 besteht aus stark scherenden und mischenden Knetelementen. In der Abbildung 2 ist die Schneckenkonfiguration SK2\_1 dargestellt, die sich in der Anordnung von Scher- und Mischelementen in den Gehäusen 5 und 6 unterscheidet.

Dadurch kann vergleichend ermittelt werden, in wie fern die Schneckengeometrie einen Einfluss auf das Emissionsverhalten der Compounds hat. Die Entgasungslänge blieb bei 13 D, sodass eine vergleichbare Entgasungsleistung wie bei Schneckenkonfiguration SK2 erbracht wurde.



**Abbildung 1: Schneckenkonfiguration SK2 mit angepasster Aufschmelz- und Side-Feed-Zone**



**Abbildung 2: Schneckenkonfiguration SK2\_1 mit dünnen Knetblöcken**

Die Versuche wurden bei verschiedenen Prozessparameterkombinationen durchgeführt und das Emissionsverhalten unter Einfluss von unterschiedlichen Prozessparametern verglichen. Des Weiteren wurden Compounds mit verschiedenen Additiven, unterschiedlichen Talkumgehalten sowie mit Glasfasern hergestellt. Aus den Erkenntnissen der vorangegangenen Versuche wurde ein Prozessparametersatz als optimal für diesen Versuchsblock ausgewählt. Verwendet wurde die

Schneckenkonfiguration SK2\_1. Um weiterhin den Einfluss des Talkums auf das Emissionsverhalten zu untersuchen, wurden zum einen der Talkumgehalt im Compound und zum anderen der Talkumtyp variiert.

## Spritzgießen

Als nächster Verarbeitungsschritt schließt sich nach dem Compoundieren das Spritzgießen an. In den Versuchsblöcken wurden die Schmelztemperatur, die Einspritzgeschwindigkeit und die Scherspalthöhe, sowie die klassischen Fehler im Spritzgussprozess wie lange Verweilzeit der Schmelze im Prozesseinheit oder unzureichende Entlüftung im Werkzeug berücksichtigt.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Füllstoffe sowie Additive hinsichtlich des Emissionsverhaltens entlang der Wertschöpfungskette untersucht. Hierzu wurden die im Compoundierschritt mit Variation des Füllstoffes hergestellten Materialien bei einem ausgewählten Prozessparametersatz spritzgegossen.

## Ergebnisse und Diskussion

Eine effiziente Entgasung in einem Compoundierschritt verhilft die TVOC im Compound zu reduzieren. Die Entgasungsleistung am Doppelschneckenextruder kann durch eine intensivere Oberflächenerneuerung mit dünnen Polymerschichten und durch stärkeres Aufschäumen der Schmelze gesteigert werden. Eine häufige Oberflächenerneuerung wird durch die Schneckenrotation ermöglicht. So bewirkt eine Erhöhung der Drehzahl eine häufigere Oberflächenerneuerung, da die Verweilzeiten der Schmelze in der Entgasungszone kurz sind und eine effektive Entgasung der Polymerschmelze nur über die immer wieder neue gebildete Oberfläche erreicht werden kann. Hierbei ist zu beachten, dass die Erhöhung der Schneckendrehzahl auch mehr Scherung für die Polymerschmelze bedeutet, was wiederum erhöhten thermomechanischen Abbau und Emissionswerten zur Folge hat. So zeigt die Abbildung 3 den Einfluss der erhöhten Drehzahl von 600 rpm auf 900 rpm. Die mit 900 rpm hergestellten Proben zeigen niedrige VOC-Werte als die mit 600 rpm.

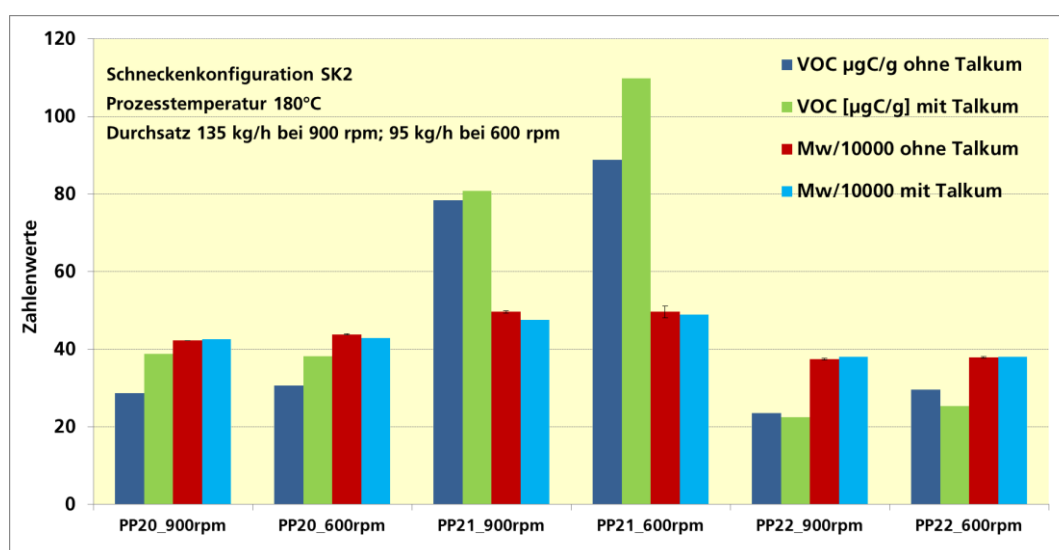
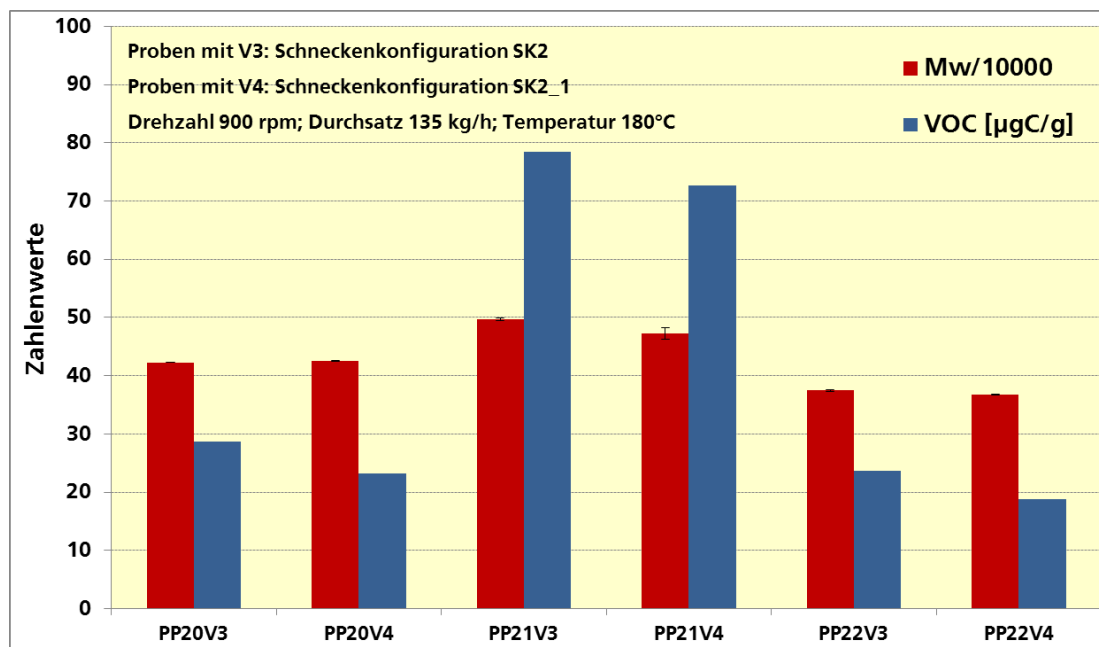


Abbildung 3: Einfluss der Schneckendrehzahl auf das Emissionsverhalten der Compounds

Dies bedeutet, dass bei gegebenen Prozessbedingungen die Oberflächenerneuerung durch die erhöhte Drehzahl zu einer effektiven Entgasungsleistung geführt hat und die niedermolekularen Anteile, die zu erhöhten VOC-Werte führen, effektiv aus der Schmelze herausgetragen wurden.

Die Schneckenkonfigurationsvariation zeigt, dass, die dünneren Knetelemente in der Homogenisierungszone zu niedrigeren Scherenergieeintrag bei der Schneckenkonfiguration SK2\_1 im Vergleich zu den breiten Knetelementen bei der Schneckenkonfiguration SK2 führen und dies sich offensichtlich in der Reduzierung des VOC-Anteils widerspiegelt. In Abbildung 4 wird ersichtlich, dass die zugefügte niedrige Scherenergie bei sonst gleich bleibenden Prozessparametern zu niedrigen TVOC-Werten führt. Dieses Verhalten ist unabhängig vom PP-Typ, wobei das Ausmaß der Reduktion jedoch vom PP-Typ abhängt. Es sinkt in der Reihenfolge vom PP21 über das PP22 zu PP20. Die Molmasse zeigt jedoch keinen signifikanten Unterschied zwischen den Compounds und die Werte liegen innerhalb der Abweichung.



**Abbildung 4: Einfluss der Schneckengeometrie auf das Emissionsverhalten**

Aus dem verfügbaren Sortiment wurde zunächst ein Talkumtyp ausgewählt und mit einem optimierten Prozessparametersatz Compounds mit 30 Gew.% Talkum hergestellt, um den Einfluss des Talkums auf das Emissionsverhalten von verschiedenen PP-Typen zu untersuchen. In Tabelle 2 sind die Vergleichswerte für alle untersuchten PP-Typen (Homopolymer PP20, impact Blockcopolymer PP21 und random Copolymer PP22) zusammengestellt. Dabei wurden die TVOC-Werte und die Kristallinität auf den PP-Gehalt bezogen. Grundsätzlich zeigen alle PP-Typen Erhöhung der TVOC-Werte mit der Zufuhr vom Talkum, wobei das Ausmaß vom PP-Typen abhängt.

Tabelle 2: Einfluss des Füllstoffes auf die Emissionswerte

Polymer	Füllstoff wt%	TVOC <sub>100%PP</sub> [ $\mu\text{gC/g}$ ]	Kristallinität <sub>100% PP</sub> [%]	O.I.T °C
PP20V3C0_1	0	28,7	53,5	15,4
PP20V3C3	29,3	55	54,8	2,7
PP21V3C0_1	0	78,5	46,7	119,2
PP21V3C3	29,4	115	46,3	8,4
PP22V3C0_1	0	23,6	45,3	15,4
PP22V3C3	29	32	31,0	33,7

Die im Aufbereitungsschritt hergestellten Materialien wurden gemäß der Wertschöpfungskette im Spritzgussprozess weiterverarbeitet, Um den Einfluss des Spritzgussprozesses auf das Emissionsverhalten zu untersuchen.

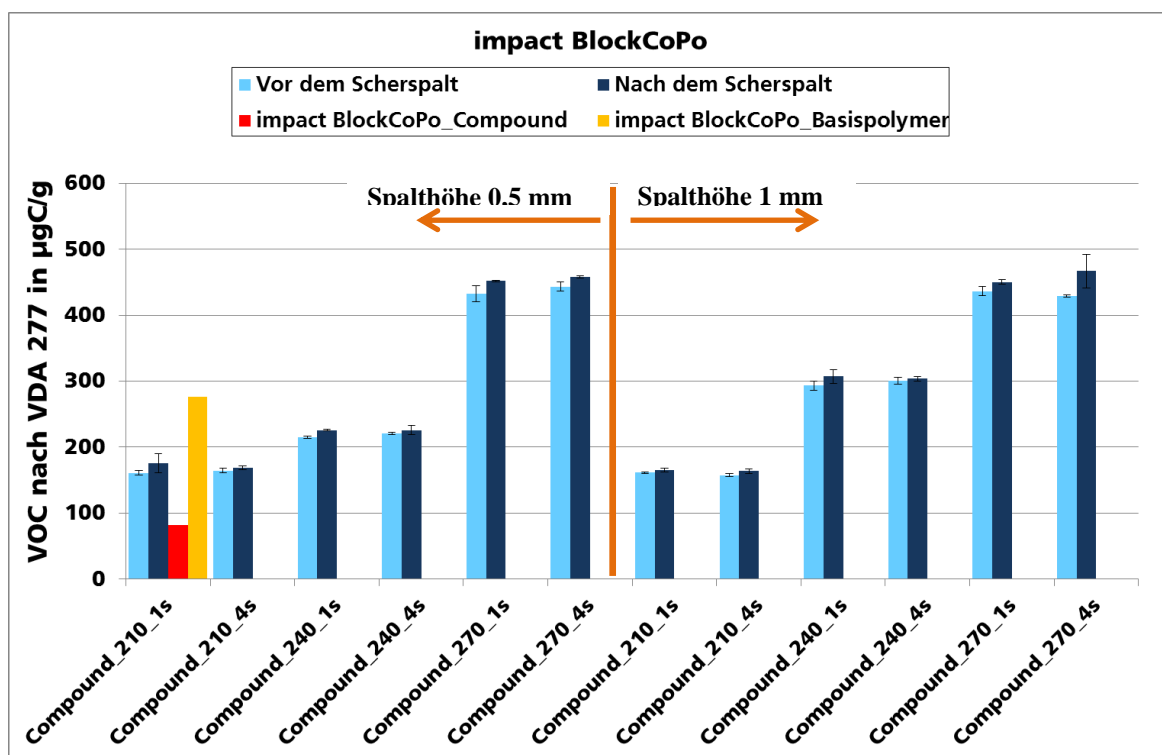


Abbildung 5: Einfluss der Prozesstemperatur auf das Emissionsverhalten

Abbildung 5 zeigt beispielhaft die ermittelten VOC-Werte für das impact Blockcopolymer PP21 in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur, des eingestellten Scherspalt im Werkzeug und der Einspritzgeschwindigkeit.

Der Temperaturwert ist durch die Zahl nach dem String „Compound\_“ gegeben. Die Zahl nach der Temperatur gibt die Einspritzzeit in Sekunden an. Die Proben in der Abbildung sind mit einer braunen Linie in zwei Hälften geteilt. Die Proben auf der linken Seite der Linie wurden mit einem Scherspalt von 0,5 mm und die auf der rechten Seite der Linie mit 1 mm spritzgegossen. Die in der Abbildung 5 rot und gelb gezeichneten Proben repräsentieren jeweils das hergestellte Compound (rot) und das Basispolymer (gelb).

Der Einfluss der Prozesstemperatur auf die Emissionswerte wird in der Abbildung 5 deutlich sichtbar. Unabhängig von allen anderen Parametern steigen die TVOC-Werte signifikant mit steigender Prozesstemperatur.

In Abbildung 6 sind beispielhaft für das Homopolymer PP20 die Emissionswerte bei unterschiedlichen Scherraten aufgetragen. Es zeigt sich, dass zwischen der bei gegebenen Prozessbedingungen erreichten Scherrate und Emissionswerten keine Korrelation besteht. Eine ausgeprägte Korrelation besteht jedoch auch hier zwischen der Temperatur und den Emissionswerten (hohe Emissionswerte bei hoher Verarbeitungstemperatur).

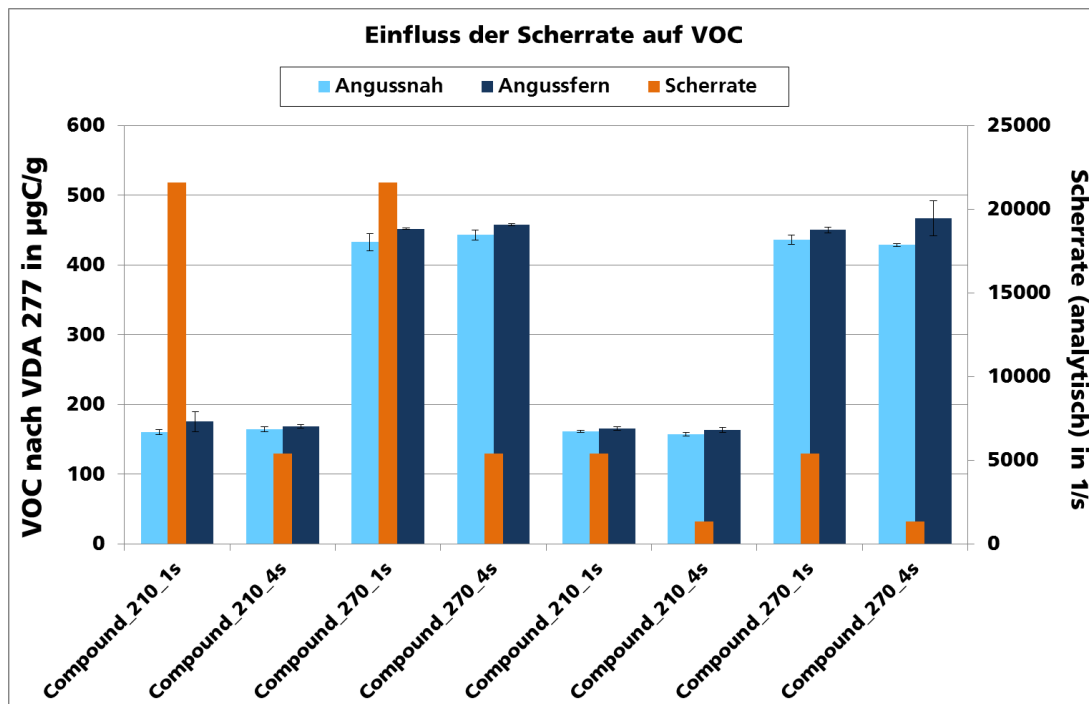
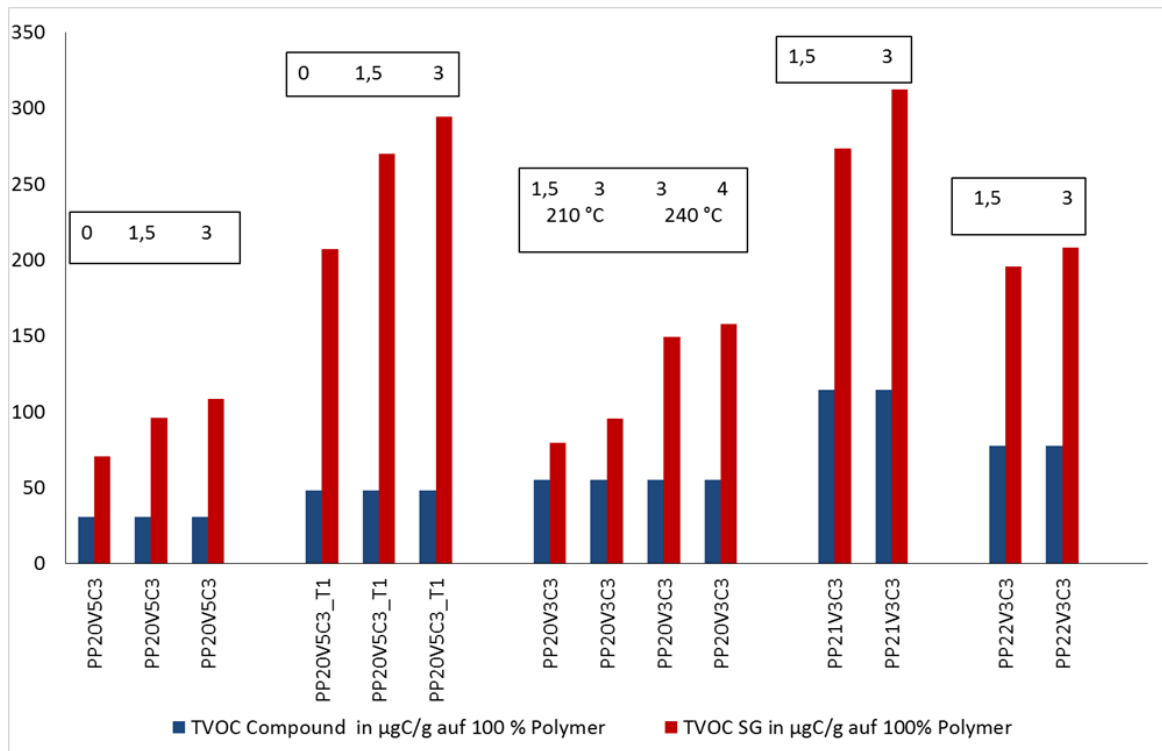


Abbildung 6: Einfluss der Scherrate (braun) auf die Emissionswerte (blau) für das PP-Homopolymer.

Neben der Prozesstemperatur ist beim Spritzgießen die Verweilzeit der Polymerschmelze in der Prozesseinheit ein wichtiger Einflussfaktor. In der Abbildung 7 wird dies ersichtlich. In der Abbildung 7 sind über den einzelnen Blöcken die Zeit (in min, jeweils 0, 1,5 und 3 min) der Zyklusverlängerung je Schuss angegeben. Dabei ergeben sich die Gesamtverweilzeit pro Zyklus 6,7 min bei 0 min Zyklusverlängerung; 14,2 min bei 1,5 Minuten (einer Verdopplung der Verweilzeit) und 21,7 min bei 3 min (eine Verdreifachung der Verweilzeit) damit einer entsprechend längeren Temperatur- und Druckbelastung.

Die Prozesstemperatur war 210°C. Die roten Balken zeigen die spritzgegossenen Proben und die blauen Balken zum Vergleich die eingesetzten Compounds. Mit der Verlängerung der Gesamtverweilzeit der Schmelze zeigen die Proben deutliche Erhöhung der TVOC-Werte.



**Abbildung 7: Einfluss der Verweilzeit der Schmelze in Prozesseinheit auf das Emissionsverhalten**

Für die Produktentwicklung ist es unverzichtbar, Methoden zur Verfügung zu haben, mit denen schnell die VOC und SVOC-Werte bestimmt werden können. Für die Entwicklungsarbeiten kann die Micro-Chamber (Micro-Chamber/Thermal Extractor™ -  $\mu$ CTETM) eine kostengünstige Variante sein. Der Vorzug der Microchamber besteht darin, dass die in der DIN EN ISO 16000 geforderte Zeit von 72 Stunden zu Äquilibrierung der Kammer für die Microchamber vernachlässigt werden kann, da die Luftaustauschrate wesentlich höher ist. Im Rahmen des Projekts wurde eine vergleichende Bewertung der  $\mu$ Chamber-Methode mit den üblichen Kammermessungen dargestellt. Für die Matrix PP wurden zunächst die experimentellen Bedingungen für die systematische Emissionsuntersuchungen in der Microchamber definiert. Die Bestimmung der Emissionen mittels der Microchamber wurde hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit für das Homopolymer (PP20) und das random Copolymer (PP22) geprüft. Die Reproduzierbarkeit ist gegeben.

## Zusammenfassung

Im Rahmen des Vorhabens wurden PP-Talkum basierte Materialien hinsichtlich des Emissionsverhaltens (Abgabe von VOC) entlang der Wertschöpfungskette untersucht. In einem ersten Aufbereitungsschritt der Wertschöpfungskette PP-Talkum-Compounds auf einem Hochleistungsdoppelschneckenextruder (ZSK32 MC, Coperion GmbH) hergestellt. Gearbeitet wurde unter „industrienahen“ Prozessbedingungen, d.h. bei hohen Drehzahlen und Durchsätzen. Die Proben wurden hinsichtlich ihres Emissionsverhaltens nach VDA 278 und VDA 270 sowie der Materialeigenschaften Kristallinität, Molmasse, O.I.T. und den mechanischen Eigenschaften charakterisiert. In den Spritzgießversuchen wurden die für den Prozess kritischen Größen Temperatur, Einspritzgeschwindigkeit



und Scherspalt variiert und die spritzgegossenen Proben anschließend hinsichtlich des Emissionsverhaltes charakterisiert.

Betrachtet man die Emissionswerte eines PP-Talkum Compounds entlang der Abfolge der Verarbeitungsschritte, so stellt man fest, dass der Spritzgießprozess zu deutlich mehr Emissionen im Bauteil führt als die übrigen Verarbeitungsschritte. Die Erkenntnisse der Untersuchungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, dass ein angepasster Compoundierprozess die VOCs in den Compounds im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien deutlich reduzieren kann. Hohe Prozesstemperaturen im Spritzgussprozess führen jedoch zu einem starken Anstieg der VOCs im Spritzgussteil. Durch eine (geschickt) aufeinander abgestimmte Auswahl der kritischen Prozessparameter Temperatur und Einspritzgeschwindigkeit (letztere für die Verweilzeit entscheidend) lässt sich jedoch eine Reduzierung der VOCs im Bauteil erreichen. Die Bestimmung der Emission in der Microchamber kann als ein Verfahren, das die Emission in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  stofflich orientierten Verfahren wie VDA 277 und VDA 278 ermittelt. Als Orientierung zur Abschätzung von Emissionen pro Volumen dienen.

## Danksagung

Das IGF-Vorhaben 18006 BG der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V., Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt zum Thema

*„Effiziente Emissionsminderung von polypropylenbasierten Materialien entlang ihrer Wertschöpfungskette“*

wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

Die gesamten Forschungsergebnisse können einem umfangreichen Forschungsbericht entnommen werden, der zum Selbstkostenpreis beim Fraunhofer LBF bestellt werden kann. Die Rechnung wird mit dem Bericht zugeschickt.

Kontakt: Shilpa Khare, Tel.: +49 6151 705-8739; shilpa.khare@lbf.fraunhofer.de