

**„Entwicklung eines kontinuierlichen Extraktionsverfahrens zur Reinigung  
von Kunststoffschmelzen mittels überkritischem Kohlendioxid“**

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule  
Aachen zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Stephanie Lambertz

aus

Oberhausen

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Edmund Haberstroh  
Univ.-Prof. Dr. Martin Möller

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2006

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



## **VORWORT**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk (IKV) an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen in den Jahren 2001 bis 2006. An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Herrn Professor Haberstroh gilt mein ganz besonderer Dank für den fachlichen Rat und die stete Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Herrn Professor Möller danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats. Besonderen Dank gilt auch Herrn Professor Michaeli, Leiter des Instituts für Kunststoffverarbeitung, für die Gewährung der Freiräume und Möglichkeiten, mein Arbeitsgebiet eigenständig zu gestalten.

Bedanken möchte ich mich bei allen aktiven und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am IKV, Festangestellten wie Wissenschaftlern, dies gilt insbesondere für die Abteilung Extrusion und dem Team KAP. Dazu gehören unter anderem Rainer Dahlmann, Maria Hölzel, Raymond van Hoorn, Christian Linhart, Peter Schwarz und Jörn Stewering.

Danken möchte ich ebenfalls den studentischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Aufbereitung Thomas Apeldorn, Thorsten Eichhorn, Christoph König, Sara Krajewski, Florian Mandel, Cathérine Mongossoo, Felixine Siegmund, Verena Schulze, Michael Schneider, Bodo Vieland ohne deren tatkräftige Unterstützung diese Arbeit nicht durchführbar gewesen wäre.

Die intensive Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern aus der Industrie und Forschung hat diese Arbeit erst ermöglicht. Daher gilt mein besonderer Dank Frau Dr. Karola Schäfer vom Deutschen Wollforschungsinstitut e. V., Maria Hölzel von Coperion Werner & Pfleiderer und Matthias Gimpel und Holmer Kleist vom Ingenieurbüro Gimpel für die gute Zusammenarbeit.

Die vorliegende Arbeit wurde maßgeblich gefördert und finanziell unterstützt durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF).

Des Weiteren danke ich den Mitmenschen aus meinem privaten Umfeld, die mich auf verschiedenste Weise auf meinem Weg zur Promotion begleitet haben. Erwähnt seien hier Carsten Bardt, Ilse Brab, Rita Eggers, Claudia Engels, Peter Fölsing, Manuela Gohrbandt und insbesondere Tina Lichey und Susanne Raedler.

|          |                                                                       |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>EINLEITUNG .....</b>                                               | <b>1</b>  |
| 1.1      | Problemstellung.....                                                  | 1         |
| 1.2      | Stand der Technik zur Reinigung von Kunststoffen.....                 | 3         |
| 1.3      | Zielsetzung und Vorgehensweise .....                                  | 6         |
| <b>2</b> | <b>GRUNDLAGEN DER EXTRAKTION MIT ÜBERKRITISCHEN FLUIDEN.....</b>      | <b>9</b>  |
| 2.1      | Der überkritische Zustand .....                                       | 10        |
| 2.2      | Praktische Anwendungsverfahren überkritischer Fluide .....            | 11        |
| 2.3      | Physikalisch-chemische Eigenschaften von überkritischen Fluiden ..... | 14        |
| 2.4      | Überkritisches Kohlendioxid.....                                      | 16        |
| 2.5      | Löslichkeit von n-Alkanen in scCO <sub>2</sub> .....                  | 18        |
| 2.6      | Stofftransport in Polymeren.....                                      | 19        |
| <b>3</b> | <b>DER DOPPELSCHNECKENEXTRUDER ALS EXTRAKTOR .....</b>                | <b>25</b> |
| 3.1      | Der gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder .....               | 25        |
| 3.1.1    | Prinzipieller Aufbau der Verfahrenseinheit.....                       | 26        |
| 3.1.2    | Schneckenauslegung.....                                               | 28        |
| 3.1.3    | Verwendete Extruderbaugrößen.....                                     | 29        |
| 3.2      | Der Doppelschneckenextruder als Extraktor .....                       | 31        |
| 3.3      | Auslegung einer Extraktionszone .....                                 | 32        |
| 3.4      | Das Simulationsprogramm MOREX.....                                    | 35        |
| 3.5      | Beurteilung der Extraktionswirkung .....                              | 37        |
| 3.5.1    | Laurinlactambestimmung .....                                          | 37        |
| 3.5.2    | Endgruppenbestimmung.....                                             | 38        |
| 3.5.3    | Extraktbestimmung.....                                                | 38        |
| 3.5.4    | Headspace-Gaschromatographie .....                                    | 38        |
| 3.5.5    | Thermogravimetrische Analyse.....                                     | 39        |
| 3.5.6    | Melt Flow Rate.....                                                   | 39        |
| <b>4</b> | <b>EXTRAKTION VON MONOMEREN .....</b>                                 | <b>41</b> |
| 4.1      | Voruntersuchungen .....                                               | 42        |
| 4.1.1    | Vorversuche im Kleinstmengen-Maßstab.....                             | 43        |
| 4.1.2    | Vorversuche im 100 g-Maßstab .....                                    | 46        |
| 4.1.3    | Fazit.....                                                            | 48        |
| 4.2      | Kontinuierlicher Extrusionsprozess von Monomeren .....                | 49        |
| 4.2.1    | Prozessentwicklung .....                                              | 49        |
| 4.2.1.1  | Entwicklung einer Entgasungszone und simulatorisches Verhalten.....   | 51        |
| 4.2.1.2  | Gestaltung der CO <sub>2</sub> -Abführung.....                        | 54        |
| 4.2.1.3  | Entwicklung eines Werkzeugs zum geregelten Druckaufbau .....          | 56        |
| 4.2.1.4  | Anfahrprozess .....                                                   | 56        |

|          |                                                                     |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.2    | Extraktionswirkung .....                                            | 58         |
| 4.2.2.1  | Einfluss der Extraktion auf den Monomergehalt .....                 | 59         |
| 4.2.2.2  | Einfluss der Extraktion auf den Endgruppengehalt.....               | 60         |
| 4.2.2.3  | Einfluss der Extraktion auf den Extraktgehalt .....                 | 62         |
| 4.2.2.4  | Einfluss der Verarbeitungsparameter auf die Extraktionswirkung..... | 62         |
| 4.2.3    | Fazit.....                                                          | 64         |
| <b>5</b> | <b>EXTRAKTION VON KOHLENWASSERSTOFFEN.....</b>                      | <b>67</b>  |
| 5.1      | Kontaminierung .....                                                | 70         |
| 5.2      | Ermittlung des Kontaminationsgehaltes .....                         | 73         |
| 5.2.1    | Thermogravimetrische Analyse.....                                   | 73         |
| 5.2.2    | Headspace-Gaschromatographie .....                                  | 76         |
| 5.3      | Prozessentwicklung für den Doppelschneckenextruder ZSK 25 WLE ..... | 77         |
| 5.3.1    | Optimierung der Schneckenkonfiguration.....                         | 78         |
|          | • CO <sub>2</sub> -Zudosierung.....                                 | 78         |
|          | • Extraktionszone .....                                             | 78         |
|          | • Auslass- und Rückflusszone .....                                  | 81         |
| 5.3.2    | Prozessoptimierende Maßnahmen.....                                  | 83         |
|          | • CO <sub>2</sub> -Abführung .....                                  | 83         |
|          | • Dichtigkeit.....                                                  | 84         |
| 5.3.3    | Prozessbeurteilung .....                                            | 86         |
| 5.4      | Prozessentwicklung für den Maschinentyp ZSK 26 Mcc .....            | 87         |
| 5.4.1    | Prozessentwicklung.....                                             | 88         |
| 5.4.2    | Extraktion im Gegenstrom.....                                       | 89         |
| 5.4.3    | Integration der Entgasung.....                                      | 90         |
| 5.5      | Extraktionswirkung .....                                            | 93         |
| 5.5.1.1  | Temperaturabhängigkeit .....                                        | 96         |
| 5.5.1.2  | Druckabhängigkeit.....                                              | 97         |
| 5.5.1.3  | CO <sub>2</sub> -Durchfluss.....                                    | 98         |
| 5.5.1.4  | Schneckendrehzahl .....                                             | 99         |
| 5.6      | Fazit und Ausblick .....                                            | 100        |
| <b>6</b> | <b>ZUSAMMENFASSUNG/SUMMARY .....</b>                                | <b>103</b> |
| 6.1      | Zusammenfassung.....                                                | 103        |
| 6.2      | Summary.....                                                        | 105        |
| <b>7</b> | <b>LITERATUR .....</b>                                              | <b>107</b> |
| <b>8</b> | <b>ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN .....</b>                          | <b>117</b> |
| 8.1      | Abkürzungen .....                                                   | 117        |
| 8.2      | Formelzeichen.....                                                  | 118        |

|            |                                                         |            |
|------------|---------------------------------------------------------|------------|
| <b>9</b>   | <b>ANHANG .....</b>                                     | <b>119</b> |
| <b>9.1</b> | <b>Gerätebeschreibung .....</b>                         | <b>119</b> |
| 9.1.1      | Endgruppenbestimmung .....                              | 119        |
| 9.1.2      | Extraktbestimmung .....                                 | 121        |
| 9.1.3      | Headspace-Gaschromatographie .....                      | 122        |
| 9.1.4      | Thermogravimetrische Analyse .....                      | 123        |
| 9.1.5      | Melt Flow Rate .....                                    | 123        |
| <b>9.2</b> | <b>Stoffdaten .....</b>                                 | <b>123</b> |
| 9.2.1      | Kohlendioxid .....                                      | 123        |
| 9.2.2      | Polyamid 12, Typ Vestamid X1852 .....                   | 124        |
| 9.2.3      | Polyamid 12, Typ Vestamid L1901 .....                   | 125        |
| 9.2.4      | Polyethylen hoher Dichte, Typ Lupolen 4261 A .....      | 125        |
| <b>9.3</b> | <b>Erforderliche Eingabedaten für MOREX .....</b>       | <b>126</b> |
| 9.3.1      | Ermittlung der Carreaparameter für X1852 .....          | 127        |
| 9.3.2      | Ermittlung der Carreaparameter für L1901 .....          | 128        |
| <b>9.4</b> | <b>Versuchsbeschreibung und Versuchsparameter .....</b> | <b>129</b> |
| 9.4.1      | Magnetschwebewaage .....                                | 129        |
| 9.4.2      | Autoklav .....                                          | 129        |
| 9.4.3      | Extrusionsversuche .....                                | 130        |
| 9.4.3.1    | Vestamid X1852 .....                                    | 130        |
| 9.4.3.2    | Vestamid L1901 .....                                    | 133        |
| <b>9.5</b> | <b>Auslegung des Drucktopfes .....</b>                  | <b>136</b> |



## 1 EINLEITUNG

Eine neue kalifornische Gesetzgebung der California Air Resource Board (CARB) verlangt fortlaufend drastische Verringerungen der Grenzwerte flüchtiger organischer Verbindungen (volatile organic compounds, VOC) für Verbrauchsgüter jeglicher Art [NN02e, NN05c]. Die Erfahrung zeigt, dass diese in Kalifornien eingeführten Anforderungen über kurz oder lang auch in Europa gestellt werden. Nach dieser neuen Verordnung ergeben sich Grenzwerte für flüchtige organische Verbindungen, die die meisten zurzeit eingesetzten Kunststoffe nicht oder nur gerade eben einhalten können. Die Einhaltung dieser gesetzlichen Bestimmungen erfordert daher eine gezielte Abtrennung unerwünschter Substanzen aus dem Kunststoff.

Für die Abtrennung von Stoffgemischen existiert eine Vielzahl an Trennverfahren, entsprechend der physikalischen und chemischen Eigenschaften der zu trennenden Substanzen. Liegt ein Stoffgemenge in Form zweier fester Phasen nebeneinander vor, so kann eine Trennung durch Sortieren oder Sieben erfolgen. Anders verhält es sich dagegen bei einem Stoffgemisch indem die Stoffe ineinander verteilt oder gelöst vorliegen, wie es z. B. bei gebrauchten (post-consumer) Kunststoffen der Fall ist. Hier eignen sich Trennverfahren wie die Entgasung oder Extraktion.

Auf den wachsenden Anforderungen hinsichtlich der Reinheitsgrade von Kunststoffen begründet sich das Bestreben nach einem effizienten Reinigungsverfahren. Im vorliegenden Beitrag wird daher die Extraktion zur Reinigung von Kunststoffen im schmelzeförmigen Zustand untersucht.

### 1.1 Problemstellung

Es sind Umwelt entlastende Aspekte und die Erfüllung gesetzlicher Bestimmungen, die eine Verringerung der Emissionswerte von Kunststoffneuewaren erfordert. Zudem ist es das wachsende Verständnis für Nachhaltigkeit und die damit verbundene Förderung Ressourcen schonender Prozesse, die das Interesse an einem hohen Reinheitsgrad von gebrauchten Kunststoffen zum Schutz des Konsumenten verlangt. Entsprechend den genannten Anforderungen und Ausgangsmaterialien ergeben sich im Hinblick auf die Stofftrennung von Kunststoffen zwei Fragestellungen, die im Folgenden näher betrachtet werden.

1. Die zunehmenden Anforderungen an die Luftqualität fordern eine Verringerung von Emissionswerten in allen Lebensbereichen. Dies betrifft neben der Verschmutzung u. a. durch Fahrzeuge, Fabriken und Heizungen auch die Emissionen zahlreicher Produkte, wie Farben und Kunststoffbauteile. Diese immer strengeren Richtlinien bezüglich der Schadstoffemissionen bei Kunststoffbauteilen führen dazu, neue Wege für die Entfernung von Monomeren und anderen flüchtiger organischen Verbindungen aus Neuware zu beschreiten. Das bisherige Interesse an der Entfernung freigesetzter flüchtiger organischer Verbindungen im Automobilbereich bestand vor dem Hintergrund der Freisetzung toxischer Substanzen in den Innenraum von Kraftfahrzeugen und des Foggings, worunter die Ablagerungen von Substanzen an der Innenseite der Autoscheiben verstanden wird [NN05c]. Heutzutage liegt das Hauptaugenmerk in der Einhaltung der gesetzlichen Bestimmungen.
2. Ein weiteres Ziel ist die Entfernung verschiedenster Verunreinigungen aus post-consumer Kunststoffen, um ihn anschließend der Wiederverwertung zuzuführen. Hierdurch lassen sich Energie und Rohstoffe einsparen. Die Wiederverwertung erfordert jedoch die Reinigung der post-consumer Ware, um Eigenschaftseinbußen zu vermeiden und das so gewonnene Material in Neuwarequalität wieder einsetzen zu können. Kernproblem von Recyclingprozessen sind Verunreinigungen, die im Kunststoff dispergiert vorliegen und nicht durch einfache Trennverfahren, wie einer Entgasung, entfernt werden können.

Für die Entfernung leichtflüchtiger organischer Verbindungen hat sich die Schmelzeentgasung als kontinuierliches Verfahren durchgesetzt. Hierbei wird während des Verarbeitungsprozesses Vakuum angelegt und damit die leichtflüchtigen organischen Verbindungen aus der Schmelze entfernt [Boe91, Dah01]. Probleme bereiten jedoch überwiegend höhermolekulare Verbindungen, wie Additive und Kfz-Betriebsstoffe, deren Siedepunkte während der Verarbeitung nicht überschritten werden und somit durch eine Vakuumentgasung nicht oder nur unzureichend aus der Schmelze entfernt werden können. Vor diesem Hintergrund ist ein Verfahren zur Entfernung höhermolekularer Fremdstoffe zu entwickeln.

## 1.2 Stand der Technik zur Reinigung von Kunststoffen

Die Vielzahl an möglichen Verunreinigungen und deren Einflüsse auf die Eigenschaften und Qualitäten der Fertigprodukte macht die Notwendigkeit des Reinigens von Kunststoffen deutlich. Fehlen ausreichende Reinigungsschritte führt dies nicht nur zu Materialien mit schlechten mechanischen Eigenschaften, sondern zusätzlich zu derart unzureichenden Verarbeitungseigenschaften, dass eine Wiederverarbeitung z. B. im Blasformprozess unmöglich wird.

Grundsätzlich laufen alle verwendeten Aufbereitungstechnologien für Kunststoffreste nach dem gleichen Verfahrensschema ab: Vorsortieren, Zerkleinern, Reinigen, Trennen, Trocknen und Regranulieren. Die Wahl des geeigneten Aufbereitungsverfahrens richtet sich nach dem zu rezyklierenden Materialgemisch. Die Unterschiede liegen meist in der Auswahl und der Zusammenstellung der einzelnen Aufbereitungsschritte [WMR+97, MBWK92]. Die Trennung von Stoffgemischen basiert auf den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der einzelnen Mischungskomponenten. Die Auswahl eines geeigneten Trennverfahrens orientiert sich dabei an der Beschaffenheit des Gemisches. Das Verfahren dient sowohl zur Abtrennung von Fremdstoffen als auch zur Auftrennung in mehrere Kunststofffraktionen z. B. durch Dichtesortierungen, Flotation oder elektrostatische Trennverfahren. Das Reinigen einer Kunststofffraktion erfolgt überwiegend durch Waschen, wodurch anhaftende Verschmutzungen am Mahlgut angelöst und abgetrennt werden. In das Material eindiffundierte Substanzen können mit dieser Methode jedoch nicht entfernt werden. Auf Druck der jeweiligen Gesetzgeber, die die Grenzwerte für leichtflüchtige Inhaltsstoffe von Kunststofffertigprodukten stetig absenken, nimmt daher die Anzahl an Publikationen, die sich genau dieser Problematik widmen, in jüngster Vergangenheit stark zu.

Eine Vielzahl von Reinigungsverfahren, sowohl zur Entfernung von Kontaminationen als auch zur Reduzierung von Monomer- oder Lösungsmittelresten, beruht auf der Vakuumentgasung von Thermoplasten [Boe91, Dah01]. Die Entgasung kann sowohl diskontinuierlich am Feststoff als auch kontinuierlich in der Schmelze durchgeführt werden. Vorteilhaft ist die Schmelzeentgasung. Hierbei handelt es sich um einen kontinuierlichen Prozess, der während der Regranulierung durchgeführt werden kann und damit keinen zusätzlichen Prozessschritt erfordert. Ein bekanntes Verfahren ist das Bühler-Verfahren für die Reinigung von Polyethylenterephthalat (PET). In diesem Verfahren wird das Polymer auf einem Ringextruder in der Schmelze dekontaminiert [Dah01].

Erfolgreich für die Reinigung von Polymeren im Feststoff sind die Fest-Flüssig-Extraktionsverfahren, wie das speziell für die Reinigung von Kunststofffolien entwickelte NOREC-Verfahren, welches 1997 erstmals großtechnisch eingesetzt wurde [Hei81, URL05a]. Dieses Verfahren ermöglicht dünnwandige Kunststoffbauteile aus Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) ohne nennenswerte Produkteinschränkungen wiederzuverwerten. Dabei werden Oberflächenverschmutzungen genauso wie unvernetzte Druckfarben und unerwünschte migrierte Fremdstoffe herausgelöst. Die Reinigung erfolgt über eine mehrstufige kontinuierliche Fest-Flüssig-Extraktion mit einem gezielt ausgewählten Extraktionsmittel, wie Ethanol oder Ethylacetat [WMR+97, Sch98].

Zurzeit werden vermehrt Trennverfahren auf Basis von Hochdruck-Gasextraktionen zunehmend im Industriemaßstab eingesetzt. Im Vergleich zu den Fest-Flüssig-Extraktionen wird in diesem Fall von Extraktionen mit verdichteten Gasen gesprochen, die als Lösungsmittel ein Gas im flüssigen oder überkritischen Zustand einsetzen [BCMP01, MSB+93, SQG87,]. Neben reinen Gasen sind auch Gasgemische als Extraktionsmittel interessant, da durch gezieltes Zumischen weiterer Gaskomponenten die Gemischeigenschaften im Hinblick auf Selektivität und Variation der Extraktionsbedingungen modifiziert werden können [DWLJ87, GH01, JP84, NKHY94]. Menschliche Sicherheit und ökologische Aspekte sind die entscheidenden Punkte für diesen Trend, da in diesen Verfahren auf den Gebrauch von organischen Lösungsmitteln verzichtet werden kann.

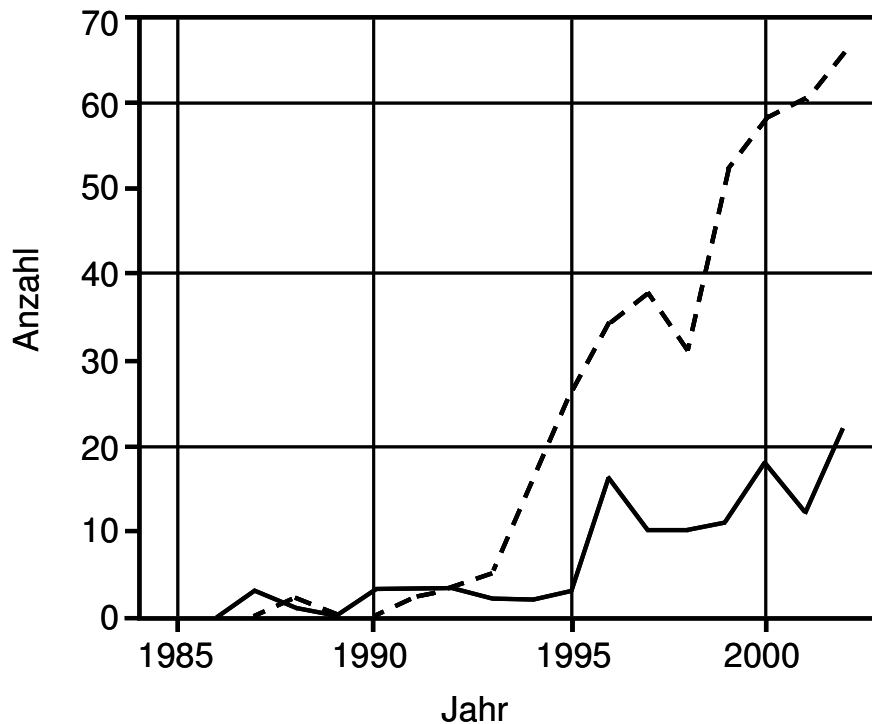
Es existiert eine Vielzahl an Patenten, die sich mit der Reinigung verschiedenster Kunststoffe mittels überkritischem Kohlendioxid ( $\text{scCO}_2$ ) auseinandersetzen. Schon 1983 wurde ein Verfahren zur Reinigung von Polymeren mit überkritischen Gasen in einer Festphasenextraktion angemeldet [BSKS83]. Ein weiteres Patent von 1984 beschreibt ein Batch-Verfahren zur Reinigung von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) im Autoklaven mit Hilfe von überkritischen Gasen [Kle84]. In diesem Patent sollen Fremdstoffe, die durch den Herstellungsprozess in den Kautschuk gelangen, entfernt werden. Bevorzugt werden dazu die Gase Kohlendioxid, Ethylen und Propylen oder auch eine Kombination aller drei Fluide im überkritischen Zustand.

Die Firma Werner & Pfleiderer heute Coperion Werner & Pfleiderer, Stuttgart, beschreibt in einem Patent von 1988 ein kontinuierliches Verfahren zur Reinigung von Kunststoffen mit überkritischen Fluiden, das im Vergleich zu den bisher genannten Verfahren die Reinigung gezielt an Kunststoffschmelzen durchführt [HR88]. Die Zugabe und Abfuhr des überkritischen Kohlendioxids erfolgt in zwei getrennten Extrudern, die über eine Leitung mit inte-

griertem Gegendruckventil miteinander verbunden sind. Bei dem ersten Extruder handelt es sich um einen Einschneckenextruder. In diesem Extruder wird das Polymer aufgeschmolzen und mit dem Extraktionsfluid versetzt. Der zweite Extruder ist als eng ineinander greifender, gleichläufiger Doppelschneckenextruder ausgelegt. Er weist neben der Abzugsöffnung für das Extraktionsfluid ebenfalls eine Vakuumentgasung auf.

Auch die Firma Praxiar Technologie INC. beschreibt in ihren Patenten die Reinigung von Kunststoffschmelzen mittels überkritischer Fluide im Extraktionsprozess [DAM97, DA96]. Kernstück des Prozesses bildet hier ein gegenläufiger Doppelschneckenextruder, in dem sowohl die Extraktion als auch eine Vakuumentgasung erfolgen. Eine Vielzahl weiterer Patente zur Entfernung von Fremdstoffen beruht auf dem Prinzip der Extraktion mittels überkritischer Gase sowohl für feste Polymere als auch für Polymerschmelzen [Sam85, JB88, CJ92, BAP94, BC95, GHP+89]. Eine Übersicht über das aktuelle Schrifttum über die Verwendung von überkritischen Gasen zur Extraktion von Fremdstoffen aus den verschiedensten Substanzen gibt das Literaturverzeichnis des Patentes US 5,009,746. Weitere Patente, die sich speziell mit der Extraktion von Polymeren beschäftigen sind u. a. US 233,661; US 4,223,128; US 4,703, 105; US 4,764,323; US 4,902,780; US 5,009,746; US 5,049,32; US 5,049,647; US 5,073,203; US 5,080,845; US 5,133,913; US 5,237,048.

Der Entwicklung umweltfreundlicher Prozesse wird eine hohe Bedeutung beigemessen, weshalb sich seit der technischen Anwendung von überkritischen Fluiden die Hochdruckextraktionsprozesse in einem äußerst regen Entwicklungsprozess befinden. Anwendungen ergeben sich insbesondere für Bereiche der Lebensmittel-, Genussmittel-, Kosmetik- und Pharmaindustrie. In diesen Bereichen ermöglicht das Extraktionsverfahren eine selektive und schonende Stofftrennung und die Gewinnung sehr reiner und „quasi“ lösungsmittelfreier Produkte [KM05]. Auch in der Kunststoffindustrie steigt der Einsatz von überkritischen Gasen als Alternative zu organischen Lösungsmitteln, als Reaktionsmedium für Polymerisationen oder als ein Hilfsmittel zur Formgebung, Extraktion, Imprägnierung oder Viskositätsreduzierung [KM05]. Eine Auftragung der Anzahl an Publikationen, in denen die Autoren den Einsatz von überkritischem Kohlendioxid ( $\text{scCO}_2$ ) in Polymerisationsprozessen über die Zeit beschreiben, verdeutlicht das zunehmende Interesse an dieser Thematik, vgl. Bild 1-1. Das Einsatzpotential von überkritischem Kohlendioxid als Extraktions- und Lösungsmittel ist bei weitem noch nicht ausgereizt [NN02a].



*Bild 1-1: Anzahl der Publikationen, in denen  $scCO_2$  für den Einsatz in Polymerisationen genannt wird; Veröffentlichungen (gestrichelt), Patente (liniert) [KM05]*

*Fig. 1-1: Number of publications where  $scCO_2$  is mentioned for the use of polymerisations; Papers (dashed line), patents (solid line) [KM05]*

### 1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Aufgrund der bisher beschriebenen Problemstellung, wie der Einhaltung gesetzlicher Bestimmungen, soll in dieser Arbeit ein möglichst universelles, kontinuierliches und umweltschonendes Verfahren zur Entfernung verschiedenster Substanzen aus Kunststoffen entwickelt werden. Anhand des Kapitels 1.2 wird deutlich, wie intensiv an Reinigungsmethoden für jegliche Art an Verunreinigungen geforscht wird. Viel versprechend erscheint besonders für höhermolekulare Verbindungen, die Extraktion mittels überkritischem Kohlendioxid. Nach dem neuesten Stand der Technik können höhermolekulare Verbindungen durch eine Festphasenextraktion aus der Kunststoffmatrix entfernt werden [NN04, KBD+01]. Dieses Verfahren wird jedoch in einem Batchprozess angewendet, weshalb ein separater Prozessschritt in Kauf genommen werden muss. Wirtschaftlicher erscheint dagegen die Extraktion aus der Schmelze. Zum einen kann dieser Reinigungsschritt direkt in den Aufbereitungsschritt

von Kunststoffen integriert werden, zum anderen ist mit einer besseren Reinigungswirkung zu rechnen, da in der Schmelze von einer beschleunigten Diffusion der Kontaminationen und des  $\text{CO}_2$  ausgegangen werden kann.

Die Schmelzeextraktion mit überkritischem  $\text{CO}_2$  bietet daher durch die besonderen Lösungseigenschaften von überkritischem  $\text{CO}_2$  prinzipiell die Möglichkeit höhermolekulare Verbindungen aus Kunststoffen zu entfernen. Die Entwicklung und Beurteilung eines solchen Reinigungsverfahrens ist Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit. Um ein ausreichendes Verständnis für den zu entwickelnden Prozess zu erhalten, erfolgt zunächst in Kapitel 2 eine grundlegende Betrachtung der Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid. Dazu gehört neben der Beschreibung des überkritischen Zustandes und die damit einhergehenden Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften überkritischer Fluide, ebenfalls eine Betrachtung der Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in überkritischem Kohlendioxid und der vorliegenden Transportvorgängen.

Als Extraktor dient ein gleichsinnig drehender Doppelschneckenextruder. Eine Übersicht über den prinzipiellen Aufbau eines Doppelschneckenextruders und eine theoretische Betrachtung für die Auslegung eines Extraktionsextruders erfolgt in Kapitel 3. Des Weiteren werden verschiedene Analyseverfahren zur Beurteilung der Wirksamkeit des Reinigungsverfahrens und das Simulationsprogramm MOREX für die Auslegung einer ersten Schneckenkonfiguration beschrieben.

Das Extraktionsverfahren wird in den folgenden beiden Kapiteln vor dem Hintergrund zweier unterschiedlicher Fragestellungen bearbeitet. Die Entfernung von Monomeren aus Neuwarematerial wird am Beispiel zweier Polyamid 12-Typen (PA 12) in Kapitel 4 untersucht. Hierzu werden in Kapitel 4.1 zunächst die Voruntersuchungen in kleinem Maßstab von 1 - 100 g zur Entfernung des Monomers Laurinlactam (LL) beschrieben, um die prinzipielle Eignung der Extraktion zur Entfernung von Laurinlactam nachzuweisen. Die gereinigten Proben werden mit verschiedenen Analysemethoden auf ihren Monomer-, Extrakt- und Endgruppengehalt hin untersucht. Anschließend erfolgt in Kapitel 4.2 eine Beschreibung der Konzeption und des Aufbaus einer geeigneten Anlagen- und Schneckenkonfiguration eines eng ineinander greifenden gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruders. Die Optimierung der Schneckenkonfiguration erfolgt mit Hilfe des am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) entwickelten Simulationsprogramms MOREX.

Die Schmelzeextraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> bietet durch die besonderen Lösungseigenschaften von überkritischem CO<sub>2</sub> neben der Entfernung von Monomeren prinzipiell auch die Möglichkeit komplexere Reinigungsaufgaben, wie sie beim Recycling von Kunststoffen anfallen, zur erfüllen. Daher wird im Kapitel 5 der Fokus der Untersuchungen auf die Reinigung von schadstoffdotiertem Polymer sowie auf die Handhabbarkeit des zu entwickelnden Reinigungsverfahrens gelegt. Die Untersuchungen dieses Verfahrens erfolgen im Hinblick auf das Recycling von Kunststoffkraftstoffbehältern an gezielt kontaminiertem PE-HD (high density polyethylen). Bei den zugegebenen Kontaminanten handelt es sich um eine Testmischung aus Kohlenwasserstoffen verschiedener Molekulargewichte in Anlehnung an einen Dieselkraftstoff.

In Kapitel 6 wird eine Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen und erzielten Ergebnisse vorgenommen. Abschließend erfolgt ein kurzer Ausblick auf die noch bestehenden Fragestellungen.

## 2 GRUNDLAGEN DER EXTRAKTION MIT ÜBERKRITISCHEN FLUIDEN

Die Extraktion<sup>1</sup> bezeichnet in der Verfahrenstechnik ein thermisches Trennverfahren, bei dem bestimmte Bestandteile mit einem flüssigen Extraktionsmittel aus einer flüssigen oder festen Probe herausgelöst werden. Bei einer flüssigen Probe dürfen sich die beiden Flüssigkeiten (Lösungsmittelphasen) nicht oder nur unvollständig mischen (Mischungslücke). Die Extraktion beruht auf den unterschiedlichen Löslichkeiten der zu trennenden Komponenten und geschieht im Wesentlichen in vier Schritten:

1. Gemisch und Lösungsmittel werden intensiv durchmischt, um eine möglichst große Oberfläche für den Stoffübergang zu schaffen.
2. Die abzutrennende Komponente aus dem Gemisch löst sich teilweise im Lösungsmittel (Einstellung eines Gleichgewichts).
3. Die beiden Lösungsmittelphasen müssen eine Mischungslücke aufweisen, damit es zu einer Phasentrennung kommt. Das primäre Lösungsmittel (die Raffinatphase) und das sekundäre Lösungsmittel (die Extraktphase), die nun einen Teil des zu extrahierenden Stoffes enthält, werden getrennt.
4. Die Extraktphase, welche die Übergangskomponente in sich angereichert hat, kann jetzt aufbereitet werden, um das reine Extrakt zu erhalten und das Extraktionsmittel wieder zu gewinnen.

Die Stofftrennung mit überkritischen Gasen (Fluidextraktion) ist mit der Extraktion nah verwandt. Überkritische Gase werden im Folgenden als überkritische Fluide<sup>2</sup> bezeichnet. Diese Stofftrennung vereinigt bis zu einem gewissen Grade die Merkmale der Extraktion und der Destillation. Daher wurde die Bezeichnung Destraktion<sup>3</sup> vorgeschlagen [FR95]. Die Destillation nutzt die unterschiedlichen Dampfdrücke der Komponenten, während bei der Extraktion die Eigenschaften der Stoffe entscheidend sind, die die zwischenmolekularen

---

<sup>1</sup> Der Begriff Extraktion besitzt seinen Ursprung im Lateinischen *extrahere* = herausziehen.

<sup>2</sup> Gase und Flüssigkeiten werden unter dem Begriff Fluide zusammengefasst, weil viele Eigenschaften von Gasen sich nur in ihrer Größenordnung (quantitativ), aber nicht grundsätzlich (qualitativ) von den Eigenschaften von Flüssigkeiten unterscheiden.

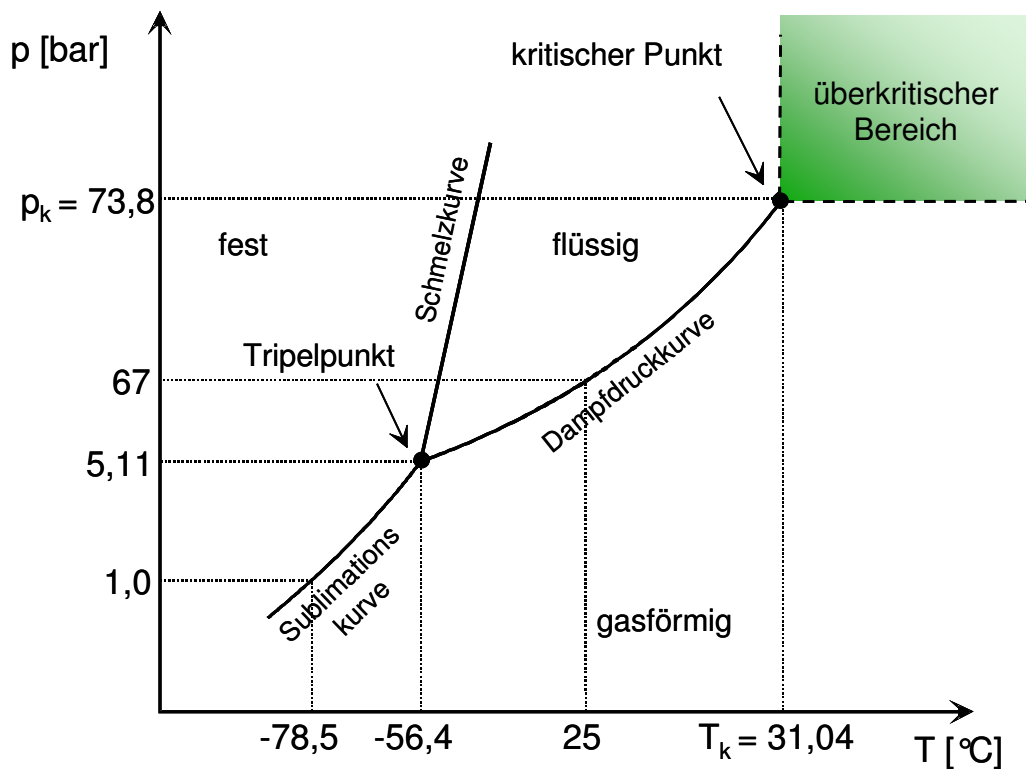
<sup>3</sup> Der Begriff leitet sich von den lateinischen Wörtern „*destillare*“ und „*extrahere*“ ab; jedoch hat sich dieser Begriff bisher nicht durchsetzen können.

Wechselwirkungen mit den Molekülen des Extraktionsmittels bestimmen. Die Extraktion und die Destillation zählen zu den wichtigsten Stofftrennungsmethoden. Überkritische Fluide als Lösungsmittel, d. h. als Extraktionsmittel im Sinne einer Flüssig-Flüssig-Extraktion, sind seit langem bekannt [Ger89]. Die Entwicklung des Verfahrens zur Stofftrennung mit überkritischen Fluiden begann erst Anfang der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts, obwohl grundlegende Befunde damals seit über 80 Jahren bekannt waren. Eines der wichtigsten Verfahren ist die Entasphaltierung von Erdöl mit Propan [Sch04].

## 2.1 Der überkritische Zustand

Im unterkritischen Zustand liegt ein Stoff in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in einem der drei Aggregatzustände „fest“, „flüssig“ oder „gasförmig“ vor, wie es am Beispiel des in Bild 2-1 gezeigten Druck/Temperatur-Phasendiagramms von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) deutlich wird. Die Übergänge der Aggregatzustände sind durch Sublimations-, Schmelz- und Dampfdruckkurve gekennzeichnet. Der Schnittpunkt der drei Kurven ist der Tripelpunkt, an dem der Stoff im Gleichgewicht zwischen den drei Aggregatzuständen liegt. Der weitere Verlauf der Dampfdruckkurve führt zum kritischen Punkt. Der Übergang in den überkritischen Bereich ist ein kontinuierlicher Prozess, bei dem keine definierte Phasengrenze überschritten wird [SQG87]. Der Übergang in den überkritischen Bereich ist daher in Bild 2-1 durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Demzufolge findet keine sprunghafte, sondern eine kontinuierliche Änderung der physikalischen Eigenschaften statt. Fluide, die sich im überkritischen Zustand befinden, liegen jenseits der kritischen Konstanten und lassen keinen Unterschied mehr zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase erkennen. Entdeckt wurde dieses Phänomen 1822 von Baron Cagniard de la Tour, der diesem Zustand den Begriff „überkritisch“ zuordnete.

Laut [BHS04] kann der überkritische Zustand über statistisch verteilte Regionen mit erhöhter Dichte und einer Struktur ähnlich der von Flüssigkeiten beschrieben werden. Die Ausmaße dieser Regionen liegen im Nanometer Bereich bei ca. 10-100 Å. Diese werden von Regionen mit geringerer Dichte und erhöhter ungeordneter Struktur aus komprimiertem Gas umgeben. Die Anzahl und Ausmaße dieser Regionen variieren deutlich in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Bild 2-1:  $p/T$ -Phasendiagramm von KohlendioxidFig. 2-1:  $p/T$ -phase diagram of carbon dioxide

## 2.2 Praktische Anwendungsverfahren überkritischer Fluide

Die Anwendungsfelder überkritischer Fluide sind vielseitig und reichen von der Lebensmittel- über die Pharma- bis hin zur Kunststoffindustrie. Zu Beginn wurden überkritische Fluide hauptsächlich für Extraktionen und in der Fluidchromatographie eingesetzt. Mittlerweile gibt es eine Vielzahl spezieller Anwendungsfelder für überkritische Fluide, z. B. in der chemischen Synthese bei Polymerisationen, bei homogen katalysierten Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen, bei der Cyclisierung langkettiger Verbindungen oder auch bei komplexen Stofftrennungen sowie bei der Entsalzung von Meerwasser oder bei der Regenerierung von Adsorbentien [SQG87, NN03c, Lei03]. In der Keramikindustrie ist ein neues Verfahren zur Entbinderung von Hochleistungskeramikbauteilen entwickelt worden [Feh04].

Die Anwendungsmöglichkeiten in der Stofftrennung umfassen Kohle- und Erdölprodukte, Naturstoffe und spezielle Anwendungen im Pharmabereich [BCMP01]. Das wohl bekannteste Verfahren im Bereich der Naturstoffextraktion ist die Entkoffeinierung von Kaffeebohnen [Sch04, Ger89]. Dieses Verfahren ist seit 1970 bekannt und ersetzt seitdem das ursprünglich mit dem toxischen Lösungsmittel Methylenchlorid durchgeführte Extraktionsverfahren.

In der Lebensmittelindustrie dienen überkritische Fluide zur schonenden Abtrennung von Fetten und Ölen aus pflanzlichen und tierischen Ausgangsmaterialien, zum Destrahieren von Kakaobutter aus Kakaobohnen, Sojaöl aus Sojabohnen sowie Gewürz- und Aromastoffen aus Gewürzen [DB01]. Darüber hinaus können Alkaloide und Isoprenoide aus Pflanzen abgetrennt werden, z. B. Nicotin aus Tabak oder Bitterstoffe aus Hopfen. Durch die Anwendung eines überkritischen Fluids als Extraktionsmittel entfällt die aufwändige Entfernung des Lösungsmittels.

Speziell in der Kunststofftechnik werden die vielfältigen Wechselwirkungen zwischen überkritischen Fluiden und der Polymermatrix genutzt, z. B. zur Herstellung von Schäumen sowohl im Extrusions- als auch im Spritzgießprozess, zur Imprägnierung von Materialien als auch bei der Oberflächenbeschichtung und zur Entfernung von toxikologisch bedenklichen Substanzen [SSM+96, DHFR84]. Ein Überblick über die vielseitigen Wechselwirkungsmöglichkeiten von überkritischen Fluiden am Beispiel von  $\text{CO}_2$  mit Polymeren und die damit einhergehenden Anwendungsfelder zeigt das Flussdiagramm in Bild 2-2. Die Bandbreite der Wechselwirkungen geht von im Grunde keinem Effekt bis hin zu stark ausgeprägten Effekten wie einer Auflösung oder sogar einer chemischen Zersetzung des Polymers. So kann eine Behandlung mit überkritischem Kohlendioxid zur präzisen Reinigung oder Oberflächenbeschichtung eingesetzt werden, wenn keine Wechselwirkung zwischen Polymer und überkritischem Kohlendioxid vorliegt. Die Wechselwirkung zwischen Polymer und überkritischem Fluid führt unter anderem zu einer Verringerung der Viskosität und senkt die Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Eine gute Löslichkeit von überkritischem Kohlendioxid im Polymer ist für das Schäumen von Polymeren oder deren Extraktion von großer Bedeutung. Die Fraktionierung von Polymeren oder für die Beschichtung ist dagegen eine Löslichkeit des Polymers im überkritischen Medium notwendig.

Ein aktuelles Beispiel für eine Polymerisation mit überkritischem  $\text{CO}_2$  ist Polytetrafluorethylen (PTFE) mit dem Handelsnamen Teflon<sup>®</sup>. Der Polymerisationsprozess wird nicht mehr, wie bisher mit fluorierten Kohlenwasserstoffen (FKW) durchgeführt, sondern mit überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel [NN02a]. Dieses nach dem neuen Herstellungsverfahren produzierte PTFE ist von DuPont im Jahr 2002 auf den Markt gebracht worden. Einige Fluide, die zur Extraktion verwendet werden können, sind in Tabelle 2-1 mit ihren kritischen Konstanten  $T_k$  und  $p_k$  aufgelistet.

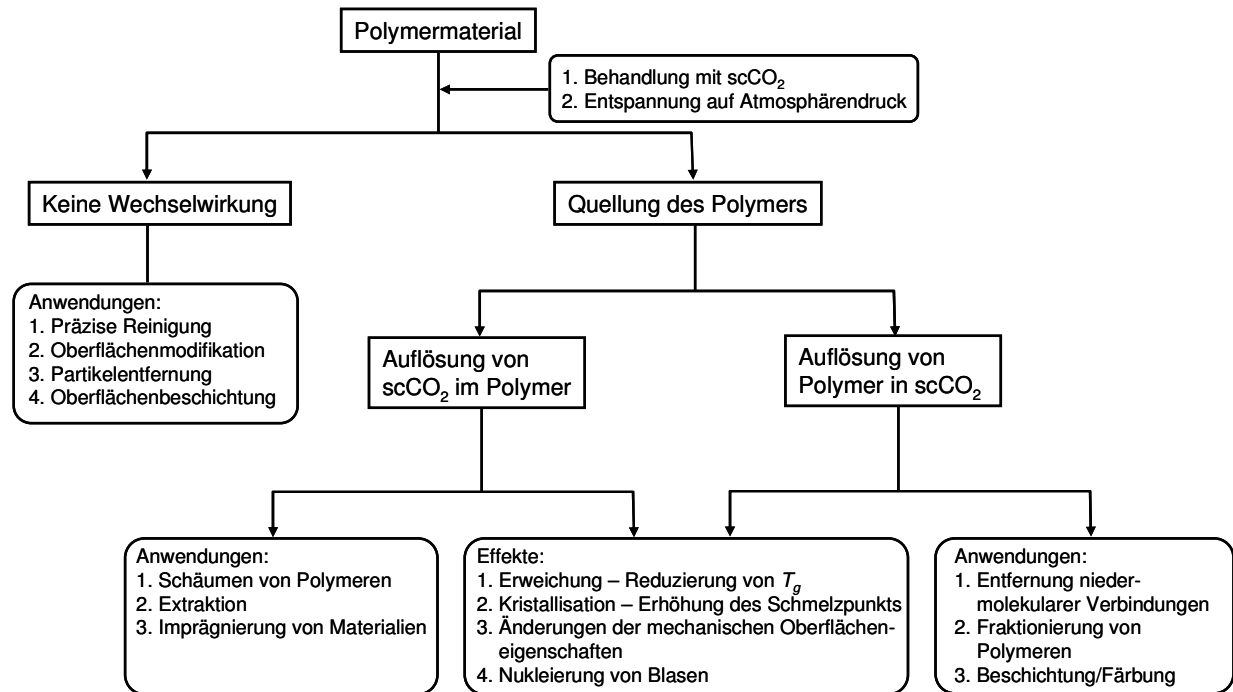


Bild 2-2: Flussdiagramm der Wechselwirkungen von überkritischem Kohlendioxid ( $\text{scCO}_2$ ) mit Polymeren [SSM+96]

Fig. 2-2: Flow diagram of the interactions of supercritical carbon dioxide ( $\text{scCO}_2$ ) with polymers [SSM+96]

Tabelle 2-1: Kritische Konstanten verschiedener Substanzen [Shi96]

Table 2-1: Critical constants of different substances [Shi96]

| Überkritisches Fluid | $T_k$ [°C] | $p_k$ [bar] |
|----------------------|------------|-------------|
| Ethylen              | 9,3        | 50,4        |
| Fluoroform           | 25,9       | 47,5        |
| Kohlendioxid         | 31,1       | 73,8        |
| Ethan                | 32,2       | 48,8        |
| Propan               | 96,7       | 42,5        |
| Dimethylether        | 127,0      | 53,3        |
| n-Butan              | 152,0      | 38,0        |
| Methanol             | 240,0      | 79,5        |
| Wasser               | 374,2      | 220,5       |

### 2.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften von überkritischen Fluiden

Heutzutage hat sich der Einsatz von überkritischen Fluiden als alternative Lösungsmittel in vielen Bereichen der Industrie durchgesetzt. Der Grund für das enorme Interesse an überkritischen Fluiden liegt in ihren spezifischen Eigenschaften, in denen sie die Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen vereinen. So weisen sie in der Nähe des kritischen Punktes eine hohe Dichte in der Größenordnung von Flüssigkeiten, eine vergleichsweise niedrige Viskosität ähnlich der des gasförmigen Zustands und einen Diffusionskoeffizienten auf, der zwischen dem Wert einer Flüssigkeit und eines Gases liegt.

Tabelle 2-2 listet die physikalischen Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und überkritischen Fluiden im Vergleich auf [SQG87]. Aus diesen Werten ergeben sich die für eine Extraktion herausragenden Lösungseigenschaften.

*Tabelle 2-2: Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und überkritischen Fluiden [SQG87]*

*Table 2-2: Comparison of physical properties gases, liquids and supercritical fluids [SQG87]*

| Parameter             | Einheit            | Gas (1 bar, 25 °C) | Flüssigkeit (25 °C) | überkritisches Fluid                |
|-----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Dichte                | g/cm <sup>3</sup>  | 10 <sup>-3</sup>   | 1                   | 0,2 – 0,9                           |
| Diffusionskoeffizient | cm <sup>2</sup> /s | 10 <sup>-1</sup>   | 5·10 <sup>-6</sup>  | 10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>-4</sup> |
| Viskosität            | mPa·s              | 10 <sup>-2</sup>   | 1                   | 10 <sup>-2</sup>                    |

Die flüssigkeitsähnliche Dichte der überkritischen Fluide ist für die gute Löslichkeit vieler auch höhermolekularer Substanzen verantwortlich. Eine hohe Dichte bietet eine größere Anzahl an chemischen Wechselwirkungsmöglichkeiten und ist damit in Kombination mit der geringen Viskosität vermutlich einer der Hauptursachen für die guten Lösungseigenschaften überkritischer Fluide. Die Dichte wiederum ist druck- und temperaturabhängig. Diese Abhängigkeit ist in Bild 2-3 am Beispiel von Kohlendioxid aufgetragen [Jou02]. In der Nähe des kritischen Punktes sind die Änderungen der Dichte in Abhängigkeit von Druck und Temperatur am größten, wodurch die Löslichkeit verschiedener Substanzen im überkritischen Kohlendioxid leicht einstellbar ist. Die Dichte von CO<sub>2</sub> für Drücke oberhalb von 100 bar erreicht Werte, die sich mit denen von Flüssigkeiten vergleichen lassen. Mit zunehmender Temperatur wiederum sinkt die Dichte. Demnach führen ein höherer Druck und eine niedrigere Temperatur zu einer hohen Dichte und damit zu einer verbesserten Löslichkeit. In

Druckbereichen oberhalb von 200 bar verändert sich die Dichte nur noch geringfügig in Abhängigkeit des Druckes.

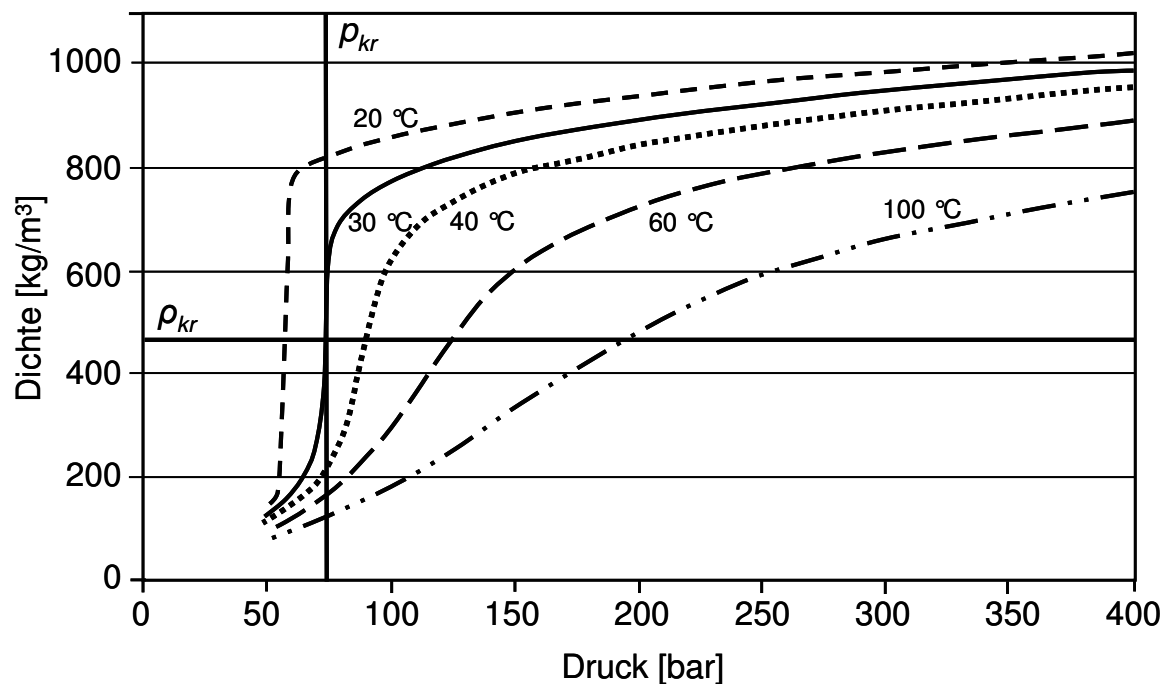


Bild 2-3: Dichte von CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Jou02]

Fig. 2-3: Density of CO<sub>2</sub> in dependence on pressure and temperature [Jou02]

Die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  ist ein Maß für die Polarität eines Lösungsmittels und damit für die Fähigkeit, polare Substanzen zu lösen [Gün05]. Sie ist ebenfalls von Druck und Temperatur abhängig. Nahe dem kritischen Punkt ist die Zunahme der Dichte und der Dielektrizitätskonstante am deutlichsten ausgeprägt, vgl. Bild 2-4 [MKU93]. Diese Eigenschaft kann demnach ebenfalls für die Stofftrennung herangezogen werden. Da die ermittelten Dielektrizitätskonstanten für CO<sub>2</sub> mit einem Wert nahe 1 niedrig sind, handelt es sich bei reinem überkritischem CO<sub>2</sub> um ein unpolares Lösungsmittel. Die Dielektrizitätskonstante von Ethanol liegt bei 25,7 und von Wasser bei 80,4 bei 20 °C und Atmosphärendruck. Zur Extraktion von polaren Substanzen werden daher dem überkritischen Kohlendioxid Cosolventien, wie Ethanol zugesetzt. Sie ermöglichen eine gezielte Einstellung der Polarität des Extraktionsmittels [DWLJ87, JP84, NKHY94].

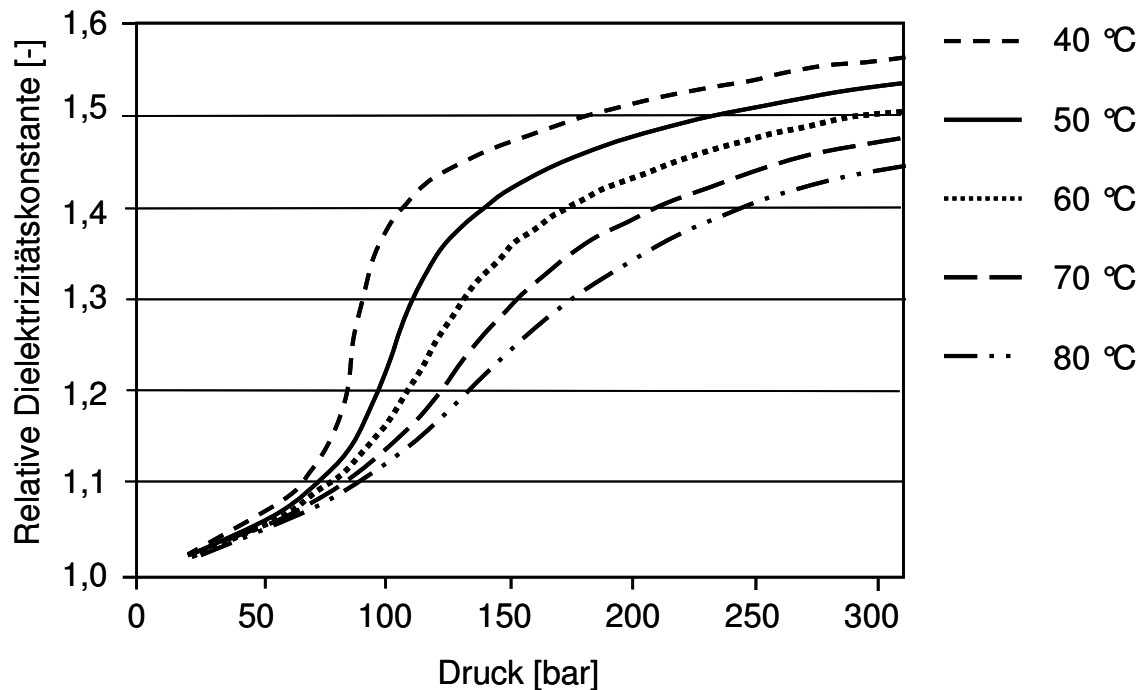


Bild 2-4: Relative Dielektrizitätskonstante von  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [MKU93]

Fig. 2-4: Relative permittivity of  $\text{CO}_2$  in dependence on pressure and temperature [MKU93]

## 2.4 Überkritisches Kohlendioxid

Ausschlaggebend für die Wahl eines Lösungsmittels sind neben dem erwünschten Lösungsvermögen und der Wirtschaftlichkeit weitere Gesichtspunkte wie Dichte, Viskosität und die physiologische Unbedenklichkeit. Aus umwelttechnischer Sicht und aufgrund physikalischer und chemischer Eigenschaften, wie einer hohen Inertheit, einem einfach zu realisierenden kritischen Punkt, einer sehr guten Benetzungseigenschaft und einem einfach einstellbaren Lösungsverhalten, welches die Separierung erleichtert, zeichnet sich besonders überkritisches Kohlendioxid als alternatives Lösungsmittel aus. Die kritischen Konstanten für Kohlendioxid ( $T_k = 31,04 \text{ °C}$ ;  $p_k = 73,83 \text{ bar}$ ) wurden 1875 von T. Andrews entdeckt. Weitere Informationen zu den Eigenschaften von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) sind dem Anhang 9.1 bzw. [Kra02, NN05b, NN03d] zu entnehmen.

Überkritisches Kohlendioxid weist Lösungseigenschaften ähnlich denen konventioneller Lösungsmittel auf. Beispiele für konventionelle Lösungsmittel sind Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und Heptan. Zudem ist Kohlendioxid ungiftig, nicht brennbar und leicht verfügbar. Es besitzt moderate, gut realisierbare kritische Parameter von  $T_k = 31,04 \text{ °C}$  und

$p_k = 73,83$  bar, vgl. Tabelle 2-1. Die kritische Dichte beträgt  $\rho = 0,4676$  g/cm<sup>3</sup> und liegt damit nur wenig unterhalb der Dichte konventioneller Lösungsmittel. Tabelle 2-3 zeigt die physikalischen Eigenschaften von Kohlendioxid für den gasförmigen, flüssigen und überkritischen Zustand.

*Tabelle 2-3: Physikalische Eigenschaften von Kohlendioxid [Kra02]*

*Table 2-3: Physical properties of carbon dioxide [Kra02]*

| Parameter             | Einheit            | Gas              | Flüssigkeit        | überkritisch       |
|-----------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| Dichte                | g/cm <sup>3</sup>  | 10 <sup>-3</sup> | 0,6 – 1,6          | 0,4 – 1,0          |
| Diffusionskoeffizient | cm <sup>2</sup> /s | 10 <sup>-1</sup> | 2·10 <sup>-6</sup> | 7·10 <sup>-3</sup> |
| Viskosität            | mPa·s              | 10 <sup>-2</sup> | 3                  | 3·10 <sup>-2</sup> |

Die guten Lösungseigenschaften von CO<sub>2</sub> auch für höhermolekulare Substanzen sind in einer Vielzahl an Forschungsaktivitäten untersucht und nachgewiesen worden. Im Hinblick auf die Reinigung von regenerierten Kunststoffkraftstoffbehältern ist vor allem die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen von Interesse. Unter anderem beschäftigen sich die Arbeiten [BPC+00, BBC92, JM04, STTM02, UN92, NR02, Jou02] intensiv mit der Beschreibung und Vorhersage der Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in CO<sub>2</sub>. Anhand dieser Arbeiten wird deutlich, dass Kohlenwasserstoffe bis C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> in überkritischem CO<sub>2</sub> eine unbegrenzte Löslichkeit, d. h. eine Mischbarkeit in beliebigen Mengenverhältnissen, aufweisen. Zudem lösen sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe deutlich besser als ihre gesättigten Analoga, vgl. Tabelle 2-4.

*Tabelle 2-4 Löslichkeiten in überkritischem Kohlendioxid (p = 170 bar, T = 25 °C) [Jou02]*

*Table 2-4: Solubility in supercritical carbon dioxide (p = 170 bar, T = 25 °C) [Jou02]*

| Substanz        | Löslichkeit [%] |
|-----------------|-----------------|
| Alkane, n ≤ 12  | Unbegrenzt      |
| n-Tetradecan    | 16              |
| n-Octadecan     | 3               |
| l-Octadecen     | 10              |
| Naphthalin      | 2               |
| n-Heptylalkohol | 6               |
| Phenol          | 3               |
| Benzoessäure    | 0,4             |

Eine gute Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen bis  $C_{28}H_{58}$  wird ebenfalls belegt, vgl. Kapitel 2.5. Nachteilig wirkt sich bei Kohlendioxid, wie bereits in Kapitel 2.3 kurz erläutert, seine eingeschränkte Löslichkeit bezüglich vieler polarer Substanzen aufgrund seiner geringen Polarität aus.

## 2.5 Löslichkeit von n-Alkanen in $scCO_2$

Die guten Lösungseigenschaften von überkritischem Kohlendioxid auch für höhermolekulare Substanzen ist in einer Vielzahl an Forschungsaktivitäten untersucht und nachgewiesen worden [BBC92, BCMP01, CG97, DB01, JM04, KHR81, LJ96, NZJ97, SR86, STN91]. Im Hinblick auf die Reinigung von PE-HD aus Kunststoffkraftstoffbehältern ist vor allem die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen von Interesse.

Im Zusammenhang mit der Debinderung von Keramikbauteilen beschäftigt sich unter anderem [BPC+00, SVGK02] mit der Vorhersage der Löslichkeit von n-Alkanen (Paraffinwachsen) in überkritischem Kohlendioxid. Die Extraktion von Paraffinwachsen wird von der Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid und der Diffusion der gelösten Paraffine bestimmt. Die Löslichkeit wird maßgeblich durch die Polaritäten des Extraktionsmittels und der zu lösenden Substanzen beeinflusst.

Zur Vorhersage der Löslichkeit von Substanzen in überkritischem Kohlendioxid wurden verschiedene Modelle aufgestellt und untersucht. Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Modelle kann der angegebenen Fachliteratur entnommen werden [BBC92, BPC+00, CPS98, GHK85, JM04, KHR81, NR02, NZJ97, PAHS89, Shi96, SVGK02, SR86]. Nach Aussagen der oben genannten Literatur sind die n-Alkane bis  $C_{28}H_{58}$  bei  $T = 40\text{ °C}$  und bis  $p = 250\text{ bar}$  gut löslich. Die Löslichkeit nimmt bei einer weiteren Anzahl an Kohlenstoffatomen ( $> 28$ ) drastisch ab. So ist laut [BPC+00]  $n-C_{36}H_{74}$  nicht mehr in überkritischem Kohlendioxid löslich. In [NN04, KBD+01] ist überkritisches Kohlendioxid speziell für die Reinigung von Kunststoffkraftstoffbehältern in fester Phase untersucht und bestätigt worden. Die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen und anderen nicht flüchtigen Verbindungen in überkritischem Kohlendioxid kann als wissenschaftlich bestätigt angesehen werden. Dieser Beitrag hat zum Gegenstand, diese Eignung zur Reinigung einer Kunststoffschmelze in einem kontinuierlichen Prozess zu untersuchen.

## 2.6 Stofftransport in Polymeren

Polymere Werkstoffe sind aufgrund ihres strukturellen Aufbaus für Gase oder Dämpfe durchlässig. Die Folge ist ein Eindringen der Gase oder Dämpfe in bzw. Durchdringen durch die Kunststoffbauteile. Dieser Vorgang, der als Permeation bezeichnet wird, beschreibt den gesamten Prozess des Stofftransportes, der in vier Schritte unterteilt werden kann [MHMS02]:

- Adsorption (Anlagerung des Gases an eine Matrix)
- Absorption (Eindringen in die Matrix)
- Diffusion (Durchwandern einer Matrix)
- Desorption (Austreten aus der Matrix)

Die Permeation ist für die Kontaminierung von Kunststoffkraftstoffbehältern verantwortlich. Diese in den Werkstoff eindiffundierten Kontaminationen gilt es, in einem Reinigungsverfahren zu entfernen. Bleiben die Kontaminaten im Werkstoff enthalten, so führen sie z. B. bei einer materiellen Wiederverarbeitung des Materials zu erheblichen Eigenschaftseinbußen.

Für die Reinigung von Polymeren mittels überkritischen Gasen spielen die Diffusion und die Löslichkeit eine entscheidende Rolle. Die Diffusion kann durch Platzwechselforgänge der Monomere oder Kontaminationen (Penetranten) innerhalb des Polymers erklärt werden, d. h. die Diffusion beruht auf der Bewegung kleinster Teilchen (Brownsche Molekularbewegung), die diese Teilchen bei entsprechender Temperatur aufgrund ihrer Energie aufweisen. Sie führt im Allgemeinen zu einem Konzentrationsausgleich, dessen treibende Kraft die Entropiezunahme ist. Bei festgelegtem Druck und festgelegter Temperatur ist daher der Gradient der Konzentration  $c$  die treibende Kraft des Diffusionsstroms  $J$ . Das 1. Ficksche Gesetz stellt in seiner eindimensionalen Form den Zusammenhang zwischen dem Diffusionsstrom  $J$  bzw. der Diffusionsgeschwindigkeit und der Konzentrationsabnahme  $dc$  auf einer Strecke  $dx$  quantitativ dar, vgl. Gleichung (2-1) [FR95]:

$$J = \frac{dm}{dt} = -D \cdot A \cdot \rho \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2-1)$$

Hierbei steht  $J$  für den Diffusionsstrom,  $m$  für die Masse des diffundierenden Stoffes,  $t$  für die Zeit,  $D$  für den Diffusionskoeffizienten,  $A$  für die dem diffundierenden Stoff angebotene Fläche,  $\rho$  für die Dichte,  $c$  für die Konzentration und  $x$  für die Ortskoordinate. Demnach ist der Diffusionsstrom durch die Grenzschicht proportional zum Diffusionskoeffizienten und dem Konzentrationsgradienten  $dc/dx$ . Das erste Ficksche Gesetz beschreibt einen zeitlich konstanten Diffusionsfluss. Für instationäre Prozesse, bei denen sich die Konzentration mit der Zeit ändert, gilt für den zeitlichen Konzentrationsverlauf bei einem konstanten Diffusionskoeffizienten das zweite Ficksche Gesetz, vgl. Gleichung 2-2:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2-2)$$

Ein instationärer Prozess liegt z. B. in einem Doppelschneckenextruder vor.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion aufgrund der oben genannten Brownschen Molekularbewegung wird durch einen Arrhenius-Ansatz für den Diffusionskoeffizienten beschrieben [MHMS02]:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2-3)$$

Dabei ist  $D_0$  für das jeweilige System aus Polymer und Extraktionsfluid eine Konstante,  $E_D$  die Aktivierungsenergie der Diffusion,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Aus Gleichung 2-3 wird ersichtlich, dass der Diffusionskoeffizient und demzufolge auch die Diffusionsgeschwindigkeit in Gleichung 2-2 mit zunehmender Temperatur ansteigen.

[SFT+99] hat sich intensiv mit der Ermittlung und Berechnung von Diffusionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  in PE, PE-HD und PS bei hohen Drücken und Temperaturen beschäftigt. Die aus diesen Untersuchungen hervorgehenden Diffusionskoeffizienten sind für das System  $\text{CO}_2$ /HDPE in Abhängigkeit des mittleren Gewichtsanteils des  $\text{CO}_2$  im Polymer für 180 °C in Bild 2-5 aufgetragen. Sie zeigen eine geringe Konzentrationsabhängigkeit. Die Größenordnung für den Diffusionskoeffizienten beträgt  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ .

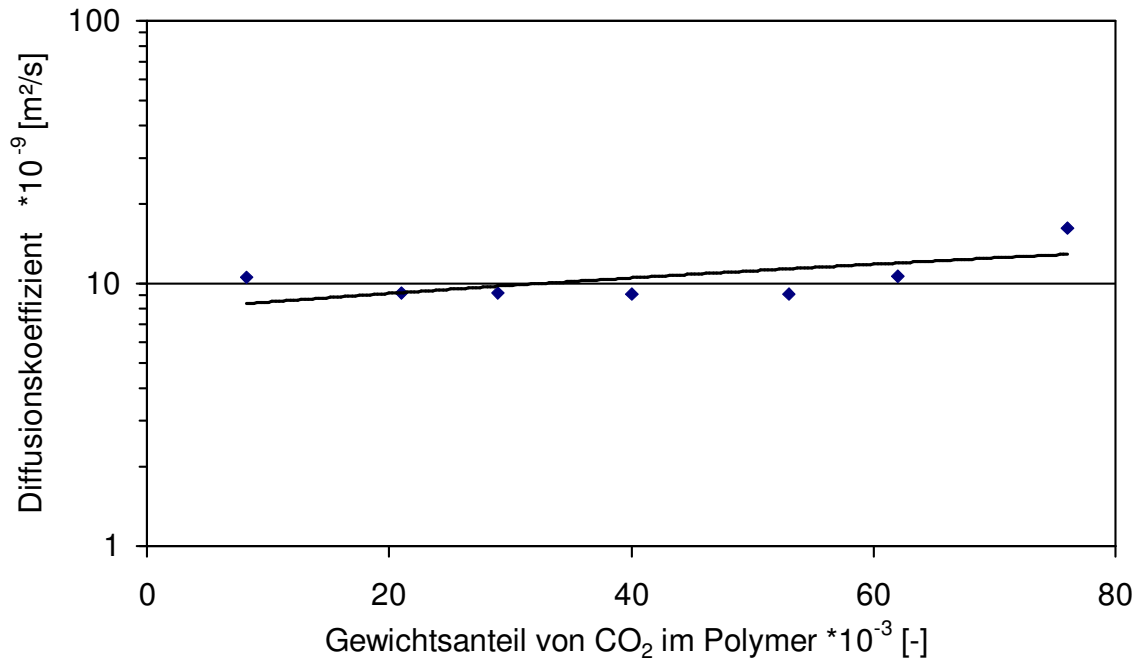


Bild 2-5: Diffusionskoeffizient von CO<sub>2</sub> in PE-HD in Abhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Anteils [SFT+99]

Fig. 2-5: Diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> in PE-HD in dependence of CO<sub>2</sub> content [SFT+99]

Eine weitere wichtige Rolle spielt die Absorption, d. h. das Eindringen und Lösen von Gasen in einen Feststoff, bis eine Sättigung erreicht wird. Nähert sich das Polymer seiner Sättigungsgrenze, wird nach Gleichung 2-2 aufgrund des sinkenden örtlichen Konzentrationsunterschiedes die Diffusionsgeschwindigkeit geringer. Das Henrysche Gesetz stellt einen linearen Zusammenhang zwischen der erreichten Konzentration  $c$  des Gases, d. h. der Sättigungsgrenze im Feststoff und dem Beladungsdruck des Gases her, vgl. Gleichung 2-4.

$$c = S \cdot p \quad (2-4)$$

$S$  bezeichnet in diesem Fall die Sorptionskonstante (Henrykonstante) und  $p$  den Partialdruck der Fluidphase. Wie die Diffusion wird auch die Löslichkeit durch die Temperatur beeinflusst [SFT+99]. Während die Diffusion durch die größer werdenden Molekülabstände aufgrund der thermisch induzierten Schwingungen begünstigt wird, sinkt die maximale Aufnahmefähigkeit aus eben diesem Grund. Durch die stärkere Schwingung der Moleküle wird ein größeres Aufenthaltsvolumen benötigt, wodurch weniger Volumen zur Fluidaufnahme zur Verfügung steht. Auch im Falle der Sorption  $S$  wird die Temperatur durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$S = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right) \quad (2-5)$$

$S_0$  bezeichnet die Sorptionskonstante, die von der Paarung des Polymers und des Fluids abhängig ist, wobei das Fluid einen größeren Einfluss besitzt.  $H_s$  bezeichnet die Lösungsenthalpie,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur.

Für schmelzeförmige Polymere sind mehrere Korrelationen zur Bestimmung der Sorptionskonstante vorgeschlagen worden, die sich jedoch nur gut für organische Dämpfe eignen [SFT+99]. Weniger gut ist die Vorhersage für Gase mit einer niedrigeren kritischen Temperatur, wie Stickstoff oder Wasserstoff, da diese Substanzen eine so genannte „umgekehrte Löslichkeit“ bei höheren Temperaturen zeigen, in der die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Die Löslichkeit der Gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ , die eine geringe kritische Temperatur aufweisen, ist von [SFT+99] ebenfalls für PP, PS und PE-HD untersucht worden. Die ermittelten Löslichkeiten für PE-HD in Abhängigkeit von verschiedenen Temperaturen und Drücken sind der Tabelle 2-5 zu entnehmen.

*Tabelle 2-5: Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in PE-HD bei verschiedenen Temperaturen und Drücken [SFT+99]*

*Table 2-5: Solubility of  $\text{CO}_2$  in PE-HD at different temperatures and pressures [SFT+99]*

| Temperatur [°C] | Druck [bar] | Löslichkeit [ $10^{-3} \text{ g}_{\text{Gas}}/\text{g}_{\text{Polymer}}$ ] |
|-----------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 160             | 69,36       | 4,07                                                                       |
|                 | 110,66      | 7,47                                                                       |
|                 | 136,44      | 9,75                                                                       |
|                 | 152,86      | 11,42                                                                      |
|                 | 163,47      | 12,30                                                                      |
| 180             | 70,55       | 3,50                                                                       |
|                 | 113,26      | 6,71                                                                       |
|                 | 140,13      | 8,90                                                                       |
|                 | 157,62      | 10,05                                                                      |
|                 | 168,96      | 10,94                                                                      |
| 200             | 66,08       | 3,19                                                                       |
|                 | 107,31      | 5,51                                                                       |
|                 | 133,44      | 7,46                                                                       |
|                 | 150,34      | 8,73                                                                       |
|                 | 170,19      | 10,33                                                                      |

Stickstoff weist eine höhere Löslichkeit in PE-HD auf als  $\text{CO}_2$ . Die Löslichkeiten sowohl von  $\text{CO}_2$  als auch von  $\text{N}_2$  steigen bei gleich bleibender Temperatur nahezu linear mit dem Druck an. Dieser Trend ist dem Diagramm in Bild 2-6 zu entnehmen. Jedoch verringert sich die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in PE-HD bei steigender Temperatur, wohingegen die Löslichkeit von  $\text{N}_2$  mit steigender Temperatur steigt. Der Einfluss des Molekulargewichts auf den Löslichkeitsparameter kann in dem angegebenen Temperaturbereich vernachlässigt werden. Für PE-HD wird laut diesen Untersuchungen bei einer Temperatur von  $200\text{ °C}$  eine  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit von  $5,51 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{Gas}}/\text{g}_{\text{Polymer}}$  ermittelt.

Die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in PP und PE-HD ist 1,7- bis 2-mal höher als in PS. Hierdurch wird der Einfluss des Polymers auf die Löslichkeit deutlich. Ein Vergleich der Löslichkeiten von fluorierten Kohlenwasserstoffen (FKW) in PE-HD zeigt eine ähnliche Größenordnung wie bei  $\text{CO}_2$ . Weiterführende Literatur zu dieser Thematik bietet u. a. [Aub98, CPS98].

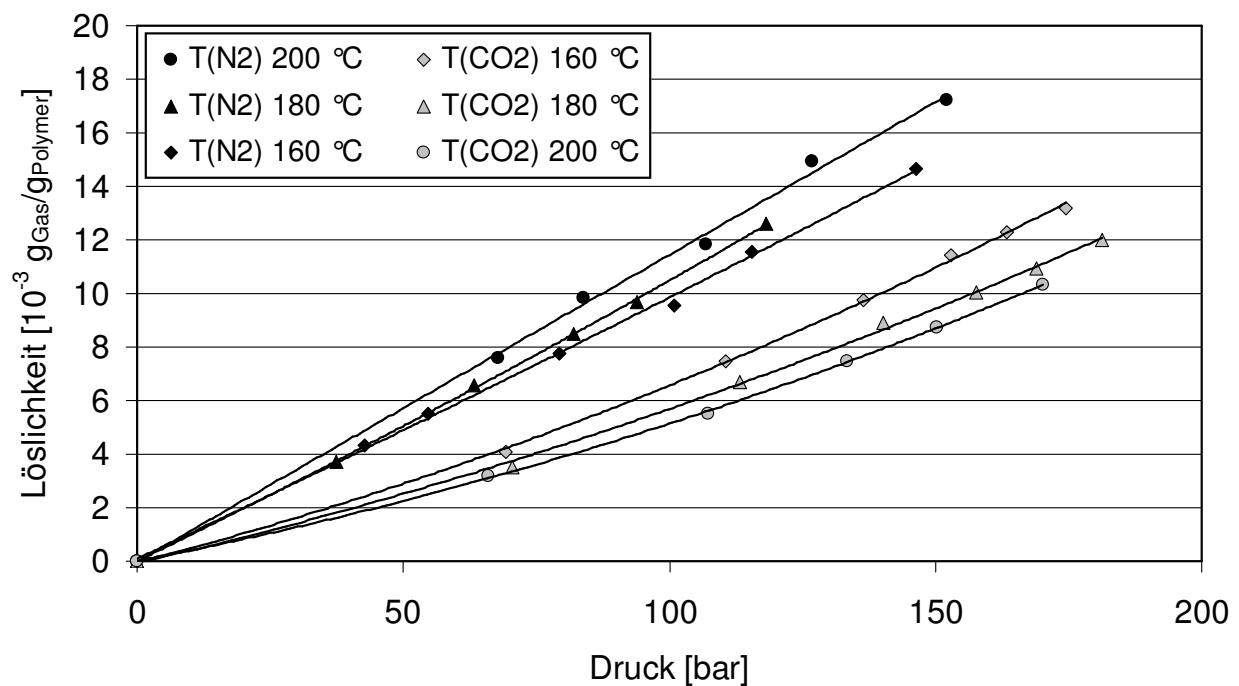


Bild 2-6: Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  in PE-HD [SFT+99]

Fig. 2-6: Solubility of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  in PE-HD [SFT+99]



### 3 DER DOPPELSCHNECKENEXTRUDER ALS EXTRAKTOR

Die Aufbereitung des Rohstoffs Polymer als auch die Herstellung von Halbzeugen und Formteilen erfolgt durch den Einsatz von Schneckenmaschinen, die in einer Vielzahl an Bauformen zur Verfügung stehen. Zur Anwendung im Extrusionsprozess kommen überwiegend der Einschneckenextruder, der Doppelschneckenextruder in einer gleichläufigen und einer gegenläufigen Variante als auch einige Sonderbauarten, wie der Planetwalzen- oder Ringextruder in Frage.

In der industriellen Anwendung sind jedoch trotz der verschiedensten Maschinentypen überwiegend der Einschnecken- und der dicht kämmende Doppelschneckenextruder in Gebrauch. Doppelschneckenextruder sind Einschneckenextrudern in vielen verfahrenstechnischen Aufgaben deutlich überlegen. Dies gilt besonders für Misch- und Scheraufgaben, sehr hohe Durchsätze und Materialien, die zum Wandgleiten neigen sowie für verfahrenstechnische Aufgaben, die eine Selbstreinigung der Schnecken erfordern. Dagegen sind Doppelschneckenextruder, bezogen auf den Durchsatz, häufig teurer als Einschneckenextruder. Ein wirtschaftlicher Einsatz ergibt sich für Doppelschneckenextruder aus der größeren Verarbeitungsbreite und den kürzeren Maschinenbauarten. Viele Verfahren sind sogar nur auf Doppelschneckenextrudern durchführbar [NN98b].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Möglichkeit, Polymere mittels einer Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder zu reinigen. Daher werden im Folgenden zunächst der Aufbau und die Funktionsweise eines Doppelschneckenextruders, als auch die Anforderungen an einen Doppelschneckenextruder als Extraktor betrachtet. Abschließend wird kurz auf das in den Versuchen verwendete Simulationsprogramm für die Auslegung von Doppelschneckenextrudern eingegangen.

#### 3.1 Der gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder

Der gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder wird aufgrund seiner hervorragenden Mischwirkung überwiegend in der Rohstoffaufbereitung (Compoundierung) eingesetzt. Der grundsätzliche Aufbau eines Doppelschneckenextruders besteht aus Motor, Getriebe, Getriebe-  
belaterne mit Schneckenkupplung, Gehäuse und zwei Schnecken. Sowohl die Schnecken mit den aufgeschobenen Schneckenelementen als auch das Gehäuse bestehend aus geschlossenen

und offenen Gehäuseschüssen sind modular aufgebaut und weisen daher eine hohe Flexibilität bezüglich der gewünschten Prozessführung auf. Dadurch, dass die Schnecken dicht kämmend ausgeführt sind, wird der Schneckengrund der einen Schnecke durch den Schneckensteg der anderen Schnecke von Polymer befreit. So entsteht ein Selbstreinigungseffekt, durch den Ablagerungen und sehr lange Verweilzeiten vermieden werden. Der thermische Abbau des Polymers reduziert sich ebenfalls. Die Folge ist eine kurze Selbstreinigungszeit, z. B. bei Chargenwechsel [NN98b]. Bei diesem Doppelschneckenextruder handelt es sich um ein axial offenes System, weshalb bei einer Teilfüllung der Verfahrenseinheit eine große Polymeroberfläche, z. B. zur Entgasung zur Verfügung steht.

Die Zuführung des Granulats erfolgt dosiert. Gründe sind die größere Rezepturgenauigkeit bei der getrennten Dosierung mehrerer Komponenten, die Einbindung der Dosierung in eine SPS-Steuerung und die größere Flexibilität durch die veränderbare Energieeinleitung infolge des variablen Durchsatz-Drehzahlverhältnisses (Füllgrad). Zudem ermöglicht die dosierte Fahrweise die bereits beschriebene Teilfüllung des Produktraumes, wodurch zusätzliche Prozessschritte, wie das Entgasen oder Zudosieren in ungefüllte Bereiche vorgenommen werden können. Das Dosieren von gasförmigen oder flüssigen Additiven wird mit Einspritzventilen durchgeführt, die über Anschlussbohrungen platziert werden.

Zusammengefasst ergeben sich für einen gleichläufigen, dicht kämmenden Doppelschneckenextruder folgende wichtigsten Vorteile:

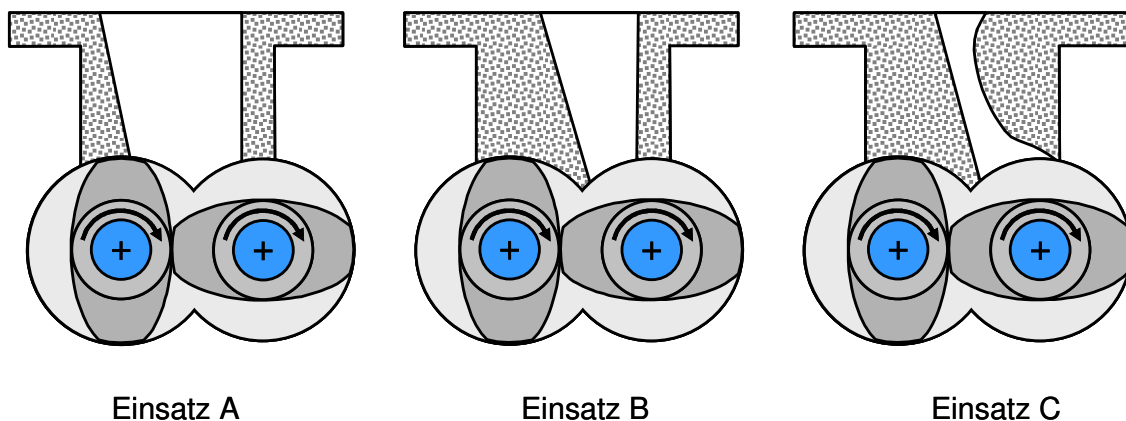
- Hohe Flexibilität durch eine modulare Bauweise von Schnecken und Gehäuse
- Förderung sowohl niedrig als auch hochviskoser Lösungen und Schmelzen
- Selbstreinigungseffekt
- Geringe Verweilzeit in Abhängigkeit der Schneckenkonfiguration
- Gute Mischwirkung durch den Einsatz verschiedener Misch- und Knetelemente

### **3.1.1 Prinzipieller Aufbau der Verfahrenseinheit**

Je nach Aufgabenstellung werden Verfahrensteillängen von 10 bis 14 Gehäuseabschnitten verwendet. Dies entspricht etwa einem Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis ( $L/D$ ) zwischen 40 und 56. In das gekühlte Einlaufgehäuse wird das Polymer gravimetrisch oder volumetrisch

dosiert zugegeben. Die gravimetrische Dosierung ist der volumetrischen Dosierung vorzuziehen, da sie eine höhere Dosiergenauigkeit und Reproduzierbarkeit aufweist. Die gleichsinnig drehenden, dicht ineinander greifenden Schneckenwellen des Extruders dienen zur Förderung und Verdichtung des Materials. Die Schneckenkonfiguration wird je nach Verfahrenszone und Verfahrensaufgabe (Fördern, Mischen, Kneten) mit unterschiedlichen Schnecken-elementen bestückt. Jedes Gehäuse, ausgenommen das Einlaufgehäuse, wird über eine eigene Regelzone elektrisch beheizt oder gekühlt. Die Kühlung erfolgt in der Regel über eine mit Wasser gefüllte Verteilerbatterie.

Zum Entlüften, Entgasen und Dosieren werden Zylinder mit einer vertikalen Öffnung eingesetzt. Beim Entgasen lassen sich vertikale offene Zylinder mit speziellen Einsätzen optimal an die Polymereigenschaften und den zu entgasenden Gasvolumina anpassen. Die Entgasungseinsätze unterscheiden sich in dem Ausmaß, in dem sie die Schnecken abdecken, vgl. Bild 3-1. Einsatz A dient zur Entgasung großer Mengen an Monomeren, Lösungsmitteln oder Schleppmitteln aus niedrigviskosen Schmelzen; hierfür wird eine großflächige Entgasungsöffnung benötigt. Für hochviskose wandhaftende Schmelzen eignet sich der Entgasungseinsatz vom Typ B. Dieser Einsatz hindert die Schmelze daran, an der Wand der rechten Schnecke Rollbewegungen durchzuführen. Bei sehr hochviskosen Polymeren, wie sie in den folgenden Untersuchungen eingesetzt werden, liegt abhängig von der Polymertemperatur mitunter keine Wandhaftung zwischen Schmelze und Zylinder vor. Dadurch können sich so genannte „Schmelzebälle“ bilden, die nicht mehr von der Schnecke eingezogen werden können. Die Schnecken müssen daher so weit wie möglich abgedeckt werden, wie es bei Entgasungseinsatz C der Fall ist. Schaugläser auf der Oberseite der Entgasungsdome dienen zur Beobachtung der Einsätze.



*Bild 3-1: Verschiedene Bauformen von Entgasungseinsätzen*

*Fig. 3-1: Different designs of degassing ports*

### 3.1.2 Schneckenauslegung

Die Schneckenauslegung bedarf großer Sorgfalt und erfolgt bis heute nahezu empirisch. Jede Zone im Compoundierprozess wird der Aufgabe entsprechend ausgelegt. Die Einzugszone wird bei der Zudosierung von Granulat mit Schubkantenelementen bestückt, da sie das Schneckenkanalvolumen bei gleichem Durchmesser Verhältnis erweitern. Die freie Querschnittsfläche wird um etwa 10 – 15 % erhöht und sorgt damit für einen verbesserten Einzug. Der durch die Anwendung von Schubkantenelementen fehlende Selbstreinigungseffekt ist hierbei nicht von Nachteil, da sich das Polymer in der Einzugszone noch im festen Zustand befindet.

Förderelemente liegen in verschiedenen Gangsteigungen vor. Der Förderwirkungsgrad nimmt mit zunehmender Gangsteigung ab. Bei einer negativen Gangsteigung liegen rückfördernde Elemente vor. Mit Schneckenabschnitten, die Elemente mit geringer Gangsteigung bzw. Rückförderelemente enthalten, können vollgefüllte Bereiche gestaltet werden. Diese Bereiche sind für den Extraktionsprozess von größter Wichtigkeit, da sie die Abgrenzung der Extraktionszone von der Aufschmelzzone und Entgasungs- bzw. Austragszone sicherstellen. Jedoch ist darauf zu achten, dass der Druckaufbau nicht zu groß ist, da sonst die Schnecken durch den Schmelzedruck auseinander gepresst werden können. Dies kann besonders bei langen Verfahrenslängen, wie es in einigen in diesem Beitrag ausgeführten Untersuchungen der Fall ist, zu einem unerwünscht hohen Verschleiß an Schnecken und Gehäuse führen.

Schneckenelemente können unterschiedliche Gangzahlen  $i$  aufweisen, in deren Abhängigkeit sich  $i^*$ -Stoffströme ausbilden. Die Anzahl der Stoffströme kann nach Gleichung 3-1 berechnet werden.

$$i^* = 2i - 1 \quad (3-1)$$

Bei vollständig kämmenden Systemen, die nur mit Förderelementen gestaltet sind, findet kein Stoffaustausch zwischen den Stoffströmen statt. Die gute Durchmischung erfolgt hierbei nur innerhalb eines Stoffstroms durch einen so genannten Knet, der sich im Zwickelspalt (der Spalt zwischen den rotierenden Schnecken, in dem sich die Schnecken gegeneinander drehen) bildet. Dieser Knet ist für den Zerteil- und Verteileffekt entscheidend. Viel stärker jedoch, als das Schnecken- und Flankenspiel, beeinflusst der Einbau von Knet- (Scherteilen) und Mischteilen (Stegdurchbrüchen) die Homogenisierleistung von Doppelschneckenextrudern. Hierdurch wird der fehlende Austausch der Stoffströme untereinander aufgehoben. Die versetzt angeordneten Knetscheiben haben den gleichen Stirnschnitt wie vollständig kämmende

Schneckenelemente und sind somit ebenfalls selbstreinigend. Durch Zahnmischelemente wird die Aufteilung in voneinander unabhängige Stoffströme sogar vollständig aufgehoben. Durch Knetscheiben und Zahnmischelemente wird die in der Praxis bekannte hervorragende Mischwirkung und hohe Oberflächenenerneuerung in gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextrudern erreicht. Diese gute Durchmischung ist gerade für einen Extraktionsprozess, der diffusionskontrolliert ist, unerlässlich.

### 3.1.3 Verwendete Extruderbaugrößen

Bei der Maschinenauslegung sind das verfügbare Drehmoment, die maximale Schneckendrehzahl und damit die Antriebsleistung, sowie das für den Prozess zur Verfügung stehende freie Schneckenvolumen die entscheidenden Auslegungskriterien. Die Optimierung dieser Größen war und ist auch heute noch Ziel der Maschinenhersteller zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit. Ein dicht kämmender gleichläufiger Doppelschneckenextruder wird eindeutig durch die beiden Kenngrößen spezifisches Drehmoment  $M_d/a^3$  und Durchmesser Verhältnis  $D_a/D_i$  definiert, vgl. Bild 3-2. Beide Größen sind über den Wellenfaktor  $K$  in Gleichung 3-2 miteinander verknüpft. Das  $D_a/D_i$ -Verhältnis ist ein Maß für das freie Schneckenvolumen und ergibt sich aus der Gangtiefe  $h$ . Die Gleichung 3-3 gibt die grundsätzliche Beziehung zwischen dem Schnekenaußendurchmesser  $D_a$ , dem Schnekeninnendurchmesser  $D_i$ , dem Achsabstand  $a$  und der Gangtiefe  $h$  wieder [NN98b]. Die Gangtiefe wiederum ergibt sich aus dem Außendurchmesser abzüglich des Achsabstandes, wie es der Gleichung 3-4 zu entnehmen ist.

$$M_d / a^3 = K / (D_a / D_i + 1)^3 \quad (3-2)$$

$$a = 0,5 \cdot (D_a + D_i) \quad (3-3)$$

$$h = D_a - a \quad (3-4)$$

Für die Extrusionsversuche sind Doppelschneckenextruder in drei unterschiedlichen Baugrößen ZSK 30, ZSK 25 WLE, ZSK 26 Mcc (ZSK = Zweischnckenknetter) der Firma Coperion Werner & Pfleiderer, Stuttgart, eingesetzt worden. Die Extraktionsversuche zur Entfernung von Monomeren aus Polyamid 12 sind auf einem Doppelschneckenextruder des Typs ZSK 30 durchgeführt worden. Die Extraktion von Kohlenwasserstoffen aus PE-HD erfolgt anschließend auf den Baugrößen ZSK 25 WLE und ZSK 26 Mcc. Die Unterschiede der Baugrößen sind der Tabelle 3-1 zu entnehmen.

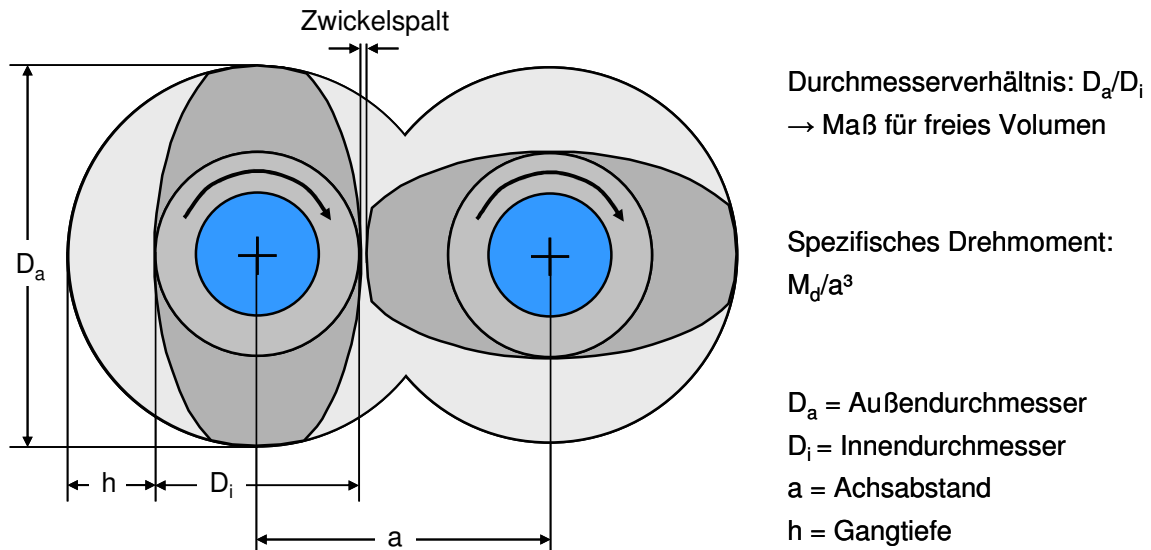


Bild 3-2: Geometriedaten und Kenngrößen dicht kämmender, gleichläufiger Doppelschneckenextrudern

Fig. 3-2: Geometrical data and characteristic values of intermeshing, corotating twin screw extruders

Das Durchmesser Verhältnis  $D_a/D_i$  der oben genannten Baugrößen vergrößert sich von 1,44 auf 1,55. Tiefere Schneckengänge weisen neben einem besseren Einzugsvermögen auch eine schonende Produktbehandlung auf. Grund sind die geringeren mittleren Schergeschwindigkeiten, die zu einer niedrigen dissipierten Leistung und folglich zu niedrigeren Produkttemperaturen führen. Darüber hinaus lässt sich in der Entgasungszone und damit auch in die Extraktionszone ein geringerer Füllgrad einstellen, der die Entgasung bzw. Extraktion betriebssicherer und effizienter gestaltet. Die Steigerung des Drehmoments erlaubt einen höheren Füllgrad. Die Folge sind eine verringerte mittlere Scherung, eine niedrigere Produkttemperatur und eine geringere Produktbelastung. Insgesamt bedeutet dies mehr Durchsatz pro

Tabelle 3-1: Kenngrößen verschiedener Extruderbaugrößen

Table 3-1: Characteristic values of different Extruders

| Maschinen-<br>typ | Schnecken-<br>durchmesser<br>[mm] | $D_a/D_i$ | max.<br>Drehzahl<br>[U/min] | spez.<br>Drehmoment<br>[Nm/cm <sup>3</sup> ] | Wellen-Element-<br>Verbindung       |
|-------------------|-----------------------------------|-----------|-----------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|
| ZSK 30            | 30                                | 1,44      | 300                         | 5,0                                          | 2 eckige Passfedern                 |
| ZSK 25 WLE        | 25                                | 1,50      | 1200                        | 8,7                                          | Evolventenver-<br>zahnung (12 fach) |
| ZSK 26 Mcc        | 25,5                              | 1,55      | 1800                        | 11,3                                         | Evolventenver-<br>zahnung (24 fach) |

Umdrehung und damit eine Steigerung der Wirtschaftlichkeit. Die Maschine ZSK 26 Mcc gehört zu der Baureihe der Megacomounder, der Firma Coperion Werner & Pfleiderer. Diese Baureihe weist für alle Baugrößen (ZSK 26 – ZSK 380) ein  $D_d/D_i$ -Verhältnis von 1,55 auf. Damit ist innerhalb einer Baureihe ein einfaches Scale-Up gegeben.

### 3.2 Der Doppelschneckenextruder als Extraktor

Aspekte zur Auslegung eines Extraktionsextruders und die Vorteile die ein gleichläufiger, dicht kämmender Doppelschneckenextruder als Extraktionsapparat mit sich bringt, sind im Folgenden aufgeführt:

1. Der Doppelschneckenextruder wird in einer Vielzahl an Anwendungen eingesetzt. Eine typische Compoundierlinie, wie sie für die unterschiedlichsten Aufbereitungsprozesse eingesetzt wird, ist in Bild 3-3 schematisch dargestellt. Sie besteht aus einem Doppelschneckenextruder mit einer, der Compoundieraufgabe, angepassten Verfahrenseinheit. Die Verfahrenseinheit unterteilt sich üblicherweise in eine Aufschmelzzone, einer Mischzone, Knetzone und Entgasungszone. Als Nachfolgeeinheit wird entweder ein Wasserbad mit Stranggranulierung oder eine Unterwassergranulierung geschaltet. Eine Realisierung des zu entwickelnde Extraktionsprozesses auf einem Doppelschneckenextruder ermöglicht die Einbindung des Extraktionsprozesses in ein bereits bestehendes Aufbereitungsverfahren.
2. Der Doppelschneckenextruder bietet die bereits in Kapitel 3.1 beschriebenen Vorteile, wie die Selbstreinigung, die modulare Bauweise von Schnecken und Gehäuse, eine geringe Verweilzeit in Abhängigkeit der gewählten Schneckenkonfiguration.
3. Bei einem Doppelschneckenextruder handelt es sich um ein axial offenes System. Damit steht für die Extraktion eine hohe Oberfläche zur Verfügung.
4. Der Extraktionsprozess auf einem Doppelschneckenextruder ist so auszulegen, dass die Einhaltung der kritischen Konstanten (Druck und Temperatur) des Extraktionsmittels garantiert ist. Die durchgeführten Maßnahmen zur Umsetzung des Extraktionsextruders sind in den Kapiteln 4.2.1, 5.3 und 5.4 beschrieben.

5. Um eine Extraktionswirkung zu erzielen, muss der nicht in der Schmelze gelöste Anteil des  $\text{CO}_2$  am Ende der Extraktionszone kontinuierlich im überkritischen Zustand abgezogen werden, da sonst die darin gelösten Verunreinigungen in die Schmelze zurückfallen.
6. Eine hohe Löslichkeit des Extraktionsmediums bestimmt die gute Aufnahmekapazität des Polymers, so dass sich der Extraktionsprozess diffusionsbestimmt gestaltet, vgl. Kapitel 2.6. Eine Extraktion in der Schmelze, wie sie der Einsatz eines Doppelschneckenextruders ermöglicht, ist demnach der Festphasenextraktion vorzuziehen, da in der Schmelze wesentlich höhere Diffusionsgeschwindigkeiten vorliegen.
7. Der Extraktionsprozess ist, wie in Kapitel 2.6 beschrieben, diffusionsbestimmt und damit zeitabhängig. Die geringe Verweilzeit in einem Doppelschneckenextruder wirkt sich demnach ungünstig auf die Extraktionsleistung aus. Jedoch weist der Doppelschneckenextruder ebenfalls eine hohe Oberflächenerneuerung auf. Sie führt zu einer homogenen Durchmischung der Schmelze, fördert kontinuierlich ungereinigte Schmelze an die Oberfläche und verringert damit die Diffusionswege.
8. Die Extraktionsleistung ist in hohem Maße von der Homogenität Polymer/Extraktionsmittel abhängig. Der Einsatz verschiedener Misch- und Knetelemente sorgt im Extruder für eine hohe Mischwirkung und fördert damit die Extraktionsleistung.
9. Eine hohe Löslichkeit des Extraktionsmittels im Polymer führt zu einem erheblichen Aufschäumen der Polymerschmelze. Daher ist eine zusätzliche Entgasung der Schmelze bei der Prozessauslegung mit zu berücksichtigen. Dies kann aufgrund der dosierten Fahrweise eines Doppelschneckenextruders in den Prozess integriert werden.

### 3.3 Auslegung einer Extraktionszone

Den Aufbau einer Verfahrenseinheit mit Aufschmelz-, Extraktions- und Entgasungszone ist in Bild 3-4 dargestellt. Die Ausbildung einer Extraktionszone benötigt eine Abdichtung zu der angrenzenden Aufschmelz- und Entgasungszone. Die Abdichtung erfolgt über Schmelzepools (Schmelzedichtungen), die durch Druckaufbauzonen erzielt werden. Die Länge der Druckaufbauzonen hängt von verschiedenen Parametern ab und sind deshalb in Bild 3-4 gestrichelt gekennzeichnet. Die Druckaufbauzone ist für die Einhaltung des kritischen Drucks des Extraktionsmittels in der Extraktionszone verantwortlich. Eine genaue Beschreibung der Druck-

aufbauzonen erfolgt weiter unten in diesem Kapitel. Das Erreichen der kritischen Temperatur stellt für das ausgewählte Extraktionsmittel CO<sub>2</sub> kein Problem dar, da die Extraktion in der Schmelze stattfindet. Die Schmelztemperatur des Polymers liegt weit oberhalb der kritischen Temperatur für CO<sub>2</sub> ( $T_k = 31,1\text{ °C}$ ).

Anders verhält es sich dagegen mit dem benötigten Extraktionsdruck. Der kritische Druck von CO<sub>2</sub> liegt bei ca. 74 bar und damit oberhalb des für einen Extrusionsprozesses üblichen Druckbereiches. Der zulässige Innendruck von Doppelschneckenextrudern liegt zwar in der Standardausführung je nach Baugröße bei max. 250 bar. Das bedeutet jedoch, dass zum einen gerade für kleinere Baugrößen der max. Innendruck deutlich unterhalb dieser Angabe liegt, zum anderen bezieht sich diese Angabe auf den Axialdruck, der üblicherweise durch das Aufstauen von Schmelze verursacht wird.

Der Druckaufbau in der Extraktionszone durch die Eindosierung von CO<sub>2</sub> wird durch ein regelbares CO<sub>2</sub>-Auslassventil für das Fluid und einen stromabwärts gelegenen Widerstand für das Polymer realisiert. Dieser Widerstand kann sowohl durch ein Werkzeug als auch durch linksdrehende Förderelemente erzielt werden. Bild 3-5 zeigt eine typische Druckaufbauzone [NN98b]. Der Druckaufbau gestaltet sich bei gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextrudern aufgrund des längs offenen Systems ähnlich wie bei Einschneckenextrudern.

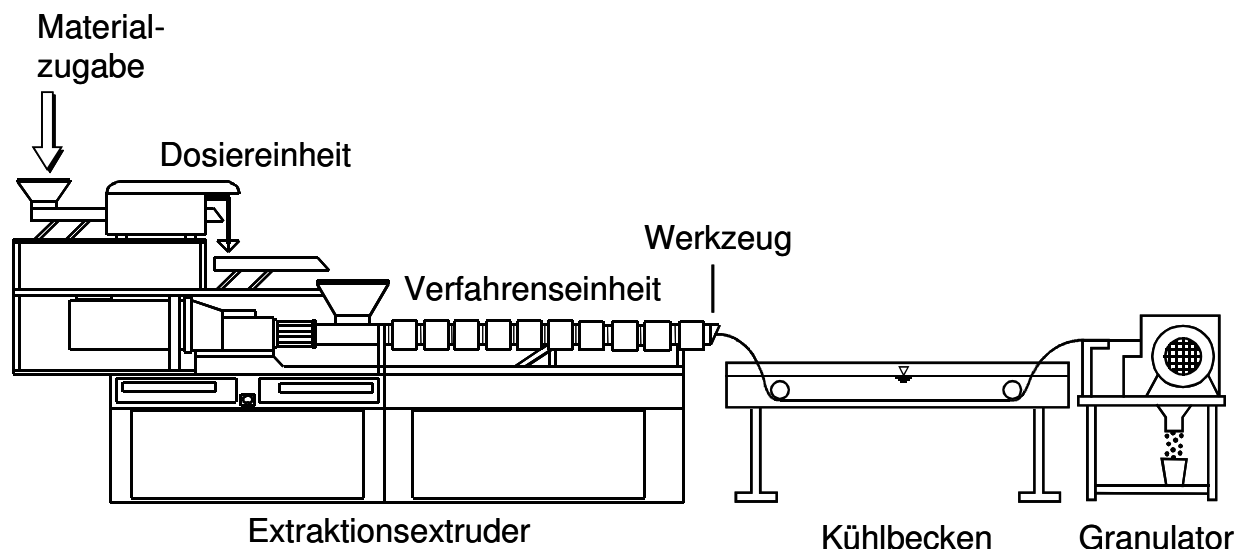


Bild 3-3: Compoundierlinie

Fig. 3-3: Compounding line

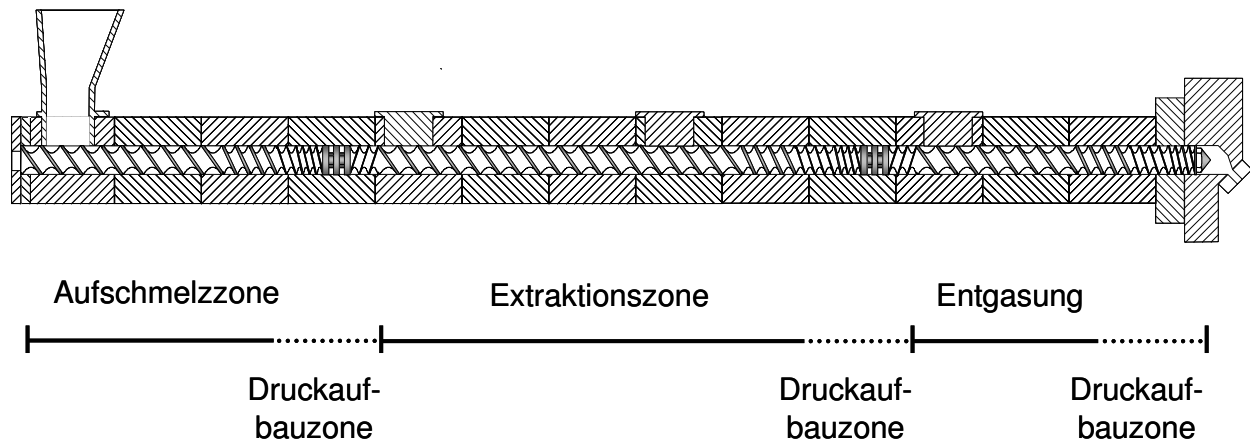


Bild 3-4: Schematische Darstellung der Verfahrenseinheit eines Extraktionsextruders mit einer Aufschmelz-, Extraktions-, und Entgasungszone.

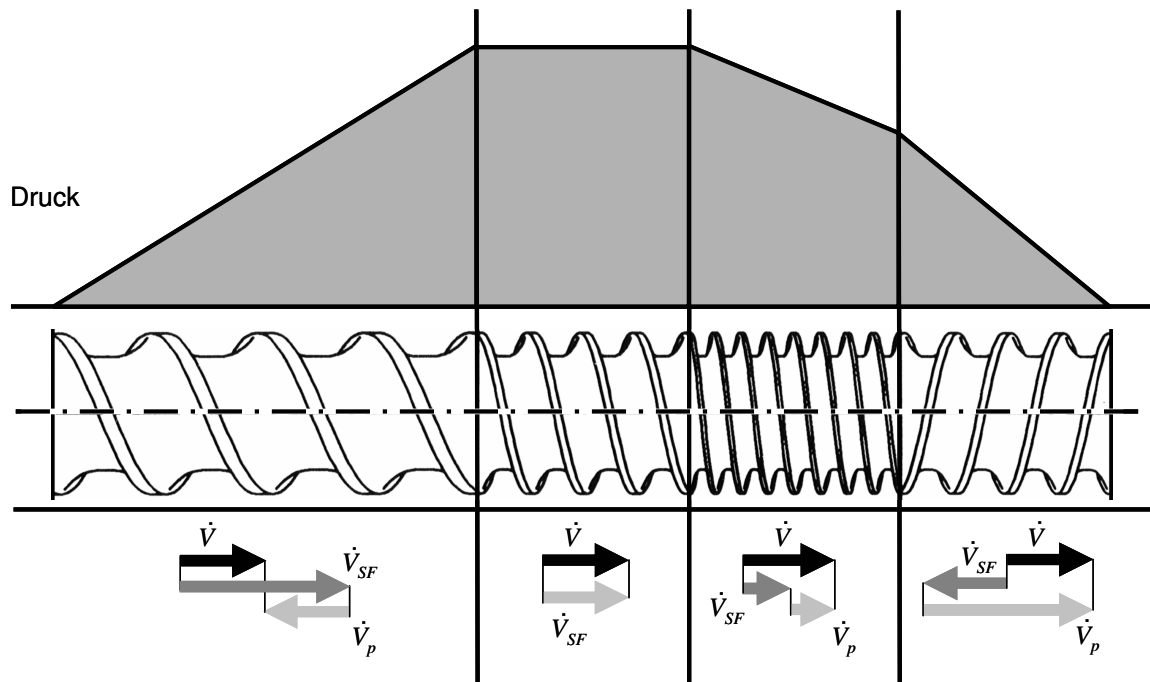
Fig. 3-4: Schematic drawing of a processing unit of an extraction extruder with a plastification, extraction and degassing zone.

Der Volumenstrom  $\dot{V}$  resultiert aus Druckvolumenstrom  $\dot{V}_p$  und dem Schmelzevolumenstrom  $\dot{V}_{SF}$ . Der Schmelzevolumenstrom  $\dot{V}_{SF}$  entsteht aus der Schleppströmung, die in fördernden Elementen mit dem Volumenstrom  $\dot{V}$  gleichgerichtet ist. Die in Bild 3-5 am Ende des Bereiches eingebauten Rückförderelemente weisen einen dem Volumenstrom  $\dot{V}$  entgegengesetzten Schmelzevolumenstrom  $\dot{V}_{SF}$  auf und sind damit vollgefüllt. Es bildet sich ein so genannter Schmelzepool. Die Größe des sich ausbildenden Schmelzepools hängt unter anderem vom Massestrom des Polymers und der Schneckendrehzahl ab. Der zum Überfahren der Rückförderelemente notwendige Druckvolumenstrom

$$\dot{V}_p = \dot{V}_{SF} - \dot{V} \quad (3-4)$$

wird durch die stromaufwärts gelegenen Förderelemente aufgebaut, solange der Schmelzevolumenstrom größer als der Volumenstrom ist.

Für den Fall der Extraktion wird die Druckströmung nicht mehr allein durch das Polymer aufgebaut; der  $\text{CO}_2$ -Druck muss der Druckströmung hinzugerechnet werden. Das bedeutet, dass die Größe des Schmelzepools, der sich für das Überfahren eines Widerstandes einstellt, durch die Zugabe eines  $\text{CO}_2$ -Drucks verringert wird.



$\dot{V}$  = Volumenstrom,  $\dot{V}_p$  = Druckvolumenstrom,  $\dot{V}_{SF}$  = Schmelzevolumenstrom

Bild 3-5: Druckaufbauzone im Doppelschneckenextruder [NN98b]

Fig. 3-5: Pressurizing zone in a twin screw extruder [NN98b]

Die Eindosierung des CO<sub>2</sub> erfolgt direkt in die Schmelze. Entsprechend der Zudosierung von niedrigviskosen Flüssigkeiten oder Gasen wird das CO<sub>2</sub> ebenfalls über ein Einspritzventil zugegeben. Dieses Ventil öffnet sich erst, wenn der Druck in der Zufuhrleitung über dem eingestellten Druck bzw. dem Druck im Extruder liegt. Damit wird das Eindringen von Polymer-schmelze in das Ventil vermieden.

### 3.4 Das Simulationsprogramm MOREX

Zur Unterstützung der Prozessentwicklung an einem gleichlaufenden, dichtkämmden Doppelschneckenextruder wird das am IKV entwickelte Simulationsprogramm MOREX (MODellierung der REaktiven EXtrusion) eingesetzt. Es bietet die Möglichkeit, rechnergestützt modular aufgebaute, dicht kämmende Doppelschneckenextruder auszulegen. Eine genaue Betrachtung des Simulationsprogramms kann [Sch04] entnommen werden. Die Berechnung wird durch die Eingabe des Betriebspunktes gestartet. Unter Berücksichtigung der

Strömungs-, Wärmetransport-, Reaktions- und Verdampfungsvorgänge kann mit Hilfe von Prozessmodellen eine vollständige Energiebilanz errechnet werden [Gre94]. Als Ergebnis einer solchen Simulation können die folgenden relevanten Prozesszustandsgrößen entlang der Schnecke ausgegeben werden:

- Füllgrad
- Massetemperatur
- Umsatz (bei reaktiven Systemen)
- Schmelzedruck
- Viskosität
- dissipierte Antriebsleistung
- über die Zylinderwand ausgetauschte Heiz-/Kühlleistung
- abgedampfter Massestrom
- Massedurchsatz
- Gleichgewichtsdampfdruck

Die schrittweise Berechnung führt zur Ausgabe der wichtigsten Zustandsgrößen im Verlauf der Schneckenachse. Diese Größen können, wie auch die Schneckenkonfiguration, grafisch dargestellt werden. Weichen einzelne oder mehrere Prozesszustandsgrößen von den vorgegebenen Werten ab, so kann eine Neuberechnung gestartet werden, bis das gewünschte Ergebnis erzielt wird.

Um eine Berechnung in MOREX durchzuführen, sind Eingabedaten zum Betriebspunkt, zum verarbeiteten Material und zur verwendeten Schneckenengeometrie erforderlich. Die benötigten Parameter, wie Carreau-Parameter und die spezifische Wärmekapazität sind aus Viskositätskurven bzw. über eine DSC-Analyse zu ermitteln, vgl. Anhang 9.3. Die Dichte und die Wärmeleitfähigkeitswerte für verschiedene Polymere können z. B. aus [Sae04] übernommen werden. Im Falle der Beaufschlagung mit CO<sub>2</sub> entsprechen die Stoffdaten nicht der Realität, da diese nur für das Polymer ohne CO<sub>2</sub> bekannt sind.

Der Druckverlauf in der Aufschmelzzone kann von dem Programm MOREX nicht exakt dargestellt werden, da sich die Viskosität durch noch in der Schmelze enthaltene Feststoffpartikel mit den gegebenen Parametern nicht berechnen lässt. Ähnliches gilt für Knetelemente, die in der teilgefüllten Extraktionszone eingebaut sind. Diese werden in MOREX immer als vollgefüllt angenommen und führen in der Simulation zu einem in der Realität nicht vorhandenen Druckverlust. Dennoch bietet das Programm insgesamt eine gute Annäherung des Druckverlaufs und des Füllgrades im Extruder. Somit kann durch eine einfache Variation der Prozessparameter wie z. B. der Schneckenkonfiguration oder des Betriebspunktes mit MOREX der Verarbeitungsprozess schrittweise voroptimiert werden.

### **3.5 Beurteilung der Extraktionswirkung**

Wie bereits in Kapitel 1.3 erläutert, soll in dieser Arbeit ein kontinuierliches und umweltschonendes Reinigungsverfahren zur Entfernung verschiedenster Substanzen aus Kunststoffen entwickelt werden. Bei den Substanzen handelt es sich zum einen um das Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam, wie es u. a. zur Herstellung von Polyamid 12 eingesetzt wird. Zum anderen sind es die Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{22}$ ,  $C_{12}H_{26}$ ,  $C_{14}H_{30}$ ,  $C_{18}H_{38}$  und  $C_{20}H_{42}$ , die als Testmischung zunächst gezielt einem Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) zugegeben und anschließend extrahiert werden. Die Beurteilung der Extraktionswirkung des zu entwickelnden Reinigungsverfahrens erfolgt anhand verschiedener Analyseverfahren, die im Folgenden beschrieben werden. Die Gerätebezeichnungen befinden sich im Anhang 9.1.

#### **3.5.1 Laurinlactambestimmung**

Zur Bestimmung des Laurinlactam-Gehaltes wird eine Probe zunächst vollständig in Hexafluorisopropanol (HFIP) gelöst. Durch die Zugabe von Methanol werden die höhermolekularen Oligomere und die Polymermoleküle wieder ausgefällt und anschließend durch Filtrieren von der Lösung abgetrennt. Die Lösung wird in einem Gaschromatographen (GC) über eine Kapillarsäule aufgetrennt, in einem Detektor analysiert und mit Hilfe einer Auswerteeinheit als Peaks angezeigt. Die quantitative Auswertung erfolgt über die Flächenermittlung durch Integration.

### 3.5.2 Endgruppenbestimmung

Zur Bestimmung des Gehalts an Carbonsäureendgruppen wird das Polyamid 12 unter Stickstoffatmosphäre in Benzylalkohol gelöst. Nach dem Lösevorgang wird eine Phenolphthaleinlösung<sup>4</sup> als Indikator zugegeben und eine Schnellindikatortitration mit ethylenglykolhaltiger Kaliumhydroxidlösung durchgeführt [NN02b].

Der Gehalt an Aminoendgruppen wird durch eine potentiometrische Titration bestimmt. Dazu wird das Polyamid 12 zuerst in m-Kresol gelöst, anschließend mit Isopropanol versetzt und titriert [NN02d]. Bei der potentiometrischen Titration handelt es sich um ein Verfahren der Maßanalyse mit potentiometrischer Indikation des Endpunktes der Titration [FR95]. Weitere Angaben sowie benötigte Prüfmittel befinden sich im Anhang 9.1.2.

### 3.5.3 Extraktbestimmung

Die Extraktbestimmung erfolgt gravimetrisch und benötigt daher einen einheitlichen Wassergehalt der Proben, der durch eine Trocknung bei 80 °C für 18 h erzielt wird. Das getrocknete Material wird gewogen und 18 h lang mit Methanol in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert. Nach anschließender Trocknung unter Vakuum bei 130 °C für 18 h wird das Polymer erneut gewogen. Über die gemessene Gewichts Differenz wird der Extraktgehalt bestimmt [NN02c]. Der Extraktgehalt enthält alle im Extraktionsmittel löslichen Bestandteile. Der verbleibende Wassergehalt selbst wird nicht bestimmt und ist in den Extraktwerten noch enthalten. Die Vergleichbarkeit ist jedoch durch die einheitliche Vortrocknung gegeben. Die genaue Arbeitsvorschrift und Auswertung sowie die verwendeten Geräte sind dem Anhang 9.1.2 zu entnehmen.

### 3.5.4 Headspace-Gaschromatographie

In dem Analyseverfahren der Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) wird mittels der Gaschromatographie der Gasraum über einer festen oder flüssigen Probe analysiert. Der Anteil der flüchtigen Stoffe im Gasraum hängt hierbei vom Gehalt der Stoffe in der Probe ab. Nach

---

<sup>4</sup> Farblos in saurem bis neutralem Milieu, Farbumschlag in carminrot durch Alkalien in einem pH-Bereich von 8,4-10. Die Rotfärbung ist noch in einer Verdünnung von 1:1.000.000 zu erkennen.

Aufbringen der Probe auf die thermostatische Trennsäule werden die darin enthaltenen Substanzen chromatographisch getrennt. Ihre Konzentrationsmaxima erreichen nacheinander das Säulenende und werden durch einen Detektor als Peaks angezeigt. Anhand der Peakfläche, angegeben in Integratormegacounts [mcts], kann eine quantitative Auswertung vorgenommen werden [Röm 95]. Die Gerätebeschreibung ist dem Anhang 9.1.3 zu entnehmen.

### **3.5.5 Thermogravimetrische Analyse**

Die thermogravimetrische Analyse zählt zu den thermischen Analyseverfahren, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften eines Stoffes oder eines Stoffgemisches als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden. Die Probe wird einem vorgegebenen Temperaturprogramm unterworfen. Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet. Die Aufzeichnung der Gewichtsänderung erfolgt mit einem thermogravimetrischen Masseanalysator. Mittels einer elektronischen Mikrowaage wird die Gewichtskraft der Probe kontinuierlich durch eine elektromagnetische Kraft ausgeglichen. Der erforderliche Strom zum Ausgleich stellt die Messgröße dar und wird registriert [Röm 95]. Die Gerätebeschreibung erfolgt im Anhang 9.1.4.

### **3.5.6 Melt Flow Rate**

Der Schmelzeindex (MFR) stellt ein Maß für die Schmelzeviskosität von Thermoplasten dar. Der Index gibt bei einer genormten Temperatur das Materialgewicht an, das in 10 Minuten unter der Wirkung einer festgelegten Kraft durch eine genormte Düse gepresst wird. Je kleiner der Schmelzeindex, umso größer ist das Molekulargewicht und damit in der Regel die mechanische Festigkeit [GS05]. Das verwendete Gerät und die DIN-Norm ist dem Anhang 9.1.5 zu entnehmen.



## 4 EXTRAKTION VON MONOMEREN

Immer strengere Richtlinien bezüglich der Schadstoffemissionen bei Kunststoffbauteilen oder die unerwünschten Ablagerungen von Monomeren und Oligomeren bei der Herstellung von Dekorfolien, um nur zwei Beispiele zu nennen, führen dazu, neue Wege für die Entfernung von Monomeren und anderen niedermolekularen organischen Verbindungen (VOC = volatile organic compounds) aus Neuware zu beschreiten. Die bisherigen Reinigungsverfahren, wie eine Schmelzeentgasung, sind für die Einhaltung der gewünschten Grenzwerte nicht ausreichend. Vor diesem Hintergrund wird in dieser Arbeit das Verfahren der Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> zur Entfernung von Monomeren aus Polymerschmelzen am Beispiel zweier Polyamid 12-Typen (PA 12) untersucht.

In den in Kapitel 4.1 beschriebenen Voruntersuchungen wird zunächst die generelle Eignung der Extraktion sowohl für den Feststoff als auch für die Schmelze im Grammbereich am Beispiel von Polyamid 12 herausgearbeitet. Eine Magnetschwebewaage und ein Autoklav dienen als Extraktor. Mit der Vorrichtung der Magnetschwebewaage lassen sich kleinste Polymerproben von ca. 1 g mit CO<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen und Drücken beaufschlagen. Für die Untersuchung größerer Probenmengen von ca. 100 g ist die Verwendung eines Autoklaven erforderlich. Anhand der durchgeführten Voruntersuchungen werden neben den Parametern Druck und Temperatur die Versuchsdauer und die Art der CO<sub>2</sub>-Zufuhr variiert. Die Beurteilung der Extraktionswirkung erfolgt sowohl über die Bestimmung des Monomergehalts Laurinlactam (LL) als auch über eine Extraktbestimmung. Die Analysen sind von der Firma Degussa AG, Marl, durchgeführt worden. Die Beschreibungen der Analysemethoden befinden sich in Kapitel 3.5.

Die Bestätigung der Wirksamkeit des Extraktionsverfahrens führt zur Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens auf einem Doppelschneckenextruder im kg-Maßstab, das in Kapitel 4.2 beschrieben wird. Die Funktionsweise eines gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruders und die für eine Extraktion benötigten Voraussetzungen werden in Kapitel 3 diskutiert.

## 4.1 Voruntersuchungen

Die Voruntersuchungen sind mit dem Polyamid 12-Typ Vestamid X1852 der Degussa AG, Marl, durchgeführt worden. Polyamid 12 findet aufgrund seiner guten Barriereigenschaften Anwendung im Kfz-Bereich z. B. in Kraftstoff- und Druckluftleitungen. Seine hohe Kratzfestigkeit wird in hoch beanspruchten Dekorfolien genutzt. Die Stoffdaten der Polyamide sind dem Anhang 9.1 zu entnehmen. Ebenfalls im Anhang 9.1 befinden sich die Stoffdaten des verwendeten CO<sub>2</sub>, das aus Steigrohrflaschen der Firma Linde, Höllriegelskreuth, für den Extraktionsprozess entnommen wurde [Kra02, NN05b].

Das Polyamid wird durch eine hydrolytische Polymerisation der Aminododecansäure über die Aufspaltung des cyclischen Monomers Laurinlactam (LL) hergestellt, wie es in Bild 4-1 dargestellt ist [Eli01]. Der detaillierte Reaktionsmechanismus der ringöffnenden Polykondensation von Laurinlactam ist in [BB98, Eli01] beschrieben.

Über den Wassergehalt und die Zugabe eines Reglers kann das chemische Gleichgewicht und damit das gewünschte Molekulargewicht eingestellt werden. Aufgrund der noch vorhandenen Aminoendgruppen (-NH<sub>2</sub>) in diesem PA-Typ ist durch einen gezielten Wasserentzug eine Nachkondensation des Materials möglich. Diese Nachkondensation wird nach der Granulierung des Materials bei Temperaturen zwischen 140 °C und 160 °C durchgeführt. Der noch vorhandene Gehalt an Aminoendgruppen (-NH<sub>2</sub>) und Carbonsäureendgruppen (-COOH) kann durch eine Endgruppenbestimmung, wie sie in Kapitel 3.5 erläutert wird, ermittelt werden. Die für das Vestamid X1852 ermittelten Werte liegen für den Gehalt an (-NH<sub>2</sub>) bei ca. 20 Gew.-% und für den Gehalt an (-COOH) bei 42 Gew.-%.

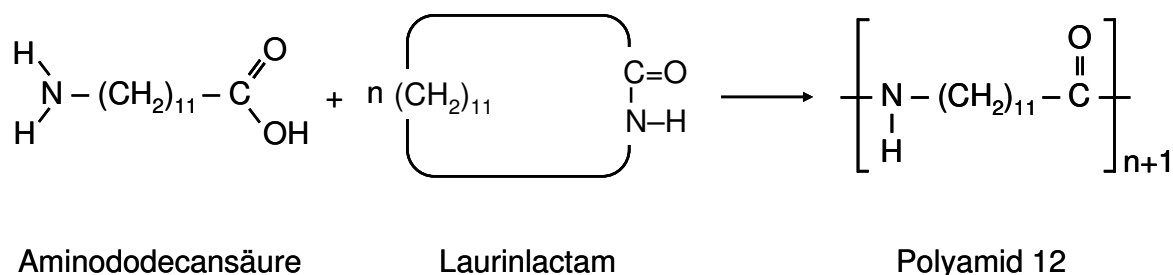


Bild 4-1: Hydrolytische Polymerisation von Laurinlactam

Fig. 4-1: Hydrolytic polymerization of lauro lactam

### 4.1.1 Vorversuche im Kleinstmengen-Maßstab

Als Extraktionsanlage für die Voruntersuchungen im Grammbereich dient die Probenkammer einer Magnetschwebewaage. Der Aufbau einer Magnetschwebewaage ist in Bild 4-2 schematisch dargestellt. Sie besteht aus einem abgeschlossenen Gehäuse, in dem ein Probenbehälter über eine magnetische Kupplung mit einer Präzisionswaage verbunden ist. Die Probenkammer kann über eine Kompressionsanlage mit dem gewünschten Extraktionsmedium gefüllt werden. Ein Messwerterfassungssystem ermöglicht die kontinuierliche Erfassung des Drucks und der Temperatur<sup>5</sup>.

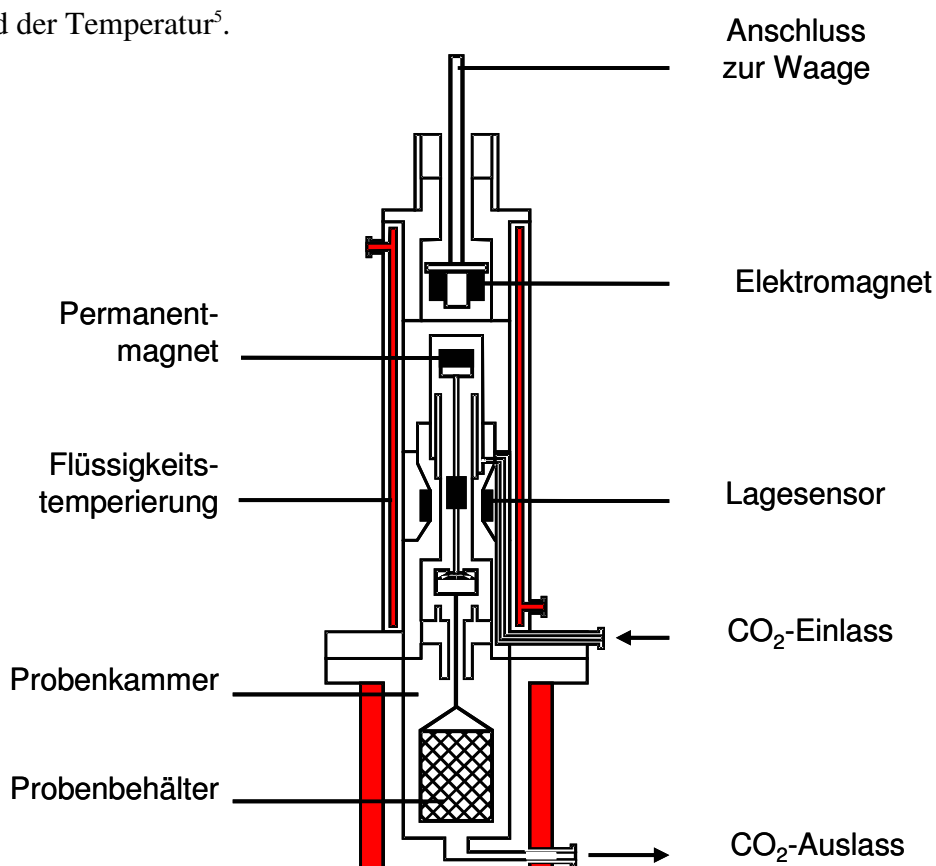


Bild 4-2: Aufbau der Magnetschwebewaage

Fig. 4-2: Setup of the magnet suspension balance

<sup>5</sup> Die zusätzlich aufgezeichnete Gewichtsänderung lässt keine direkten Rückschlüsse auf den Grad der Extraktion zu, da Polymere durch die Absorption von CO<sub>2</sub> einer nachhaltigen Gewichtsänderung unterliegen. Auch nach der Desorption unter Umgebungsdruck mit einer Dauer von 2 h lässt sich bei anschließendem Wiegen der Proben eine Gewichtszunahme verzeichnen. Eine Auswertung auf Basis dieser Messwerte ist daher nicht möglich. Wie bei den schmelzeförmigen Proben ist auch bei den meisten Feststoffproben eine Zunahme des Gewichtes zu verzeichnen, welche auf das gelöste CO<sub>2</sub> zurückzuführen ist. [SSM+96] beschreibt, dass das Ausdiffundieren bis zu mehreren Monaten dauern kann.

Die Polymerproben werden sowohl in einem diskontinuierlichen als auch in einem kontinuierlichen Prozess extrahiert. Der diskontinuierliche Prozess beinhaltet eine einmalige Beaufschlagung der Probe mit CO<sub>2</sub>. Während der Versuchsdurchführung werden die eingestellten Parameter Druck und Temperatur konstant gehalten. Bei einer kontinuierlichen Extraktion dagegen erfolgt eine ständige Erneuerung des Extraktionsmediums über einen entsprechenden Zeitraum. Eine genaue Versuchsbeschreibung sowie die eingestellten und ermittelten Analysenergebnisse sind dem Anhang 9.4.1 zu entnehmen. Eine detaillierte Beschreibung der Randbedingungen können der Studie von *Fiolitaki* entnommen werden [Fio02].

Um die genaue Wirkung der Extraktion auf den LL-Gehalt zu ermitteln, muss vorab der Einfluss einer Temperaturerhöhung auf den Monomergehalt und den Extraktgehalt ohne CO<sub>2</sub>-Extraktion bestimmt werden. Der mittels einer gaschromatographischen Methode ermittelte Monomeranteil des untersuchten PA 12 Vestamid X1852 beträgt ca. 0,28 Gew.-%. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse der LL-Bestimmung sind der Tabelle 4-1 zu entnehmen.

Schon eine einfache Erwärmung der Proben oberhalb der Schmelztemperatur über einen längeren Zeitraum kann zu einer Reduzierung des LL-Gehaltes führen. Dies zeigen die Ergebnisse der Voruntersuchungen in Bild 4-3. Der LL-Gehalt der Neuware nimmt bei einer einstündigen Temperierung bei 220 °C um ca. 14 % ab. Eine Verlängerung der Temperierzeit auf 4 Stunden verringert den LL-Gehalt insgesamt um 25 %. Ursache für die Verringerung des LL-Gehalts kann die bereits beschriebene Nachkondensation des Polymers bei erhöhter Temperatureinwirkung sein. Eine genauere Betrachtung dieses Phänomens wird in Kapitel 4.2 vorgenommen. Von einem Abdampfen des Monomers kann aufgrund seines hohen Schmelzpunktes von 151,8 °C nicht ausgegangen werden.

*Tabelle 4-1: Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Laurinlactambestimmung*

*Table 4-1: Test conditions and results of the determination of lauro lactam*

| Versuchsnummer | Temperatur [°C] | Druck [bar]     | Versuchsdauer [h] | CO <sub>2</sub> -Zufuhr | LL-Gehalt [Gew.-%] |
|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------------|--------------------|
| M 0            | RT              | p <sub>RT</sub> | -                 | -                       | 0,28               |
| M 1            | 220             | 100             | 4                 | diskontinuierlich       | 0,20               |
| M 2            | 220             | 200             | 4                 | diskontinuierlich       | 0,17               |
| M 3            | 220             | 100             | 1                 | kontinuierlich          | k. A.              |
| M 4            | 220             | 20              | 1                 | kontinuierlich          | 0,19               |
| M 5            | 220             | 1               | 4                 | -                       | 0,21               |
| M 6            | 220             | 1               | 1                 | -                       | 0,24               |
| M 7            | 50              | 100             | 4                 | kontinuierlich          | 0,25               |
| M 8            | 50              | 200             | 4                 | kontinuierlich          | 0,24               |

RT = Raumtemperatur, p<sub>RT</sub> = Druck bei Raumtemperatur, k. A. = keine Angabe

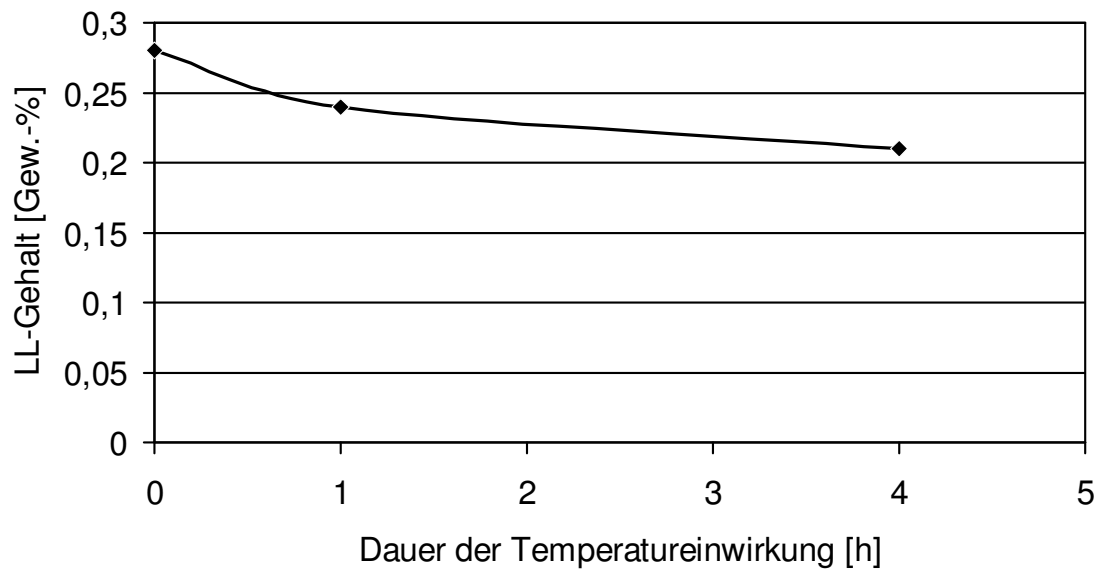


Bild 4-3: Einfluss der Temperatur auf den Laurinlactamgehalt

Fig. 4-3: Temperature influence on the content of laurilactam

Eine längere Temperatureinwirkung führt zu einer starken Verfärbung der Polymerproben. Demnach unterliegt das Polymer vermutlich einem mehr oder weniger stark ausgeprägten thermo-oxidativen Abbau, dem durch eine kurze Verweilzeit in der Probenkammer entgegen gewirkt werden kann. Dies bestätigen Proben, die für eine kürzere Zeit der erhöhten Temperatur ausgesetzt waren und dabei eine wesentlich geringere Verfärbung aufwiesen.

Wie bereits gezeigt, wird eine Reduzierung des LL-Gehaltes allein dadurch verursacht, dass die Probe über einen längeren Zeitraum einer erhöhten Temperatur von 220 °C ausgesetzt wird, die sich oberhalb der Schmelztemperatur befindet. Wird die Probe zusätzlich mit CO<sub>2</sub> beaufschlagt, ist in Abhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Drucks eine weitere Reduzierung des LL-Gehalts von bis zu 39 % zu verzeichnen. Diese Druckabhängigkeit zeigt sich tendenziell sowohl bei der Extraktion einer schmelzeförmigen als auch einer festen Probe. Jedoch ist die Extraktionswirkung im festen Zustand trotz einer wesentlich längeren Extraktionszeit und einer kontinuierlichen CO<sub>2</sub>-Begasung geringer als im schmelzeförmigen Zustand mit einer einmaligen Beaufschlagung von CO<sub>2</sub>, wie es dem Bild 4-4 zu entnehmen ist. Demnach ist für die Entfernung von Monomeren aus Polyamid 12 ein hoher Extraktionsdruck vorzuziehen. Die schlechtere Reinigungswirkung bei 50 °C ist auf die wesentlich langsamere Diffusion im Feststoff zurückzuführen.

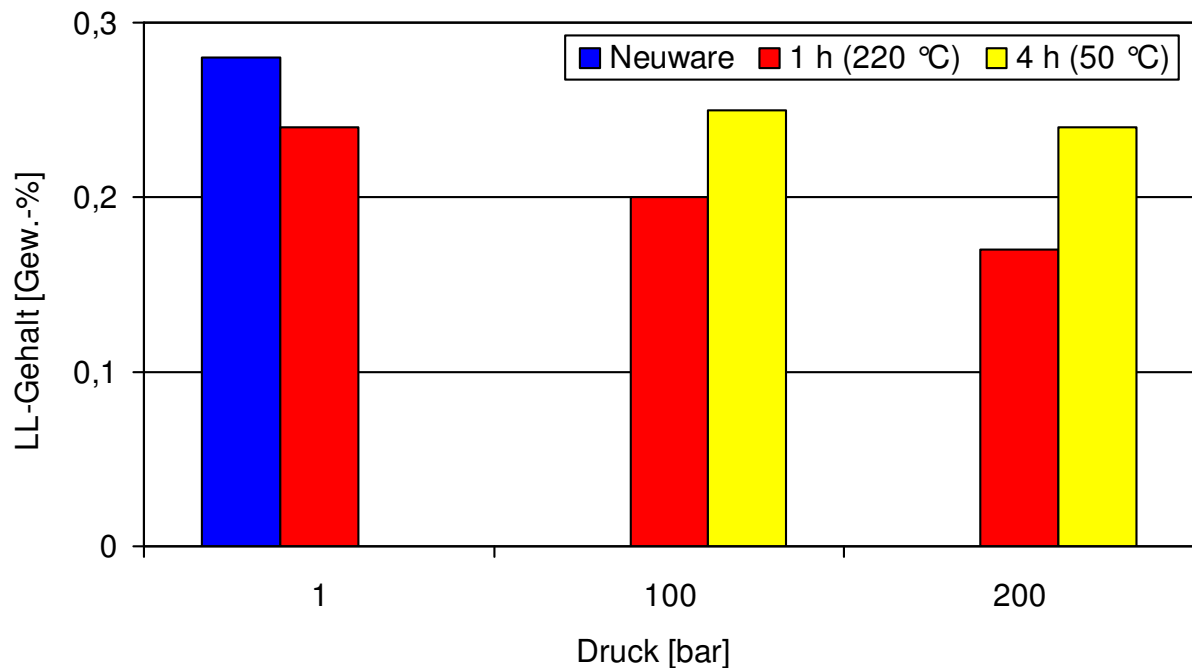


Bild 4-4: Einfluss der  $\text{CO}_2$ -Zugabe bei verschiedenen Drücken auf den Laurinlactam-Gehalt

Fig. 4-4: Influence of dosage of  $\text{CO}_2$  at different pressures on the content of laurilactam

#### 4.1.2 Vorversuche im 100 g-Maßstab

Der Einsatz eines Autoklaven bietet die Möglichkeit, eine Probenmenge von ca. 100 g zu extrahieren. Diese Probenmenge lässt neben der LL-Bestimmung auch eine Extraktbestimmung zu. Eine genaue Beschreibung der Extraktbestimmung ist in Kapitel 3.5.3 bzw. im Anhang 9.1.2 zu finden. Der gravimetrisch bestimmte Extraktgehalt beträgt für die Neuware ca. 0,89 %. Im Autoklaven werden Versuche auf zwei verschiedenen Druck- und Temperaturniveaus (40 °C, 85 °C; 100 bar, 200 bar) durchgeführt. Die Untersuchungen können nur im festen Zustand erfolgen, da eine max. Temperatur von 85 °C zur Verfügung steht.

Der Aufbau des Autoklaven und der dazugehörigen Kompressionseinheit ist schematisch in Bild 4-5 dargestellt. Der Autoklav besteht aus einem zylindrischen Druckbehälter, der über ein externes Temperieraggregat erhitzt werden kann. Die Temperatur innerhalb des Autoklaven wird über ein Thermoelement überwacht. Zur Einstellung eines hohen Drucks wird ein Gas aus einem Reservoir über eine Kompressionsanlage in den geschlossenen Autoklaven eindosiert. Je nach Aufgabenstellung können Temperatur, Druck und das Begasungsmedium variiert werden.

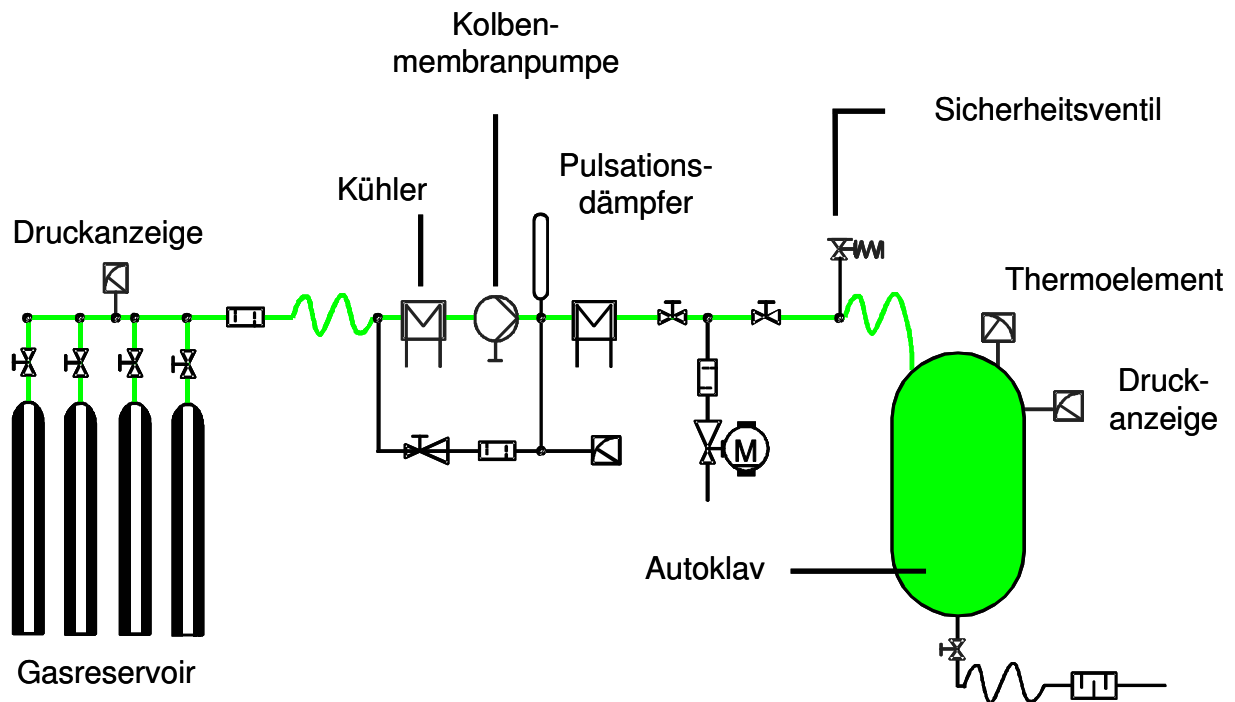


Bild 4-5: Aufbau des Autoklaven und der dazugehörigen Kompressionseinheit

Fig. 4-5: Structure of the autoclave and the compression unit

Die Versuchsparameter und Extraktionsergebnisse sind der Tabelle 4-2 zu entnehmen. Im Anhang 9.4.2 befindet sich eine Tabelle über die erzielten Druck- und Temperaturwerte sowie eine Auflistung der erreichte Drücke und Temperaturen nach der CO<sub>2</sub>-Erneuerung im Autoklaven.

Tabelle 4-2: Prozessparameter und Ergebnisse der Versuche im Autoklaven

Table 4-2: Prozess data and results of the tests in the autoclave

| Versuchsnummer | Temperatur<br>[°C] | Druck<br>[bar]  | Versuchsdauer<br>[h] | CO <sub>2</sub> -Zufuhr | Extraktgehalt<br>[Gew.-%] | LL-Gehalt<br>[Gew.-%] |
|----------------|--------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|
| A 0            | RT                 | p <sub>RT</sub> | -                    | -                       | 0,89                      | 0,280                 |
| A 1            | 85                 | 100             | 6                    | diskontinuierlich       | 0,99                      | 0,260                 |
| A 2            | 85                 | 200             | 6                    | diskontinuierlich       | 0,79                      | 0,250                 |
| A 3            | 40                 | 100             | 6                    | diskontinuierlich       | 0,97                      | 0,265                 |
| A 4            | 40                 | 200             | 6                    | diskontinuierlich       | 0,98                      | 0,275                 |

RT = Raumtemperatur, p<sub>RT</sub> = Druck bei Raumtemperatur

Eine Betrachtung der Diagramme in Bild 4-6 lässt auf keine eindeutige Abhängigkeit zwischen den Versuchsparametern und der Extraktionswirkung schließen. Einzig eine Abnahme des LL-Gehalts durch die CO<sub>2</sub>-Extraktion ist im rechten Diagramm sichtbar. Tendenziell ist ebenfalls eine Abnahme des LL-Gehaltes in Abhängigkeit der Extraktionstemperatur zu erkennen. Das linke Diagramm in Bild 4-6 zeigt ebenfalls nur Tendenzen auf, so ist für drei der vier untersuchten Proben eine geringfügige Erhöhung der Extraktgehalte der gereinigten Proben im Vergleich zur Neuware erkennbar. Eine mögliche Ursache für die Erhöhung des Extraktgehaltes ist in der thermischen Belastung des Materials zu sehen, die eine Zersetzung des Polymers und damit eine Zunahme der niedermolekularen Substanzen im Polymer nach sich zieht.

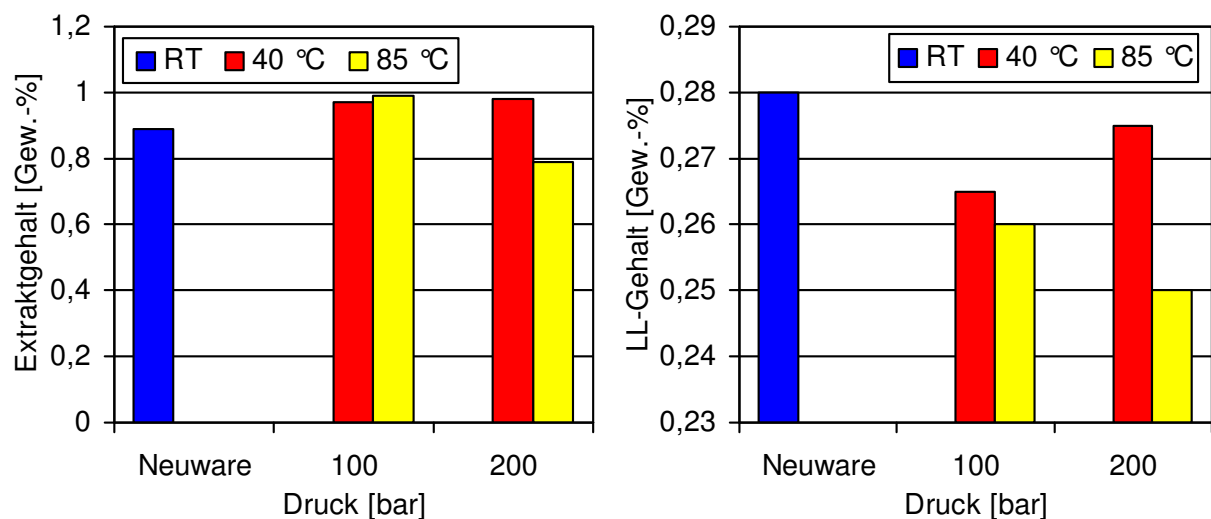


Bild 4-6: Extrakt- und LL-Gehalt in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Fig. 4-6: Content of extract and LL in dependence on pressure and temperature

### 4.1.3 Fazit

Anhand der oben beschriebenen Voruntersuchungen zeigt sich, dass überkritisches CO<sub>2</sub> als Extraktionsmittel zur Entfernung von Restmonomeren aus PA 12 grundsätzlich geeignet ist. Die Extraktionswirkung zeigt eine deutliche Abhängigkeit von den Extraktionsbedingungen Druck und Temperatur. Neben dem schmelzeförmigen Zustand des Polymers können ein hoher Druck und die kontinuierliche Erneuerung des CO<sub>2</sub> die Extraktion beschleunigen. Ein Problem stellt die thermische Belastung des Materials dar. Trotz der Verringerung des Monomergehaltes erhöht sich durch die verlängerte Temperatureinwirkung der Gehalt an nieder-

molekularen Verbindungen im Polymer. Daher erscheint der Einsatz eines Doppelschneckenextruders als Extraktor für die Umsetzung dieser Trennaufgabe als geeignet. Durch die hohe Oberflächenerneuerung in dem Extruder ist trotz der wesentlich kürzeren Verweilzeit mit einer guten Extraktionswirkung zu rechnen. Die kürzere Verweilzeit wirkt zudem dem thermischen Abbau im Polymer entgegen.

## 4.2 Kontinuierlicher Extrusionsprozess von Monomeren

Anhand der Vorversuche konnte eine verbesserte Reinigungswirkung im Schmelzezustand nachgewiesen werden. Im Folgenden wird daher die Entwicklung eines kontinuierlichen Reinigungsverfahrens im Doppelschneckenextruder beschrieben, dessen Vorteile und Funktionsweise ausführlich in Kapitel 3 beschrieben wurden. Eingesetzt wird ein Doppelschneckenextruder des Typs ZSK 30, der Firma Coperion Werner & Pfleiderer, Stuttgart.

### 4.2.1 Prozessentwicklung

Als Ausgangspunkt zur Prozessentwicklung dient die in Bild 4-7 dargestellte Schnecken- und Gehäusekonfiguration, bestehend aus einer Aufschmelzzone, in der die Polymereindosierung erfolgt, einer Extraktionszone, in der sich die  $\text{CO}_2$ -Zudosierung und der  $\text{CO}_2$ -Auslass befinden und einer Entgasungszone. Die einzelnen Zonen werden durch Druckaufbauzonen voneinander getrennt. In diesen Zonen ist die Schnecke mit Polymerschmelze vollgefüllt. Die Länge des vollgefüllten Bereichs hängt von verschiedenen Parametern, wie Massestrom und Schneckendrehzahl ab, daher können für die Druckaufbauzonen keine definierten Grenzen festgelegt werden vgl. Kapitel 3.3. Die Druckaufbauzonen sind deshalb in Bild 4-7 als gestrichelte Linien gekennzeichnet. Je ein Druckaufnehmer (p) in der Extraktionszone ( $p_1$ ), in der Entgasungszone ( $p_2$ ) und am Werkzeug ( $p_3$ ) übermitteln die aktuellen Druckwerte an ein Messwerterfassungssystem. Das gasförmige  $\text{CO}_2$  wird durch einen Kompressor unter hohem Druck über ein Nadelventil in die Extraktionszone eindosiert.

Die gewählte Schneckenkonfiguration der Extraktionszone besteht aus mehreren Förderelementen mit großer Gangsteigung, so dass eine Teilfüllung der Schmelze in diesem Bereich gewährleistet ist. Diese Teilfüllung ermöglicht der Schmelze die Ausbildung einer großen Oberfläche, die für die Extraktion zur Verfügung steht.



- Das am Ende der Extraktionszone abgelassene  $\text{CO}_2$  muss im überkritischen Zustand vorliegen, da sonst die gelösten Kontaminationen wieder in die Schmelze zurückfallen.

Nach der Extraktion ist eine Entgasung wenn möglich unter Vakuum vorgesehen, um das gelöste  $\text{CO}_2$  aus der Schmelze zu entfernen, bevor die gereinigte Schmelze aus dem Werkzeug ausgetragen wird. Anschließend sind die Kühlung in einem Wasserbad und die Granulierung des Polymers vorgesehen.

Dass kein  $\text{CO}_2$  zwischen den einzelnen Gehäuseschüssen austritt, wird durch den Einsatz dünner Aluminiumplatten (0,5 mm) gewährleistet. Beim Verschrauben der Gehäuseteile deformiert sich das weiche Aluminium plastisch, gleicht so Unebenheiten des Gehäuses aus und dichtet es gegen austretendes Fluid ab.

#### **4.2.1.1 Entwicklung einer Entgasungszone und simulatorisches Verhalten**

Erste Extraktionsversuche mit der oben beschriebenen Konfiguration führen zu einem stoßartigen Austreten von Schmelze und  $\text{CO}_2$  aus der offenen Entgasungsöffnung. Aufgrund dieser Beobachtung ist eine Simulation des Druckverlaufs entlang, der in Bild 4-7 dargestellten Schneckenkonfiguration 1 durchgeführt worden. Die Berechnung, dessen Ergebnis in Bild 4-8 dargestellt ist, erfolgt zunächst ohne die Berücksichtigung des  $\text{CO}_2$ -Drucks. In den Druckaufbauzonen zeigt sich ein Druckaufbau von ca. 10 bar. Dieser Druck wird durch die Linkselemente am Ende der Druckaufbauzone verbraucht.

Wird innerhalb der Extraktionszone, durch die  $\text{CO}_2$ -Zugabe, von einem überkritischen Druck von mindestens 75 bar ausgegangen, wie es die Simulation in Bild 4-9 zeigt, so lässt sich der Druck durch die Druck verbrauchenden Linkselemente lediglich auf 65 bar absenken. Damit ist der in der Entgasungszone notwendige Umgebungs- oder Unterdruck nicht realisierbar. Die  $\text{CO}_2$ -Zugabe führt zusätzlich zu einer Absenkung der Schmelzviskosität. Aufgrund dieser Viskositätserniedrigung ist von einem noch geringeren Druckaufbau durch das mit  $\text{CO}_2$  beladene Polymer auszugehen, als die Berechnung vorgibt.

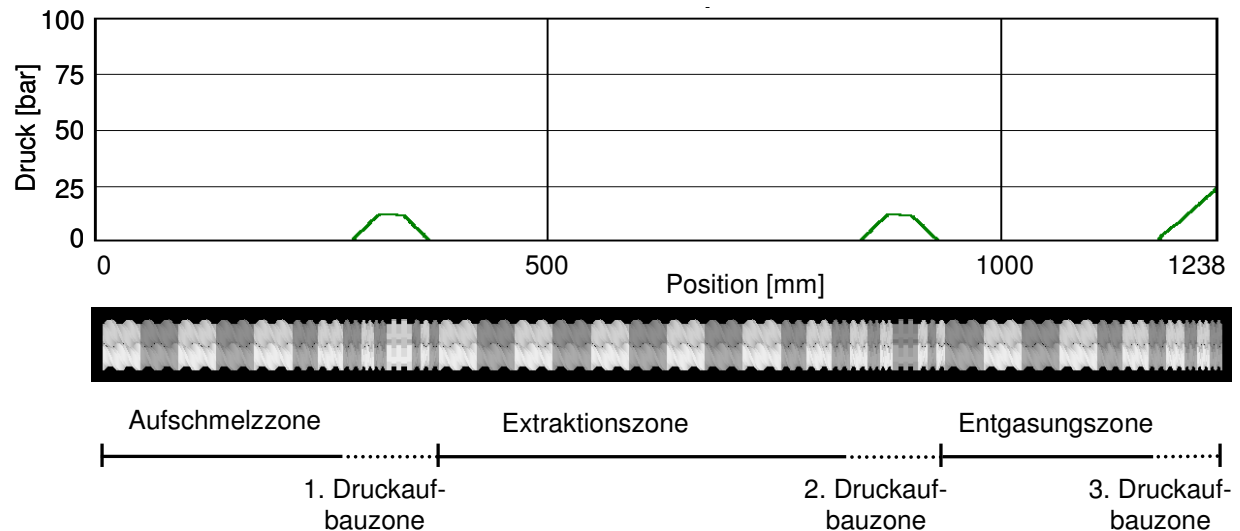


Bild 4-8: Simulation des Druckverlaufs der Schneckenkonfiguration 1 ohne  $\text{CO}_2$

Fig. 4-8: Simulation of the pressure profile for the screw configuration 1 without  $\text{CO}_2$

Der Einbau zusätzlicher rückfördernder Elemente soll den Druckabbau in der gewünschten Höhe ermöglichen. Die Öffnung für den  $\text{CO}_2$ -Auslass gibt jedoch eine Begrenzung für die Druckaufbauzone vor. Ursache bildet der vollgefüllte Bereich der Druckaufbauzone, der sich bei Erhöhung des Widerstandes stromaufwärts vergrößert. Hierdurch kann die Schmelze in den  $\text{CO}_2$ -Auslass gedrückt werden. In Bild 4-10 ist die Simulation der neu ausgelegten Schneckenkonfiguration 2 dargestellt. Sie beinhaltet zwei weitere linksgängige Förder-elemente mit einer geringen Gangsteigung und eine zusätzliche Stauscheibe. Eine Stauscheibe besitzt keine Gangsteigung und demnach auch keinerlei Förderwirkung. Sie bauen, wie rückfördernde Schneckenelemente einen zu überfahrenen Widerstand auf.

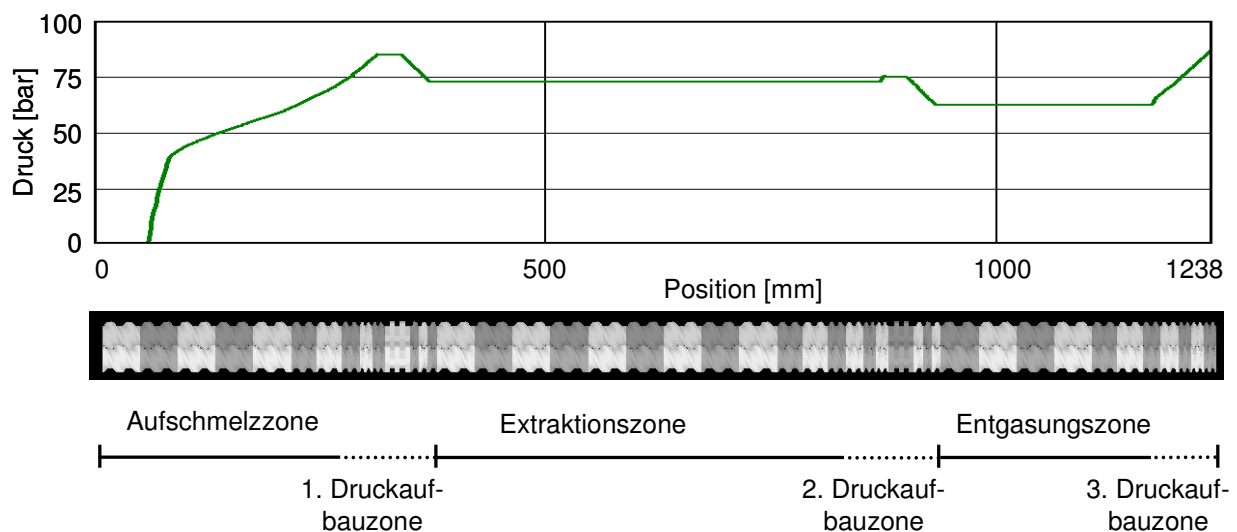


Bild 4-9: Simulation des Druckverlaufs der Schneckenkonfiguration 1 mit  $\text{CO}_2$

Fig. 4-9: Simulation of the pressure profile for the screw configuration 1 with  $\text{CO}_2$

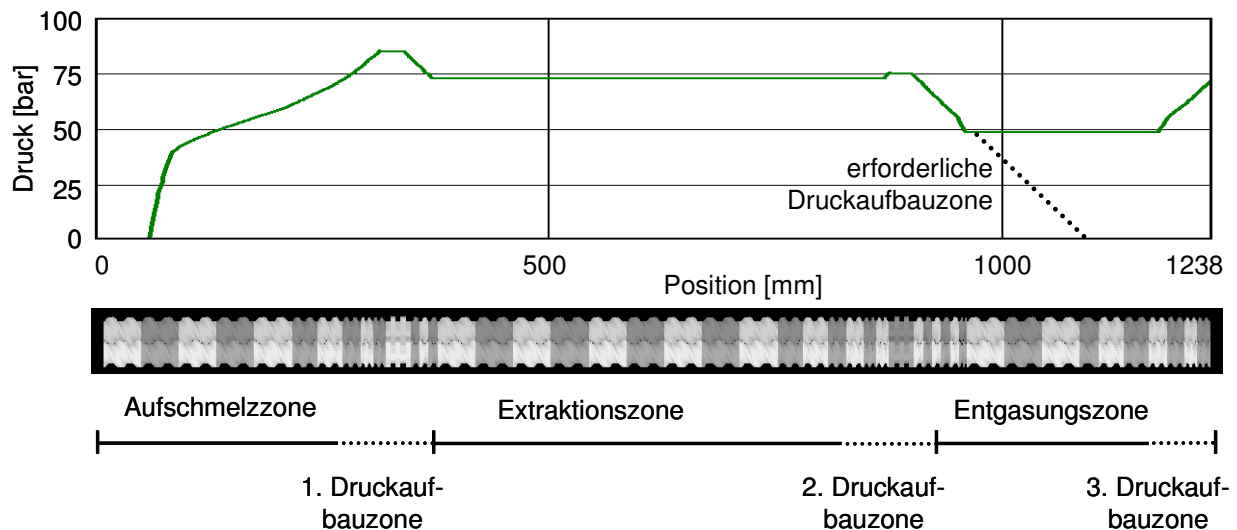


Bild 4-10: Simulation des Druckverlaufs der Schneckenkonfiguration 2 mit  $\text{CO}_2$

Fig. 4-10: Simulation of the pressure profile for the screw configuration 2 with  $\text{CO}_2$

Für die Simulation der Stauscheibe wird ein rückförderndes Schneckenelement mit der geringsten Gangsteigung angegeben, da Stauscheiben in MOREX bisher nicht integriert sind. Diese Annahme stellt eine gute Annäherung an die Realität dar, vgl. [Sch04].

Die veränderte Schneckenkonfiguration führt laut Simulation zu einem erhöhten Druckabbau um insgesamt ca. 25 bar, wie in Bild 4-10 zu erkennen ist. Auch diese bauliche Maßnahme reicht jedoch nicht aus, um den Druck auf Umgebungsdruck in der Entgasungszone zu senken. Die in Bild 4-10 eingezeichnete punktierte Linie macht deutlich, dass ein Druckabbau auf Umgebungsdruck bis weit in die Entgasungszone reicht. Diese für eine Entgasung zur Verfügung stehende Länge ist nicht ausreichend, weshalb zunächst auf eine Entgasung verzichtet wird.

Die neu konfigurierte Schnecke ist in Bild 4-11 dargestellt. Die verlängerte Extraktionszone ermöglicht den zusätzlichen Einbau zweier neutraler Knetblöcke. Sie sorgen für eine verbesserte Oberflächenerneuerung. Um einen ausreichenden Widerstand am Ende der Extraktionszone zu gewährleisten, werden am Schneckenende fünf rückfördernde Elemente und zwei Stauscheiben integriert. Die Simulation lässt erkennen, dass über den Widerstand der rückfördernden Elemente 20 bar und über die beiden Stauscheiben 15 bar Druck abgebaut werden können. Da auf eine Entgasungszone verzichtet wird, kann das Werkzeug ebenfalls für den notwendigen Druckaufbau herangezogen werden. Der berechnete Druckverlauf stellt den Grenzfall für den minimal erforderlichen Widerstand des Werkzeuges dar. Mit dieser Schneckenkonfiguration sind alle beschriebenen Extraktionsversuche durchgeführt worden.

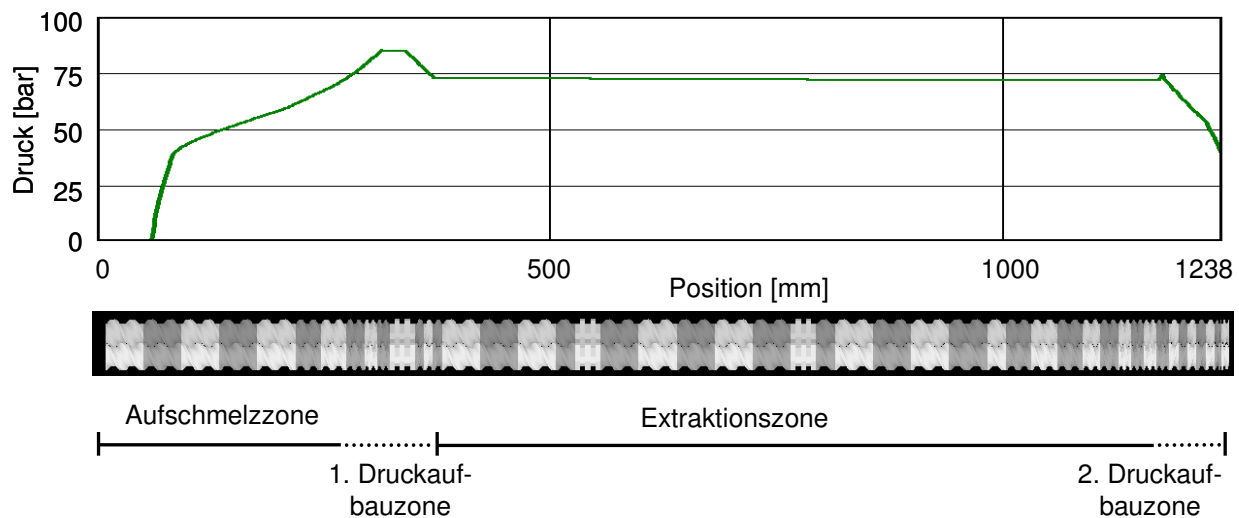


Bild 4-11: Simulation des Druckverlaufs der Schneckenkonfiguration 3 mit  $\text{CO}_2$

Fig. 4-11: Simulation of the pressure profile for the screw configuration 3 with  $\text{CO}_2$

#### 4.2.1.2 Gestaltung der $\text{CO}_2$ -Abführung

Um eine Extraktionswirkung zu erzielen, muss der nicht in der Schmelze gelöste Anteil des  $\text{CO}_2$  am Ende der Extraktionszone kontinuierlich im überkritischen Zustand abgezogen werden, da sonst die darin gelösten Verunreinigungen in die Schmelze zurückfallen. Die Entnahme des  $\text{CO}_2$  im überkritischen Zustand wird über ein handgeregeltes Ventil erzielt, welches den austretenden  $\text{CO}_2$ -Strom nur oberhalb eines bestimmten Druckniveaus passieren lässt.

Der während einer Extraktion durch den  $\text{CO}_2$ -Strom vorliegende hohe Volumenstrom führt dazu, dass Schmelze aus dem Extruder in Richtung Ventil mitgerissen wird. Um das Ventil vor mitgerissener Schmelze zu schützen, wird ein Drucktopf (D1) konstruiert, der als Polymerfalle dient. Eine Zeichnung des Drucktopfes befindet sich in Bild 4-12 (links), die Auslegung des Drucktopfes ist im Anhang 9.5 dargestellt.

Der Drucktopf (D1) ist für einen Druck bis 200 bar ausgelegt. Das Leitungssystem für den  $\text{CO}_2$ -Auslass wird temperiert, um ein Einfrieren der Schmelze im Rohrleitungssystem zu vermeiden. Während der Versuchsdurchführung hat sich gezeigt, dass durch die starken Verwirbelungen im Drucktopf (D1) immer wieder kleine Polymertropfen mitgerissen werden, die das Ventil zusetzen. Um dies zu verhindern, wird ein zweiter Drucktopf (D2), vgl. Bild 4-12 (rechts), in Reihe geschaltet, dessen Innenraum mit Polyesterwatte ausgefüllt ist. Sie dient als Filter. Die Anordnung beider Drucktöpfe im Extrusionsprozess ist in Bild 4-13

dargestellt. Der Drucktopf (D2) wird zusätzlich in einem Wasserbad gekühlt, um die Polymer-schmelze völlig erstarren zu lassen.

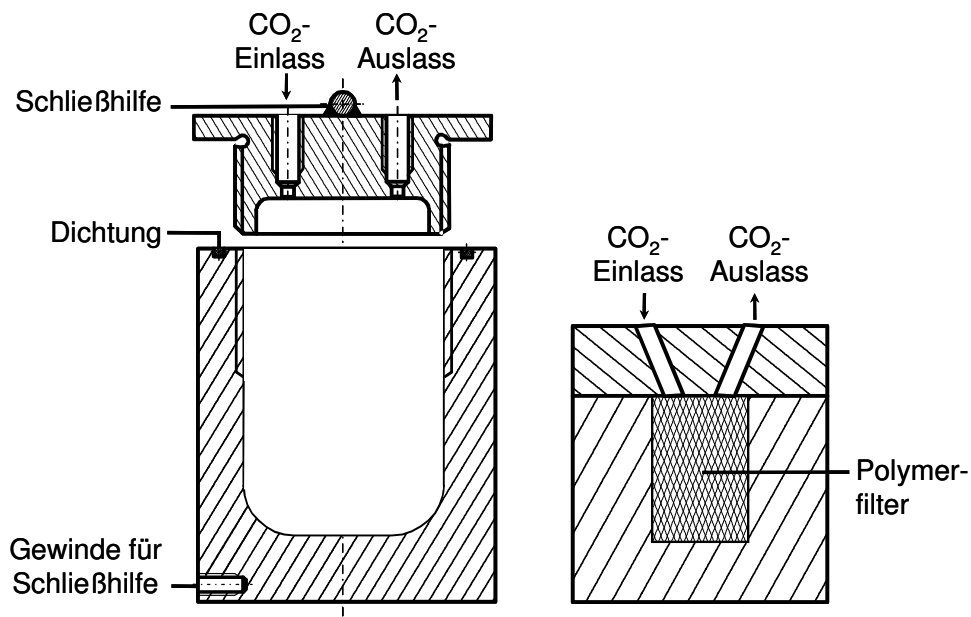


Bild 4-12: Zeichnung des Drucktopfes D1 (links) und des Drucktopfes D2 (rechts)

Fig. 4-12: Construction of the pressure pot D1 (left) and pressure pot D2 (right)

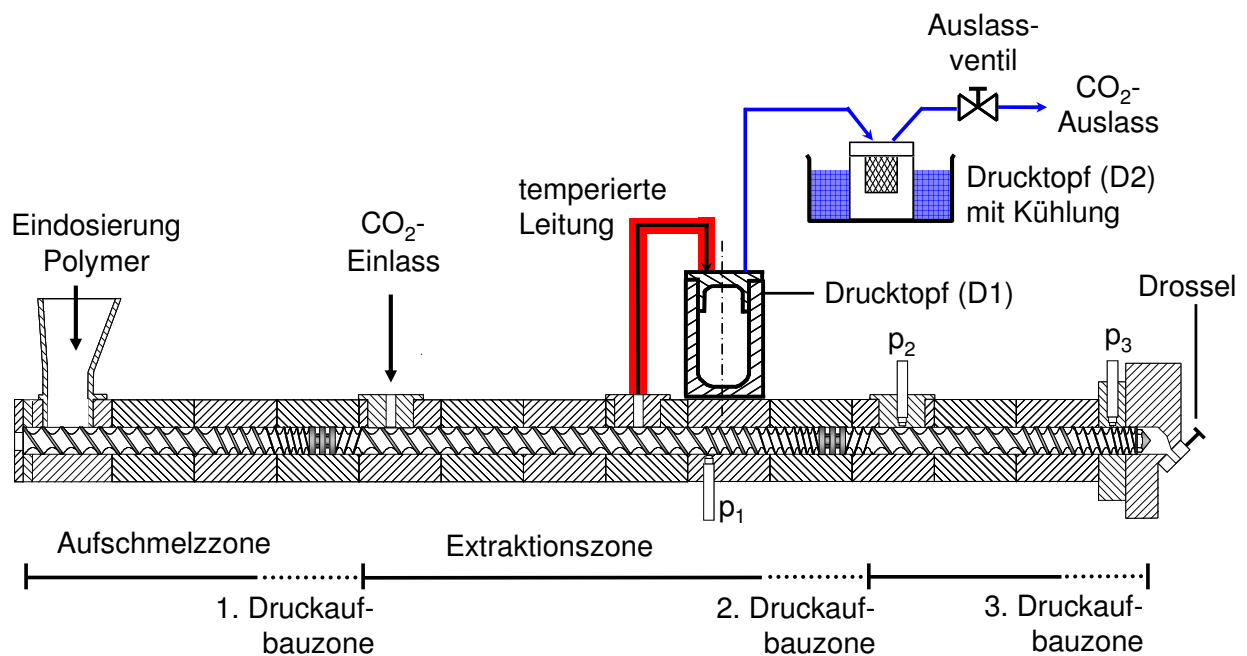


Bild 4-13: Aufbau der Verfahrenseinheit mit  $\text{CO}_2$ -Auslass und Drucktöpfen

Fig. 4-13: Construction of the processing unit with  $\text{CO}_2$ -Outlet and pressure pots

#### 4.2.1.3 Entwicklung eines Werkzeugs zum geregelten Druckaufbau

Erste Extraktionsversuche mit der oben beschriebenen Konfiguration führen zu einem stoßartigen Austreten von Schmelze und CO<sub>2</sub> aus dem Werkzeug, sobald der Druck in der Extraktionszone 55 bar überschreitet. Um in der Extraktionszone das CO<sub>2</sub> im überkritischen Zustand vorliegen zu haben, ist es notwendig einen Mindestdruck von 74 bar sicherzustellen. Bei dem verwendeten Werkzeug handelt es sich um ein Strangwerkzeug mit einem Durchmesser von 4 mm. Der Schmelzedruck, der durch den Strömungswiderstand des Werkzeuges ausgebildet wird, vgl. Kapitel 3.3, reicht nicht aus, um den kritischen Druck in der Extraktionszone zu erreichen.

In den folgenden Versuchen wird daher ein Strangwerkzeug mit einem Durchmesser von 1 mm eingesetzt. Extraktionsversuche mit diesem Werkzeug zeigen, dass ein Druck von 120 bar in der Extraktionszone erzielt werden kann. Jedoch wird schon im Anfahrprozess das maximale Drehmoment überschritten, so dass eine automatische Abschaltung der Maschine die Folge ist.

Um die günstigen Anfahrbedingungen des ersten Werkzeugs (4 mm) mit dem hohen Druckaufbauvermögen des zweiten Werkzeugs zu kombinieren, wird ein Strangwerkzeug mit einem variablen Querschnitt konstruiert, vgl. Bild 4-14. Eine Schraube wird zur Einstellung der Werkzeugöffnung eingesetzt. Dieses Werkzeug ermöglicht beim Anfahren durch eine maximale Öffnung einen geringen Widerstand im Werkzeug. Nach der Zudosierung des CO<sub>2</sub> sinkt die Viskosität der Polymerschmelze ab und der Widerstand im Werkzeug verringert sich. Durch eine Drosselung des Werkzeugs kann der notwendige Widerstand gesichert werden, um den kritischen Druck in der Extraktionszone zu überschreiten. Das drosselbare Werkzeug wird für alle folgenden Versuche eingesetzt.

#### 4.2.1.4 Anfahrprozess

Der Anfahrprozess gestaltet sich als äußerst schwierig, da bis zum Erreichen eines stabilen Prozesses viele Faktoren aufeinander abgestimmt werden müssen. Die Schwierigkeit liegt darin, dass sich während des Anfahrprozesses durch die Zugabe des CO<sub>2</sub> drastische Eigenschaftsänderungen des Polymers vollziehen. Diese Eigenschaftsänderungen wirken sich auf den gesamten Prozess aus. Ausschlaggebend ist die Verringerung der Schmelzeviskosität durch die Zugabe des CO<sub>2</sub>.

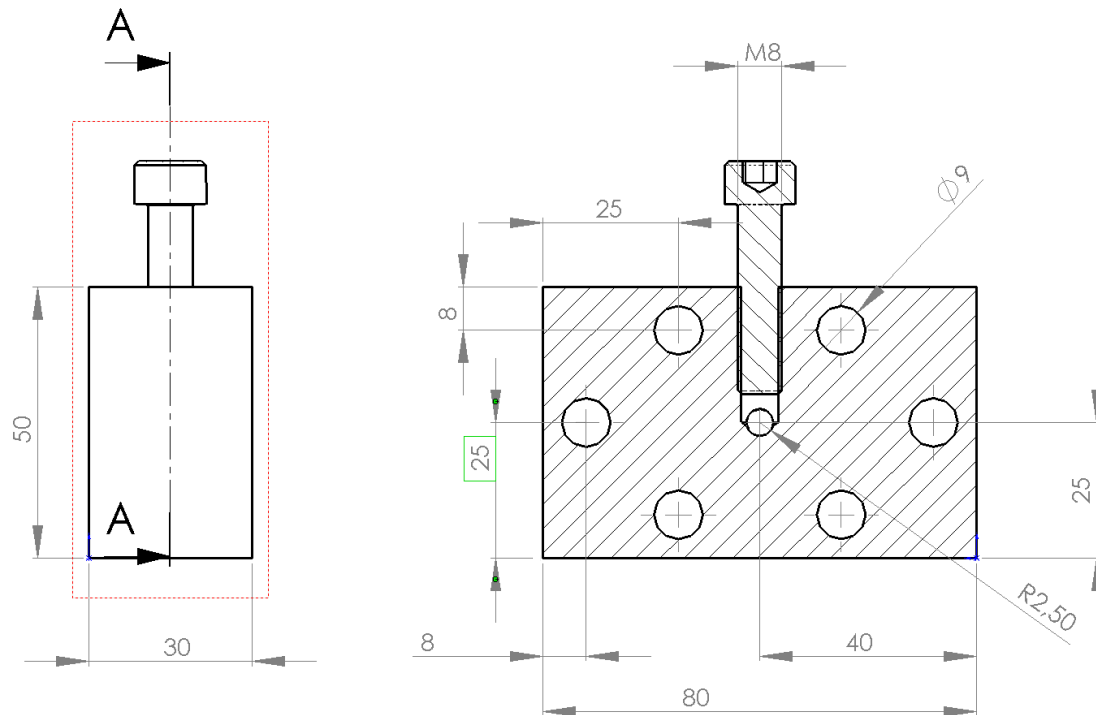


Bild 4-14: Technische Zeichnung des Drosselwerkzeugs

Fig. 4-14: Representation of the flow restrictor die

Unter Verwendung des in Kapitel 4.2.1.3 beschriebenen Drosselwerkzeugs gestaltet sich der Anfahrprozess wie folgt:

- Zunächst werden das CO<sub>2</sub>-Auslassventil und das drosselbare Werkzeug komplett geöffnet. Das vollständig geöffnete Werkzeug vermeidet eine Drehmomentüberschreitung durch das hochviskose Polymer. In den Druckaufbauzonen des Extruders bilden sich Schmelzepools. Erst wenn der Schmelzedruck durch den Schmelzepool in der Druckaufbauzone größer ist als der Strömungswiderstand, wird das Werkzeug überfahren.
- Nun erfolgt die Zudosierung des CO<sub>2</sub>. Das in der Polymerschmelze gelöste CO<sub>2</sub> führt zu einer Absenkung der Schmelzeviskosität und damit zu einer Verringerung des Schmelzepools.
- Der Druckaufbau in der Extraktionszone erfolgt anschließend durch das langsame Zudrehen des Drosselwerkzeugs und des CO<sub>2</sub>-Auslassventils. Über den Öffnungsquerschnitt der Drossel werden der Widerstand des Werkzeugs und damit der Schmelze-

druck reguliert. Bei der damit einhergehenden Vergrößerung der vollgefüllten Druckaufbauzone steigt das Drehmoment des Extruderantriebs, wodurch das maximale Druckniveau begrenzt wird. Durch das gleichzeitige Schließen des Auslassventils wird der notwendige überkritische Extraktionsdruck im Extruder ausgebildet.

Der sich aufbauende Druck in der Extraktionszone muss zu dem Schmelzedruck hinzugezogen werden, so dass ein entsprechend hoher Widerstand zur Aufrechterhaltung des Schmelzepools notwendig ist. Dieser Widerstand wird durch das regelbare Werkzeug aufgebaut. Um ein stoßartiges Austreten von Schmelze mit CO<sub>2</sub> aus dem Werkzeug zu vermeiden, müssen Ventil und Werkzeug sehr langsam gedrosselt werden. Jedoch ermöglicht die manuelle Drosselung nur eine grobe Einstellung, so dass das stoßartige Austreten nicht gänzlich unterbunden werden kann.

Theoretisch sollte sich dieses Durchschießen vermeiden lassen, sofern der Extraktionsdruck immer geringfügig unterhalb des Gegendrucks der Druckaufbauzone gehalten wird. Für die Sicherstellung dieser Bedingung müssen Extraktionsdruck und der Druck in der Druckaufbauzone aufeinander abgestimmt werden. Jedoch lässt sich diese Bedingung durch einen manuellen Anfahrprozess nicht ausreichend steuern. Das zur Verfügung stehende Prozessfenster für einen Extraktionsprozess ist demnach stark eingegrenzt. Neben einer erheblichen Störung des gesamten Extraktionsprozesses verursacht das Durchschießen drastische Schädigungen an den Schneckenelementen. Diese Instabilität im Prozess soll durch den Einsatz einer leistungstärkeren Extrusionsmaschine in weiterführenden Untersuchungen verringert werden.

#### **4.2.2 Extraktionswirkung**

Die Reinigungswirkung der kontinuierlichen Extraktion ist an zwei verschiedenen Polyamid 12-Typen, Vestamid X1852 und Vestamid L1901 untersucht worden. Die Stoffdaten der Polymere sind im Anhang 9.2 aufgelistet. Entsprechend der Vorversuche ist die Extraktionswirkung durch die Bestimmung des Monomergehalts (LL-Bestimmung) und des Gehaltes an niedermolekularen Verbindungen (Extrakt-Gehalt) ermittelt worden. Beide Materialien enthalten als Neuware einen Monomergehalt von ca. 0,28 Gew.-% und einen Oligomeranteil, bestehend aus zwei bis fünf Monomerbausteinen, von ca. 1,2 – 1,5 Gew.-%. Diese Angaben sind wegen produktionsbedingter Schwankungen als Richtwerte anzusehen. Die Endgruppen-

bestimmung dient dazu, Hinweise über einen erfolgten Polymerabbau oder -aufbau zu erhalten. Für Vestamid X1852 liegt der Gehalt an  $(-\text{NH}_2)$  bei 20 Gew.-% und an  $(-\text{COOH})$  bei 42 Gew.-%, für Vestamid L1901 bei 11 Gew.-% an  $(-\text{NH}_2)$  und 66 Gew.-% an  $(-\text{COOH})$ . Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Extraktes wird eine High Performance Liquid Chromatography (HPLC) durchgeführt. Die Beschreibung des Analyseverfahrens befindet sich in Kapitel 3.5.

Für die Extraktionsversuche sind die Verarbeitungsparameter Temperatur und Drehzahl variiert worden [Fio02]. Dagegen sind der Extraktionsdruck und das Polymer/ $\text{CO}_2$ -Verhältnis mit 100 bar und 4 kg/h Polymer zu 2 g/s (7,2 kg/h)  $\text{CO}_2$  konstant gehalten worden. Eine genaue Auflistung der Versuchparameter und der ermittelten Analysenwerte befinden sich im Anhang 9.4.3

#### 4.2.2.1 Einfluss der Extraktion auf den Monomergehalt

In den Voruntersuchungen ließ sich eine Verringerung des Monomergehaltes allein durch die Erwärmung der Probe beobachten. Dieser Effekt tritt ebenfalls im Extrusionsprozess auf, wie es das linke Diagramm in Bild 4-15 deutlich macht. Die Verringerung des LL-Gehaltes kann nicht auf ein Abdampfen des Monomers zurückgeführt werden, da das Monomer einen Schmelzpunkt von  $151,8^\circ\text{C}$  aufweist. Ursache ist die Möglichkeit des Laurinlactams zu höhermolekularen Produkten reagieren zu können, wenn sich in der Schmelze cyclische sowie offenkettige Monomere und das Polymer nicht mehr im Gleichgewicht befinden. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass bevorzugt das Vestamid X1852 eine deutlichere Abnahme des LL-Gehaltes aufweist. Das Vestamid X1852 ist noch nicht vollständig ausgeregelt, d. h. es enthält eine erhöhte Anzahl an  $(\text{NH}_2)$ -Gruppen von ca. 20 Gew.-%, die den Molekulargewichtsaufbau verstärkt zulassen. Im Vergleich dazu besitzt das Vestamid L1901 nur 11 Gew.-%  $(\text{NH}_2)$ -Gruppen und zeigt dementsprechend eine geringere Abnahme des Laurinlactam-Gehaltes. Daraus wird ersichtlich, dass die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid eine weitere Abnahme des LL-Gehaltes bewirkt. Dies gilt für alle untersuchten Proben des Vestamids X1852 als auch nahezu für alle Proben des Materials L1901. Das linke Diagramm in Bild 4-15 vergleicht die ermittelten LL-Gehalte der Neuwaren und der verarbeiteten Materialien sowie der verarbeiteten und extrahierten Materialien. Die Reduktion des LL-Gehaltes liegt gegenüber den Proben, die einem Extrusionsprozess ohne  $\text{scCO}_2$  ausgesetzt

waren, bei ca. 22 %, gegenüber der Neuware um bis zu 35 %. Hier zeigt sich die Eignung des überkritischen Kohlendioxids zur Entfernung von Monomeren aus den hier verwendeten Polyamidschmelzen.

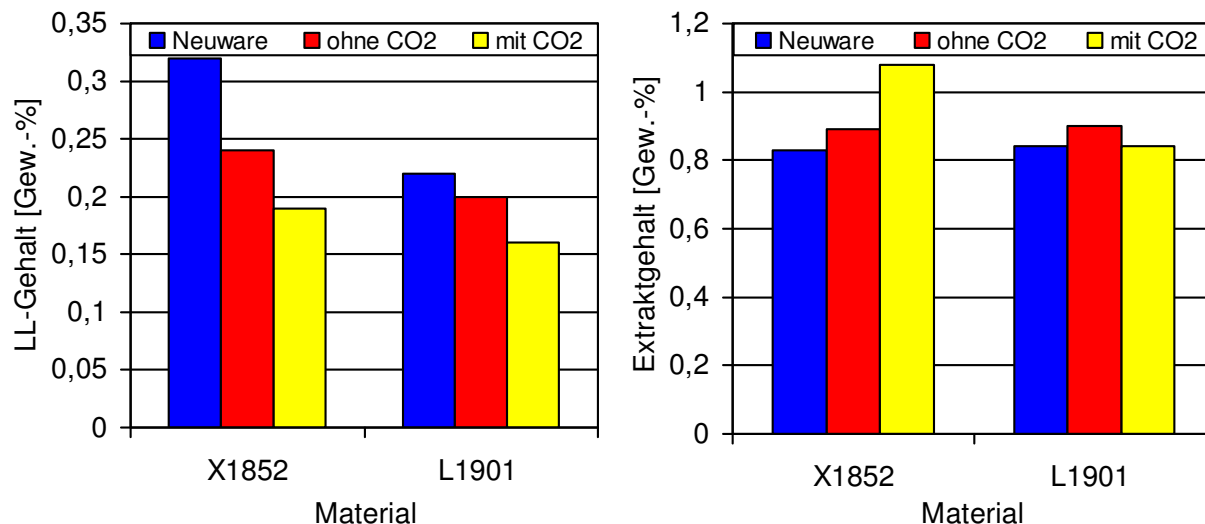


Bild 4-15: LL-Gehalt (links) und Extraktgehalt (rechts) vor und nach dem Plastifizieren als auch mit und ohne Extraktion.

Fig. 4-15: LL content (left) and extract content (right) before and after the plastification as well as with and without extraction.

#### 4.2.2.2 Einfluss der Extraktion auf den Endgruppengehalt

Eine Betrachtung der Endgruppenghalte in Abhängigkeit vom Extraktionsprozess zeigt für beide Polymere ein unterschiedliches Verhalten. So verursacht die Extraktion mit  $\text{scCO}_2$  bei Vestamid X1852 eine deutliche Verringerung der Endgruppenghalte, wie Bild 4-16 zeigt. Im Gegensatz dazu bleibt der Endgruppengehalt des Vestamids L1901 davon unberührt, vgl. Bild 4-17.

Die erhöhte Anzahl enthaltener Säureendgruppen ermöglicht dem Vestamid X1852, eine weitere Polykondensation (Nachkondensation) unter Freisetzung von Wasser durchzuführen und damit sein Molekulargewicht zu erhöhen [BB98]. Wird dieser Gleichgewichtsreaktion durch den Extraktionsprozess das entstandene Wasser entzogen, verschiebt sich das Gleichgewicht hin zum Polymer. Die Nachkondensation erfolgt solange, bis sich unter den herrschenden physikalischen Bedingungen das chemische Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Theoretisch bewirkt diese Nachkondensation eine gleichmäßige Abnahme der Säure- und

Aminoendgruppen. Die Veränderung der Endgruppengehalte des Polyamids Vestamid X1852 bestätigt dies.

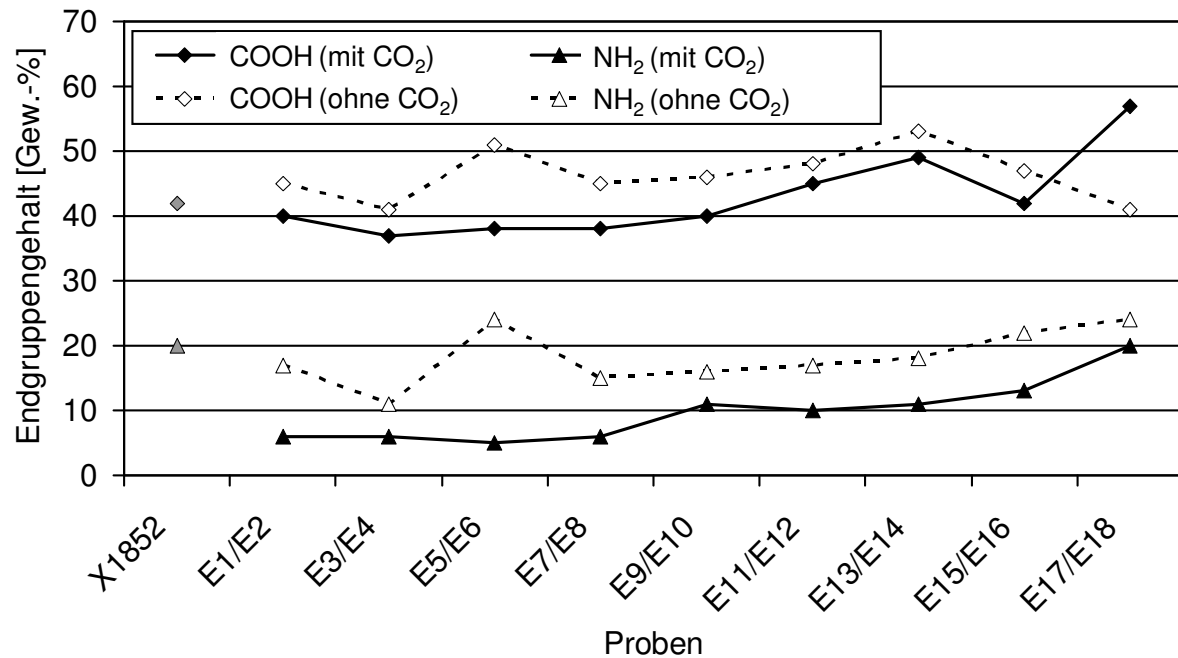


Bild 4-16: Endgruppengehalt von Vestamid X1852 mit und ohne CO<sub>2</sub>

Fig. 4-16: Endgroup content of Vestamid X1852 with and without CO<sub>2</sub>

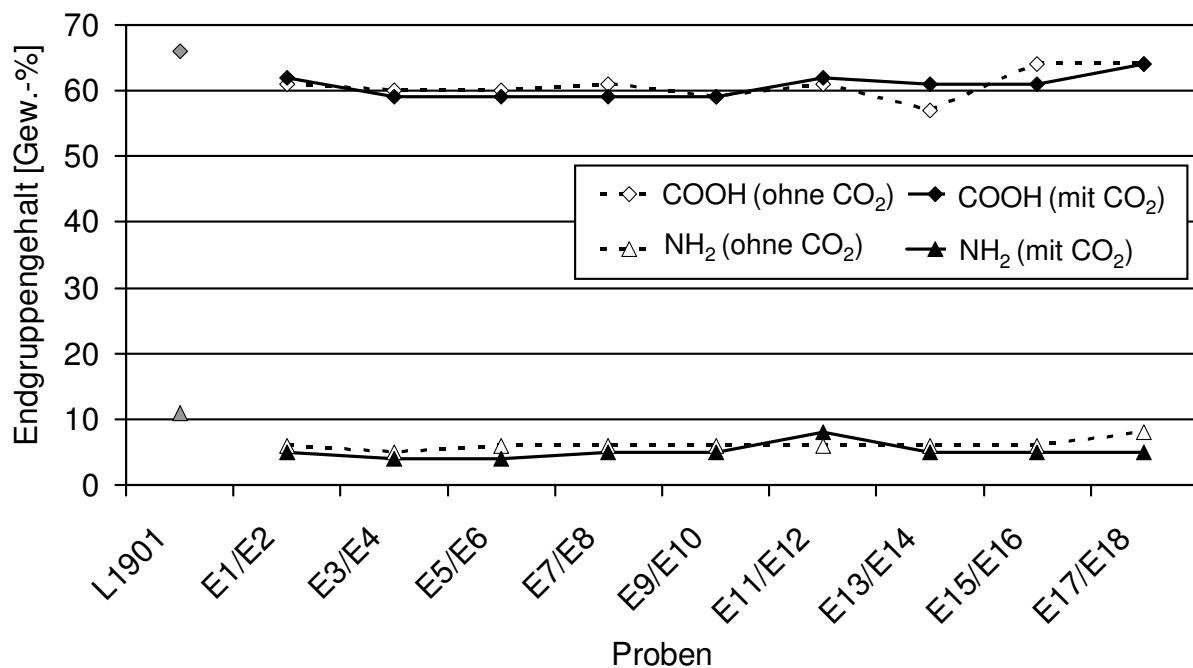


Bild 4-17: Endgruppengehalt von Vestamid L1901 mit und ohne CO<sub>2</sub>

Fig. 4-17: Endgroup content of Vestamid L1901 with and without CO<sub>2</sub>

#### 4.2.2.3 Einfluss der Extraktion auf den Extraktgehalt

Für den Extraktgehalt gelten ebenfalls die, entsprechend den Vorversuchen, ermittelten Erkenntnisse. Es zeigt sich demnach für das Material Vestamid X1852 eine Steigerung des Extraktgehaltes sowohl durch die Plastifizierung als auch durch die CO<sub>2</sub>-Zudosierung, wie es im rechten Diagramm in Bild 4-15 erkennbar ist. Anders verhält es sich bei dem Material L1901, ebenfalls dem Bild 4-15 zu entnehmen.

Die Ursache für den Anstieg des Extraktgehaltes durch die Plastifizierung liegt in der thermisch-mechanischen Belastung des zu verarbeitenden Materials, wodurch niedermolekulare Produkte gebildet werden. Diese Belastung macht sich besonders bei dem Material Vestamid X1852 bemerkbar, da es eine erhöhte Viskosität im Vergleich zu Vestamid L1901 aufweist. Eine High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) Untersuchung zweier exemplarisch ausgewählter Proben (ohne und mit CO<sub>2</sub>) bestätigt den bereits in der Monomerbestimmung ermittelten reduzierten LL-Gehalt für die extrahierten Proben; weist jedoch keine sichtbaren Differenzen bezüglich der darin enthaltenen cyclischen Oligomere auf. Eine Rückreaktion und die damit vermehrte Bildung cyclischer Oligomere ist nach diesen Untersuchungen als Ursache für den erhöhten Extraktgehalt auszuschließen.

#### 4.2.2.4 Einfluss der Verarbeitungsparameter auf die Extraktionswirkung

Aufgrund der komplexen Prozessführung können nur erste Aussagen über die Extraktionswirkung in Abhängigkeit verschiedener Verarbeitungsparametern getroffen werden. Eine graphische Darstellung dieser Ergebnisse ist den Bild 4-18 bis Bild 4-20 zu entnehmen. Aufgetragen sind der LL-Gehalt, der Extraktgehalt sowie die Viskosität der Neuware (NW) und der extrahierten Proben in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur und der Drehzahl.

Die beste Extraktionswirkung bezüglich des LL-Gehalts zeigt sich bei einer hohen Verarbeitungstemperatur und hoher Drehzahl für beide Materialien. Anders verhält es sich beim Extraktgehalt. Eine Abhängigkeit des Extraktgehalts lässt sich nur für das Vestamid L1901 feststellen. Eine steigende Temperatur und eine hohe Drehzahl fördern die Bildung niedermolekularer Bestandteile und führen damit zu einem hohen Extraktgehalt. Damit verhalten sich der LL-Gehalt und der Extraktgehalt bezüglich der Eigenschaften gegenläufig. Ein optimaler Prozesspunkt bedarf einer weiteren ausführlichen Untersuchung.

Die Viskosität zeigt keine signifikante Abhängigkeit von den Verarbeitungsparametern. Einzig die Verarbeitungstemperatur von 300 °C des Vestamid X1852 führt zu einer deutlichen Verringerung des Viskositätswertes, vermutlich hervorgerufen durch den thermischen Abbau bei diesen hohen Temperaturen.

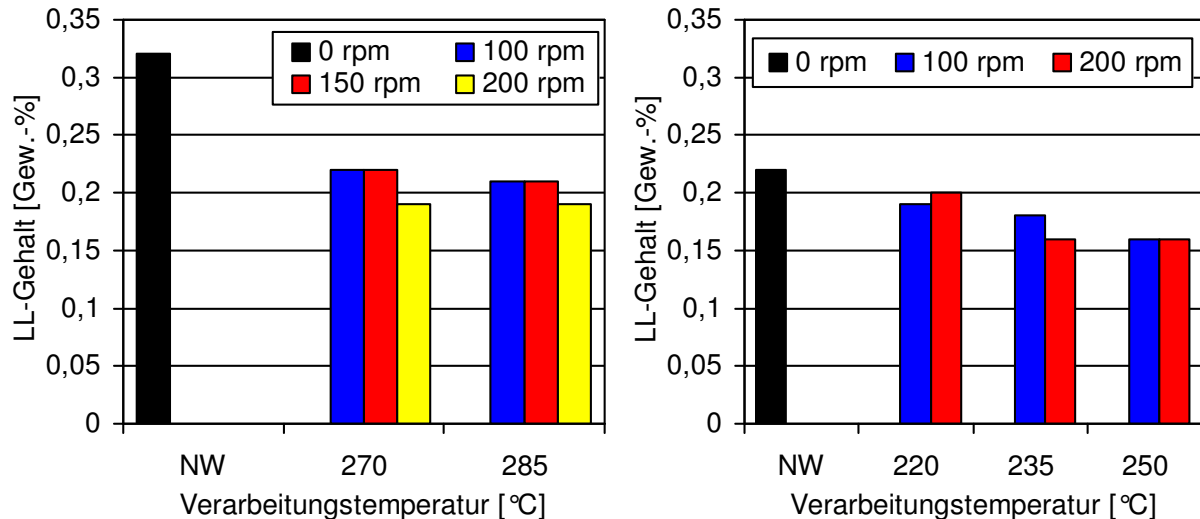


Bild 4-18: LL-Gehalt in Abhängigkeit von der Drehzahl und der Verarbeitungstemperatur (links: Vestamid X1852, rechts: Vestamid L1901)

Fig. 4-18: LL content in dependence on the rotating speed and the process temperature (left: Vestamid X1852, right: Vestamid L1901)

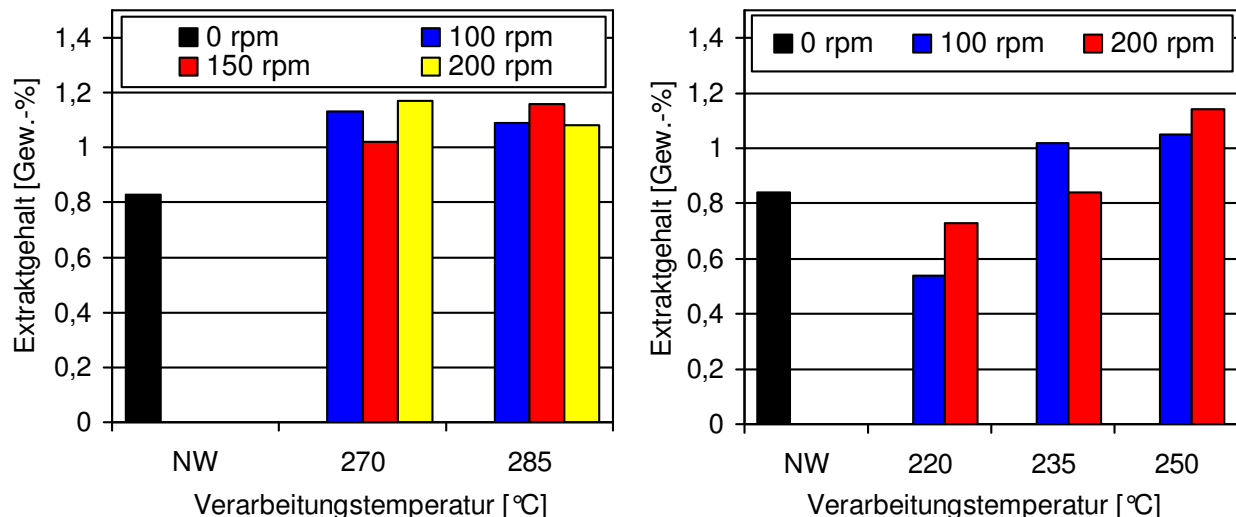


Bild 4-19: Extraktgehalt in Abhängigkeit von der Drehzahl und der Verarbeitungstemperatur (links: Vestamid X1852, rechts: Vestamid L1901)

Fig. 4-19: Extract content in dependence on the rotating speed and the process temperature (left: Vestamid X1852, right: Vestamid L1901)

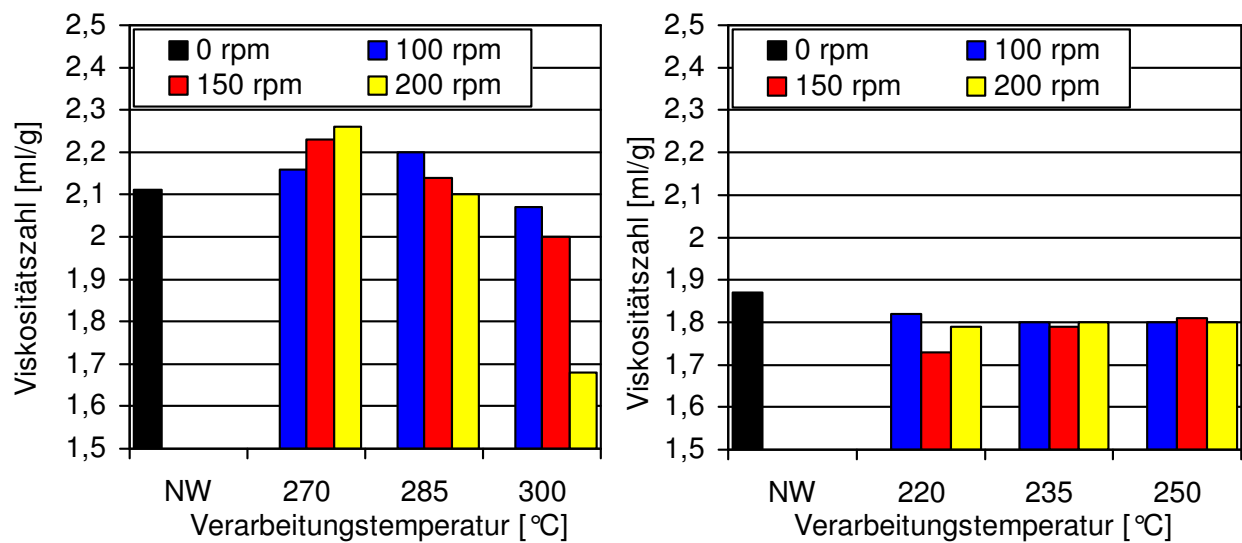


Bild 4-20: Viskositätszahl in Abhängigkeit von der Drehzahl und der Verarbeitungstemperatur (links: Vestamid X1852, rechts: Vestamid L1901)

Fig. 4-20: Viscosity number in dependence on the rotating speed and the process temperature (left: Vestamid X1852, right: Vestamid L1901)

#### 4.2.3 Fazit

Die Untersuchungen zur kontinuierlichen Extraktion von Monomeren aus Polyamid 12 gestalten sich aufgrund der zur Verfügung stehenden Anlagentechnik als komplex. Der Prozess erweist sich in dieser Ausstattung als instabil und führt immer wieder zu einem stoßartigen Austritt von Kohlendioxid und Polymer am Werkzeug. Dadurch gestaltet sich die Probennahme als äußerst schwierig.

Für die untersuchten Materialien ist eine deutliche Verringerung des Monomergehaltes durch eine kontinuierliche Extraktion zu erzielen. Tendenziell führt eine Erhöhung der Drehzahl bzw. eine höhere Verarbeitungstemperatur zu einer verbesserten Extraktionswirkung. Jedoch ist zu beachten, dass eine erhöhte Verarbeitungstemperatur zu einer thermischen Belastung des Materials führt. Die Folge ist eine durch den Materialabbau verursachte Zunahme an niedermolekularen Verbindungen. Erst ein für jedes Material ermittelter optimaler Prozesspunkt führt zu einer guten Extraktionswirkung bei einer geringen Materialbelastung. Ein Vergleich beider untersuchten Materialien macht deutlich, dass der Extraktionsprozess auch materialabhängig ist und demnach für jedes Material gezielt untersucht werden muss.

Erst der Einsatz eines Drosselwerkzeuges und die Optimierung der Schneckenkonfiguration ermöglichten eine auswertbare Probenentnahme. Eine leistungsstärkere Maschine, wie sie in den Untersuchungen der folgenden Kapitel eingesetzt wird, soll die Stabilität des Prozesses erhöhen.



## 5 EXTRAKTION VON KOHLENWASSERSTOFFEN

Das Wechselspiel aus gesetzlichen Bestimmungen und technischer Machbarkeit haben dazu geführt, dass der Anteil an gebrauchten Kunststoffen, die einem materiellen Recycling zugeführt werden, stark zugenommen hat. Schon 1993 waren es mehr als 1,1 Mio. Tonnen, die einer werkstofflichen Wiederverwertung zugeführt wurden [WMR+97]. Durch die intensive Forschung und Entwicklung sind für die Wiederverarbeitung dieser Altkunststoffe eine Vielzahl verschiedener Technologien entwickelt worden. Die Altkunststoffe werden, da sie selten in reiner Form vorliegen, sondern meist mit anderen Kunststoffen, Papieren etc. gemischt sind, zunächst einem Auftrennungsprozess zur Erlangung reiner Kunststofffraktionen zugeführt. Diese Sortiertechniken sind weitgehend ausgereift und stellen demnach für den Recyclingprozess kein technisches Problem mehr dar [Dah01].

Nachdem äußerlich anhaftende Verunreinigungen durch geeignete Waschvorgänge und grobe Partikel durch Filtrieren der Schmelze entfernt werden können, bleibt in der Kunststoffmatrix meist eine undefinierte Menge an unerwünschten Substanzen zurück. Diese Substanzen, wie Kreide, Talkum und Glasfasern aber auch Stabilisatoren oder andere Hilfsmittel (Gleitmittel, Weichmacher, Antistatica, etc.) führen bei der Wiederverarbeitung zu einer Minderung der Produktqualität. Weiterhin werden Kunststoffe, insbesondere im Verpackungs- und Automobilsektor, häufig eingefärbt oder farbig bedruckt. Diese Farbmittel gehören ebenfalls zu den Substanzen, die sich negativ auf die Wiederverarbeitung auswirken.

Neben den vom Hersteller eingebrachten Hilfsstoffen sind Kunststoffabfälle häufig mit einer Vielzahl verschiedener, durch den Gebrauch eingebrachter Kontaminationen belastet. Dazu gehören Fette, Tenside, Kfz-Betriebsstoffe, Nahrungsrückstände und vieles mehr. All diese Verunreinigungen rufen bei der Wiederverarbeitung des Altmaterials Probleme hervor und schränken, durch die verminderten Materialeigenschaften, den Einsatz als Rezyklatware vor allem für höherwertige Anwendungen stark ein. So können sich noch vorhandene Druckfarben bei einer Wiederverarbeitung zersetzen und dunkle Verfärbungen bzw. Partikel bilden. Dies ist zum einen ein optisch-dekoratives Problem, andererseits kann es bei einer Verarbeitung zu Folien zu Loch- oder Rissbildung kommen. Additive und Verarbeitungshilfsmittel rufen Probleme in der Alterungsbeständigkeit der Rezyklate hervor und können das Verschweißen und Verkleben von Rezyklatfolien behindern [NN93]. Weiterhin können Additive und Verunreinigungen wegen der verstärkten Diffusion der Chemikalien in die Kunststoffmatrix die Chemikalienbeständigkeit der Materialien verschlechtern [Dol78].

Anhand dieser Beispiele wird deutlich, dass eine intensive Reinigung der Kunststoffe, die einem materiellen Recycling zugeführt werden sollen, unumgänglich ist. Zwei Beispiele für Kunststoffe, die in großen Mengen sortenrein anfallen und damit einer materiellen Wiederverarbeitung leicht zugeführt werden können, sind Polyethylenterephthalat (PET) aus gebrauchten Getränkeflaschen im Lebensmittelsektor und Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) aus gebrauchten Kunststoffkraftstoffbehältern (KKB) [CHB02, Dah01, KBD+01, NN03e, Sch01].

Beide Werkstoffe unterliegen in unterschiedlicher Vielfalt und Intensität einer Medienbelastung und müssen daher vorab einem spezifischen Reinigungsprozess unterzogen werden. PET soll ähnlich den Glasflaschen in einem Bottle-to-Bottle Kreislauf geführt werden. Bei missbräuchlicher Verwendung des Leergutes für die Lagerung ungenießbarer Substanzen können jedoch Gefahren oder zumindest geschmackliche Irritationen für den Verbraucher entstehen, weshalb eine Reinigung zwingend erforderlich ist. Auch bei KKB ist eine Reinigung vor der Wiederverarbeitung unumgänglich, da während des Einsatzes eine erhebliche Menge an Kraftstoffbestandteilen aufgenommen wird, die während der Wiederverarbeitung als innere Weichmacher fungieren und damit den Wiedereinsatz als hochwertiges Material z. B. im Blasformprozess verhindern.

Jährlich fallen ca. 15.000 t Kraftstofftanks aus Altfahrzeugen und Werkstätten in Deutschland an [NN03a, CHB02]. Die Verwertung von Kunststoffkraftstoffbehältern bietet die Möglichkeit einer Minimierung der so genannten „Abfallmengen zur Beseitigung“, wie es die Altautoverordnung wünscht [NN97]. Kunststoffkraftstoffbehälter werden herstellerunabhängig aus PE-HD hergestellt und es kann ein vergleichsweise großer Materialstrom sortenrein und typenrein gesammelt werden [Sch98]. Die heutzutage eingesetzten KKB bestehen vielfach aus innen und/oder außen beschichtetem PE-HD (oft fluoriertes PE-HD) oder es handelt sich um Mehrschichttanks. Der wesentliche Werkstoff stellt jedoch auch in den Mehrschichtsystemen PE-HD dar [Del03]. In Bild 5-1 sind zwei Beispiele für den Aufbau von Mehrschichttanks dargestellt. EVOH (Ethylenvinylalkohol-Copolymer) wird in den Mehrschichtsystemen als Barrierschicht eingesetzt. Der Grund für die Entwicklung von Mehrschichtsystemen in Fahrzeugtanks stellt die Reduzierung der Permeation von Kraftstoffen durch die Tankwände dar.

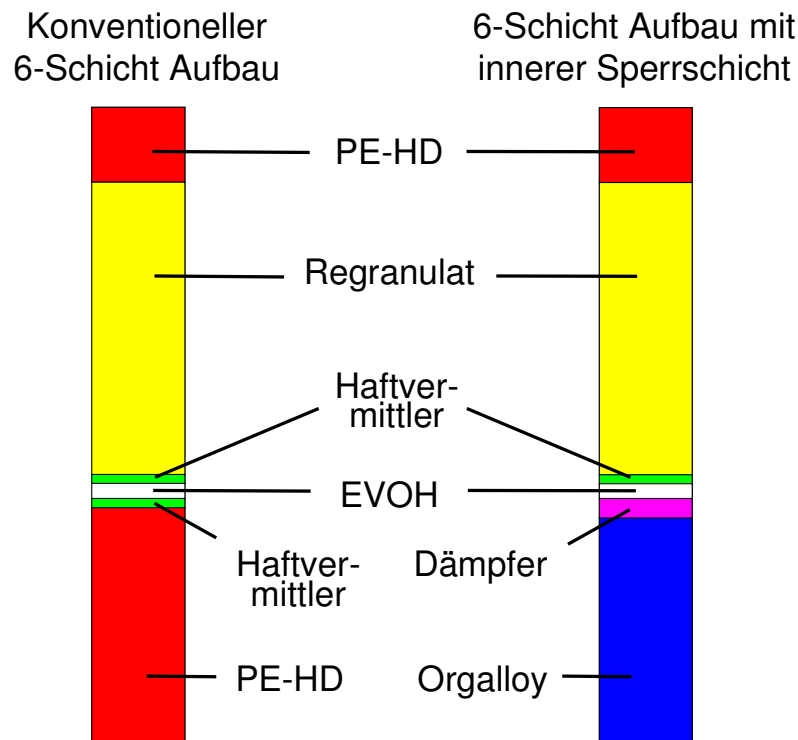


Bild 5-1: Aufbau von mehrschichtigen Kunststoffkraftstoffbehältern [Del03]

Fig. 5-1: Design of multilayer plastic fuel tanks [Del03]

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Sperrwirkung stellt die Verwendung einer zusätzlichen, zweiten Sperrschicht dar, vgl. Bild 5-1 (rechts). Der grundsätzliche 6-schichtige Aufbau des Standardtanks, wie er in Bild 5-1 (links) gezeigt ist bleibt hierbei erhalten. Die ursprüngliche Innenschicht aus PE-HD wird durch das Barrierematerial Orgalloy von Atofina, Düsseldorf, ersetzt. Die Dämpferschicht besteht aus dem gleichen Material wie der Haftvermittler und bildet einen Dämpfer, der dazu dient eine Rissausbreitung von der EVOH-Schicht zur Orgalloy-Schicht zu vermeiden.

Das Fluorieren von Kunststoffkraftstoffbehältern aus Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) gehört in Europa gegenwärtig zu den Standardverfahren für eine Verminderung der Permeation. Die Verbesserung der Permeationssperrwirkung wird durch einen Austausch von H-Atomen gegen F-Atome an der Oberfläche des Polyethylens bewirkt. Laut [NN04] kann davon ausgegangen werden, dass die Fluorierung der einschichtigen KKB sich nur unwesentlich auf die Qualität des Recyclingproduktes auswirkt. Für das Vorhandensein verschiedener PE-HD Typen in einem Recyclingprozess gilt ähnliches, auch sie wirken sich nur in geringem Maße auf die Qualität der Rezyklatware aus. Diese Ergebnisse wurden im Rahmen eines Verbundprojektes: „Kreislaufrführung flüssigkeitstragender Polymerbauteile“ mehrerer Firmen und Institute ermittelt [NN04]. Die Reinigung von KKB erfolgt in diesem Projekt mit über-

kritischem CO<sub>2</sub> im Feststoff. In diesem Zusammenhang ist der Einfluss der Sperrschichten auf die Rezyklatqualität hin untersucht worden. Hierbei hat sich gezeigt, dass lediglich bei co-extrudiertem Material durch eine Absenkung der Schmelzeviskosität Schwierigkeiten bei einem erneuten Einsatz des Werkstoffes zu erwarten sind, da sich eine unzureichende Festigkeit für den Blasvorformling ergeben kann.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein Polyethylen hoher Dichte, im Hinblick auf die Reinigung von Kunststoffkraftstoffbehältern, gezielt und unter definierten Bedingungen kontaminiert. Anschließend wird das Material extrahiert, um erste Aussagen über die Tauglichkeit und Effektivität der kontinuierlichen Extraktion zur Reinigung gewinnen zu können. Das Material gebrauchter Kunststoffkraftstoffbehälter ist je nach Lagerdauer mit 1 – 5 Gew.-% Kraftstoff kontaminiert [Sch98]. Erst nach einer genauen Kenntnis über den Einfluss der Verarbeitungsparameter auf den Extraktionsprozess kann mit den Untersuchungen von post-consumer Material begonnen werden.

Polyethylen hoher Dichte ist für Kraftfahrzeugtanks ein gebräuchlicher Werkstoff [Boe91]. Für die durchgeführten Untersuchungen ist das PE-HD Lupolen 4261 A der Fa. Basell Polyolefins, Ludwigshafen, eingesetzt worden. Dieses PE-HD besitzt eine Dichte von 0,945 g/cm<sup>3</sup>, ein ungefähres Molekulargewicht von 200.000 g/mol und einen Schmelzpunkt von 133 °C [NN03b, SDS04]. Weitere Materialeigenschaften sind im Anhang 9.1 einzusehen bzw. [NN06] zu entnehmen. Die Neuware enthält nahezu keine Zusatzstoffe, so dass deren etwaige Einflussfaktoren auf den Reinigungsprozess minimiert sind.

Polyethylen mit Dichten zwischen 0,92 – 0,94 g/cm<sup>3</sup> wird zu einem überwiegenden Teil für Großbehälter, Benzinkanister, Heizöltanks (bis 2000 l), Lagerbehälter, Verpackungen für Lebensmittel etc. eingesetzt. Es weist neben einer erhöhten Steifigkeit ebenfalls eine gute Benzinbeständigkeit auf [Fra96].

## 5.1 Kontaminierung

Für eine systematische Untersuchung wird das Polyethylen auf einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder des Typs ZSK 30 unter Zugabe einer Testmischung gezielt kontaminiert. Die zur Kontaminierung verwendete Schneckenkonfiguration ist in Bild 5-2 dargestellt. Eine genaue Zusammensetzung der Testmischung ist der Tabelle 5-1 zu entnehmen. Für eine erhöhte Konzentration an Verunreinigungen wird die Testmischung mit einer HPLC-Pumpe (High Pressure Liquid Chromatographie) über ein Nadelventil in ein

geschlossenes Gehäuse direkt auf ein Zahnmischelement dosiert. An das Zahnmischelement schließt sich stromabwärts ein neutrales breites Knetelement mit einem fördernden schmalen Knetelement an, das neben einer Vollfüllung im Bereich des Zahnmischelements auch eine ausreichende Verteilung der Kontaminationen im Polymer garantiert. Das Zahnmischelement bewirkt durch seine Gestaltung zusätzlich zum laminaren Mischen eine Umlagerung der Schmelze und verbessert dadurch erheblich die Mischwirkung. Dies gilt ebenfalls für den Einsatz von Knetelementen. Die Effektivität des Mischvorganges ist grundsätzlich nur von der Scherdeformation und der Anzahl der Stromteilungen abhängig [VDI98].

Die gezielte Verunreinigung von Kunststoffschmelzen durch das Eindosieren einer Testmischung mit Hilfe einer Zahnradpumpe in ein offenes Gehäuse direkt auf die Polymerschmelze ist nur für geringe Kontaminationsgehalte anwendbar [Lam00, NN05a]. Höhere Kontaminationsgrade lassen sich in dieser Form nicht mehr einarbeiten, sondern sammeln sich auf der Polymerschmelze an. Daher wird der erhöhte Gehalt an Verunreinigungen (5 Gew.-%), wie bereits erläutert, über eine (HPLC)-Pumpe und ein Nadelventil in ein geschlossenes Gehäuse direkt auf ein Zahnmischelement dosiert. Anhand dieser Kontaminationsversuche zeigt sich die Notwendigkeit, die Zudosierung und Einmischung flüssiger Kontaminationen in einem mit Polymerschmelze vollgefüllten Schneckenabschnitt durchzuführen.

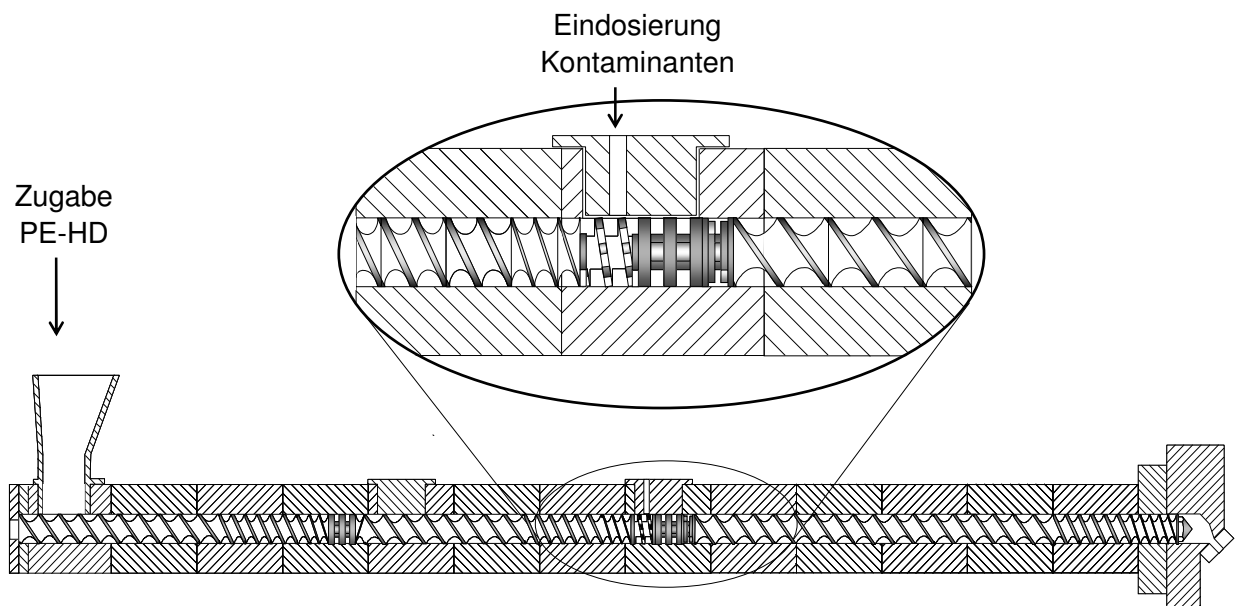


Bild 5-2: Schneckenkonfiguration zur gezielten Kontaminierung  
 Fig. 5-2: Screw configuration for the selective contamination

Tabelle 5-1: Zusammensetzung der Testmischung

Table 5-1: Composition of the test mixture

| Name         | Summen-<br>formel               | Anteil<br>[Gew.-%] | Molgewicht<br>[g/mol] | Festpunkt<br>[°C] | Siedepunkt<br>[°C] | Dampfdruck<br>[hPa] |
|--------------|---------------------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| n-Decan      | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | 18,7               | 142,29                | - 30,0            | 174,0              | ~ 1 (16 °C)         |
| n-Dodecan    | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> | 21,3               | 170,34                | - 9,6             | 216,3              | 0,4 (20 °C)         |
| n-Tetradecan | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> | 30,0               | 198,40                | 6,0               | 252,0              | 1,55 (25 °C)        |
| n-Oktadecan  | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> | 20,0               | 254,50                | 28,0              | 317,0              | < 0,4 (20 °C)       |
| Eicosan      | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> | 10,0               | 282,56                | 34-37             | 204-206            | 1,3 (20 °C)         |

Im Zusammenhang mit der Kontaminierung von PE-HD stellt sich die Frage, inwieweit die zudosierten Kontaminationen aus dem PE-HD allein bei Lagerbedingungen wieder entweichen. Dazu sind mit Hilfe der Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) Messungen durchgeführt worden. Mit dieser Analysenmethode wird der Kontaminationsgehalt des PE-HD – der Ausgangskontaminationsgehalt beträgt in diesem Fall 3 % – über einen Zeitraum von ca. 10 Tagen bestimmt. Eine Beschreibung der Messmethode ist in Kapitel 3.5.4 zu finden. Die ermittelten Ergebnisse sind in Bild 5-3 aufgetragen. Anhand des Kurvenverlaufs wird deutlich, dass über einen Zeitraum von ca. 8 Tagen eine kontinuierliche Abnahme der gemessenen Kontaminationen zu verzeichnen ist. Diese Erkenntnis muss zwingend in den folgenden Untersuchungen berücksichtigt werden. Daher wird das Material immer zum gleichen Zeitpunkt nach der Herstellung weiterverarbeitet und analysiert, um vergleichende Aussagen treffen zu können.

Des Weiteren zeigt sich in den Untersuchungen, dass die Höhe der Abnahme einer Kontamination abhängig ist von seiner Flüchtigkeit und demnach auch von seinem Molekulargewicht. Das bedeutet, Verbindungen mit einem geringeren Molekulargewicht wie das Decan (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) verflüchtigen sich erwartungsgemäß schneller als höhermolekulare Verbindungen wie Dodecan (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>) und Tetradecan (C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>).

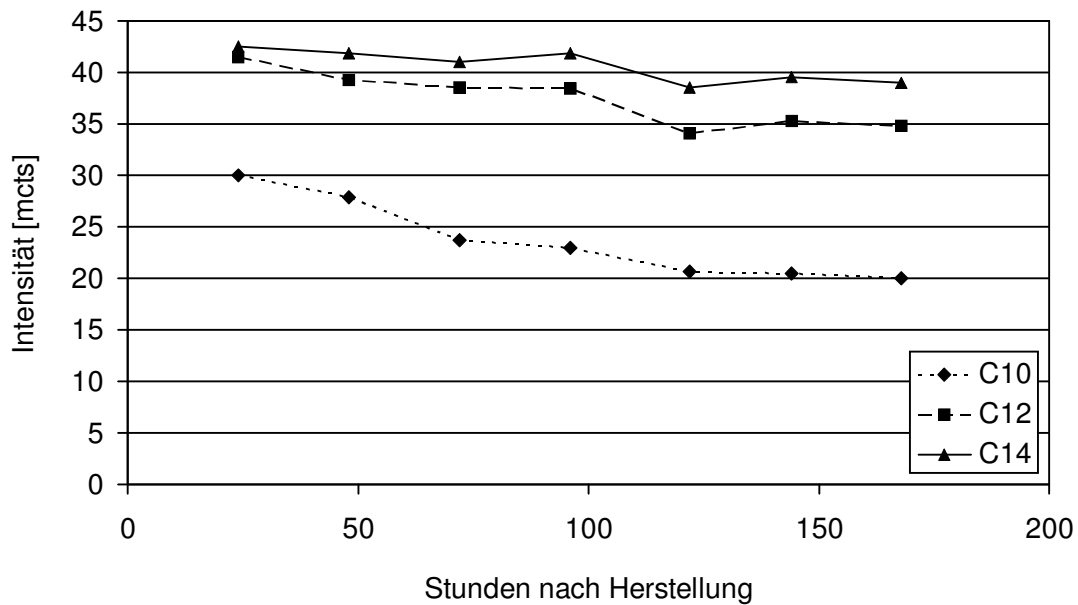


Bild 5-3: Kontaminationsgehalt in Abhängigkeit von der Zeit

Fig. 5-3: Contamination content in dependence of time

## 5.2 Ermittlung des Kontaminationsgehaltes

Die Analysen zur Ermittlung der Extraktionswirkung wurden vom Deutschen Wollforschungsinstitut e.V. (DWI) an der RWTH Aachen durchgeführt. Der Nachweis des Restgehaltes der Kontaminationen in der Polymermatrix ist sowohl mit der thermogravimetrischen Analyse (TGA) als auch mit der Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) durchgeführt worden. Die Beschreibungen der Analyseverfahren befinden sich in den Kapitel 3.5.4 und 3.5.5.

### 5.2.1 Thermogravimetrische Analyse

Mit der thermogravimetrischen Analyse ist der Nachweis des gesamten Kontaminationsgehaltes möglich. Bild 5-4 zeigt eine TGA-Messung der Neuware, Lupolen 4261 A. Zu erkennen ist ein einstufiger vollständiger Abbau des Polymers beginnend bei 450 °C. Die TGA-Messung einer kontaminierten Probe zeigt dagegen bereits Masseänderungen in dem für die Kontaminationen charakteristischen Siedebereichen zwischen 170 °C und 320 °C auf. Bild 5-5 stellt zwei Kurvenverläufe für den genannten Temperaturbereich einer kontaminierten und einer unkontaminierten Probe dar. Diese messbare Temperaturdifferenz sollte zur

Ermittlung der Extraktionswirkung herangezogen werden, wie es in Bild 5-6 zu erkennen ist. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass eine einmalig verarbeitete Probe ohne Kontaminationen ebenfalls eine Gewichtsabnahme aufweist. Diese Gewichtsabnahme beruht vermutlich auf der Entstehung niedermolekularer Bestandteile durch die thermische Belastung des Materials während der Compoundierung. Diese Gewichtsabnahme muss bei der Auswertung der kontaminierten Proben mit berücksichtigt werden. Anhand einer Vielzahl an TGA-Messungen hat sich gezeigt, dass diese Methode nur unzureichend für die Bestimmung des Kontaminationsgehaltes geeignet ist.

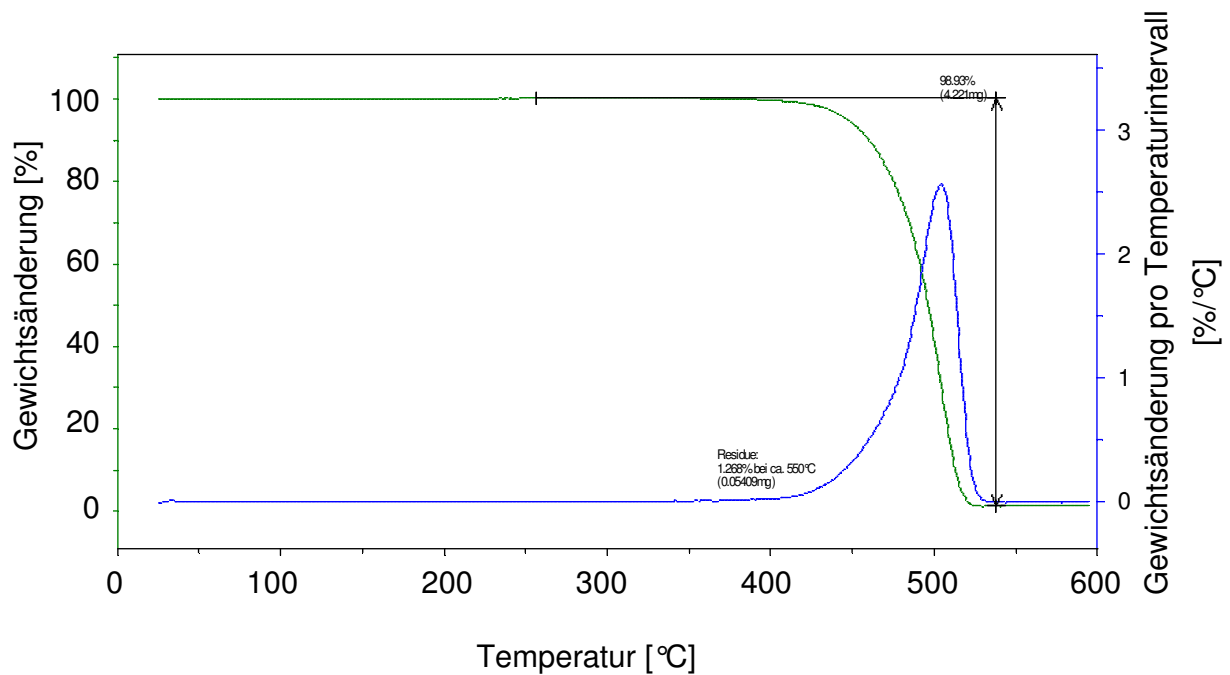


Bild 5-4: TGA der Neuware: Lupolen 4261A, Fa. Basell

Fig. 5-4: TGA of the virgin material: Lupolen 4261A, Basell

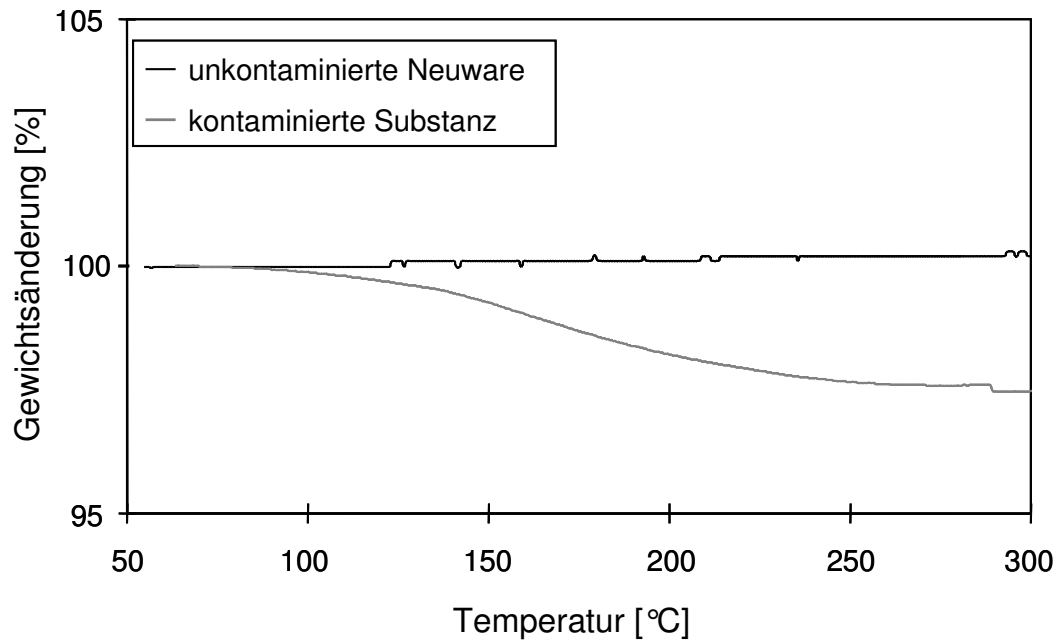


Bild 5-5: TGA der Neuware Lupolen 4261 A und einer kontaminierten Probe

Fig. 5-5: TGA of the virgin material Lupolen 4261 A and the contaminated sample

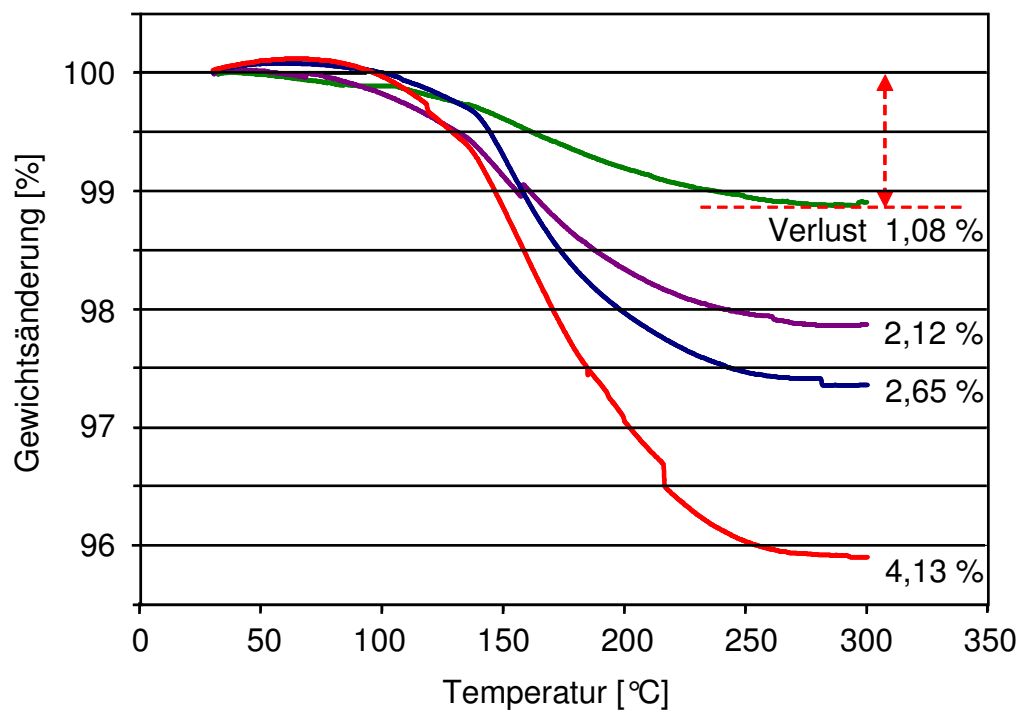


Bild 5-6: TGA kontaminierter und gereinigter Proben

Fig. 5-6: TGA of contaminated and purified samples

### 5.2.2 Headspace-Gaschromatographie

Die Headspace-Gaschromatographie dient der quantitativen Bestimmung des Kontaminationsgehaltes. Anhand der Chromatogramme aller untersuchten Proben lassen sich vier der fünf Kontaminanten ( $C_{10}H_{22}$ ,  $C_{12}H_{26}$ ,  $C_{14}H_{30}$ ,  $C_{18}H_{38}$ ,  $C_{20}H_{42}$ ) in Form von Peaks nachweisen. In Bild 5-7 sind zwei Chromatogramme dargestellt, links ein Chromatogramm einer verarbeiteten Probe, rechts ein Chromatogramm einer verarbeiteten, extrahierten Probe. Die höhermolekularen Alkane Octadecan und Eicosan ( $C_{18}H_{38}$  und  $C_{20}H_{42}$ ) wurden aufgrund ihrer Schwerflüchtigkeit nur als sehr kleine Peaks bzw. gar nicht detektiert. Die Analyse der Chromatogramme beschränkt sich daher zunächst auf die Alkane  $C_{10}H_{22}$ ,  $C_{12}H_{26}$ , und  $C_{14}H_{30}$ .

Die HS-GC ist die bisher einzige Methode zur Ermittlung des Kontaminationsgehaltes. Jedoch sind mit dieser Messmethode Einschränkungen verbunden, die lediglich vergleichende Aussagen erlauben. Der Grund liegt in der fehlenden Möglichkeit, eine Kalibrierung mit internem Standard durchzuführen. Daher ist keine Angabe über die Nachweisgrenze möglich. Der interne Standard ist eine zusätzliche Substanz, die den zu untersuchenden Substanzen in chemischer und physikalischer Hinsicht möglichst ähnlich ist und der Probe in bekannter Menge zugegeben wird. Die Empfindlichkeit der Analysenmethode wird ermittelt, indem Proben mit bekannter Menge des internen Standards analysiert werden.

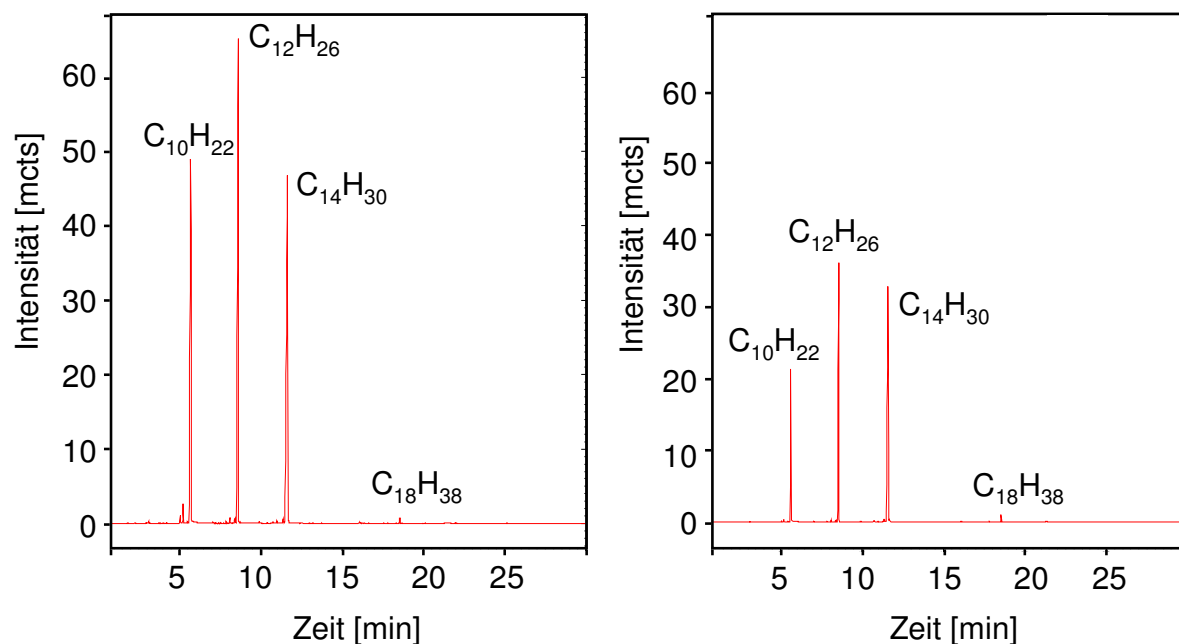


Bild 5-7: HS-GC einer verarbeiteten und einer extrahierten PE-HD-Probe

Fig. 5-7: HS-GC of a processed and an extracted PE-HD sample

In der Literatur finden sich Beschreibungen zur Extraktion von Kontaminationen aus Polymeren. In der Praxis haben sich jedoch diese Verfahren als unzureichend erwiesen, da sich entweder das Polymer in einem erheblichen Maße im Extraktionsmedium löst bzw. durch das anschließende Ausfällen des Polymers, Kontaminationen wieder aus dem Extrakt entfernt werden. So liegt eine DIN-Vorschrift zur Bestimmung extrahierbarer Bestandteile aus Polymeren vor [NN98a]. Angaben für PE-HD werden jedoch nicht gemacht. Laut den Ergebnissen des Deutschen Wollforschungsinstituts ist eine Übertragbarkeit dieses Verfahrens auf das hier verwendete Polymer nicht möglich. Daher ist die Methode der HS-GC nur für vergleichende Aussagen heranzuziehen.

### **5.3 Prozessentwicklung für den Doppelschneckenextruder ZSK 25 WLE**

Aufbauend auf den Untersuchungen zur Extraktion von Monomeren gilt es nun, weiterführende Untersuchungen zur Extraktion eines gezielt mit Kohlenwasserstoffen kontaminierten Polymers durchzuführen. In den vorangegangenen Untersuchungen mit PA 12 hat sich gezeigt, dass mit der verwendeten Maschinenteknik kein durchgängig stabiler Prozesspunkt gehalten werden kann. Begrenzender Faktor ist das Drehmoment. Da in den folgenden Versuchen wieder ein Polymer mit einer hohen Viskosität verwendet wird, werden die weiterführenden Versuche auf leistungstärkeren Extrudern durchgeführt. Zum Einsatz kommen zwei gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder der Firma Coperion Werner & Pfleiderer, Stuttgart, des Typs ZSK 25 WLE und des Typs ZSK 26 Mcc. Eine Beschreibung der Unterschiede zwischen den verwendeten Extrusionsmaschinen ist Kapitel 3 zu entnehmen.

Für die Durchführung der Extraktionsversuche muss zunächst eine Anlagenkonfiguration gefunden werden, die eine gute Handhabbarkeit, Dichtigkeit gegenüber dem  $\text{scCO}_2$  und möglichst gute Extraktionsergebnisse gewährleistet. Ebenfalls werden verschiedene Abfuhrsysteme auf ihre Praxistauglichkeit hin überprüft. Ziel dieser Versuche ist es, neben der Weiterentwicklung des Extraktionsprozesses Abhängigkeiten zwischen Verarbeitungsparametern und der Extraktionswirkung herauszuarbeiten.

### 5.3.1 Optimierung der Schneckenkonfiguration

Die Entwicklung einer geeigneten Schneckenkonfiguration für die Extraktion ist von grundlegender Bedeutung. Sie ist verantwortlich für eine gute Durchmischung des überkritischen Fluids mit dem Polymer, bestimmt die Verweilzeit und den Füllgrad und gewährleistet die Abdichtung zwischen der Aufschmelz-, Extraktions- und Austragszone durch die Bildung vollgefüllter Bereiche durch Schmelzepools. Die folgenden Optimierungsschritte sind auf dem Extruder des Typs ZSK 25 WLE durchgeführt worden. Die Länge des Extrudergehäuses beträgt 48 D, welche die maximal zur Verfügung stehende Verfahrenslänge ist. Integrierte Druckaufnehmer (p) ermöglichen die Beobachtung des Druckverlaufs über die Verfahrenslänge in Abhängigkeit verschiedener Verarbeitungsparameter. Im Folgenden werden die Auslegung und Optimierung der CO<sub>2</sub>-Eindosierungszone, der Extraktionszone und der Austragszone des Extruders ZSK 25 WLE näher betrachtet.

- **CO<sub>2</sub>-Zudosierung**

Die CO<sub>2</sub>-Zudosierung erfolgt ähnlich wie die Eindosierung der Kontaminationen auf Zahnmischelemente, wie es dem Schneckenabschnitt in Bild 5-8 zu entnehmen ist. Sie gewährleisten eine direkte Einarbeitung des zudosierten CO<sub>2</sub> in die Polymerschmelze und bedarf daher keiner weiteren Optimierung. Anhand der durchgeführten Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sich das überkritische CO<sub>2</sub> nicht in einen vollgefüllten Bereich eindosieren lässt im Gegensatz zur Eindosierung einer Flüssigkeit. Ein vollgefüllter Bereich liegt vor, wenn nach dem neutralen Knetelement in der CO<sub>2</sub>-Einmischzone ein Linkselement eingebaut ist. Die Eindosierung von CO<sub>2</sub> in den vollgefüllten Bereich führt zu einem überhöhten Druckaufbau, der Undichtigkeiten zwischen den Gehäuseschüssen und an der Eindosierungseinheit nach sich zieht bzw. zu einem schlagartigen Entweichen des Gases über den Polymertrichter führen kann.

- **Extraktionszone**

Das Ziel der Neukonfigurierung der Extraktionszone bestand zunächst in der Realisierung eines stabilen Prozesses und der Verbreiterung des Verarbeitungsfensters. Basierend auf Voruntersuchungen am Deutschen Wollforschungsinstitut (DWI) ist eine optimale Verweilzeit der Polymerschmelze im Extraktionsprozess für eine ausreichende Reinigung von ca. 10 min. ermittelt worden [NN05a].

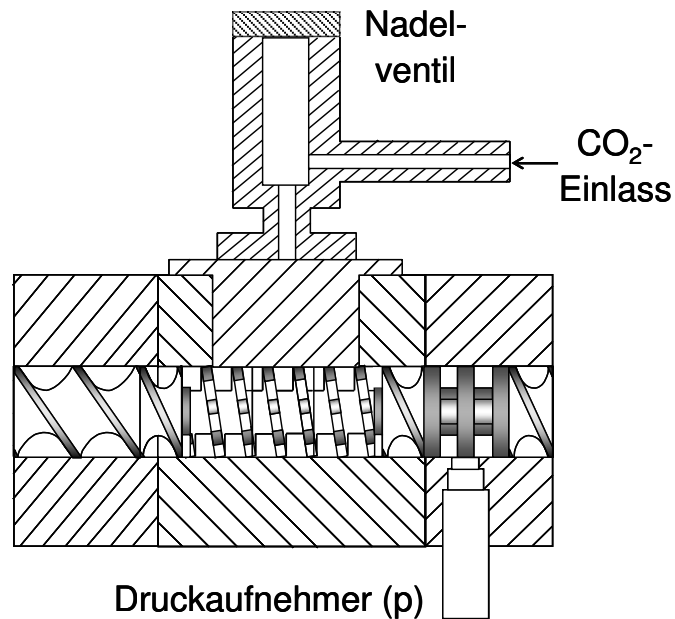


Bild 5-8: Konfiguration für den Schneckenabschnitts der CO<sub>2</sub>-Eindosierung  
 Fig. 5-8: Configuration of the Screw segment for the CO<sub>2</sub>-dosage

Darauf gründet sich die Zusammenstellung der ersten Extraktionszone. Sie ist in Bild 5-9 vergrößert dargestellt. Die in der Extraktionszone platzierten Druckaufnehmer sind mit p gekennzeichnet. Die Konfiguration der vorgeschalteten Aufschmelzzone sowie der nachfolgenden Zone entsprechen der in Bild 4-13 dargestellten Konfiguration.

Die Extraktionszone 1 zeichnet sich durch eine Vielzahl an Linkselementen aus, die aufgrund ihrer rückfördernden Wirkung für eine lange Verweilzeit sorgen. Zusätzlich bildet sich durch den Strömungswiderstand der Linkselemente, vor den Linkselementen, voll gefüllte Bereiche, vgl. Kapitel 3.3. Die Knet- und Zahnmischelemente sichern in der Extraktionszone - sie hat eine Länge von 20 D, das entspricht in etwa 50 cm - eine gute Durchmischung des überkritischen Fluids mit der Polymerschmelze und fördern eine hohe Oberflächenerneuerung des Polymers.

Im Experiment zeigt sich mit der gegebenen Schneckenkonfiguration eine mittlere Verweilzeit von ca. 15 min. Für die Extraktion jedoch erweist sich diese Konfiguration als völlig ungeeignet, da das CO<sub>2</sub> die mit Polymer aufgestauten Bereiche nicht passieren kann, sondern über die Polymereindosierung aus dem Extruder entweicht.

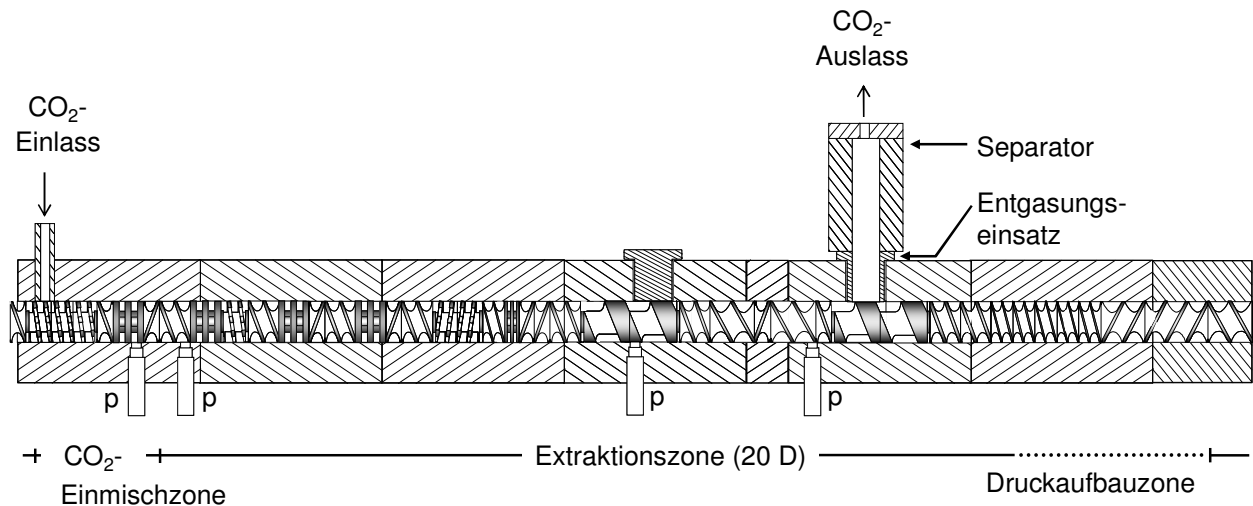


Bild 5-9: Extraktionszone 1

Fig. 5-9: Extraction zone 1

In Anlehnung an die Monomerextraktion, wie sie in Kapitel 4 beschrieben ist, wurde eine zweite Extraktionszone ausgelegt, die keine Linkselemente enthält, werkzeugseitig die Gangsteigung stark verringert und mit mehreren Linkselementen die Extraktionszone beendet. Die Extraktionszone 2 ist in Bild 5-10 dargestellt. Die Aufschmelzzone sowie die nachfolgende Zone bleiben unverändert und entsprechen der in Bild 4-13 dargestellten Konfiguration.

Diese Umbaumaßnahme hat eine Verkürzung der Extraktionszone 2 um 5 D auf 15 D (ca. 37 cm) nach sich gezogen. Zusätzlich ist die Verweilzeit durch den Wegfall der Linkselemente auf ca. 10 min herabgesetzt worden. Dieser Aufbau der Extraktionszone sichert zum einen den  $\text{CO}_2$ -Fluss in Prozessrichtung, zum anderen verhindert er das Entweichen des  $\text{CO}_2$  durch die Polymereindosierung.

Mit einer Optimierung der Rückflusszone, wie sie im nachfolgenden Punkt diskutiert wird, vgl. Bild 5-12 und der Verwendung eines weiteren  $\text{CO}_2$ -Abfuhrsystems, vgl. Kapitel 5.3.2 ist eine dritte Extraktionszone ausgelegt worden, deren Länge 20 D (50 cm) beträgt. Die Extraktionszone 3 ist in Bild 5-11 gezeigt. Auf die hier abgebildete Extraktionszone folgt die in Bild 5-12 dargestellte Rückflusszone. Sie schließt die Extraktionszone 3 ab. Die  $\text{CO}_2$ -Eindosierungszone ist nicht verändert worden. Mit dieser Extraktionszone sind alle in Kapitel 5.5 ermittelten Ergebnisse erzielt worden.

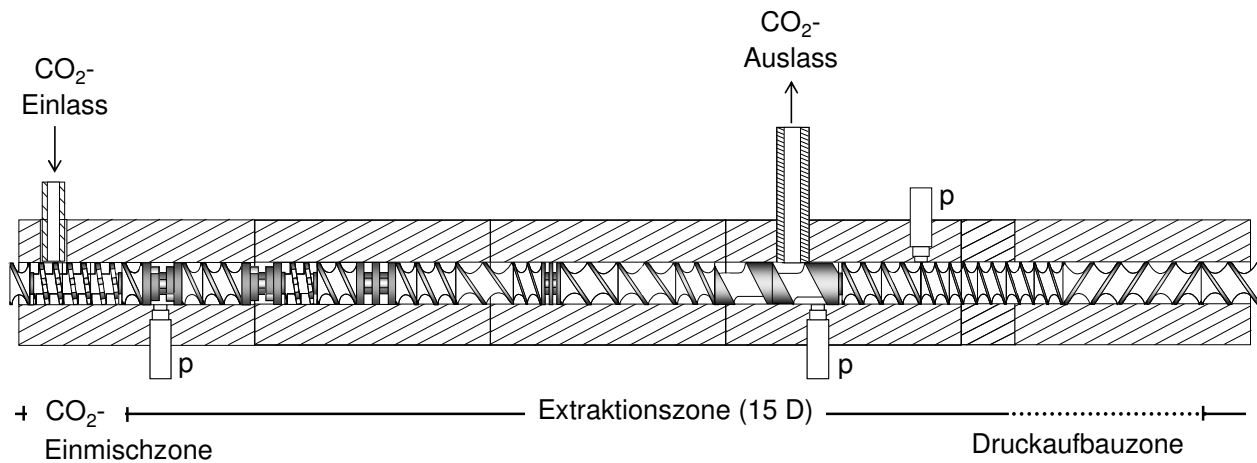


Bild 5-10: Extraktionszone 2

Fig. 5-10: Extraction zone 2

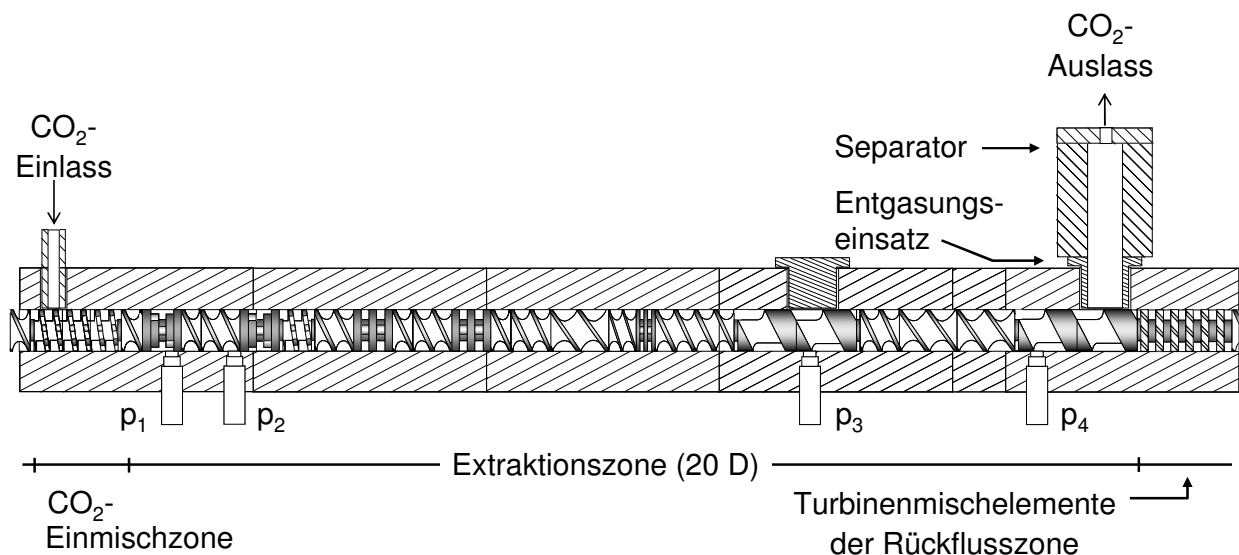


Bild 5-11: Extraktionszone 3

Fig. 5-11: Extraction zone 3

### • Auslass- und Rückflusszone

Die Auslasszone für das überkritische CO<sub>2</sub> wird durch eingängige Elemente gestaltet, wie sie in Bild 5-12 dargestellt sind. Eingängige Elemente zeichnen sich durch eine hohe Förderkapazität aus und weisen daher im Allgemeinen einen ungefüllten Bereich auf. Hierdurch steht ein großes freies Volumen oberhalb der Polymerschmelze für den Abzug des Extraktionsmittels zur Verfügung.

Wie bereits in den Untersuchungen zur Entfernung von Monomeren festgestellt, erfolgt auch in diesen Versuchen in unregelmäßigen Abständen ein schlagartiges Entweichen von  $\text{CO}_2$  aus dem Werkzeug. Dieses Phänomen kann durch unterschiedliche Ursachen hervorgerufen werden.

- Zum einen ist es möglich, dass durch die Linkselemente am Ende der Extraktionszone ein Druckabfall stattfindet, der dazu führt, dass sich in der Schmelze gelöstes  $\text{CO}_2$  separiert und sich nach und nach eine  $\text{CO}_2$ -Blase vor dem Werkzeug ansammelt, die bei ausreichend hohem Druck schlagartig aus dem Werkzeug austritt.
- Andererseits kann ungelöstes  $\text{CO}_2$  über die Linkselemente mitgerissen werden, was ebenfalls zu einer Ansammlung von  $\text{CO}_2$  vor dem Werkzeug führt, welches wiederum bei einem ausreichenden Druck das Polymerpolster durchschlägt und das Werkzeug schlagartig verlässt.

Zur Vermeidung dieses Effektes wurden nach den beiden eingängigen Schneckenelementen des  $\text{CO}_2$ -Auslasses zwei neutrale Turbinenmischelemente integriert. Ihre besondere Geometrie weist eine offene Struktur auf und ermöglicht damit einen Rückfluss des Fluids in axialer Richtung [VDI98]. Das bedeutet, das Fluid kann entgegengesetzt der Förderrichtung des Polymers abfließen. Dadurch soll der Rückfluss bis zum  $\text{CO}_2$ -Auslass ermöglicht werden. An die Turbinenmischelemente schließen sich Zahn-mischelemente an. Sie haben eine fördernde Wirkung ähnlich den Förderelementen. Der Unterschied liegt jedoch darin, dass die Flanken dieser Elemente Unterbrechungen aufweisen, die ebenfalls ein Rückwärtsströmen ähnlich den Turbinenmischelementen zulassen. In Bild 5-12 ist die Rückflusszone für das  $\text{CO}_2$  vergrößert dargestellt.

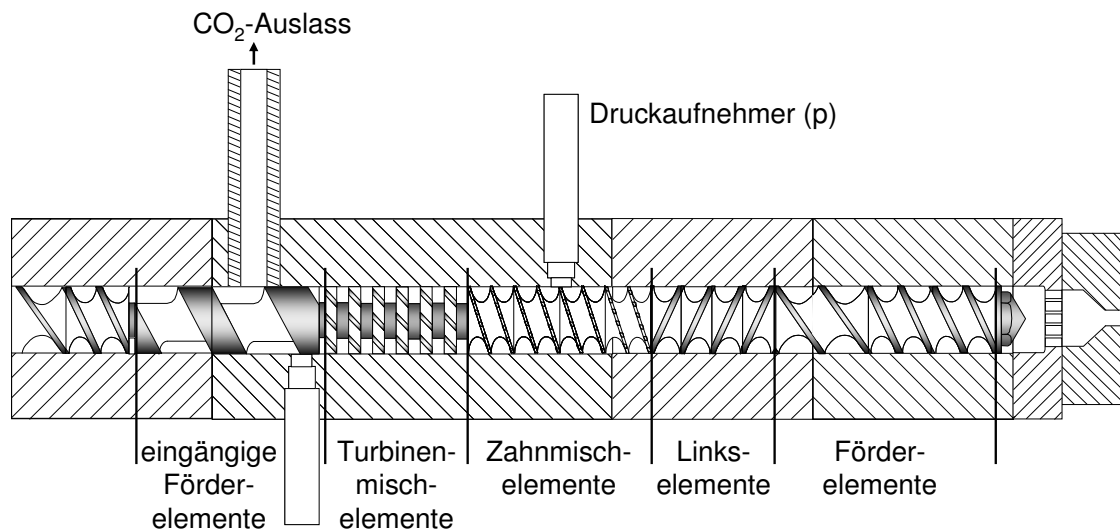


Bild 5-12: Gestaltung der Rückflusszone

Fig. 5-12: Design of the reflow zone

### 5.3.2 Prozessoptimierende Maßnahmen

Neben der Gestaltung der Schneckenkonfiguration sind verschiedene Abfuhrsysteme für das Entfernen des überkritischen Kohlendioxids untersucht worden. Des Weiteren ist das Problem der Undichtigkeit des Extruders zu lösen. Die dazu durchgeführten Maßnahmen sind im Folgenden beschrieben.

- **CO<sub>2</sub>-Abführung**

Die CO<sub>2</sub>-Abführung erfolgt zunächst entsprechend dem in Kapitel 4.1.2.1 beschriebenen System. In diesem System wird das CO<sub>2</sub> über eine Bohrung mit einem Rohrquerschnitt von 2 mm im Gehäuse abgezogen. Bei diesem System wird immer wieder Schmelze mitgerissen, die in den nachgeschalteten Drucktöpfen aufgefangen werden muss. Das Mitreißen von Schmelze ist auf den hohen Volumenstrom im Leitungssystem zurückzuführen. Ein größerer Querschnitt im Abzugssystem sollte dem Mitreißen von Schmelze entgegenwirken. Aus diesem Grund wird ein Separator mit einem Querschnitt von 36 mm konstruiert. Bild 5-13 zeigt die technische Zeichnung des Separators und Bild 5-14 des Separatordeckel. Der Separator wird auf einen Entgasungseinsatz, der sich in einer Entgasungsöffnung befindet, platziert, wie es dem Bild 5-11 zu entnehmen ist. Die integrierbaren Heizpatronen sorgen für die Wärme-

zufuhr im Separator. Ein zusätzliches Manometer am Separator gibt Aufschluss über den Druck und bietet eine weitere Kontrolle über den vorhandenen Aggregatzustand des  $\text{CO}_2$ . Zudem ist peinlichst genau darauf zu achten, dass sich der Schmelzepool im Extruder nicht bis zur Ablassöffnung staut, da sich ansonsten der Separator sofort mit Schmelze zusetzt.

- **Dichtigkeit**

Die Beaufschlagung eines Extruders mit hohen Drücken  $> 75$  bar ist eine wesentliche Zusatzanforderung an einen herkömmlichen Extruder. Daher stellt die Anforderung an die Dichtigkeit des Extruders eine außerordentlich große Herausforderung dar.

Bei den ersten Extraktionsversuchen zeigte sich eine unzureichende Dichtigkeit der gesamten Versuchseinheit, d. h. sowohl zwischen den Gehäuseschüssen als auch an den, in den Gehäusen befindlichen Deckeln trat Kohlendioxid aus. Zur Lösung des Dichtigkeitsproblems wurden neben einer Änderung der Schneckenkonfiguration ausgeglühte Kupferdichtungen (KD) mit Dicken von 0,5 mm für das Gehäuse und 2 mm für die Einsätze verwendet.

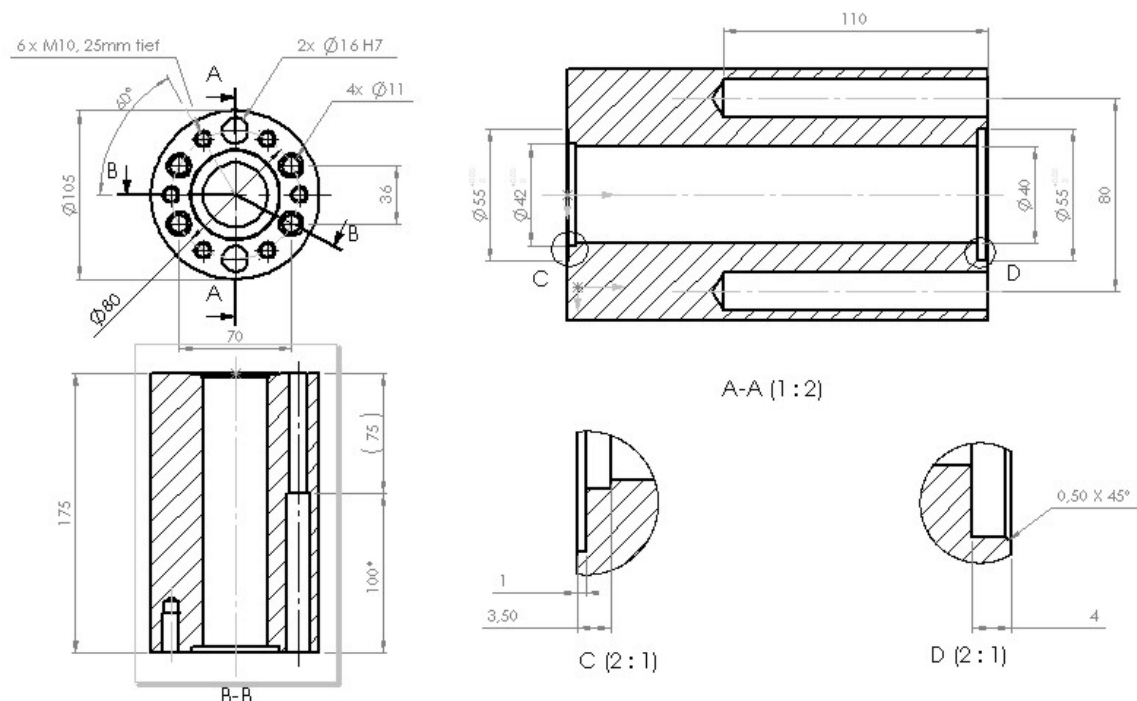


Bild 5-13: Technische Zeichnung des Separators  
Fig. 5-13: Representation of the separator

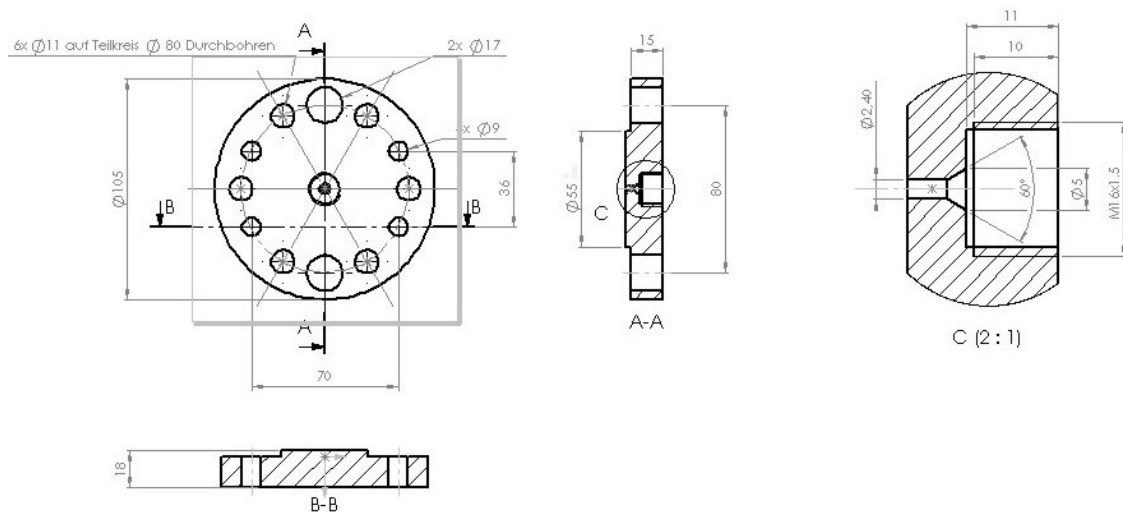


Bild 5-14: Technische Zeichnung des Separatordeckels

Fig. 5-14: Representation of the separator lid

Durch die Gehäusedichtungen kann die Dichtigkeit zwischen den Gehäuseschüssen der Verfahrenseinheit gewährleistet werden. Die Stellen der Gehäuse- und Einsatzdichtungen sind in Bild 5-15 in Form dicker Linien dargestellt und mit KD gekennzeichnet. Kupfer kann unter starker Pressung verformt werden. Somit werden Unebenheiten zwischen den Passungsflächen des Gehäuses und der Gehäuseeinsätze ausgeglichen.

Schwieriger gestaltet sich das Abdichten der verschiedenen Gehäuseeinsätze, wie dem Entgasungseinsatz für den CO<sub>2</sub>-Abluss oder die Gehäusedeckel. Hier reicht der Einsatz von Kupferdichtungen allein nicht aus. Erst durch die Anwendung der speziellen Dichtpaste „Flächendichtung 5000“ der Firma Marston Domsel, Zülpich, die bis zu Temperaturen von 200 °C abdichtet, kann die Dichtigkeit der Verfahrenseinheit garantiert werden. Die Eindosierung des CO<sub>2</sub> erfolgt in der optimierten Verfahrenseinheit nicht mehr über einen Deckel in die Extraktionszone sondern direkt über den Gehäuseschuss, vgl. Bild 5-15. Somit wurde eine weitere Undichtigkeitsstelle umgangen.

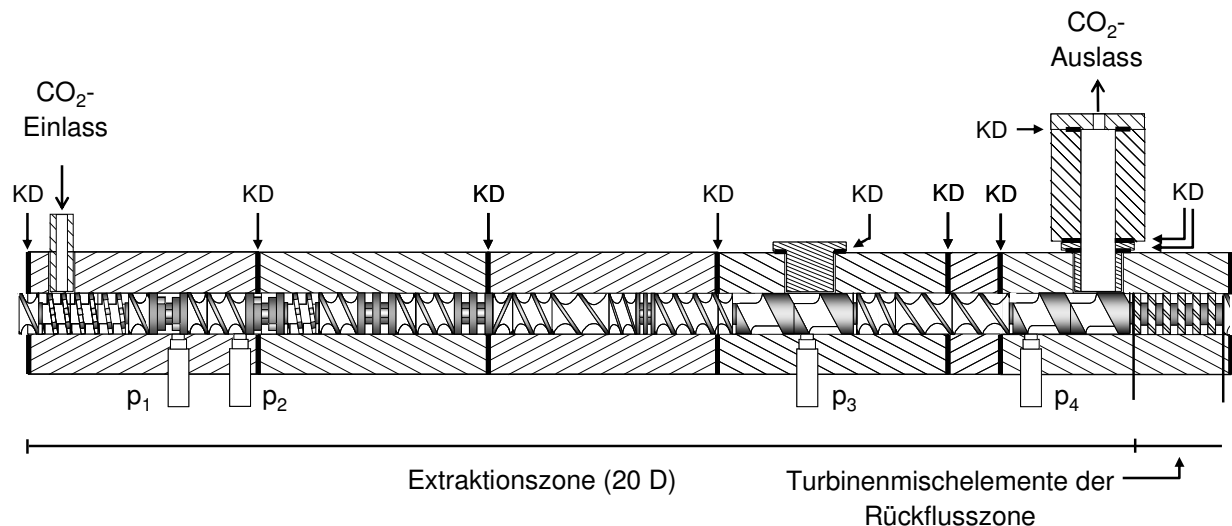


Bild 5-15: Platzierung der Kupferdichtungen

Fig. 5-15: Position of copper sealings

### 5.3.3 Prozessbeurteilung

Im Allgemeinen weisen gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder ein modulares Aufbauprinzip auf, d. h. sowohl die Gehäuse als auch die Schnecken können individuell zusammengestellt werden. Diese Bauweise bietet den Vorteil, die Maschinenkonfiguration spezifisch der jeweils gestellten Compoundieraufgabe anpassen zu können, wodurch eine hohe Flexibilität und ein breites Einsatzfeld des Extruders erzielt werden. Im Falle eines Extraktionsprozesses, in dem Drücke oberhalb des kritischen Punktes von  $\text{CO}_2$  benötigt werden, erweist sich dieser modulare Aufbau jedoch als Nachteil. Bei der Beaufschlagung mit  $\text{CO}_2$  treten erhebliche Undichtigkeiten in der Verfahrenseinheit auf. Die in den durchgeführten Untersuchungen vorgenommenen Maßnahmen, wie der Einsatz von Kupferdichtungen oder Dichtpasten, lösen dieses Problem nur zeitweise. Demnach sollte auf die Vorzüge einer modularen Bauweise bei der Auslegung eines Extruders für den Extraktionsprozess weitestgehend verzichtet werden. Das Verfahrensteil sollte idealerweise aus einem Stück und Öffnungen nur für die Eindosierungsstellen und die  $\text{CO}_2$ -Abzugsstelle gefertigt werden. Speziell eingesetzte Dichtungen können die Dichtigkeit an den notwendigen Ein- und Auslassstellen erhöhen und sollten damit das Dichtigkeitsproblem des Extruders weitestgehend unterbinden. Als  $\text{CO}_2$ -Abfuhrsystem hat sich der Separator mit einem großen Abzugsquerschnitt als geeignet herausgestellt und wird daher für alle weiteren Untersuchungen eingesetzt.

Der eingesetzte Extruder verfügt im Vergleich zu dem Extruder für die Monomerextraktion über einen leistungsstärkeren Antrieb. Ziel war es, zum einen auf das Drosselwerkzeug ver-

zichten zu können, um so den bisher notwendigen erheblichen personellen Aufwand insbesondere für die Handhabung des Anfahrprozesses zu verringern. Zum andern sollte diese Maßnahme die Prozessstabilität erhöhen und zu einem breiteren Verarbeitungsfenster führen.

Die praktischen Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass der Einsatz des Drosselwerkzeuges auch bei einer leistungstärkeren Maschine unumgänglich ist. Die Prozessstabilität konnte, im Vergleich zu den Untersuchungen zur Monomerextraktion, mit den durchgeführten Maßnahmen erheblich gesteigert werden. Zum einen steht durch das höhere Drehmoment ein größerer Spielraum bezüglich der Prozesseinstellungen zur Verfügung. Zum anderen konnte die Prozessstabilität ebenfalls durch den Einsatz der Turbinen- und Zahnmischelemente, die eine offene Struktur aufweisen, verbessert werden. Durch diese Schneckenelemente wird dem  $\text{CO}_2$  auch nach der Auslasszone noch die Möglichkeit des Zurückfließens geboten und das schlagartige Austreten von Polymerschmelze und  $\text{CO}_2$  aus dem Werkzeug konnte verringert werden. Dennoch kann der Extraktionsprozess bisher nicht über einen längeren Zeitraum als 15 Minuten, stabil gefahren werden. Die optimierte Schneckenkonfiguration mit  $\text{CO}_2$ -Zudosierung, Extraktionszone, Auslass- und Rückflusszone weist für die Handhabung des Extraktionsprozesses und die Extraktionswirkung die bisher besten Ergebnisse auf. Daher wird diese Konfiguration auch für weitere Untersuchungen verwendet.

Das Prozessfenster zur Verarbeitung von PE-HD wird durch die  $\text{CO}_2$ -Zufuhr drastisch eingeschränkt, so dass der maximale Polymerdurchsatz von ca. 30 kg/h auf 1,5 kg/h herabgesetzt werden musste, um eine Drehmomentsüberschreitung oder eine Überlastung des max. Axialdruckes zu vermeiden. Wünschenswert ist jedoch, mit Blick auf die Wirtschaftlichkeit, ein möglichst hoher Polymerdurchsatz. In den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wird daher nochmals ein leistungstärkerer Extruder des Typs ZSK 26 Mcc mit einer verlängerten Verfahrenseinheit von 56 D eingesetzt. Neben einer Steigerung des Polymerdurchsatzes wird mit einem breiteren Verarbeitungsfenster gerechnet und der Möglichkeit, eine Entgasung zu integrieren.

#### **5.4 Prozessentwicklung für den Maschinentyp ZSK 26 Mcc**

Bei dem bisher für die Extraktion von Kontaminationen eingesetzten Maschinentyp handelte es sich um einen ZSK 25 WLE. Wie bereits erläutert, zeigte sich bei diesem Maschinentyp die Begrenzung durch das maximale Drehmoment. Des Weiteren konnte bei der Verfahrenslänge

von 48 D keine Entgasung in den Prozess integriert werden. Daher wird in den folgenden Untersuchungen nochmals auf eine leistungstärkere Maschine umgeschwenkt. Ziel ist es, ein breiteres Verarbeitungsfenster umzusetzen; zum anderen soll mit einer längeren Verfahrenslänge nochmals die Integration der Entgasung betrachtet werden. Ebenfalls wird der Verzicht auf das Drosselwerkzeug angestrebt, um den Anfahrprozess zu vereinfachen. Bisher ist ein erheblicher personeller Aufwand für die Handhabung des Prozesses notwendig.

### 5.4.1 Prozessentwicklung

Bei den Untersuchungen zur Übertragung des Extraktionsprozesses auf einen leistungstärkeren Doppelschneckenextruder des Typs ZSK 26 hat sich die bereits ermittelte Schneckenkonfiguration bewährt. Aufgrund der verfügbaren Ausstattung ist eine geringe Abwandlung der Schnecke erforderlich. So stehen für die Rückflusszone nur zwei schmale Turbinenmischelemente zur Verfügung. Die Schneckenkonfiguration, die für die Extraktionsversuche auf dem ZSK 26 verwendet wurde, ist in Bild 5-16 dargestellt. Die Länge der realisierten Extraktionszone beträgt 32 D. Integrierte Zahnmischelemente in der Extraktionszone bewirken eine erhöhte Oberflächenenergie, die für eine verbesserte Extraktionswirkung sorgen soll.

Während der Versuchsdurchführung hat sich herausgestellt, dass auch bei der Verwendung des ZSK 26 der Einsatz des Drosselwerkzeuges unumgänglich ist. Jedoch konnte ein höherer Polymerdurchsatz von bis zu 7 kg/h bei der Extraktion erzielt werden.

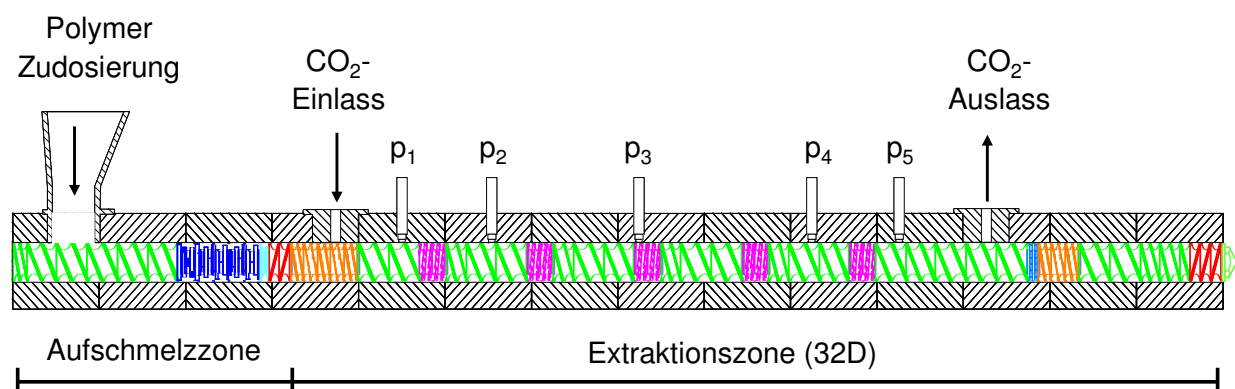


Bild 5-16: Schneckenkonfiguration des Maschinentyps ZSK 26

Fig. 5-16: Screw configuration for the machine ZSK 26

### 5.4.2 Extraktion im Gegenstrom

Die Extraktion ist ebenfalls nach dem Gegenstromprinzip durchgeführt worden, d. h. der  $\text{CO}_2$ -Strom fließt entgegengesetzt zum Polymerstrom. Der Vorteil des Gegenstromprinzips liegt darin, dass das frische Extraktionsmittel auf das schon vorgereinigte Polymer dosiert wird. Um einen Vergleich der Extraktionswirkung durchführen zu können, ist eine ähnliche Konfiguration im Gleichstrom verwendet worden. Die Schneckenkonfigurationen sind in Bild 5-17 dargestellt. Oben ist die Schnecken- und Gehäusekonfiguration für das bisher verwendete Gleichstrom-, unten für das Gegenstromprinzip abgebildet.

Die Versuche nach dem Gegenstromprinzip haben gezeigt, dass ein erheblicher Optimierungsbedarf bezüglich der Schneckenkonfiguration besteht. Die gezeigte Konfiguration führt zu beträchtlichen Problemen bei der Prozessführung, da sie keinen Gegenstrom des Extraktionsmediums zulässt. Ursache sind die Zahnmischelemente in der Extraktionszone. Sie bewirken durch ihre rückfördernde Gangsteigung ein leichtes Aufstauen der Schmelze.

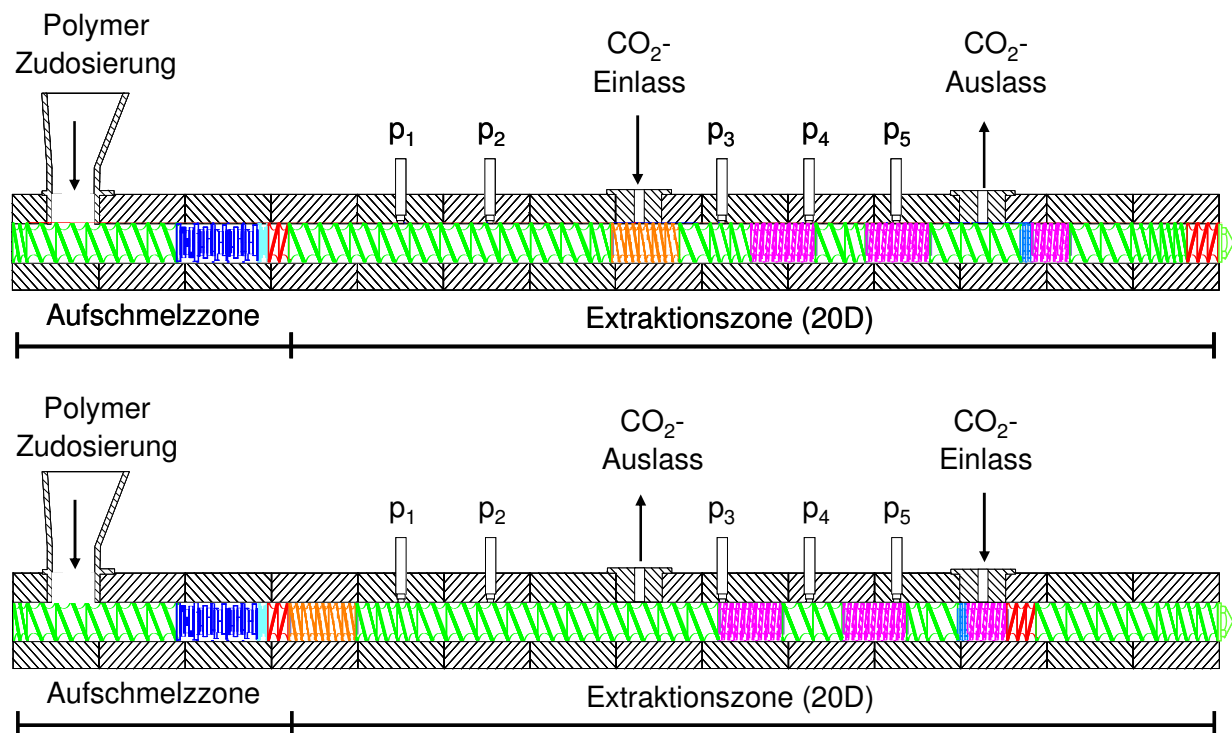


Bild 5-17: Schnecken- und Gehäusekonfiguration für das Gleichstrom- (unten) und Gegenstromprinzip (oben)

Fig. 5-17: Screw and barrel configuration for the co flow (bottom) and counter flow principle (top)

Das überkritische Kohlendioxid kann die Schnecke nicht gegen den Polymerstrom passieren. Erst ein sehr niedriger Polymerdurchsatz und hohe Drehzahlen führen zu einem sehr geringen Füllgrad und ermöglichen damit einen Durchfluss des Extraktionsmittels bis zum CO<sub>2</sub>-Auslass. Mit dieser Maschineneinstellung ist eine Probennahme durchgeführt worden, jedoch konnte der Prozess nicht zufrieden stellend eingestellt werden.

### **5.4.3 Integration der Entgasung**

Die Entgasung von Polymeren wird im Allgemeinen zur Entfernung von Monomerresten, Lösungsmitteln oder anderen niedermolekularen Verbindungen verwendet. Darüber hinaus dient sie zur Entfernung von Lufteinschlüssen, wie sie durch die Eindosierung von Füllgütern mit geringer Schüttdichte hervorgerufen werden. Im Falle der Extraktion soll sie einen kontinuierlichen Strangabzug garantieren. Durch die Zugabe von CO<sub>2</sub> in den Extraktionsprozess wird das Polymer nach dem Austritt aus dem Werkzeug so stark aufschäumen, dass eine anschließende Granulierung nicht mehr möglich ist. Dieses Aufschäumen des Polymers beruht auf der Tatsache, dass sich eine große Menge an CO<sub>2</sub> in Polymeren lösen kann. Jedoch wird für eine Wiederverarbeitung das gereinigte Material in Granulatform benötigt. Nur damit kann eine Weiterverarbeitung garantiert werden.

In Kapitel 4.2 ist bereits kurz auf die Problematik der Integration einer Entgasungszone in den Extraktionsprozess eingegangen worden. Anhand von Simulationsberechnungen konnte gezeigt werden, dass die in der Verfahrenszone zur Verfügung stehende Strecke für eine Entgasung nicht ausreichend ist. Erst die Verfahrenslänge von 56 D bietet prinzipiell eine ausreichende Möglichkeit, die Entgasung direkt in den Extraktionsprozess zu integrieren. Die verwendete Schneckenkonfiguration ist in Bild 5-18 dargestellt. Die Extraktion erfolgt hierbei wieder nach dem Gleichströmprinzip.

Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass es schon bei minimalen Prozessschwankungen durch die manuelle Steuerung zu einem Durchschießen des Druckes bis zur Vakuumpumpe kommt. Aus sicherheitstechnischen Gründen wurde daher auf weitere Extraktionsversuche mit integrierter Entgasung verzichtet.

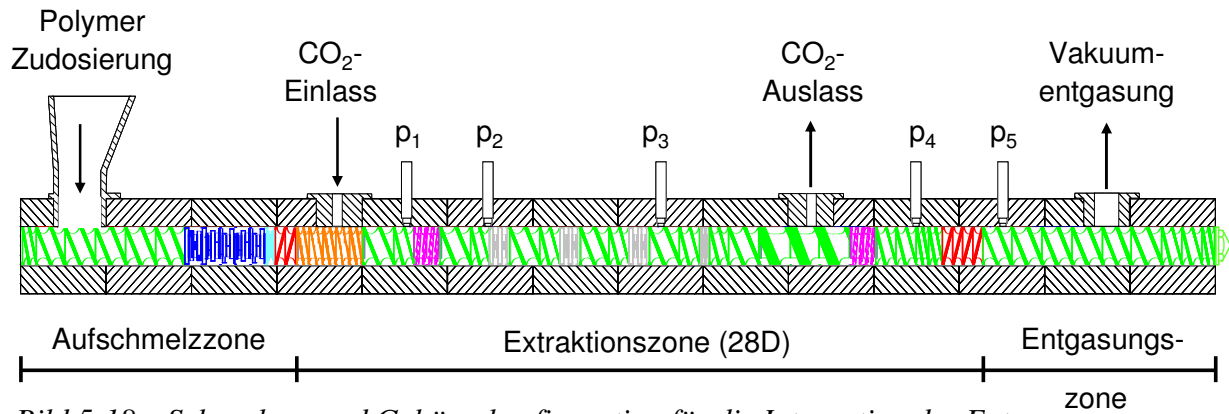


Bild 5-18: Schnecken- und Gehäusekonfiguration für die Integration der Entgasung

Fig. 5-18: Screw and barrel configuration with the integrated degassing zone

Die Verwendung einer Extruderkaskade, wie sie in Bild 5-19 schematisch dargestellt ist, verringert das Durchschießen erheblich, so dass der Extraktionsprozess mit einer integrierten Entgasung stabil gefahren werden kann. Die Kaskade besteht aus einem Extraktionsextruder der die gereinigte Schmelze direkt über einen speziell für diese Anwendung konstruierten Adapter in den Sidefeederschuss des Entgasungsextruders leitet. Zuerst erfolgt im Entgasungsextruder eine atmosphärische Entgasung, anschließend eine Vakuumentgasung. Das Polymer lässt sich anschließend als Strang austragen. Es kommt zu keinem Aufschäumen der Schmelze. Zudem hat sich durch den Umbau die Handhabung des Prozesses erheblich vereinfacht, vgl. [Vie06].

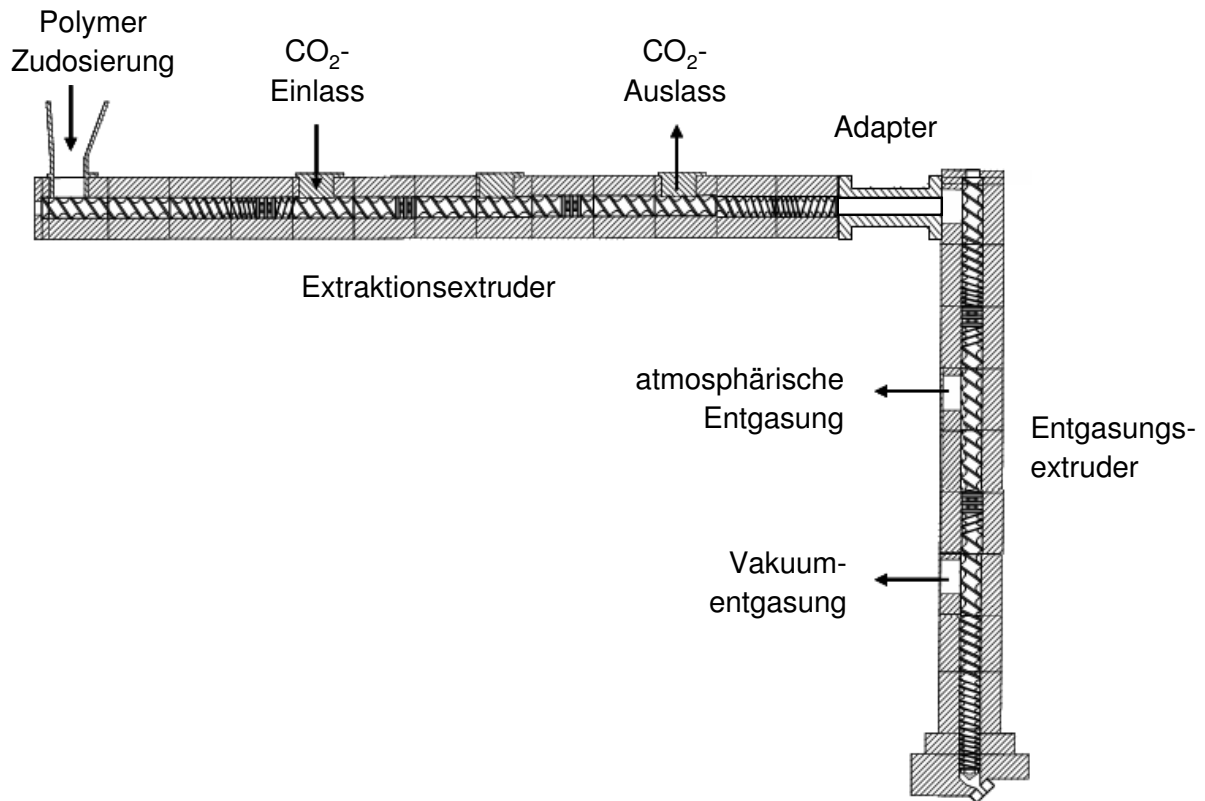


Bild 5-19: Schematische Darstellung einer Extruderkaskade

Fig. 5-19: Schematical design of the extruder cascade

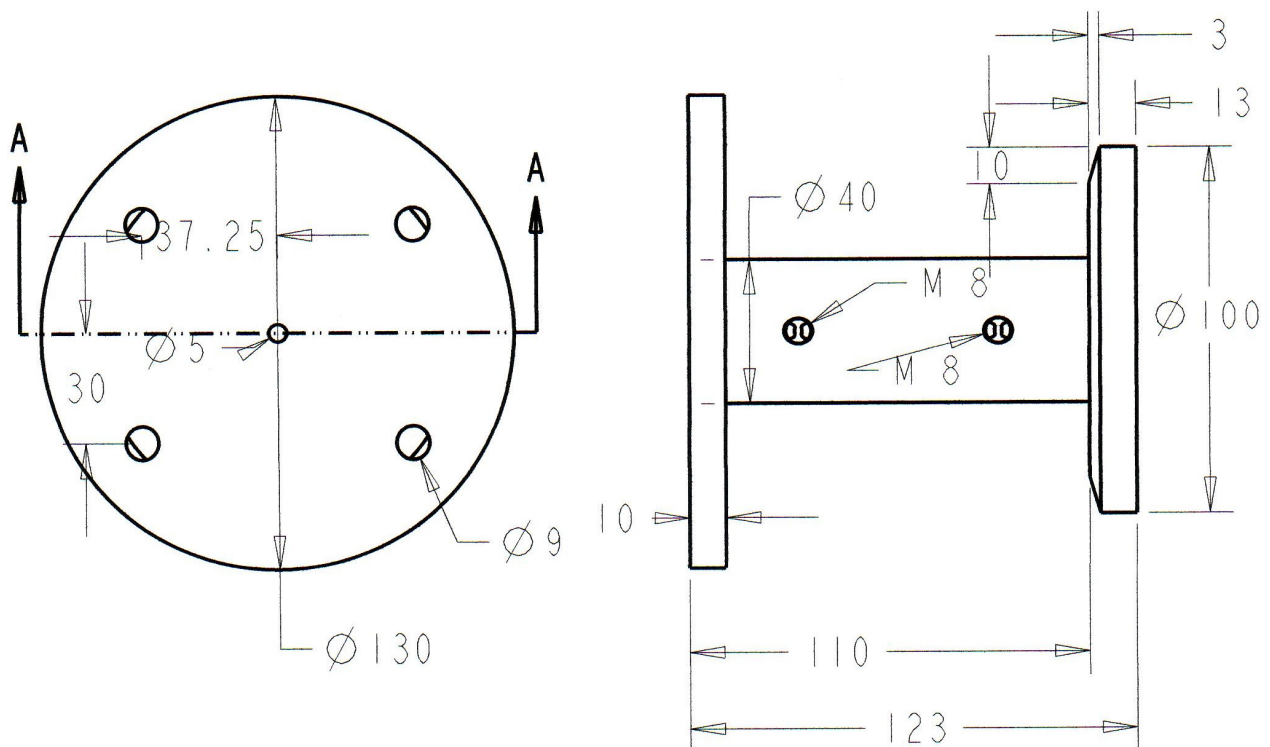
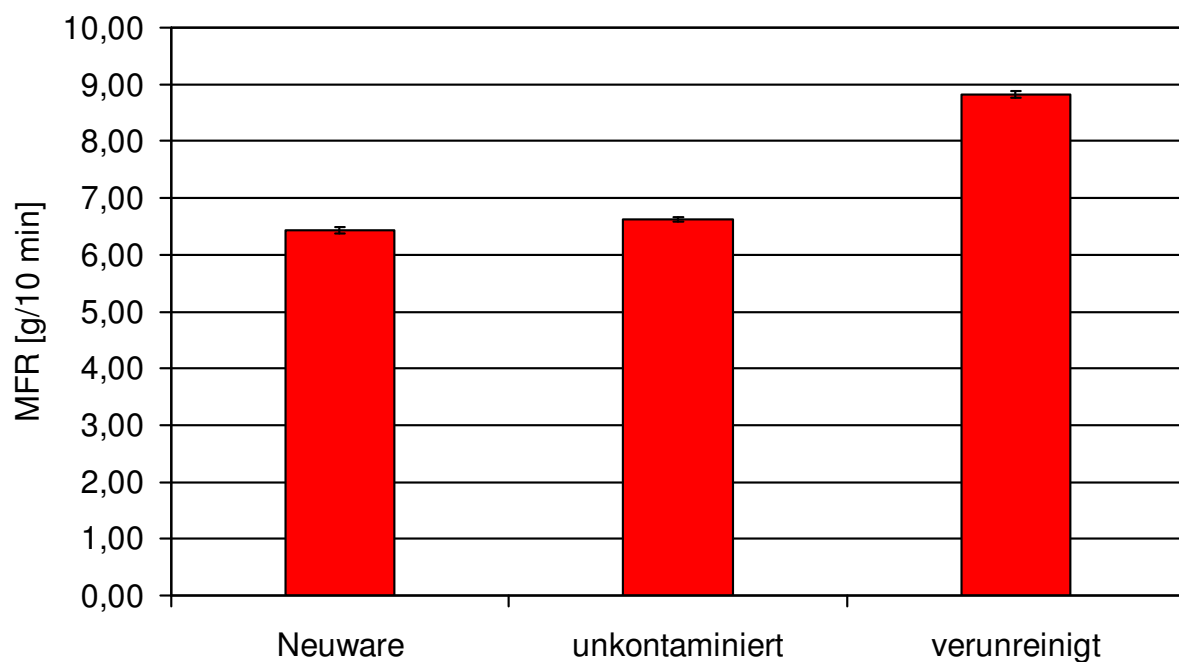


Bild 5-20: Technische Zeichnung des Adapters

Fig. 5-20: Representation of the Adaptor

## 5.5 Extraktionswirkung

Kontaminationen, die durch den Gebrauch in ein Kunststoffbauteil eingebracht werden, führen bei einer Wiederverarbeitung zu Eigenschaftseinbußen. Ein Beispiel sind Kunststoffkraftstoffbehälter aus PE-HD. Die in den Kunststoff eindiffundierten Kontaminationen wirken als innere Weichmacher und führen damit zu einer drastischen Abnahme der Schmelzeviskosität. Durchgeführte MFR-Messungen belegen diese Aussage. In Bild 5-21 sind die Ergebnisse der MFR-Messungen von PE-HD als Neuware, von einmal verarbeitetem unkontaminiertem PE-HD und einmal verarbeitetem, kontaminiertem PE-HD aufgetragen. Zum einen zeigt sich eine geringe Zunahme des MFR-Wertes durch eine einmalige Verarbeitung der Neuware. Der MFR-Wert verhält sich umgekehrt proportional zur Schmelzeviskosität, die wiederum vom Molekulargewicht abhängt. Die Erhöhung des MFR-Wertes ist auf eine leichte Abnahme des Molekulargewichtes durch die thermische Belastung des Polymers während der Verarbeitung zurückzuführen. Diese Ergebnisse der MFR-Messung bestätigen die in den vorherigen Kapiteln getroffene Aussage über den thermischen Abbau des Polymers durch den Extrusionsprozess.



*Bild 5-21: Ergebnisse der MFR-Messungen an Neuware, verarbeitetem unkontaminiertem und kontaminiertem PE-HD*

*Fig. 5-21: Results of MFR measurements of virgin material, processed noncontaminated and contaminated PE-HD*

Eine wesentlich stärkere Zunahme des MFR-Wertes wird jedoch durch eine zusätzliche Einarbeitung der Testmischung verursacht. Sie ist auf die weichmachende Wirkung der Kontaminationen auf die Polymerschmelze zurückzuführen. Diese weichmachende Wirkung der Kontaminationen führt bei einer materiellen Wiederverarbeitung des PE-HD ohne ausreichende Reinigung zu schlechten Materialeigenschaften, wie einer geringen Schmelzviskosität, die für eine Wiederverarbeitung im Blasformprozess nicht ausreichend ist. Des Weiteren werden durch den Einsatz von post-consumer Ware nur unzureichende Produkteigenschaften („Down cycling“) erzielt, so dass im Allgemeinen nur minderwertige Produkte hergestellt werden können.

Basierend auf diesen Erkenntnissen sind zur Reinigung von post-consumer Material Extraktionsversuche an gezielt kontaminiertem PE-HD auf zwei verschiedenen Maschinentypen (ZSK 25 und ZSK 26) durchgeführt worden, wie in Kapitel 5 ausgeführt. Anhand der im Folgenden beschriebenen Analyseergebnisse wird herausgearbeitet, inwieweit sich die Extraktion mit überkritischem  $\text{CO}_2$  zur Reinigung von PE-HD eignet. Die gezielte Kontaminierung und die Ermittlung des Kontaminationsgehaltes von PE-HD sind in den Kapiteln 5.1 und 5.2 beschrieben. Die Bestimmungsmethoden sind dem Kapitel 3.5 zu entnehmen. Für die Ermittlung der optimalen Prozessbedingungen sind in mehreren Versuchsserien die Prozessparameter, wie Gehäusetemperatur, Drehzahl, Extraktionsdruck, Polymer- und  $\text{CO}_2$ -Durchsatz variiert worden. Eine detaillierte Beschreibung der Versuche und der Versuchspläne sind den Studien von *Schneider* und *König* zu entnehmen [Sch06, Kön06].

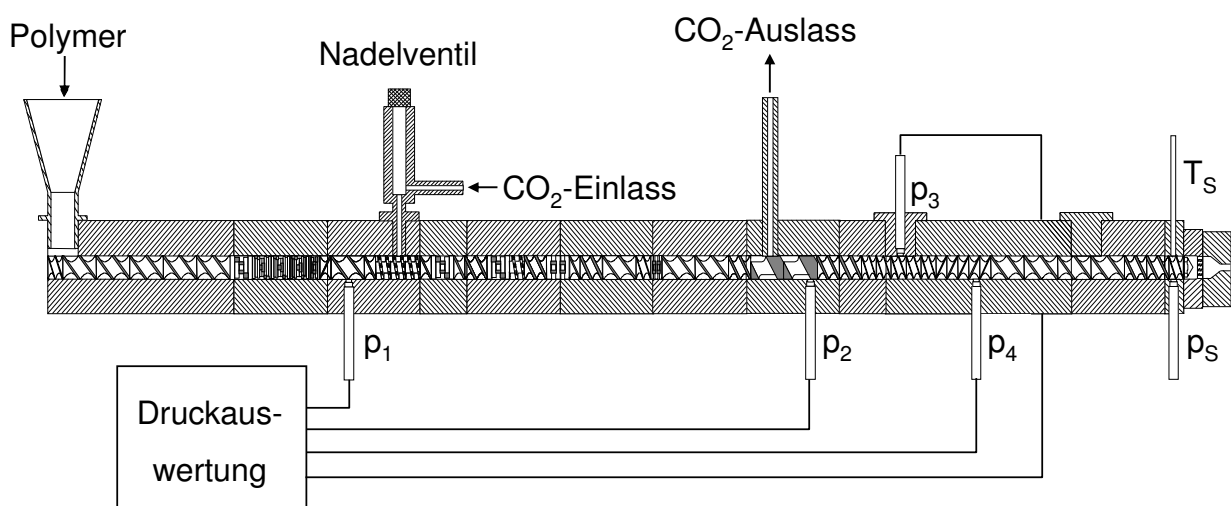


Bild 5-22: Schnecken- und Gehäusekonfiguration für die erste Versuchsreihe  
 Fig. 5-22: Screw and barrel configuration for the first test series

Für die ersten Extraktionsversuche auf dem Maschinentyp ZSK 25 ist die in Bild 5-22 dargestellte Schnecken- und Gehäusekonfiguration eingesetzt worden. Bild 5-10 zeigt die dazugehörige Extraktionszone im Detail. Die Länge der Extraktionszone beträgt 15 D (37,5 cm). Vorab wurde jedoch der Einfluss der Erwärmung durch den Verarbeitungsprozess untersucht. Aufgrund des oben beschriebenen Abklingverhaltens der gezielt zugegebenen Kontaminationen ist davon auszugehen, dass sich allein durch die Erwärmung im Extrusionsprozess ein gewisser Anteil der Kontaminationen verflüchtigt. Wie groß dieser Anteil ist und wie sich zusätzlich die Extraktion mit  $\text{scCO}_2$  auf den Kontaminationsgehalt auswirkt, kann Bild 5-23 entnommen werden. Hierbei zeigt sich, wie angenommen, eine Verringerung des Kontaminationsgehaltes um ca. 28 %, verglichen mit einer unverarbeiteten Probe. Diese Verringerung basiert auf der Erwärmung des Polymers oberhalb der Schmelztemperatur von 130 °C. Mit Hilfe der Extraktion kann eine Reinigungswirkung von bis zu 73 % erzielt werden in Abhängigkeit von der zu extrahierenden Substanz. Demnach ist eine kontinuierliche Reinigung von PE-HD mit Hilfe der Schmelzeextraktion in einem hohen Maße realisierbar. Weiterführende Untersuchungen gelten der Optimierung der Prozessparameter für die Extraktion auf einem Doppelschneckenextruder.

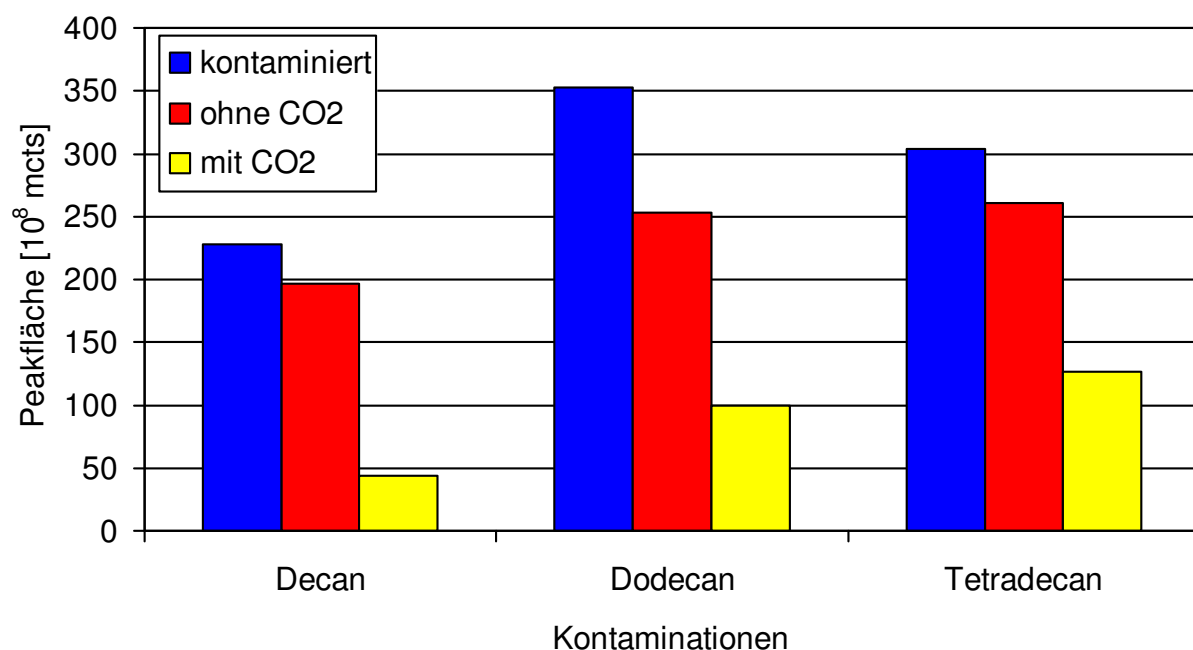


Bild 5-23: Kontaminationsgehalt in Abhängigkeit eines Extrusions- bzw. Extraktionsprozesses

Fig. 5-23: Contamination content in depending on an extrusion or an extraction process

### 5.5.1.1 Temperaturabhängigkeit

Anhand der Untersuchungen wird eine deutliche Abhängigkeit der Extraktionswirkung von der Verarbeitungstemperatur sichtbar. Das Diagramm in Bild 5-24 stellt die Ergebnisse zweier Proben gegenüber, die bei zwei verschiedenen Temperaturen (180 °C und 200 °C) extrahiert wurden. Das Ergebnis der Analysen zur Bestimmung des Kontaminationsgehaltes zeigt für die Proben, die bei einer höheren Verarbeitungstemperatur extrahiert wurden, einen geringeren Kontaminationsgehalt. Demnach führt eine höhere Verarbeitungstemperatur zu einer verbesserten Extraktionswirkung, dessen Ursache in der geringeren Viskosität des Polymers bei erhöhter Temperatur zu sehen ist. Eine verringerte Viskosität führt, wie in Kapitel 2.6 beschrieben, zu einem höheren Diffusionskoeffizienten, der maßgeblich für die Extraktionswirkung verantwortlich ist. Trotz der verbesserten Extraktionswirkung sind alle weiteren Extraktionsversuche bei der niedrigeren Verarbeitungstemperatur durchgeführt worden, da nachweislich eine höhere Verarbeitungstemperatur auch zu einer stärkeren thermischen Schädigung des Polymers führt.

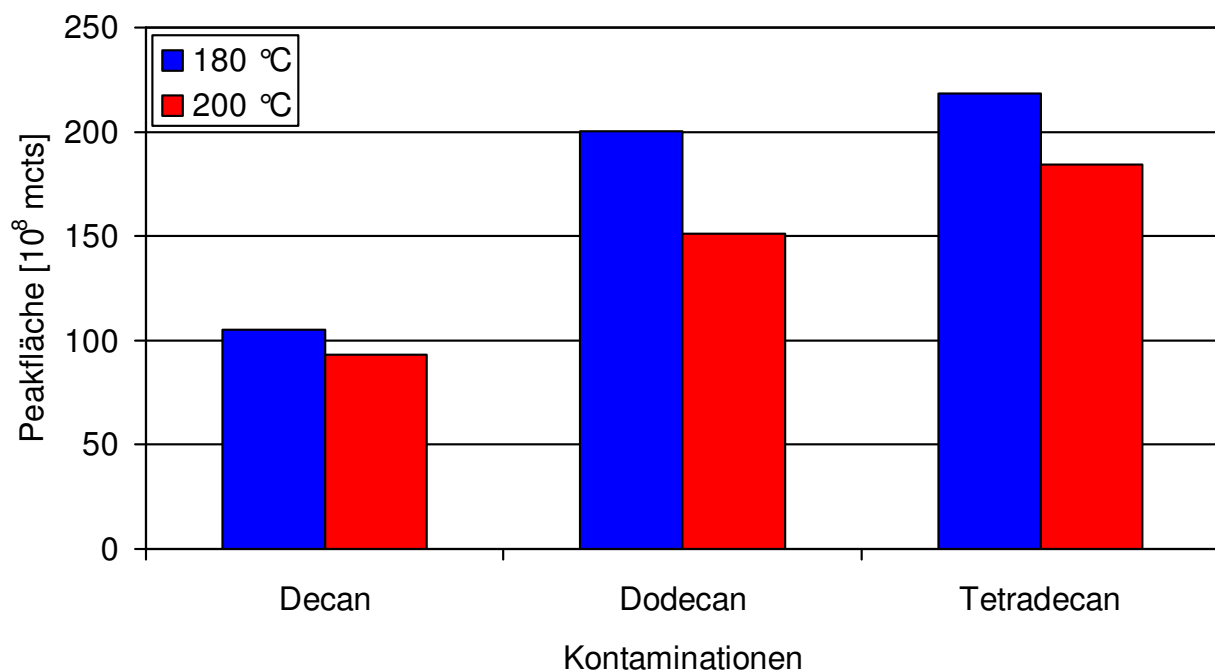


Bild 5-24: Kontaminationsgehalt in Abhängigkeit der Verarbeitungstemperatur

Fig. 5-24: Contamination content in depending on the process temperature

### 5.5.1.2 Druckabhängigkeit

Der Extraktionsprozess zeigt eine eindeutige Abhängigkeit der Extraktionswirkung vom Druck, wie es den Diagrammen in Bild 5-25 zu entnehmen ist. Diese deutliche Druckabhängigkeit ist jedoch nur für Drücke unterhalb von ca. 100 bar nachweisbar. Werden Extraktionsdrücke von 100 bar und 160 bar eingesetzt, wie es in Bild 5-26 dargestellt ist, so weist die Extraktionswirkung für die niedermolekularen Kontaminationen eine geringe bis keine Abhängigkeit vom Extraktionsdruck auf.

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass die Extraktionswirkung bei geringen Drücken speziell für niedermolekulare Substanzen eine stärkere Abhängigkeit vom Extraktionsdruck aufweist als bei höheren Drücken. Eine mögliche Ursache ist die Druckabhängigkeit der Dichte von CO<sub>2</sub> in einem Druckbereich nahe dem kritischen Punkt. Bei Drücken weit oberhalb des kritischen Punktes nimmt die Druckabhängigkeit der Dichte deutlich ab, vgl. Kapitel 2.3.

Die Auswirkung der verschiedenen Drücke auf die Einzelkomponenten kann anhand dieser Untersuchungen jedoch nicht detailliert herausgearbeitet werden, da die Analysenmethoden diesbezüglich zu ungenau sind. Dennoch zeigt sich tendenziell eine verstärkte Abhängigkeit höhermolekularer Substanzen vom Extraktionsdruck.

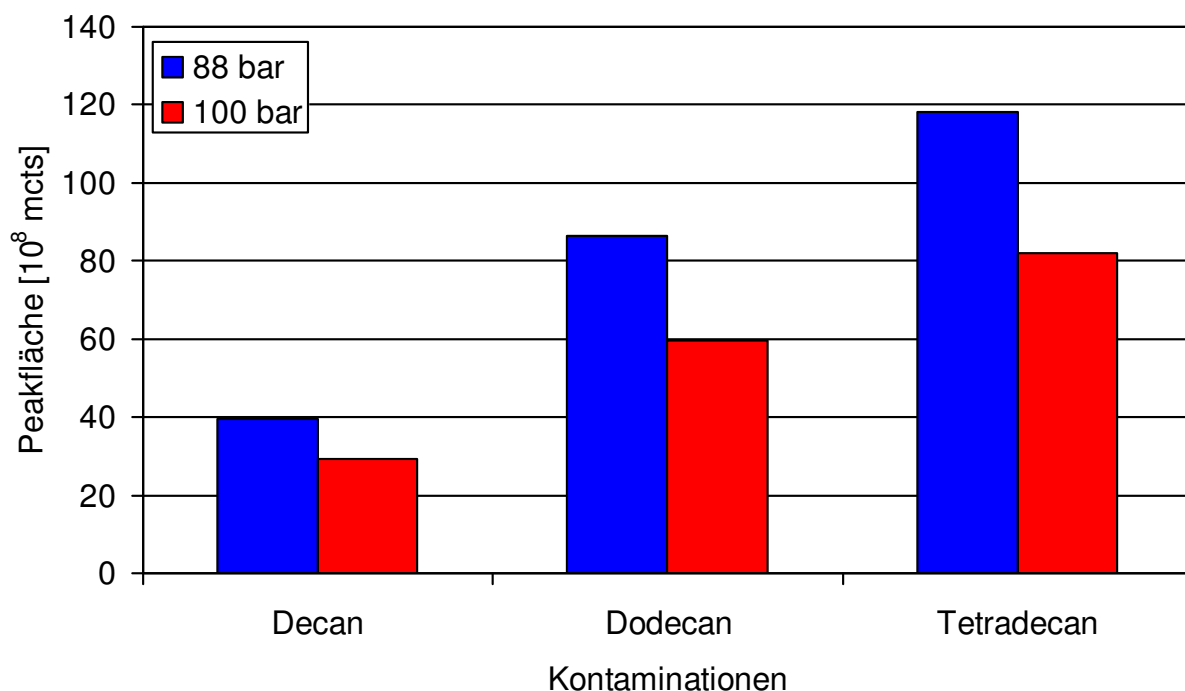


Bild 5-25: Kontaminationsgehalt in Abhängigkeit verschiedener Extraktionsdrücke

Fig. 5-25: Contamination content in depending on different extraction pressures

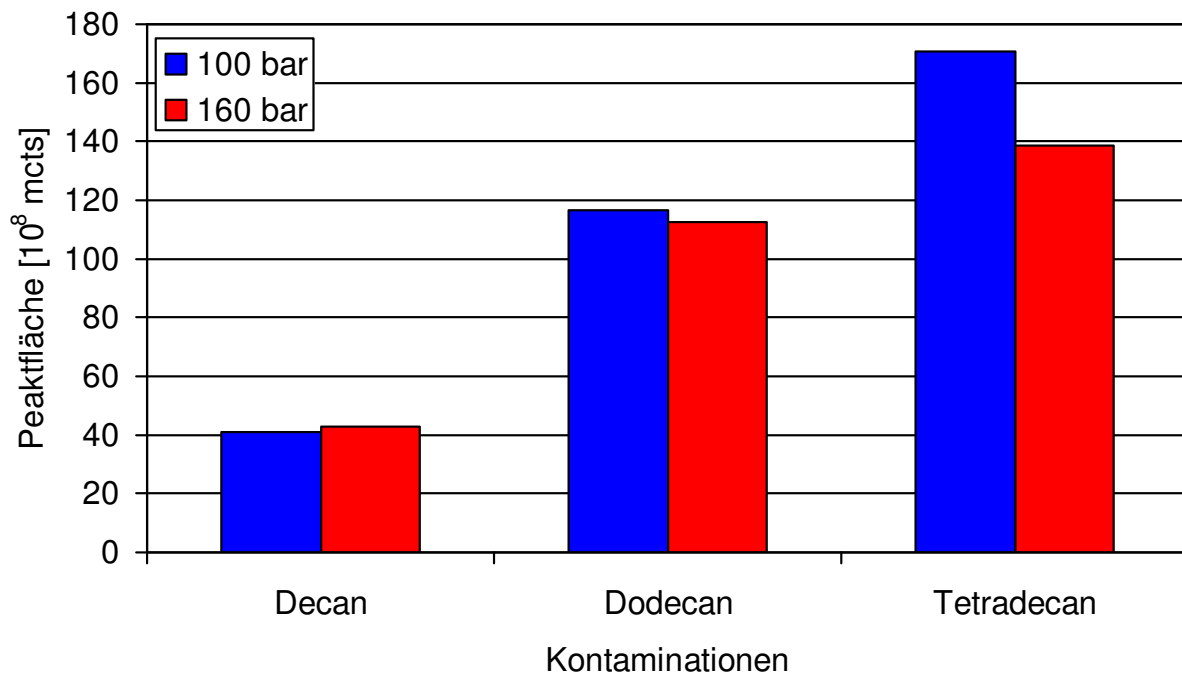


Bild 5-26: Kontaminationsgehalt in Abhängigkeit verschiedener Extraktionsdrücke

Fig. 5-26: Contamination content in depending on different extraction pressures

### 5.5.1.3 CO<sub>2</sub>-Durchfluss

Der CO<sub>2</sub>-Durchfluss wirkt sich ebenfalls auf die Extraktionswirkung aus, wie es das Diagramm in Bild 5-27 deutlich erkennen lässt. Die Proben, die mit einem höheren CO<sub>2</sub>-Durchsatz verarbeitet werden, zeigen eine bessere Extraktionswirkung obwohl sie mit einem geringeren Extraktionsdruck verarbeitet wurden. Ein hoher CO<sub>2</sub>-Durchfluss bewirkt einen hohen Konzentrationsgradienten bezüglich der Verunreinigungen zwischen der Polymerschmelze und dem Extraktionsmedium. Dieser hohe Konzentrationsgradient im Zusammenspiel mit der kontinuierlichen Oberflächenerneuerung im Doppelschneckenextruder fördert die Desorption der Verunreinigung und führt zu der hervorragenden Extraktionswirkung.

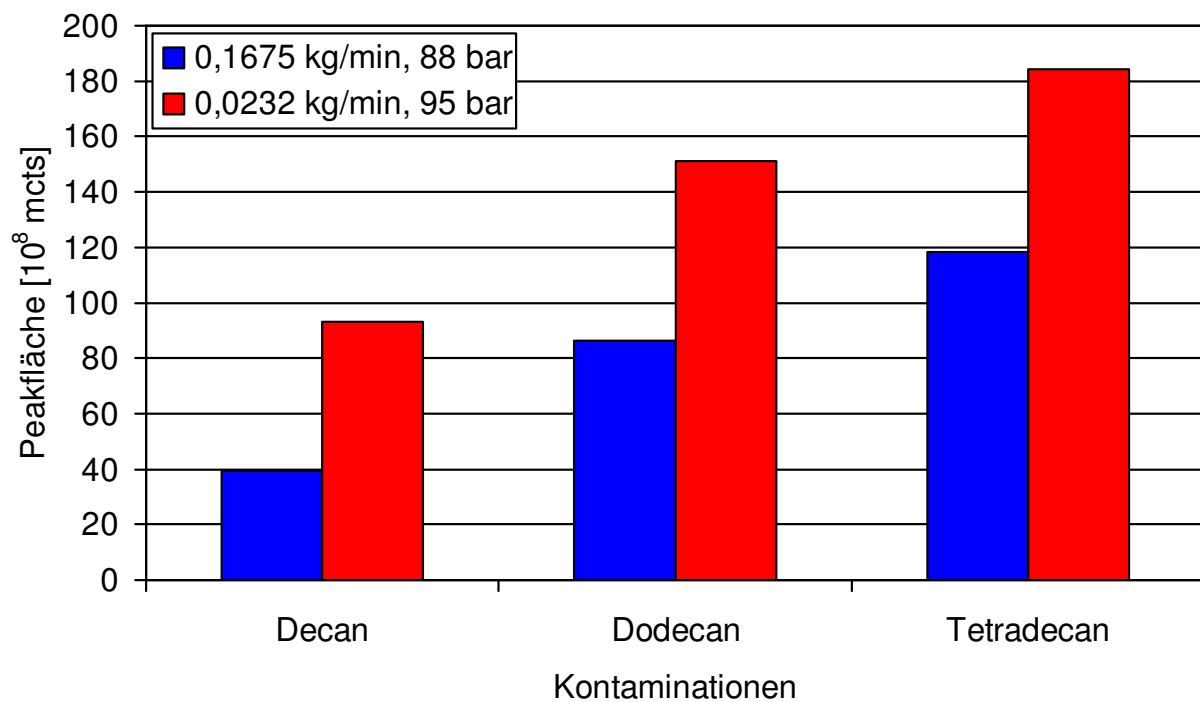


Bild 5-27: Kontaminationsgehalt in Abhängigkeit verschiedener  $\text{CO}_2$ -Durchsätze

Fig. 5-27: Contamination content in depending on different flow for  $\text{CO}_2$

#### 5.5.1.4 Schneckendrehzahl

Die Schneckendrehzahl wirkt sich ebenfalls auf den Extraktionsgrad aus, wenn auch nur in einem geringen Maße. Bild 5-28 zeigt den Kontaminationsgehalt in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl. Die höhere Schneckendrehzahl bewirkt in allen ausgewerteten Proben eine verbesserte Extraktionswirkung. Insgesamt betrachtet, wird nach den oben ausgeführten Ergebnissen, die beste Extraktionswirkung bei hohen Drücken, hoher Verarbeitungstemperatur und hohen  $\text{CO}_2$ -Durchsätzen erzielt.

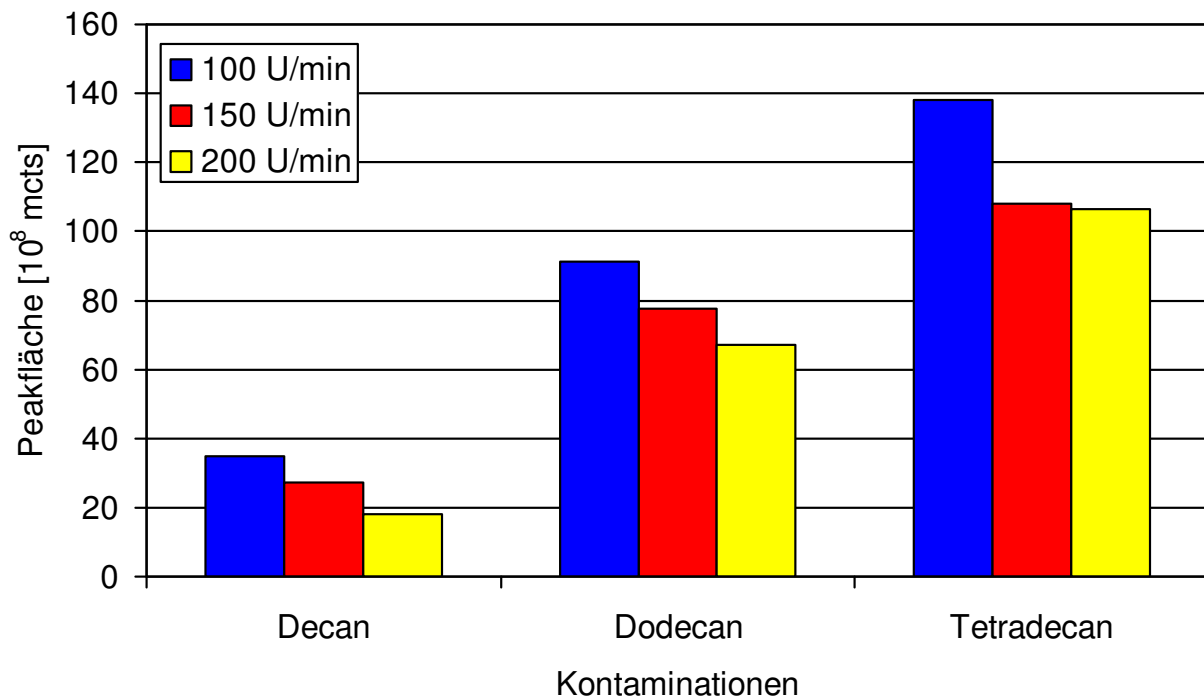


Bild 5-28: Kontaminationsgehalt in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl

Fig. 5-28: Contamination content in depending on the screw speed

## 5.6 Fazit und Ausblick

Anhand der oben beschriebenen Untersuchungen wird die Eignung der Extraktion mittels überkritischem Kohlendioxids für die Entfernung unerwünschter Substanzen aus Polymer-schmelzen deutlich. Nachgewiesen wurde die Abhängigkeit der Extraktionswirkung von verschiedenen Prozessparametern, wie Extraktionsdruck,  $\text{CO}_2$ -Durchsatz und Verarbeitungstemperatur. So zeigt sich eine verbesserte Extraktionswirkung bei einem erhöhten  $\text{CO}_2$ -Durchfluss, einer höheren Verarbeitungstemperatur und einer schnelleren Schneckendrehzahl. Eine Abhängigkeit der Extraktionswirkung vom Extraktionsdruck konnte ebenfalls festgestellt werden. Eine hohe Herausforderung bestand in der verfahrenstechnischen Anpassung des Extruders an die Extraktionsaufgabe. Diese konnte durch entsprechende Maßnahmen, wie einer entsprechenden Schneckenkonfiguration realisiert werden.

Basierend auf den durchgeführten Untersuchungen wird deutlich, dass  $\text{CO}_2$  zur Reinigung in einem Extraktionsverfahren unter den gegebenen Bedingungen in einem großen Mengenverhältnis bis zu 1:1 Polymer zu  $\text{CO}_2$  zugegeben werden muss.  $\text{CO}_2$  ist ein Treibhausgas,

weshalb sein Ausstoß so gering wie möglich gehalten werden muss. Zusätzlich spricht der Kostenfaktor für eine Kreislaufführung des Kohlendioxids. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass nur die Menge an  $\text{CO}_2$  wieder eingesetzt werden kann, die gezielt aus dem Prozess abgeführt wird. Eine schematische Darstellung der Kreislaufführung für  $\text{CO}_2$  ist in Bild 5-29 dargestellt. Das z. B. in Gasflaschen flüssig vorliegende Kohlendioxid wird durch die Einarbeitung in eine Kunststoffschmelze in den überkritischen Zustand gebracht. Das überkritische Kohlendioxid wird nun mit den gelösten Kontaminationen aus der Schmelze abgezogen. Durch die anschließende Dekompression wird das überkritische Kohlendioxid in den unterkritischen Zustand gebracht und die Fremdstoffe fallen aus. Durch eine Kompression wird das Kohlendioxid verflüssigt und kann erneut zur Reinigung von Kunststoffschmelzen eingesetzt werden. Alle Untersuchungen zur Extraktion von Kunststoffen wurden, im Hinblick auf die Extraktion von Kunststoffkraftstoffbehältern (KKB), an gezielt kontaminiertem PE-HD durchgeführt.

Der Einsatz von Schleppmitteln könnte die Lösungskapazität von überkritischen Gasen weiter erhöhen [SQG87, DWLJ87, UN92, JP84, NKHY94] und damit zu einer weiteren Steigerung der Extraktionswirkung führen. Alkohole z. B. dienen häufig zur Kontrolle der Polarität und werden deshalb als Schleppmittel eingesetzt [STN91].

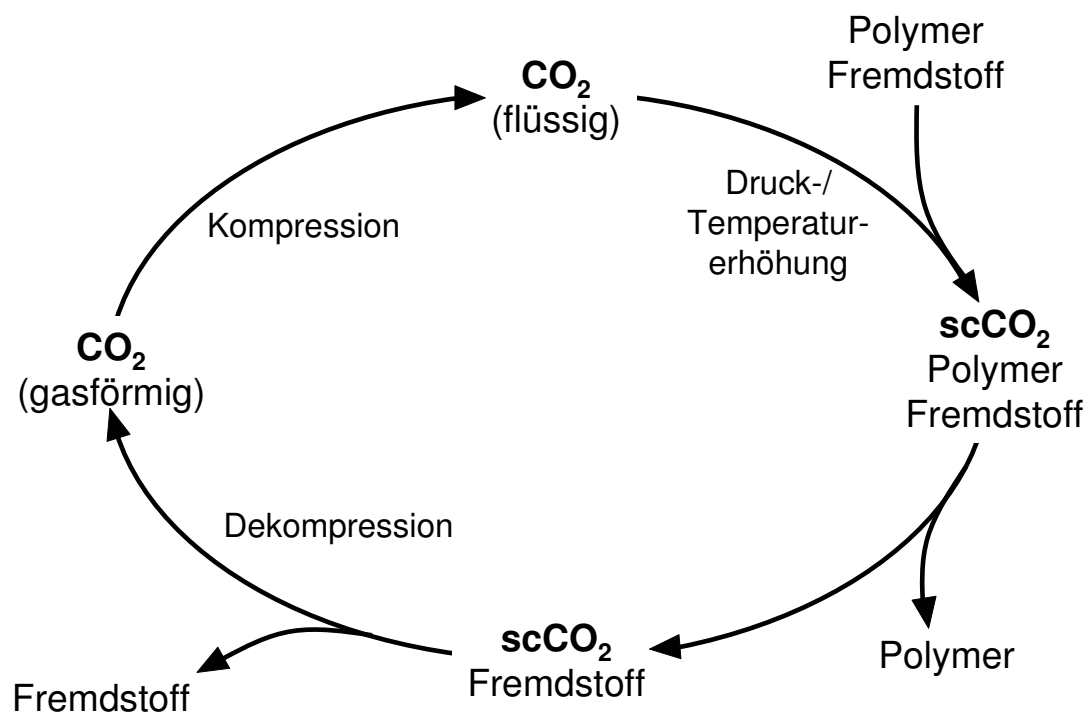


Bild 5-29:  $\text{CO}_2$ -Kreislaufführung  
Fig. 5-29: Recirculating  $\text{CO}_2$



## 6 ZUSAMMENFASSUNG/SUMMARY

### 6.1 Zusammenfassung

Neue gesetzliche Bestimmungen erfordern immer höhere Reinheitsgrade von Kunststoffen sowohl bei Neuware als auch beim Recycling von post-consumer Ware. Zur Einhaltung dieser Anforderungen sind neue Verfahrenstechnologien für die Reinigung von Kunststoffen notwendig. Ein Ansatz bietet die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid ( $\text{scCO}_2$ ). Überkritisches Kohlendioxid zeichnet sich durch einen hohen Diffusionskoeffizienten, eine geringe Viskosität und eine hohe Dichte aus. Diese Eigenschaften sind für die hervorragende Löslichkeit auch für höhermolekulare Substanzen in überkritischem Kohlendioxid verantwortlich. Des Weiteren ist Kohlendioxid unbrennbar, ökologisch nahezu unbedenklich, preisgünstig und nicht toxisch. Nachteilig bei  $\text{CO}_2$  ist, dass es ein Treibhausgas ist und daher im Kreislauf geführt werden sollte. Zudem weist es eine geringe Polarität und damit eine geringe Löslichkeit für polare Substanzen auf. Wird dem überkritischem  $\text{CO}_2$  Cosolventien wie Methanol zugegeben, so kann die Polarität des Extraktionsmediums gezielt beeinflusst werden [DWLJ87, JP84, NKHY94].

Die Anwendung von überkritischem  $\text{CO}_2$  als Extraktionsmedium besitzt folglich ein deutliches Potenzial den Kontaminationsgehalt in einer verunreinigten Polymerschmelze zu verringern. Der Extraktionsprozess auf einem Doppelschneckenextruder ist im vorliegenden Beitrag zur Reinigung von Kunststoffschmelzen untersucht worden. Kernaufgabe der Extraktion ist die Entfernung von unerwünschten Substanzen wie Monomere, Lösungsmittelreste oder Verunreinigungen. Verunreinigungen diffundieren durch den Gebrauch des Kunststoffbauteils ins Materialinnere und liegen somit im Kunststoff dispergiert oder gelöst vor. Die Eignung eines Doppelschneckenextruders zur kontinuierlichen Reinigung von Kunststoffen in der Schmelze ist sowohl an Neuware zweier Polyamid 12-Typen für die Entfernung von Monomeren als auch an gezielt kontaminiertem Polyethylen hoher Dichte untersucht worden.

Um den Extraktionsprozess im Doppelschneckenextruder zu realisieren, ist der Compoundierprozess auf die verfahrenstechnische Aufgabe hin modifiziert worden. Zu berücksichtigen ist, dass der Extruder für eine Extraktion mit Drücken  $> 75$  bar beaufschlagt werden muss, um das  $\text{CO}_2$  im Extruder überkritisch zu halten. Dies stellt eine wesentliche Zusatzanforderung an die herkömmlich eingesetzten Doppelschneckenextruder dar. Die Dichtigkeit der Module wurde durch den Einsatz von ausgeglühten Kupferdichtungen in Kombination mit einer Dichtpaste

erzielt. Für die Auslegung eines Doppelschneckenextruders zur Extraktion ist demnach darauf zu achten, dass die Verfahrenseinheit so wenige Schnittstellen wie möglich aufweist. Neben der Sicherstellung der Dichtigkeit des Extruders ist die Schneckenkonfiguration von großer Bedeutung. Die einzelnen Schneckenzone, wie CO<sub>2</sub>-Eindosierungs-, CO<sub>2</sub>-Auslass- und Extraktionszone sind schrittweise optimiert und damit der verfahrenstechnischen Aufgabe angepasst worden. Bei der Auslegung der Schneckenkonfiguration hat sich nach der Auslasszone eine Rückflusszone bewährt, die dem mitgerissenen Kohlendioxid die Möglichkeit bietet, entgegen dem Polymerstrom hin zum CO<sub>2</sub>-Auslass zu strömen.

Nachdem ein ausreichend stabiler Prozess für die Probennahme erzielt worden ist, sind Abhängigkeiten der Extraktionswirkung von verschiedenen Verarbeitungsparametern untersucht worden. Im Allgemeinen zeigt sich die beste Extraktionswirkung durch eine Erhöhung von Druck, Drehzahl, Verarbeitungstemperatur und CO<sub>2</sub>-Fluss. Andererseits führt eine zu hohe Temperatur zu einer erheblichen thermischen Belastung der Schmelze und ein hoher CO<sub>2</sub>-Durchsatz wirkt sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Extraktionsprozess aus.

Innerhalb der Untersuchungen wurden ebenfalls die Integration einer Entgasung und das Prinzip des Gegenstroms betrachtet. Für die Integration einer Entgasung ist die Anwendung einer Extruderkaskade u. a. aus sicherheitstechnischen Gründen unumgänglich. Zudem erlaubt sie eine stabile Prozessführung und eine einfache Handhabung des Extraktionsprozesses. Das Prinzip des Gegenstroms hat sich mit der verwendeten Schneckenkonfiguration aufgrund der aufstauenden Wirkung der Zahnmischelemente als ungeeignet erwiesen. Hier besteht weiterer Optimierungsbedarf.

Die Industrie zeigt bezüglich der Anwendung überkritischer Fluide trotz ihrer erheblichen Vorteile eine gewisse Zurückhaltung. So steht der Anwender vor allem den hohen Investitionskosten und einer Prozessführung mit hohen Drücken skeptisch gegenüber. Jedoch werden die zunehmende Verschärfung gesetzlicher Bestimmungen und die fortschreitende technische Entwicklung die Anwendung dieser Technologie sicherlich fördern.

## 6.2 Summary

The latest legal requirements call to an increasing degree of purification for plastics, for both virgin and recycled material. Abidance by the law new processing technologies for purifying plastics. The extraction with supercritical carbon dioxide could be an approach. Supercritical carbon dioxide is characterized by a high diffusion coefficient, a low viscosity and a high density. These properties are determining the outstanding solubility in scCO<sub>2</sub> even for higher molecular substances. Furthermore CO<sub>2</sub> is non flammable, ecologically safe, inexpensive and non toxic. One disadvantage of CO<sub>2</sub> is its low polarity and thus its low solubility for polar substances. The polarity of the extracting agent can be influenced specifically by dosing additional cosolvents like methanol in scCO<sub>2</sub> [DWLJ87, JP84, NKHY94]. Carbon dioxide also is a gas which causes the greenhouse effect and should therefore be recycled.

The usage of scCO<sub>2</sub> as an extracting agent in a twin screw extruder offers high potential for decreasing the amount of contaminations in the polymer melt. The extraction process is examined in the present paper for cleaning polymer melts. Main objective of the extraction is to remove foreign substances as monomers, solvent residues, processing aids and contaminations, which are diffusing into the interior material by using the plastics. These contaminations are dispersed or dissolved in the polymer. The applicability of a twin screw extruder for purifying polymer melt is analysed for both virgin material (two types of polyamide 12) to remove monomers and specifically contaminated high density polyethylene.

To implement the extraction process on a twin screw extruder the compounding process has to be modified regarding this process technology, in order to keep the CO<sub>2</sub> in its overcritical state at high pressures > 75 bar. This is an additional requirement for common twin screw extruders. Pressure tightness was achieved by using a copper sealing in combination with a sealing paste. For dimensioning the extruder for extraction purposes, the processing unit should feature few linkage points. Besides the pressure tightness of the extruder the screw configuration has to be determined and optimised. A reflow zone following the zone for the CO<sub>2</sub>-outlet is proved to provide the possibility for the carbon dioxide, which is swept away with the polymer, to flow against the polymer flow back to the CO<sub>2</sub>-outlet.

After elaborating a sufficient process for taking samples, dependences of different processing parameters the extraction effect were researched. In general the highest extraction effect can be realised by increasing pressure, screw speed, processing temperature and the CO<sub>2</sub>-flow.

Contrary to this an increased temperature level results in charred melt and a high CO<sub>2</sub>-flow has a negative effect on the economy of the extraction process.

The integration of a degassing unit and a counter flow process were also investigated. To do so an extruder cascade is inevitable due to safety reasons. Furthermore the extruder cascade facilitates stable processing conditions and simplified process control. Regarding the counter flow processing, the used screw configuration is inappropriate. Due to this improvement of the screw design is inevitable.

Industry is reluctant using supercritical fluids despite of the considerable advantages. Reasons for the scepticism can be found in the high investment cost as well as using high pressure processing technology. However the increasing relevance of legal requirements and the progressive development will promote this technology.

## 7 LITERATUR

- [Aub98] AUBERT, J. H.: Solubility of carbon dioxide in polymers by quartz crystal microbalance technique. *Journal of Supercritical Fluids* 11 (1998) S. 163-172
- [BAP94] BLACKWELL, J. A.; ALBAND, T. D.; PERMAN, C. A.: *Supercritical fluid extraction involving hydrofluoroalkanes*. WO 95/18834, Anmeldetag: 15.11.1994
- [BB98] BECKER, W.G.; BRAUN, D.: *Kunststoff – Handbuch*, Hanser Verlag (1998)
- [BBC92] BARTLE, K. D.; BODDINGTON, T.; CLIFFORD, A.: The Effect of Solubility on the Kinetics of Dynamic Supercritical-Fluid Extraction. *The Journal of Supercritical Fluids* 5 (1992) S. 207-212
- [BC95] BREEDE, K.; CHRISTIAN: *Verfahren zum Entfernen von Restlösemitteln und Restmonomeren aus pulverförmigen Polymerisaten*. DE 195 45 100 A1, Anmeldetag: 4.12.1995
- [BCMP01] BERMÚDEZ, M.-D.; CARRIÓN-VICHES, F.-J.; MARTÍNEZ-NICOLÁ, PAGÁN, M.: Supercritical carbon dioxide extraction of a liquid crystalline additive from polystyrene matrices. *Journal of Supercritical Fluids* 23 (2002) S. 59-63
- [BHS04] BALDYGA, J.; HENCZKA, M.; SHEKUNOV, B. Y.: *Fluid dynamics, mass transfer and particle formation in supercritical fluids*. Supercritical fluid technology for drug product development, 2004
- [Boe91] BOES, D.: Recycling von Kunststoff-Kraftstoffbehältern. *Österr. Kunststoffzeitschrift* 22 (1991) 3/4
- [BPC+00] BORDET, FLEUR; PASSARELLO, JEAN-P.; CHARTIER, THIERRY; TUFEU, ROLAND, BAUMARD, JEAN F.: *Modelling solutions of hydrocarbons in dense CO<sub>2</sub> gas*. *Journal of European Ceramic Society* 21 (2001), 1219-1227
- [BSKS83] BRAUN, G.; SCHMITZ, H.; KÜHLEIN, K.; STEINER, R.: *Verfahren zur Reinigung von Polymeren*. DE 3323940 A1, Anmeldetag: 10.01.1983
- [CG97] CHYLIŃSKI, K.; GREGOROWICZ, J.: Solubilities of 1-propanol and 1,2-propanediol in supercritical carbon dioxide. New analytical procedure and measurements. *Fluid Phase Equilibria* 143 (1998) S. 163-172

- [CHB02] Clauss, M.; Herbst, H.; Botkin, J.: Automotive Plastics Recycling: Successful Projects. *Society of Plastics Engineers, Global Plastics Environmental Conference (GPEC)*, Detroit, 2002
- [CJ92] DE COSTA, M. A.; JAGNANDAN, I.: *Method for removing residual additives from elastomeric articles*. WO 93/12161, Anmeldetag: 17.12.1992
- [CPS98] CHANG, S.-H.; PARK, S.-C.; SHIM, J.-J.: Phase equilibria of supercritical fluid-polymer systems. *Journal of Supercritical Fluids* 13 (1998) S. 113-119
- [Dah01] DAHLMANN, R.: *Recycling von PET*. Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH-Aachen. Promotionsvortrag 2001
- [DA96] DUFRESNE, L. A.; AGRAWAL, R. D.: US 6,369,192 B1: *Methods for removing contaminants from polymers*. Anmeldetag: 25.10.1996
- [DAM97] DUFRESNE, L. A.; AGRAWAL, R. D.; MOORE, F.: *Methods for removing contaminants from polymers*. EP 0838318 A2, Anmeldetag: 10.10.1997
- [DB01] DRESCHER, M.; BONAKDAR, M.: Anreicherung des Kohlenwasserstoffes Squalen in einem Zwischenprodukt der Olivenölherstellung durch Extraktion mit verdichtetem Kohlendioxid. *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001) 4
- [Del03] DELBARRE, P.: *PERMBLOK AS6: Advanced Structure for PZEV Compliant Plastic Fuel Tanks*. ,tank.tech 2003‘ Fürstenfeldbruck, Vortrag, 2003
- [DHFR84] DENZINGER, W.; HARTMANN, H.; FAULHABER, G.; RAUBENHEIMER, H.-J.: *Verfahren zum Entfernen von physiologisch bedenklichen Lösungsmitteln aus Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen enthaltenen Polymerisaten*. Europäische Patentschrift EP 0 117 411 B1, Anmeldetag: 18.01.84
- [Dol78] DOLEZEL, B.: *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*. Meysenburg, C. (Hrsg.), München: Carl Hansa Verlag, 1978
- [DWLJ87] DOBBS, J. M.; WONG, J. M.; LAHIERE, R. J.; JOHNSTON, K. P.: Modification of Supercritical Fluid Phase Behavior Using Polar Cosolvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) S. 56-65
- [Eli01] ELIAS, H.-G.: *Makromoleküle*. Band 3, Industrielle Polymere und Synthesen, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2001

- [Feh04] FEHRENBACHER, U.: Überkritisches Kohlendioxid ist schneller. *Keramik-industrie*, 2004
- [Fio02] FIOLITAKI, M.: *Extraktion von Polymerschmelzen mit superkritischen Medien*. Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, Diplomarbeit, 2002, Betreuerin: S. Lambertz
- [FR95] FALBE, J.; REGITZ, M.: *CD Römpp Chemie Lexikon* – Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995
- [Fra96] FRANCK, A.: *Kunststoff-Kompendium*. Würzburg: Buchverlag Vogel, 1996
- [Ger89] GERHARTZ, W.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Chapter 7, Liquid–Solid Extraction, 1998
- [GH01] GERMANUS, J; HARTING, P.: Untersuchungen zur Adsorption von schwerflüchtigen Stoffen aus überkritischen Fluidphasen. *Chemie Ingenieur Technik*, 4 (2001) S. 357-360
- [GHK85] GOPAL, J. S.; HOLDER, G. D.; KOSAL, E.: Solubility of Solid and Liquid Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24 (1985) S. 697-701
- [GHP+89] GOETZ, H.-H.; HUNGENBERG, K.-D.; PITSCHMANN, P.; HATZMANN, G.; OSCHMANN, W.: *Verfahren zur Herstellung eines Propfmischpolymerisats*. DE 39 38 877 A1, Anmeldetag: 24.11.1989
- [Gol96] GOLD, P. W.: *Maschinenelemente*, Vorlesungsumdruck, Band 1, RWTH Aachen, 1996
- [Gre94] GREFENSTEIN, A.: *Rechnergestützte Auslegung von Schneckenreaktoren am Beispiel des dichtkämmenden Gleichdralldoppelschneckenextruders*, Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, Dissertation, 1994
- [GS05] Grellmann, W.; Seidler, S.: *Kunststoffprüfung*. Hanser Verlag, 2005
- [Gün05] GÜNTHER, M.: *Schleppmitteleinsatz in der Kohlendioxidextraktion hydrophiler Pflanzeninhaltsstoffe und Vorhersage der Extrahierbarkeit*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Dissertation, 2005
- [Hei81] HEIMSCH, R.A.: *Refining olefin/maleic acid copolymers by extraction with alkanes*. US 4,293,668, 1981

- [HR88] HERRMANN, H.; RATH, D.: *Verfahren zum Entfernen von Verunreinigungen aus polymeren Kunststoffen und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens*. DE 3840293 A1, Anmeldetag: 30.11.1988
- [JB88] JACKSON, D. P.; BUCK, O. F.: *Cleaning process using phase shifting of dense phase gases*. US 5,013,366, Anmeldetag: 07.12.1988
- [JM04] JHA, S. K.; MADRAD, G.: *Modeling the solubilities of high molecular weight n-alkanes in supercritical carbon dioxide*. *Fluid Phase Equilibria* 225 (2004) S. 59-62
- [Jon89] JOHNSON, K. P.; PENNINGER, J. M. L.: New directions in supercritical fluid science and technology. *Supercritical Fluid Science and Technology, ACS Symposium*. Serie 406 (1989) 1
- [JP84] JOSHI, D. K.; PRAUSNITZ, J. M.: Supercritical Fluid Extraction with Mixed Solvents. *AIChE Journal* 30 (1984) 3
- [Jou02] JOURDAN, S.: *Heterogen katalysierte Hydrierung von Flüssigkristallvorstufen in überkritischem Kohlendioxid*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2002
- [KBD+01] KÖRNER, J.-P.; BORK, M.; DIERKES, H.; NÜNNERICH, P.; STEINHAGEN, V.: *Neue Einsatzfelder der Hochdrucktechnik*. Forum ThyssenKrupp 2, 2002
- [KHR81] KURNIK, R. T.; HOLLA, S. J.; REID, R. C.: Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylen. *Journal of Engineering Data* 26 (1981) 1
- [Kle84] KLEINTJENS, L. A. L.: *Process for purifying rubber*. EP 0 142894 B1, Anmeldetag: 14.11.1984
- [Kön06] KÖNIG, CH.: *Aufbau und Inbetriebnahme eines Doppelschneckenextruders für die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid von gezielt kontaminiertem PE-HD*. Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, unveröffentlichte Studienarbeit, 2006, Betreuerin: S. Lambertz
- [Kra02] KRAUSS, R.: *VDI-Wärmeatlas*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2002)
- [Lei03] LEITNER, W.: Chemische Synthese in überkritischem Kohlendioxid. *Chemie in unserer Zeit* 37 (2003) 1

- [LJ96] LAITINEN, A.; JANTTI, M.: Solubility of 6-Caprolactam in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data* 41 (1996) 6
- [MBWK92] MICHAELI, W.; BITTNER, M.; WOLTERN, M.; KREBS, S.: *Materielles Recycling von Kunststoffen*. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 2002
- [MHMS02] MENGES, G.; HABERSTROH, E.; MICHAELI, W.; SCHMACHTENBERG, E.: *Werkstoffkunde Kunststoffe*. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 2002
- [KM05] KEMMERE, M. F.; MEYER, T.: *Supercritical Carbon Dioxide: in Polymer Reaction Engineering*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2005
- [MKU93] Moriyoshi, T.; Kita, T.; Uosaki, Y.: Statoc realtive permittivity of carbon dioxide and nitrous oxide up to 30 MPa. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, 97 (1993) S. 4717-4729
- [MSB+93] MCHARDY, J.; STANFORD, T. B.; BENJAMIN, L. R.; WHITING, T. E. CHAO, S. C.: Progress in Supercritical CO<sub>2</sub> Cleaning. *SAMPE Journal* 29 (1993) 5
- [NKHY94] NOH, M. J., KIM, T. G.; HONG I. K.; YOO, K.-P.: Measurements and correlation of effect of cosolvents on the solubilities of comolex molecules in supercritical carbon dioxide. *Korean J. of Chem. Eng.* 12 (1995) S, 48-55
- [NN02a] N.N.: *Superkritisches Kohlendioxid als Extraktions- und Lösungsmittel*. CHEManager 14 (2002)
- [NN02b] N.N.: *Vorschrift zur Bestimmung der Carbonylendgruppen in Polyestern, amorphen und teilkristallinen Polyamiden und Copolyamiden*. Degussa AG, Marl, 2002
- [NN02c] N.N.: *Vorschrift zur Bestimmung des Extraktgehaltes in Polyamid*. Degussa AG, Marl, 2002
- [NN02d] N.N.: *Vorschrift zur Bestimmung von Aminogruppen und abgeleiteten Copolymeren*, Degussa AG, Marl, 2002
- [NN02e] N.N.: *Internationale Entwicklungen in der Gesetzgebung*. Association for Emissions Control by Catalyst. Brüssel 2002
- [NN03a] N.N.: *ICT holt Tiger aus dem Tank*. K-Zeitung online, 2003
- [NN03b] N.N.: *Informationsmaterial der Firma Basell Polyolefins GmbH*, Frankfurt, 2003

- [NN03c] N.N.: *Pulverlacke integriert mit Hochdruck generiert*. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (Hrsg.) Informationsmaterial, 2003
- [NN03d] N.N.: *Kohlendioxid, tiefgekühlt, flüssig*. EG-Sicherheitsdatenblatt nach TRGS 220, Nr.: 9451-6, Linde Gas, 2003
- [NN03e] N.N.: US-Universität entwickelt neues Verfahren zum PET-Recycling mit superkritischem CO<sub>2</sub>. *Kunststoff Information*, 2003
- [NN04] N.N.: Kreislaufführung flüssigkeitstragender Polymerbauteile. Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal, BMBF-Abschlussbericht, 2004
- [NN05a] N.N.: *Kontinuierliche Extraktion von Fremdstoffen aus Kunststoffen mit überkritischem Kohlendioxid*, Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH-Aachen, Meilensteinbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben Nr.: 01 RC 0118, 2005
- [NN05b] N.N.: *Kohlendioxid 3.0*. Datenblatt der Firma Linde Gas, 2005
- [NN05c] N.N.: CO<sub>2</sub>-Extraktion gegen Fogging, *Plastverarbeiter* 56 (2005) 2
- [NN06] N.N.: Lupolen 4261 A <http://www.madisongroup.com/Services/Productinfo-systems/Demo/spt0040.htm>, 2006
- [NN93] N.N.: *Packendes Recycling*. Informationsschrift der Nordenia Verpackungswerke AG, Steinfeld/Oldenburg (1993)
- [NN97] N.N.: Verordnung über die Überlassung und umweltverträgliche Entsorgung von Altautos. Altauto-Verordnung, Stand vom 4.07.1997
- [NN98a] N.N.: *Bestimmung der extrahierbaren Bestandteile durch organische Löse-mittel (Standardverfahren)*. Europäische Norm ISO 6427, 1998
- [NN98b] N.N.: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik: *Der Doppelschneckenextruder: Grundlagen und Anwendungsgebiete*. Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.), Düsseldorf: VDI-Verlag, 1998
- [NR02] NIEUWOUDT, I.; DU RAND M.: *Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins*. Journal of Supercritical Fluids, 22 (2002) 185 - 199
- [NZJ97] XU, N.; WANG, Z.; DONG, J.; SHI, J.: Estimation of solubility of solids in supercritical carbon dioxide. *Chinese Journal of Chem. Eng.* 5 (1997) S. 29-37

- [Pad80] PADBERG, G.: Grundlagen der Entgasung von Polymeren. *Entgasen von Kunststoffen*. Düsseldorf: VDI-Verlag (1980) S. 1-23
- [PAHS89] PETERS, C. J.; ARONS, J. D. S.; HARVEY, A. H.; SENGERS, J. M. H. L.: On the relationship between the carbon-number of n-paraffins and their solubility in supercritical solvents. *Fluid Phase Equilibria* 52 (1989) 389
- [Sae04] SAECHTLING, H.: *Kunststoff-Taschenbuch*. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 29. Auflage, 2004
- [Sam85] Sambasiva R. A.: *Method for reducing residual monomers from oversized fat imbibing copolymer beads*. US 4,695,621, Anmeldetag: 23.12.1985
- [Sch01] SCHWARZ, P.: *Konzepte zur materiellen Wiederverarbeitung von PET auf Doppelschneckenextrudern*, Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, Dissertation, 2001
- [Sch04] SCHLÜTER, M.: *Konzepte und Werkzeuge zur rechnerunterstützten Auslegung von Aufbereitungsextrudern in übergreifenden Entwicklungsprozessen*. Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, Dissertation, 2004
- [Sch06] SCHNEIDER, M.: *Aufbau und Inbetriebnahme einer Extrusionsanlage zur Extraktion von gezielt kontaminiertem PE-HD zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen Verarbeitungsparameter und Extraktionsgrad*. Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, unveröffentlichte Studienarbeit, 2006, Betreuerin: S. Lambertz
- [Sch98] SCHMIEMANN, A.: *Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zum Recycling von Kunststoffkraftstoffbehältern*. Institut für Recycling, FH Braunschweig, Abschlussbericht, 1998
- [SFT+99] SATO, Y.; FUJIWARA, K.; TAKIKAWA, T.; SUMARNO, TAKISHIMA, S.; MASUOKA, H.: Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures. *Fluid Phase Equilibria* 162 (1999) S. 261-276
- [Shi96] SHINE, A. D.: Polymers and Supercritical Fluids. *Physical Properties of Polymers Handbook*, Chapter 18, New York: AIP Press, (1996) S. 249-256
- [SQG87] STAHL, E.; QUIRIN, K. W.; GERARD, D.: *Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1987

- [SR86] SCHMITT, W.; REID, R.: Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids. *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) S. 204 - 212
- [SSM+96] SHIEH, Y.-T.; SU, J.-H.; MANIVANNAN, G.; LEE, O. H. C.; SAWAN, S. P.; SPALL, W. D.: Interaction of Supercritical Carbon Dioxide with Polymers. I. Crystalline Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 59 (1996) S. 695-705
- [STN91] SUZUKI, T.; TSUGE, N.; NAGAHAMA, K.: Solubilities of ethanol, 1-propanol, 2-propanol and 1-butanol in supercritical carbon dioxide at 313 K and 333 K. *Fluid Phase Equilibria* 67 (1991) S. 213-226
- [STTM02] SATO, Y.; TAKIKAWA, T.; TAKISHIMA, S.; MASUOKA, H.: Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene. *Journal of Supercritical Fluids* 19 (2001) S. 187-198
- [SVGK02] STAUFFER, T. C.; VENDITTI R. A.; GILBERT, R. D.; KADLA, J. F.: Removing Paraffin-Based Wax Coatings from Old Corrugated Containers Using Supercritical Carbon Dioxid. *Journal of Applied Polymer Science* 83 (2002) S. 2699-2704
- [UN92] UMEZAWA, S.; NAGASHIMA, A.: Measurement of the Diffusion Coefficients of Acetone, Benzene, and Alkane in Supercritical CO<sub>2</sub> by the Taylor Dispersion Method. *The Journal of Supercritical Fluids* 5 (1992)
- [URL05a] N.N.: *BibTEX*, URL: [http://www.nordenia.com/article,navsub\\_id-rc-lang,6-10-de.html](http://www.nordenia.com/article,navsub_id-rc-lang,6-10-de.html), 03.11.2005
- [URL05b] N.N.: *BibTEX*, URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Extraktion>, 09.11.2005
- [Wur02] Wursche, R.: Degussa AG, *Persönliche Mitteilung*. 23.01.2002
- [WHE05] WOIDASKY, J.; HIRTH, T.; EYERER, P.: *Kontaminierte Kunststoffe im Kreislauf*. Kunststoffe, 5 (2005)
- [WMR+97] WOLTERS, L.; VAN MARWICK, J.; REGEL, K.; LACKNER, V.; SCHÄFER, B.: *Kunststoff-Recycling: Grundlagen – Verfahren – Praxisbeispiele*. München, Wien: Carl Hanser Verlag (1997)

- [Vie06] VIELAND, B.: Aufbau und Inbetriebnahme einer Extruderkaskade zur Extraktion von Stabilisatoren aus PE-HD zur Interaktion einer Entgasungszone, RWTH Aachen, unveröffentlichte Studienarbeit, 2006, Betreuerin: S. Lambertz
- [Zos78] ZOSEL, K.: Praktische Anwendungen der Stofftrennung mit überkritischen Gasen. *Angewandte Chemie*, 90, 748-755, (1978)



## 8 ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN

### 8.1 Abkürzungen

| Abkürzungen       | Bedeutung                                                               |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| CO <sub>2</sub>   | Kohlendioxid                                                            |
| COOH              | Carbonsäuregruppe                                                       |
| D                 | Durchmesser                                                             |
| DSC               | Differential Scanning Calorimetry                                       |
| DWI               | Deutsches Wollforschungsinstitut                                        |
| FCKW              | Fluorchlorkohlenwasserstoff                                             |
| Gew.-%            | Gewichtsprozent                                                         |
| HFIP              | Hexafluoroisopropanol                                                   |
| HPLC              | High Pressure Liquid Chromatography                                     |
| HS-GC             | Headspace-Gaschromatography                                             |
| Kfz               | Kraftfahrzeug                                                           |
| KKB               | Kunststoffkraftstoffbehälter                                            |
| L                 | Länge                                                                   |
| LL                | Laurinlactam                                                            |
| MAK               | maximale Arbeitsplatzkonzentration                                      |
| Mcc               | Megacompounder                                                          |
| mcts              | Integratormegacounts                                                    |
| NH <sub>2</sub>   | Aminoendgruppe                                                          |
| NMR               | Nuclear Magnetic Resonance                                              |
| PE-HD             | Polyethylen hoher Dichte (High Density)                                 |
| PET               | Polyethylenterephthalat                                                 |
| p <sub>k</sub>    | kritischer Druck                                                        |
| p <sub>RT</sub>   | Druck bei Raumtemperatur                                                |
| RT                | Raumtemperatur                                                          |
| scCO <sub>2</sub> | überkritisches Kohlendioxid                                             |
| TGA               | thermogravimetrische Analyse                                            |
| T <sub>k</sub>    | kritische Temperatur                                                    |
| VOC               | niederflüchtige organische Verbindungen<br>(volatile organic compounds) |
| Vol.-%            | Volumenprozent                                                          |

ZSK

Zweischneckenknetter

 $\varepsilon$ 

Dielektrizitätskonstante

## 8.2 Formelzeichen

### Formelzeichen

### Bedeutung

|                |                                                 |                                    |
|----------------|-------------------------------------------------|------------------------------------|
| $\dot{V}_p$    | [m <sup>3</sup> /min]                           | Volumenstrom (Druckströmung)       |
| $\dot{V}_{SF}$ | [m <sup>3</sup> /min]                           | Volumenstrom (Schmelzeförderstrom) |
| $\dot{V}$      | [m <sup>3</sup> /min]                           | Volumenstrom                       |
| $a$            | [m]                                             | Achsabstand                        |
| $c$            | [mol/l]                                         | Konzentration                      |
| $D$            | [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]              | Diffusionskoeffizient              |
| $D_0$          | [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]              | Diffusionskonstante                |
| $D_a$          | [m]                                             | Schneckenaußendurchmesser          |
| $D_a/D_i$      | [-]                                             | Durchmesserverhältnis              |
| $D_i$          | [m]                                             | Schneckeninnendurchmesser          |
| $E_D$          | [J/mol]                                         | Aktivierungsenergie der Diffusion  |
| $h$            | [m]                                             | Gangtiefe                          |
| $H_S$          | [J/mol]                                         | Lösungsenthalpie                   |
| $J$            | [mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]         | Diffusionsstrom                    |
| $K$            | [-]                                             | Wellenfaktor                       |
| $M_d$          | [Nm]                                            | Drehmoment                         |
| $M_d/a^3$      | [Nm/cm <sup>3</sup> ]                           | spezifisches Drehmoment            |
| $p$            | [bar]                                           | Partialdruck                       |
| $R$            | 8,3143 [J/(mol·K)]                              | universelle Gaskonstante           |
| $S$            | [g <sub>Gas</sub> /(g <sub>Polymer</sub> ·bar)] | Sorption                           |
| $S_0$          | [g <sub>Gas</sub> /(g <sub>Polymer</sub> ·bar)] | Sorptionskonstante                 |
| $T$            | [K]                                             | absolute Temperatur                |
| $x$            | [mm]                                            | Ortskoordinate                     |
| $\eta$         | [mPas]                                          | Viskosität                         |
| $\rho$         | [g/cm <sup>3</sup> ]                            | Dichte                             |

## 9 ANHANG

### 9.1 Gerätebeschreibung

#### 9.1.1 Endgruppenbestimmung

##### Bestimmung des Gehalts an Carboxylendgruppen

Die im Folgenden beschriebene Methode dient zur Bestimmung der Carboxylendgruppen (-COOH) in amorphen Polyamiden. Der Gesamtsäuregehalt des in Benzylalkohol gelösten Polyamids wird durch eine Schnellindikatortitration mit ethylenglykolhaltiger Kaliumhydroxidlösung (KOH) gegen Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

Prüfgeräte und Prüfmittel:

Zur Dosierung der als Maßlösung verwendeten KOH-Lösung wird eine Kolbenbürette (Schott T 80/10) eingesetzt. Zusätzlich wird eine Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,0001 g benötigt. Weiterhin sind folgende Substanzen erforderlich:

- Benzoesäure p.a.
- Benzylalkohol p.a.
- Ethylenglykol p.a.
- 2-Ethylhexanol
- Kaliumhydroxid p.a. (fest, > 85 %)
- Isopropanol p.a.
- Phenolphthalein (5 %ige Lösung in Benzylalkohol)
- Stickstoff (O<sub>2</sub>-Gehalt < 0,1 %)

Durchführung der Carboxylendgruppenbestimmung:

Ca. 0,4 g±1 mg Polyamid werden unter Rühren mit 50 ml Benzylalkohol in der durch siedendes 2-Ethylhexanol beheizten Titrationsapparatur gelöst. Die Lösezeit beträgt 10 bis maximal 20 Minuten. Der Lösevorgang erfolgt zum Ausschluss von Luft unter einem Stickstoffpolster. Nachdem die Probe gelöst ist, werden 2 - 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung als Indikator zugegeben. Mit der KOH-Lösung aus der Kolbenbürette (Auflösung: 0,01 ml) wird bis zum

Farbumschlag nach rot titriert. Beim Erreichen des Äquivalenzpunktes soll die Rotfärbung mindestens 10 Sekunden anhalten. Für jede Probe werden zwei Parallelbestimmungen durchgeführt. Zur Blindwertbestimmung wird der gesamte Vorgang mit Benzylalkohol ohne gelöstes Polymer ausgeführt. Jeweils beim Anbruch einer neuen Flasche Benzylalkohol ist der Blindwert neu zu ermitteln.

### **Bestimmung des Gehalts an Aminoendgruppen**

Die Methode dient zur Bestimmung der Aminoendgruppen ( $-\text{NH}_2$ ) in amorphen Polyamiden. Es wird eine potentiometrische Titration des in m-Kresol gelösten Polyamids mit ethanolischer Perchlorsäure ( $\text{HClO}_4$ ) durchgeführt.

Prüfgeräte und Prüfmittel:

- Analysenwaage, Genauigkeit 0,0001 g
- Rührblockthermostat
- Titroprozessor Mettler DL 21 mit Kolbenbürette DV 401 und Probenwechsler ST 20
- SCHOTT TITRONIC Universal Kolbenbürette mit 2,5 L PE-Flasche für m-Kresol
- Meßelektrode: Platinelektrode DM 140-C
- 100 mL Polypropylen-Einwegbecher
- 1 L Meßkolben
- Dest. m-Kresol
- ethanolische Perchlorsäure ( $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$ )

Durchführung der Aminoendgruppenbestimmung:

0,1 bis 0,25 g der Probensubstanz werden mit einer Genauigkeit von 1 mg in einen 100 mL Einwegbecher aus Polypropylen eingewogen und mit 40 mL dest. m-Kresol aus Kolbenbürette versetzt. Der verschlossene Becher wird zum Lösen des Polymers in einem Rührblockthermostaten für ca. 15 h bei Raumtemperatur oder für 1-2 h bei 60 °C unter Magnetührung gehalten. Die Lösung wird anschließend mit 5 mL Isopropanol p.a. versetzt und potentiometrisch titriert. Dabei werden jeweils zwei Parallelbestimmungen durchgeführt. Blindversuche

erfolgen unter ansonsten gleichen Bedingungen mit 40 mL Kresol und 5 mL Isopropanol. Nach jeder Titration wird die Platinelektrode durch Eintauchen in m-Kresol und Spülen mit Isopropanol gereinigt.

### 9.1.2 Extraktbestimmung

Für die Extraktbestimmung wurden folgende Geräte und Software verwendet:

- Soxhlet bestehend aus: Rundkolben 250 ml mit Kegelschliffhülse Heißdampfextraktor 100 ml mit Kegelschliffkern
- Extraktionshülsen
- Wasserbad mit Sicherung
- Analysenwaage mit folgender Genauigkeit :  $\pm 0,1$  mg z.B. Sartorius A 200 S
- Vakuumtrockenschrank mit Ölpumpe, Trockenbedingungen: T bis 130 °C; Vakuum;  $P < 2000$  Pa
- Schale zur Einwaage
- Exsikkator mit Blaugel

Probenvorbereitung, Durchführung und Auswertung:

Bei Bedarf muss das Probenmaterial auf "Granulatgröße" zerkleinert werden.  $10 \pm 0,1$  g Granulat oder Probe in entsprechender Größe werden in einer trockenen Glasschale abgewogen und in eine Extraktionshülse gefüllt. Extrahiert wird 1 h mit  $200 \pm 10$  ml Methanol. Die Heizleistung des Wasserbades wird so eingestellt, dass exakte Überläufe stattfinden. Nach Beendigung der Extraktion lässt man die Apparatur und das Lösungsmittel noch ca. 30 min abkühlen und gibt danach die Polymerprobe in die Glasschale. Die Probe wird anschließend 18 h bei 105 °C oder > 40 h bei 75 °C und einem Druck von  $p < 2000$  Pa getrocknet. Nach der Trocknung wird die Glasschale mit Inhalt in den Exsikkator gestellt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt das Zurückwiegen der Probe.

Die Berechnung des Extraktgehaltes erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{Extraktgehalt} = \frac{\text{Einwaage} - \text{Auswaage}}{\text{Einwaage}} \cdot 100$$

Der Extraktgehalt wird in Gew.-%, die Ein- und Auswaage in g angegeben. Der Wassergehalt im Polymeren bleibt unberücksichtigt. Der Extraktgehalt wird mit 2 Stellen hinter dem Komma angegeben.

### 9.1.3 Headspace-Gaschromatographie

Die Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe wurde mittels SPME-Technik (SPME = solid phase micro-extraction) durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine Probenvorbereitungstechnik für die Gaschromatographie, die auf der Adsorption der zu untersuchenden flüchtigen Verbindungen aus dem Dampfraum über einer festen oder flüssigen Probe an einer beschichteten Fused-Silica-Kapillare (SPME-Faser) basiert. Diese Methode kommt ohne organische Lösungsmittel aus. Diese Methode ist jedoch infolge ihrer apparativen Ausstattung auf die Messung des Dampfraums über kleine Probenmengen begrenzt. Folgende apparative Ausstattung wurde für die HC-GC verwendet:

GC-MS Varian (Fa. Varian, Darmstadt) mit

Gaschromatograph: 3800

Massenspektrometer: 2000 Saturn Quadrupol-Massenspektrometer

Autosampler: 8200 CX

Säule: Optima 5-MS (l = 30 m, d = 0,25 mm)

Faser: Polyacrylat (85 µm)

Trärgas: Helium

Temperaturprogramm für die Headspace-Gaschromatographie:

Anfangstemperatur: 50 °C

Aufheizrate: 40 °C pro min auf 100 °C; 4,0 °C pro min auf 280 °C mit 35 min halten  
bei 280 °C

Absorptionsdauer: 1 h

Desorption: 2 h

Endtemperatur: 280 °C

Injektion: bei 250 °C

### **9.1.4 Thermogravimetrische Analyse**

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurden auf einem Netzsch TG 290-Gerät aufgenommen. Dazu wurden ca. 5-10 mg der PE-HD Proben an Luft mit einer Aufheizrate von 5 K/min zwischen 30 °C und 300 °C untersucht.

### **9.1.5 Melt Flow Rate**

Die Analysen zur Bestimmung der Schmelzeviskosität wurden mit dem Gerät MFI Meltfixer der SWO – Polymertechnik GmbH, Krefeld, durchgeführt. Die Messung erfolgt nach DIN EN ISO 1133.

## **9.2 Stoffdaten**

Im Folgenden sind die Stoffdaten der verwendeten Materialien Kohlendioxid, Polyamid 12 und Polyethylen hoher Dichte beschrieben. Weitere Informationen sind der, in den jeweiligen Kapiteln, angegebenen Literatur zu entnehmen.

### **9.2.1 Kohlendioxid**

Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) ist ein geruch-, geschmack- und farbloses, nicht brennbares und ungiftiges Gas. In der Atemluft liegt eine CO<sub>2</sub>-Konzentration von ca. 0,04 Vol.-% vor. Es besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,85 kg/m<sup>3</sup> (bei 15 °C und 1 bar) und ist damit ca. 1,5 mal so schwer wie Luft. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) beträgt 9.100 mg/m<sup>3</sup>. Das für die Extraktion verwendete CO<sub>2</sub> wird in Stahlflaschen mit einem Reinheitsgehalt von 99,7 % angefordert. Weitere Eigenschaften des CO<sub>2</sub> sind der Tabelle 9-1 bzw. [NN03d, NN05b] zu entnehmen. Der Gehalt an Nebenbestandteilen ist in Tabelle 9-2 aufgelistet.

Tabelle 9-1: Eigenschaften von CO<sub>2</sub> [NN03d, NN05b]Table 9-1: Properties of CO<sub>2</sub> [NN03d, NN05b]

| Eigenschaft                                              | Einheit              | Wert             |
|----------------------------------------------------------|----------------------|------------------|
| Dampfdruck (20 °C)                                       | [hPa]                | 57,29            |
| Druck am Tripelpunkt                                     | [bar]                | 5,81             |
| kritische Temperatur                                     | [°C]                 | 31,06 (304,21 K) |
| kritischer Druck                                         | [bar]                | 73,83            |
| MAK-Wert                                                 | [mg/m <sup>3</sup> ] | 9100             |
| Molmasse                                                 | [g/mol]              | 44,01            |
| relative Dichte bezogen auf trockene Luft (15 °C, 1 bar) |                      | 1,528            |
| Siedetemperatur (1,013 bar)                              | [°C]                 | -78,5 (194,65 K) |
| Temperatur am Tripelpunkt                                | [°C]                 | -56,6            |

Tabelle 9-2: Gehalt an Nebenbestandteilen im CO<sub>2</sub> [NN05b]Table 9-2: Content of minor components in CO<sub>2</sub> [NN05b]

| Nebenbestandteil              | Wert [ppm] |
|-------------------------------|------------|
| Sauerstoff und Stickstoff     | ≤ 500      |
| Wasser                        | ≤ 250      |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> | ≤ 50       |

### 9.2.2 Polyamid 12, Typ Vestamid X1852

Tabelle 9-3: Stoffdaten für Vestamid L1852

Table 9-3: Data of Vestamid L1852

| Stoffdaten             | Vestamid X1852 | Quelle      |
|------------------------|----------------|-------------|
| θ <sub>b</sub> [°C]    | 260            | [Sae04]     |
| c <sub>p</sub> [J/gK]  | 2,615          | DSC-Messung |
| λ [W/mK]               | 0,3            | [Sae04]     |
| ρ [kg/m <sup>3</sup> ] | 1020           | [Sae04]     |
| Carreauparameter A     | 1534           | [Wur02]     |
| Carreauparameter B     | 0,010705       | [Wur02]     |
| Carreauparameter C     | 0,7119         | [Wur02]     |

Die Daten aus der DSC-Analyse und der Viskositätsmessung sind [Fio02] bzw. Kapitel 9.3.1 zu entnehmen.

### 9.2.3 Polyamid 12, Typ Vestamid L1901

Tabelle 9-4: Stoffdaten für Vestamid L1901

Table 9-4: Data of Vestamid L1901

| Stoffdaten         | Vestamid L1901 | Quelle      |
|--------------------|----------------|-------------|
| $\theta_b$ [°C]    | 230            | [Sae04]     |
| $c_p$ [J/gK]       | 2,686          | DSC-Messung |
| $\lambda$ [W/mK]   | 0,3            | [Sae04]     |
| $\rho$ [kg/m³]     | 1020           | [Sae04]     |
| Carreauparameter A | 633,9          | [Wur02]     |
| Carreauparameter B | 0,014192       | [Wur02]     |
| Carreauparameter C | 0,8993         | [Wur02]     |

Die Daten aus der DSC-Analyse und der Viskositätsmessung sind [Fio02] bzw. Kapitel 9.3.2 zu entnehmen.

### 9.2.4 Polyethylen hoher Dichte, Typ Lupolen 4261 A

#### Rheologische Eigenschaften

| Eigenschaften         | Wert | Einheit    |
|-----------------------|------|------------|
| Melt volume-flow rate | 0,1  | cm³/10 min |
| Temperatur            | 190  | °C         |
| Gewicht               | 2,16 | kg         |

#### Mechanische Eigenschaften

| Eigenschaften              | Wert | Einheit |
|----------------------------|------|---------|
| Zugmodul (1 mm/min)        | 850  | MPa     |
| Streckspannung (50 mm/min) | 24   | MPa     |
| Bruchdehnung (50 mm/min)   | > 50 | %       |
| Bruchspannung (5 mm/min)   | -    | MPa     |
| Bruchdehnung (5 mm/min)    | -    | %       |
| Zug-Kriechmodul 1 h        | 360  | MPa     |
| Zug-Kriechmodul 1000 h     | 250  | MPa     |

### Thermische Eigenschaften

| Eigenschaften                             | Wert | Einheit |
|-------------------------------------------|------|---------|
| Schmelztemperatur (10 °C/min)             | 130  | °C      |
| Erweichungstemperatur Vicat (50 °C/h 50N) | 75   | °C      |

Weitere Daten sind [NN06] zu entnehmen.

### 9.3 Erforderliche Eingabedaten für MOREX

Die Liste der erforderlichen Datensätze ist [Gre94] entnommen:

#### Betriebspunkt:

- Massedurchsatz
- Masseintrittstemperatur
- Drehzahl
- Iterationsschrittweite der Berechnung (Bilanzraumlänge)

#### Maschinendaten:

- Schneckendurchmesser
- Achsabstand
- Radiales Schneckenstegspiel
- Spiel im Zwickelspalt
- Gangzahl

#### für Fördererelemente:

- Schneckengangsteigung

#### für Knetelemente:

- Breite der Knetscheiben
- Versatzwinkel

#### Materialdaten:

a) als Funktion der Temperatur (4 Stützstellen):

- Wärmeleitfähigkeit
- Wärmekapazität
- Dichte

b) Viskositätsdaten

- Carreauparameter
- Standardtemperatur und Bezugstemperatur

### 9.3.1 Ermittlung der Carreauparameter für X1852

Die Ermittlung der Carreauparameter erfolgt aus Viskositätsmessung und sind der Tabelle 9-3 zu entnehmen. Die aufgenommenen Werte sind in Bild 9-1 aufgetragen.

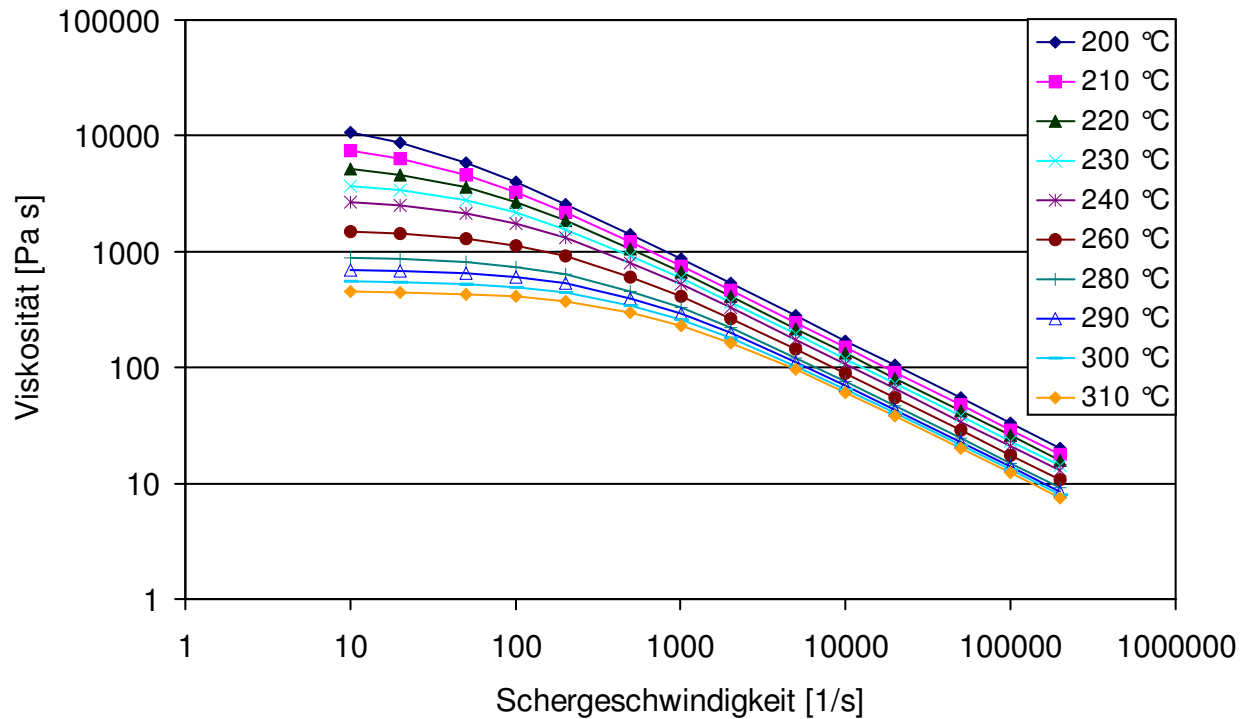


Bild 9-1: Viskositätsmessung von Polyamid X1852

Fig. 9-1: Viscosity determination of Polyamid X1852

Die Konstanten ( $k_1$ - $k_5$ ) des Carreau-WLF-Ansatzes betragen für X1852:

$$k_1 = 1534$$

$$k_2 = 0,005368$$

$$k_3 = 0,7119$$

$$k_4 = 260$$

$$k_5 = 93,41$$

### 9.3.2 Ermittlung der Carreauparameter für L1901

Die Ermittlung der Carreauparameter erfolgt aus Viskositätsmessung und sind der Tabelle 9-4 zu entnehmen. Die aufgenommenen Werte sind in Bild 9-2 aufgetragen.

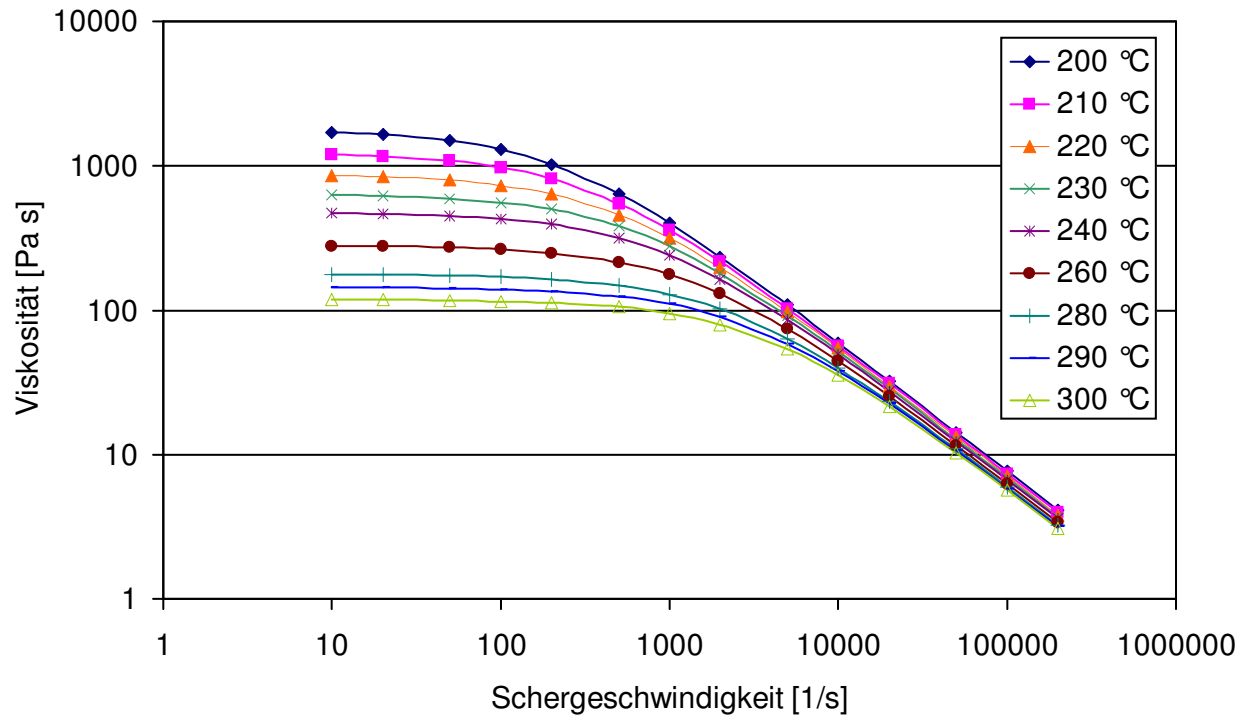


Bild 9-2: Viskositätsmessung von Polyamid L1901

Fig. 9-2: Viscosity determination of Polyamid L1901

Die Konstanten ( $k_1$ - $k_5$ ) des Carreau-WLF-Ansatzes betragen für L1901:

$$k_1 = 633,9$$

$$k_2 = 0,001518$$

$$k_3 = 0,8993$$

$$k_4 = 230$$

$$k_5 = 70,46$$

## 9.4 Versuchsbeschreibung und Versuchsparameter

### 9.4.1 Magnetschwebewaage

Zur Messung der Extraktionswirkung in der Schmelze werden alle Proben vor Beginn der Messung eine halbe Stunde in der Magnetschwebewaage aufgeschmolzen. Anschließend wird die Messzelle mit CO<sub>2</sub> gefüllt. Zur Bestimmung der Desorption des CO<sub>2</sub> muss eine neue Messwerterfassung gestartet werden bevor das CO<sub>2</sub> abgelassen wird. Die eingestellten Versuchsparameter und die Analysenergebnisse sind in Tabelle 9-5 aufgelistet.

*Tabelle 9-5: Versuchsparameter und Analysenergebnisse der Extraktion mittels Hochdruckmagnetschwebewaage*

*Table 9-5: Test conditions and analytical results of the extraction in a magnet suspension balance*

| Versuchs-<br>nummer | $T_{soll}$<br>[°C] | $p_{soll}$<br>[bar] | Gesamt-<br>dauer<br>[h] | CO <sub>2</sub> -Zufuhr | Einwaage<br>[g] | Gewichts-<br>änderung<br>[%] | Trocknung<br>bei 80 °C<br>[h] |
|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| M-1-1               | 220                | 100                 | 4                       | einmalig                | 1,26            | -16,3                        | 15                            |
| M-1-2               | 220                | 200                 | 4                       | einmalig                | 0,7374          | +0,35                        | 24                            |
| M-1-3               | 220                | 100                 | 1                       | kontinuierlich          | 0,7699          | -17,7                        | 27                            |
| M-1-4               | 220                | 200                 | 1                       | kontinuierlich          | 0,935           | -3,64                        | 18                            |
| M-1-5               | 220                | 1                   | 4                       | Blindprobe              | 1,3475          | -5,94                        | 24                            |
| M-1-6               | 220                | 1                   | 1                       | Blindprobe              | 1,5487          | -1,03                        | 27                            |
| M-1-8               | 50                 | 100                 | 4                       | kontinuierlich          | 1,6741          | +0,4                         | 19                            |
| M-1-9               | 50                 | 200                 | 4                       | kontinuierlich          | 1,7361          | -2,7                         | 21                            |

### 9.4.2 Autoklav

*Tabelle 9-6: Versuchsparameter der Extraktion mittels eines Autoklaven*

*Table 9-6: Test conditions of the extraction in an autoclave*

| Versuchs-<br>nummer | $T_{soll}$<br>[°C] | $P_{soll}$<br>[bar] | Versuchs-<br>dauer<br>[h] | Ein-<br>waage<br>[g] | CO <sub>2</sub> -Zufuhr | Trocknung<br>bei 80 °C<br>[h] |
|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------------|
| A 1                 | 85                 | 100                 | 6                         | 122,7                | stündl. erneuert        | 15                            |
| A 2                 | 85                 | 200                 | 6                         | 112,2                | stündl. erneuert        | 24                            |
| A 3                 | 40                 | 100                 | 6                         | 124,8                | stündl. erneuert        | 23                            |
| A 4                 | 40                 | 200                 | 6                         | 110,4                | stündl. erneuert        | 20                            |

Tabelle 9-7: Erreichte Drücke und Temperaturen nach CO<sub>2</sub>-Erneuerung im AutoklavenTable 9-7: Reached pressure and temperature after CO<sub>2</sub>-changing in an autoclave

| Versuchs-<br>nummer | $p_1$<br>[bar] | $T_1$<br>[°C] | $p_2$<br>[bar] | $T_2$<br>[°C] | $p_3$<br>[bar] | $T_3$<br>[°C] | $p_4$<br>[bar] | $T_4$<br>[°C] | $p_5$<br>[bar] | $T_5$<br>[°C] | $p_6$<br>[bar] | $T_6$<br>[°C] |
|---------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| A-1-1               | 106            | 84            | 103            | 84            | 103            | 88            | 101            | 86            | 99,5           | 86            | 104            | 86            |
| A-1-2               | 200            | 74            | 190            | 70            | 212            | 80            | 206            | 87            | 210            | 88            | 204            | 88            |
| A-1-3               | 106            | 40            | 103            | 41            | 101            | 44            | 100            | 43            | 101            | 43            | 91             | 43            |
| A-1-4               | 196            | 48            | 170            | 43            | 185            | 43            | 185            | 43            | 190            | 42            | 185            | 44            |

### 9.4.3 Extrusionsversuche

#### 9.4.3.1 Vestamid X1852

Folgende Parameter wurden bei den einzelnen Versuchen eingestellt:

Polymerstrom:  $\dot{m}_{PA12} = 4 \text{ kg/h}$ , CO<sub>2</sub>-Strom:  $\dot{m}_{CO_2} = 2 \text{ kg/h}$

Tabelle 9-8: Versuchsparameter zur Extraction von Vestamid X1852

Table 9-8: Test data for the extraction of Vestamid X1852

| Versuchs-<br>nummer | $T_1$<br>[°C] | $T_2$<br>[°C] | $T_3$<br>[°C] | $T_4$<br>[°C] | $T_5$<br>[°C] | $T_6$<br>[°C] | $T_7$<br>[°C] | Drehzahl<br>[min <sup>-1</sup> ] | ohne<br>CO <sub>2</sub> | mit<br>CO <sub>2</sub> |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| E-1-01              | 260           | 270           | 270           | 275           | 275           | 270           | 270           | 100                              | x                       |                        |
| E-1-02              | 260           | 270           | 270           | 275           | 275           | 270           | 270           | 100                              |                         | x                      |
| E-1-03              | 260           | 270           | 270           | 275           | 275           | 270           | 270           | 150                              | x                       |                        |
| E-1-04              | 260           | 270           | 270           | 275           | 275           | 270           | 270           | 150                              |                         | x                      |
| E-1-05              | 260           | 270           | 270           | 275           | 275           | 270           | 270           | 200                              | x                       |                        |
| E-1-06              | 260           | 270           | 270           | 275           | 275           | 270           | 270           | 200                              |                         | x                      |
| E-1-07              | 260           | 285           | 285           | 290           | 290           | 285           | 285           | 100                              | x                       |                        |
| E-1-08              | 260           | 285           | 285           | 290           | 290           | 285           | 285           | 100                              |                         | x                      |
| E-1-09              | 260           | 285           | 285           | 290           | 290           | 285           | 285           | 150                              | x                       |                        |
| E-1-10              | 260           | 285           | 285           | 290           | 290           | 285           | 285           | 150                              |                         | x                      |
| E-1-11              | 260           | 285           | 285           | 290           | 290           | 285           | 285           | 200                              | x                       |                        |
| E-1-12              | 260           | 285           | 285           | 290           | 290           | 285           | 285           | 200                              |                         | x                      |
| E-1-13              | 260           | 300           | 300           | 305           | 305           | 300           | 300           | 100                              | x                       |                        |
| E-1-14              | 260           | 300           | 300           | 305           | 305           | 300           | 300           | 100                              |                         | x                      |
| E-1-15              | 260           | 300           | 300           | 305           | 305           | 300           | 300           | 150                              | x                       |                        |
| E-1-16              | 260           | 300           | 300           | 305           | 305           | 300           | 300           | 150                              |                         | x                      |
| E-1-17              | 260           | 300           | 300           | 305           | 305           | 300           | 300           | 200                              | x                       |                        |
| E-1-18              | 260           | 300           | 300           | 305           | 305           | 300           | 300           | 200                              |                         | x                      |

Die Temperaturen  $T_1$  bis  $T_7$  bezeichnen die soll-Temperaturen entlang des Extrudergehäuses mit  $T_1$  als Temperatur des Einzugsbereiches und  $T_7$  als Werkzeugtemperatur.

*Tabelle 9-9: Gemessene Schmelzetemperaturen und Drehmomente während der Extraktion von Vestamid X1852*

*Table 9-9: Measured melting points and torques during the extraction of Vestamid X1852*

| Versuchsnummer | Schmelzetemperatur<br>[°C] | Drehmoment<br>[%] |
|----------------|----------------------------|-------------------|
| E-1-01         | 310                        | 62                |
| E-1-02         | 278                        | 89 - 94           |
| E-1-03         | 285                        | 60                |
| E-1-04         | 306                        | 87-111            |
| E-1-05         | 325                        | 70                |
| E-1-06         | 293                        | 87-100            |
| E-1-07         | 310                        | 62                |
| E-1-08         | 280                        | 79-88             |
| E-1-09         | 320                        | 63                |
| E-1-10         | 328                        | 80-94             |
| E-1-11         | 340                        | 70                |
| E-1-12         | 330                        | 80-90             |
| E-1-13         | 330                        | 60                |
| E-1-14         | 324                        | 78-86             |
| E-1-15         | 340                        | 55                |
| E-1-16         | 332                        | 70-82             |
| E-1-17         | 343                        | 55                |
| E-1-18         | 323                        | 75-85             |

Bei Zudosierung des CO<sub>2</sub> stellen sich folgende Druckminima und –maxima ein, die über die in Bild 4-13 abgebildeten Druckaufnehmer aufgezeichnet werden:

*Tabelle 9-10: Gemessene Druckmaxima und –minima während der Extraktion von Vestamid X1852*

*Table 9-10: Measured pressure maxima and minima during the extraction of Vestamid X1852*

| Versuchsnummer | Maximaldruck [bar] |       |       | Minimaldruck [bar] |       |       |
|----------------|--------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|
|                | $p_1$              | $p_2$ | $p_3$ | $p_1$              | $p_2$ | $p_3$ |
| E-1-02         | 86                 | 86    | 69    | 132                | 126   | 88    |
| E-1-04         | 82                 | 78    | 36    | 133                | 125   | 92    |
| E-1-06         | 77                 | 72    | 24    | 135                | 128   | 78    |
| E-1-08         | 92                 | 87    | 72    | 127                | 121   | 92    |
| E-1-10         | 85                 | 79    | 49    | 106                | 100   | 66    |
| E-1-12         | 86                 | 91    | 47    | 109                | 115   | 88    |
| E-1-14         | 79                 | 85    | 50    | 123                | 128   | 100   |
| E-1-16         | 82                 | 88    | 59    | 128                | 135   | 114   |

|        |    |    |    |     |     |     |
|--------|----|----|----|-----|-----|-----|
| E-1-18 | 82 | 87 | 82 | 136 | 142 | 109 |
|--------|----|----|----|-----|-----|-----|

Abgesehen von der Bestimmung des Extraktgehaltes werden die in der Tabelle aufgelisteten Analysen jeweils zweifach an jeder Probe durchgeführt. Das ursprüngliche Granulat ist mit folgenden Partienummern gekennzeichnet:

Charge 1: Pt. 712891/4

Charge 2: Pt. 723018

*Tabelle 9-11: Ermittelte Analysenwerte von Vestamid X1852*

*Table 9-11: Measured analytical results of Vestamid X1852*

| Versuchs-<br>Nummer | Viskositäts-<br>zahl<br>[ml/g] | COOH-<br>Endgruppen<br>[mmol/kg] | NH <sub>2</sub> -<br>Endgruppen<br>[mmol/kg] | LL-Gehalt<br>[Gew.-%] | Extrakt-<br>Gehalt<br>[Gew.-%] |
|---------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Charge 1            | 2,12/2,12                      | 42/42                            | 20                                           | 0,32/0,32             | 0,83/0,83                      |
| E-1-01              | 2,13/2,14                      | 45/44                            | 17/16                                        | 0,27/0,27             | 0,94                           |
| E-1-02              | 2,16/2,17                      | 40/40                            | 2/8                                          | 0,22/0,22             | 1,13                           |
| E-1-03              | 2,21/2,19                      | 41/41                            | 11/11                                        | 0,28/0,29             | 1,18                           |
| E-1-04              | 2,23/2,24                      | 37/37                            | 6/5                                          | 0,22/0,22             | 1,02                           |
| E-1-05              | 2,02/2,01                      | 51/52                            | 24/24                                        | 0,27/0,27             | 0,77                           |
| E-1-06              | 2,26/2,27                      | 38/38                            | 5/4                                          | 0,19/0,19             | 1,17                           |
| E-1-07              | 2,09/2,09                      | 45/46                            | 16/14                                        | 0,27/0,28             | 0,84                           |
| E-1-08              | 2,20/2,20                      | 38/38                            | 6/7                                          | 0,21/0,21             | 1,09                           |
| E-1-09              | 2,00/1,99                      | 46/47                            | 15/17                                        | 0,26/0,27             | 0,98                           |
| E-1-10              | 2,14/2,15                      | 40/40                            | 10/12                                        | 0,21/0,21             | 1,16                           |
| Charge 2            | 2,11/2,12                      | 46/45                            | 18/19                                        | 0,26/0,28             | 0,59                           |
| E-1-11              | 2,07/2,08                      | 48/48                            | 17/16                                        | 0,24/0,25             | 0,89                           |
| E-1-12              | 2,10/2,10                      | 45/45                            | 11/10                                        | 0,19/0,20             | 1,08                           |
| E-1-13              | 2,03/2,04                      | 52/54                            | 18/19                                        | -                     | -                              |
| E-1-14              | 2,07/2,07                      | 50/47                            | 11/11                                        | -                     | -                              |
| E-1-15              | 1,99/1,99                      | 47/48                            | 22/23                                        | -                     | -                              |
| E-1-16              | 2,00/2,00                      | 42/43                            | 13/13                                        | -                     | -                              |
| E-1-17              | 1,97/1,97                      | 41/42                            | 24/23                                        | -                     | -                              |
| E-1-18              | 1,68/1,68                      | 57/57                            | 20/20                                        | -                     | -                              |

### 9.4.3.2 Vestamid L1901

Folgende Parameter wurden bei den einzelnen Versuchen eingestellt:

Polymerstrom:  $\dot{m}_{PA12} = 4 \text{ kg/h}$ , CO<sub>2</sub>-Strom:  $\dot{m}_{CO_2} = 2 \text{ kg/h}$

*Tabelle 9-12: Versuchsparameter zur Extraction von Vestamid L1901*

*Table 9-12: Test data for the extraction of Vestamid L1901*

| Versuchs-<br>nummer | $T_1$<br>[°C] | $T_2$<br>[°C] | $T_3$<br>[°C] | $T_4$<br>[°C] | $T_5$<br>[°C] | $T_6$<br>[°C] | $T_7$<br>[°C] | Drehzahl<br>[min <sup>-1</sup> ] | ohne<br>CO <sub>2</sub> | mit<br>CO <sub>2</sub> |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| E-2-01              | 200           | 220           | 220           | 225           | 225           | 220           | 220           | 100                              | x                       |                        |
| E-2-02              | 200           | 220           | 220           | 225           | 225           | 220           | 220           | 100                              |                         | x                      |
| E-2-03              | 200           | 220           | 220           | 225           | 225           | 220           | 220           | 150                              | x                       |                        |
| E-2-04              | 200           | 220           | 220           | 225           | 225           | 220           | 220           | 150                              |                         | x                      |
| E-2-05              | 200           | 220           | 220           | 225           | 225           | 220           | 220           | 200                              | x                       |                        |
| E-2-06              | 200           | 220           | 220           | 225           | 225           | 220           | 220           | 200                              |                         | x                      |
| E-2-07              | 200           | 235           | 235           | 240           | 240           | 235           | 235           | 100                              | x                       |                        |
| E-2-08              | 200           | 235           | 235           | 240           | 240           | 235           | 235           | 100                              |                         | x                      |
| E-2-09              | 200           | 235           | 235           | 240           | 240           | 235           | 235           | 150                              | x                       |                        |
| E-2-10              | 200           | 235           | 235           | 240           | 240           | 235           | 235           | 150                              |                         | x                      |
| E-2-11              | 200           | 235           | 235           | 240           | 240           | 235           | 235           | 200                              | x                       |                        |
| E-2-12              | 200           | 235           | 235           | 240           | 240           | 235           | 235           | 200                              |                         | x                      |
| E-2-13              | 200           | 250           | 250           | 255           | 255           | 250           | 250           | 100                              | x                       |                        |
| E-2-14              | 200           | 250           | 250           | 255           | 255           | 250           | 250           | 100                              |                         | x                      |
| E-2-15              | 200           | 250           | 250           | 255           | 255           | 250           | 250           | 150                              | x                       |                        |
| E-2-16              | 200           | 250           | 250           | 255           | 255           | 250           | 250           | 150                              |                         | x                      |
| E-2-17              | 200           | 250           | 250           | 255           | 255           | 250           | 250           | 200                              | x                       |                        |
| E-2-18              | 200           | 250           | 250           | 255           | 255           | 250           | 250           | 200                              |                         | x                      |

*Tabelle 9-13: Versuchsdaten zur Extraktion von Vestamid L1901*

*Table 9-13: Test data for the extraction of Vestamid L1901*

| Versuchsnummer | Schmelzetemperatur<br>[°C] | Drehmoment<br>[%] |
|----------------|----------------------------|-------------------|
| E-2-01         | 253                        | 72                |
| E-2-02         | 242                        | 86-96             |
| E-2-03         | 255                        | 78                |

|        |     |        |
|--------|-----|--------|
| E-2-04 | 233 | 90-104 |
| E-2-05 | 260 | 75     |
| E-2-06 | 248 | 84-95  |
| E-2-07 | 276 | 65     |
| E-2-08 | 268 | 86-99  |
| E-2-09 | 280 | 70     |
| E-2-10 | 273 | 84-94  |
| E-2-11 | 280 | 65     |
| E-2-12 | 272 | 79-91  |
| E-2-13 | 268 | 55     |
| E-2-14 | 268 | 83-97  |
| E-2-15 | 272 | 61     |
| E-2-16 | 277 | 72-86  |
| E-2-17 | 283 | 60     |
| E-2-18 | 270 | 72-80  |

Die Temperaturen  $T_1$  bis  $T_7$  bezeichnen die soll-Temperaturen entlang des Extrudergehäuses mit  $T_1$  als Temperatur des Einzugsbereiches und  $T_7$  als Werkzeugtemperatur.

Bei Zudosierung des CO<sub>2</sub> stellen sich folgende Druckminima und –maxima ein, die über die in Bild 4-13 abgebildeten Druckaufnehmer aufgezeichnet werden:

*Tabelle 9-14: Gemessene Druckmaxima und –minima während der Extraktion von Vestamid L1901*

*Table 9-14: Measured pressure maxima and minima during the extraction of Vestamid L1901*

| Versuchs-<br>nummer | Maximaldruck [bar] |       |       | Minimaldruck [bar] |       |       |
|---------------------|--------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|
|                     | $p_1$              | $p_2$ | $p_3$ | $p_1$              | $p_2$ | $p_3$ |
| E-2-02              | 86                 | 89    | 68    | 122                | 128   | 96    |
| E-2-04              | 78                 | 82    | 40    | 89                 | 96    | 78    |
| E-2-06              | 83                 | 86    | 79    | 125                | 128   | 68    |
| E-2-08              | 81                 | 85    | 81    | 126                | 130   | 100   |
| E-2-10              | 85                 | 88    | 77    | 107                | 111   | 92    |
| E-2-12              | 83                 | 87    | 75    | 119                | 123   | 108   |
| E-2-14              | 95                 | 98    | 86    | 135                | 139   | 139   |
| E-2-16              | 96                 | 100   | 84    | 124                | 127   | 105   |
| E-2-18              | 81                 | 84    | 80    | 110                | 112   | 96    |

Abgesehen von der Bestimmung des Extraktgehaltes werden die in der Tabelle aufgelisteten Analysen jeweils zweifach an jeder Probe durchgeführt. Das ursprüngliche Granulat ist mit folgenden Partienummern gekennzeichnet:

Charge 1: Pt. 732196/4

Charge 2: Pt. 732140/4

*Tabelle 9-15: Ermittelte Analysenwerte von Vestamid L1901*

*Table 9-15: Measured analytical results of Vestamid L1901*

| <b>Versuchs-<br/>Nummer</b> | <b>Viskositäts-<br/>zahl<br/>[ml/g]</b> | <b>COOH-<br/>Endgruppen<br/>[mmol/kg]</b> | <b>NH2-<br/>Endgruppen<br/>[mmol/kg]</b> | <b>LL-Gehalt<br/>[Gew.-%]</b> | <b>Extrakt-<br/>Gehalt<br/>[Gew.-%]</b> |
|-----------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|
| Einsatz 1                   | 1,87-1,87                               | 66-67                                     | 10-11                                    | 0,21-0,23                     | 0,84                                    |
| E-2-01                      | 1,84-1,84                               | 60-63                                     | 6-6                                      | 0,19-0,18                     | 0,83                                    |
| E-2-02                      | 1,83-1,82                               | 62-63                                     | 5-5                                      | 0,18-0,20                     | 0,54                                    |
| E-2-03                      | 1,84-1,86                               | 61-59                                     | 6-5                                      | -                             | -                                       |
| E-2-04                      | 1,73-1,73                               | 59-59                                     | 4-5                                      | -                             | -                                       |
| E-2-05                      | 1,82-1,82                               | 59-62                                     | 7-6                                      | 0,20-0,18                     | 0,54                                    |
| E-2-06                      | 1,79-1,79                               | 59-58                                     | 4-4                                      | 0,19-0,21                     | 0,73                                    |
| E-2-07                      | 1,83-1,83                               | 61-60                                     | 5-7                                      | 0,22-0,21                     | 1,01                                    |
| E-2-08                      | 1,80-1,80                               | 59-60                                     | 5-5                                      | 0,19                          | 0,18                                    |
| E-2-09                      | 1,81-1,84                               | 59-58                                     | 6-6                                      | -                             | -                                       |
| E-2-10                      | 1,79-1,79                               | 57-61                                     | 6-5                                      | -                             | -                                       |
| Einsatz 2                   | 1,88-1,88                               | 66-67                                     | 18-19                                    | 0,21-0,21                     | 0,86                                    |
| E-2-11                      | 1,82-1,83                               | 62-61                                     | 6-6                                      | 0,20-0,20                     | 0,9                                     |
| E-2-12                      | 1,80-1,80                               | 62-61                                     | 8-8                                      | 0,16-0,15                     | 0,84                                    |
| E-2-13                      | 1,83-1,83                               | 56-57                                     | 5-6                                      | 0,19-0,21                     | 1,02                                    |
| E-2-14                      | 1,80-1,80                               | 62-61                                     | 4-5                                      | 0,16-0,17                     | 1,05                                    |
| E-2-15                      | 1,81-1,81                               | 65-63                                     | 6-7                                      | -                             | -                                       |
| E-2-16                      | 1,81-1,81                               | 61-61                                     | 5-5                                      | -                             | -                                       |
| E-2-17                      | 1,80-1,80                               | 65-63                                     | 8-7                                      | 0,18-0,20                     | 0,77                                    |
| E-2-18                      | 1,80-1,80                               | 65-64                                     | 5-5                                      | 0,16-0,15                     | 1,14                                    |

## 9.5 Auslegung des Drucktopfes

Die Auslegung des Drucktopfes erfolgt nach [Gol96] wie folgt:

Limitierend für die Festigkeit ist die Axiallast:

$$K_s \cdot \sigma_A \leq R_m \quad (9.1)$$

mit dem Sicherheitsfaktor  $K_S$  der Axialspannung  $\sigma_A$  und der Zugfestigkeit  $R_m$ . Mit Hilfe der Kesselformel

$$\sigma_A = p \cdot \frac{r}{2d} \quad (9.2)$$

ergibt sich:

$$K_s \cdot p \cdot \frac{r}{2d} \leq R_m \quad (9.3)$$

$$d \geq K_s \cdot p \cdot \frac{r}{2R_m} \quad (9.4)$$

Mit den Annahmen:  $p = 400$  bar

$$R_m = 520 \text{ N/mm}^2 \text{ (Zugfestigkeit für St52)}$$

$$r = 40 \text{ mm}$$

$$K_S = 2,5$$

ergibt sich für  $d = 3,896$  mm.

Die Festigkeit ist demnach mit einem  $d = 20$  mm ausreichend erfüllt.

## LEBENS LAUF

### Persönliche Daten

|              |                    |
|--------------|--------------------|
| Name         | Stephanie Lambertz |
| Geburtsdatum | 24.01.1968         |
| Geburtsort   | Oberhausen         |
| Nationalität | deutsch            |

### Ausbildung

|               |                                                                                            |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 08/75 - 06/79 | Grundschule Aachen                                                                         |
| 08/79 - 06/85 | Realschule Aachen                                                                          |
| 08/85 - 05/89 | Gymnasium Aachen                                                                           |
| 10/90 - 04/00 | Diplomstudiengang Chemie an der RWTH Aachen<br>Vertiefungsrichtung: Makromolekulare Chemie |
| 04/00 - 10/00 | Diplomarbeit am Institut für Kunststoffverarbeitung, Aachen                                |

### Berufstätigkeit

|               |                                                                                                                                               |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10/00 - 02/01 | studentische Hilfskraft am Institut für<br>Kunststoffverarbeitung                                                                             |
| 10/94 - 09/00 | studentische Hilfskraft am Deutschen<br>Teppich-Forschungsinstitut (TFI)                                                                      |
| 05/01 – 04/06 | Promotion am Institut für Kunststoffverarbeitung in<br>der Abteilung Extrusion, Arbeitsgebiet: Reaktive Extrusion,<br>Aufbereitung, Recycling |

### Praktische Tätigkeit

|               |                                   |
|---------------|-----------------------------------|
| 8/89 - 02/90  | Werbeagentur Thouet in Aachen     |
| 02/01 - 05/01 | Dow Chemicals in den Niederlanden |

Aachen, im April 2007