Kompositwerkstoffe aus Kombinationen von Polyurethan-Reststoffen (Forschungskooperation mit Bulgarien)

Denitsa Georgieva, Sanchi Nenkova, Hans-Dieter Hunger, Gerhard Behrendt

1. Einführung

Die Herstellung von Polyurethanen (PUR) als einem der Massenkunststoffe, die in einer großen Vielfalt vor allem in hochwertigen Produkten eingesetzt werden, hat im Jahre 2004 die Grenze von 8 Mio. t/a deutlich überschritten und wird im Jahr 2005 nahe an die 9 Mio. t/a-Grenze herankommen. Gegenwärtig bereiten vor allem auf der einen Seite der Preisanstieg von bis zu 100% im Jahre 2004 und zum anderen große Mengen an Produktionsreststoffen bzw. Abfällen aus der Kreislaufwirtschaft Probleme. Diese erfordern neue Lösungen zu ihrer Verwertung, z. B. von Blockweisschaum-Produktionsabfällen, von Integralschaumstoffabfällen oder von rücknahmepflichtigen Konsumgütern, z. B. Elektronikschrott, elektrischen Haushaltsgeräten oder ab 2005 Altautomobilen.

Im Rahmen von FuE-Vorhaben mit der regionalen Wirtschaft wurden an der Technischen Fachhochschule Wildau mehrere neue Lösungen erarbeitet, von denen hier die technische Lösung aus der Kombination von PUR-Hartschaumstoffabfällen aus der Kühlschranksdemontage bzw. von Verschnitten aus Produkten der Kfz.-Innenraumgestaltung und von Bindemitteln auf der Basis von PUR-Weisschaumstoffen dargestellt werden soll. Typische Abfälle von harten PUR entstehen während des Zuschnitts von glasfaserverstärkten Polyurethan-Hartschaumstoffen (PUR-HS), die z. B. als Himmel in Automobilen eingesetzt werden. Die Glasfasern im Schaum verhindern eine anderweitige Lösung der Wiederverwertung.

Komposite aus Polyurethan-Hartschaumstoffpartikeln und isocyanathaltigen Bindemitteln werden nach verschiedenen Verfahren hergestellt. So wird z. B. zerkleinerter PUR-HS mit einer durchschnittlichen Teilchengröße oberhalb 2 mm zunächst mit Wasser benetzt, mit 3 bis 25 Gew.-% eines auf Polyisocyanaten basierenden flüssigen Klebstoffs versetzt und in einer Presse einem Druck von 5 Bar bei einer Temperatur von 130°C 8 Minuten ausgesetzt [1]. Die für dieses Verfahren verwendeten Bindemittel sind in der Regel flüssige Prepolymere von Polyisocyanaten, die aus den Polyisocyanaten, Hydroxylverbindungen und weiterhin z. B. Lignin oder cyclischen Alkenylestern [2] bestehen. Für die Herstellung dieser Komposite ist ein Befeuchtungsschritt zwingend erforderlich [3]. Die flüssigen Isocyanate werden dabei in einem mehrstufigen Herstellungsprozeß der Komposite unmittelbar nach der Anfeuchtung der Feststoffteilchen eingedüst, wobei das Eindüsen des hochreaktiven Polyisocyanats die Problemstelle des Gesamtverfahrens darstellt [3].

Die Herstellung der flüssigen Prepolymeren ist ebenfalls beschrieben, z. B. in [4]. Alternativen zu diesen Verfahren sind die Verwendung der PUR-HS-Teilchen und zusätzlicher Füllstoffe, z. B. Dolomit, wobei kein weiteres Bindemittel

verwendet wird [5]. Weiterhin kann auf die Herstellung der Prepolymeren verzichtet werden, wenn Polyole, Polyisocyanate, Katalysatoren und andere Zusatzstoffe über einen Mischkopf direkt eingedüst werden [6].

Komposite auf der Basis von Holz und verschiedenen Bindemitteln auf der Basis von Polyestern oder Polyurethanen wurden im Rahmen der Kooperation der Technischen Fachhochschule Wildau und der Universität für Chemische Technologie und Metallurgie Sofia im Rahmen von Diplomarbeiten entwickelt [7]. Komposite aus Holz [8] und Polyurethan-Prepolymeren auf der Basis von Recyclatpolyolen konnten ebenfalls im Rahmen von Arbeiten zu einer Dissertation hergestellt werden.

Dieses für Holz und Polyurethan-Bindemittel entwickelte Verfahren sollte nun auf pulverförmige oder granuliert PUR-HS-Reststoffe sowie feste Polyurethan-Bindemittel mit geeignetem Schmelzpunkt und Klebverhalten übertragen werden. Ziel dieser Untersuchungen war es, ein neues Verfahren zur Herstellung von Kompositen auf der Basis von PUR-HS-Reststoffen zu entwickeln und dazu geeignete Bindemittel sowie das Verfahren zur Herstellung der Komposite soweit zu erarbeiten, dass eine Erprobung im vorindustriellen Maßstab möglich ist.

2. Material und Methoden

2.1 PUR-Hartschaum-Reststoffe

Es wurden vier Arten von PUR-HS-Reststoffen unterschiedlicher Hersteller verwendet: vermahlene PUR-HS aus dem Kühlschrank-Recycling nach der Entfernung der ursprünglich verwendeten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), granuliert PUR-Duromerschaumstoffe, geshredderte Verschnitte von glasfaserverstärkten PUR-HS aus der Pkw-Dachhimmelproduktion und vermahlene PUR-HS aus der eigenen Herstellung auf der Basis aromatischer Polyesteralkohole. Die Reststoffe wurden vor ihrer Verwendung nicht weiter vorbehandelt.

2.2 Recyclat-Polyole [9]

Zur Herstellung der Polyole wurden die erforderlichen Glykole und das Amin im 100l-Reaktor vorgelegt, auf 165°C erwärmt und unter Rühren die berechnete Menge an PUR-Weisschaumstoffen eingetragen. Während dieser Phase wurde die Temperatur langsam auf 190°C gesteigert. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 200°C gerührt, danach auf 150°C abgekühlt und in Container abgelassen. Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Die Zusammensetzung und die charakteristischen Parameter der Polyole sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Parameter/Versuchs-Nr.	G342	G344	V101
Viskoelastischer PUR-Blockweichschaumstoff (kg)	0	82,0	0
PUR-Kaltformweichschaumstoff (kg)		0	63,0
PUR-Blockweichschaumstoff (kg)	82,0		
Butan-1,4-diol (kg)	10,0	10,0	0
Dipropylenglykol (kg)	0	0	31,5
Di-n-butylamin (kg)	8,0	8,0	5,5
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	190	212	301
Aminzahl (mg KOH/g)	61	56	53
Viskosität (25°C) (mPas)	16.650	20.500	3.810

Tabelle 1: Recyclat-Polyole

2.3 Herstellung der Prepolymeren

Die Umsetzung der Polyole zu den Prepolymeren erfolgte mit Lupranat® M20S (BASF AG) nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift in 1500ml-Glasgefäßen: Die berechnete Menge an Polyisocyanat wird vorgelegt und gegebenenfalls auf 40°C erwärmt. Unter Rühren wird die berechnete Menge an Polyol innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Danach wird noch zwei Stunden bei 80°C erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und am folgenden Tag unter Umgebungsbedingungen vermahlen (Retzsch-Mühle). In Tabelle 2 sind die Zusammensetzung und die wesentlichen Parameter der Prepolymere zusammengefaßt. Die Prepolymeren werden nach dem Vermahlen ohne weitere Behandlung verwendet.

2.4 Herstellung der Komposite

Die Komposite wurden in einem zweistufigen Verfahren hergestellt. In der ersten Stufe wurde das vermahlene PUR mit der berechneten Menge Prepolymerpulver in einem Pflugscharmischer in Abhängigkeit vom Verhältnis der beiden Komponenten 15 bis 40 Minuten intensiv vermischt. Das Gemisch wurde in eine beheizbare Rechteckform von 100 x 200 mm mit einer Schütthöhe von 20 mm gegeben. Nach dem Aufheizen auf die gewünschte Reaktionstemperatur wurde der vorher bestimmte Druck in einer Laborpresse über die vorher festgelegte Zeit ausgeübt. Nach beendeter Preßphase wurde die Form auf unter 140°C abgekühlt und der Kompositwerkstoff entnommen. Die Prüfungen wurden nach einer Konditionierungsphase von sieben Tagen bei Umgebungsbedingungen durchgeführt.

2.5 Physikalische Messungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem DSC 102 von Netzsch bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1K/Minute zwischen -100°C und +240°C gemessen. Mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Biegefestigkeit, E-Modul) wurden auf der Universalprüfmaschine Zwick Z20 bestimmt.

2.6 Analytik

Die Parameter der Recyclatpolyole wurden nach Standardverfahren gemessen. Zur Bestimmung der Hydroxylzahlen wurde das Pyridin/Acetanhydridverfahren angewendet.

Der Isocyanatgehalt wurde mit 0,25 m Di-n-butylamin in Toluol und Rücktitration des nicht verbrauchtenamins nach einer Stunde mit 0,25 n Salzsäure gegen Bromphenolblau bestimmt.

3. Ergebnisse

3.1 Prepolymere

Die einleitend beschriebene Zielstellung zur Herstellung der PUR-Komposite mittels eines einfacheren Verfahrens konnte auf dem Wege der Herstellung von bei Raumtemperatur festen Oligomeren mit freien Isocyanatgruppen erreicht werden [10]. Die Herstellung geeigneter Prepolymerer in Form der festen Oligomeren erfolgte auf der Basis von Recyclat-Polyolen nach dem an der Technischen Fachhochschule Wildau für eine Vielzahl unterschiedlicher PUR entwickelten Verfahren.[9] Die zur Herstellung der Prepolymeren eingesetzten Recyclatpolyole wurden aus Standard-Blockweichschaumstoffen, aus Kaltformweichschaumstoffen bzw. aus viskoelastischen Blockweichschaumstoffen mit unterschiedlichen Glykolen und Feststoffanteilen hergestellt (siehe Tabelle 1) [11].

Mit dem Recyclatpolyol V101 wurden Vorversuche zur Herstellung von Prepolymeren mit Lupranat® M20S durchgeführt, um eine optimale Zusammensetzung zu ermitteln. Das Recyclatpolyol V101 basiert auf PUR-Kaltformweichschaumstoffem, d. h. auf trifunktionellen Polyetheralkoholen mit ca. 13 % Ethylenoxidgehalt und im wesentlichen Aminkatalysatoren. Das Polyol V101 wurde in unterschiedlichen Verhältnissen mit Lupranat® M20S umgesetzt (Tabelle 2), um ein optimales Verhältnis zu bestimmen.

	5-05	5-04	5-01	5-02	5-03
NCO : OH-Verhältnis	1 : 3,5	1 : 3,0	1 : 2,7	1 : 2,5	1 : 2,3
V 101 (g)	142	159	170	179	189
Lupranat M 20 S (g)	358	341	330	321	311
Isocyanatgehalt (%)	11,28	9,58	8,36	7,05	4,87

Tabelle 2: Vorversuche zur Herstellung von Prepolymeren auf der Basis Recyclatpolyol V101 und Lupranat® M20S

Das optimale Verhältnis wurde mit 1 : 2,7 im Prepolymeren 5-01 gefunden. Bei einem Verhältnis von 1 : 3,5 und einem Isocyanatgehalt 11,2 % ist dieser für die Bindung der Granulate ohne zusätzliches Wasser zu hoch. Bei einem Verhältnis von 1 : 2,3 war der Isocyanatgehalt nur noch schwer messbar wegen der weitgehenden Unlöslichkeit des Prepolymeren im Lösungsmittel und wurde mit unter 5 % bestimmt.

Die Herstellung der festen Prepolymeren wurde in einfachen Rührreaktoren bei Starttemperaturen von 20 bis 40°C durchgeführt, kann aber auch in offenen Rührgefäßen ohne externe Heizung unter Nutzung der Reaktionswärme erfolgen. Der gesamte Prozeß ist durch die im Recyclat-Polyol enthaltenen Katalysatoren vereinfacht, so dass in der Regel eine externe Heizung nicht erforderlich ist. Damit entfallen zu ihrer Herstellung aufwendige Apparaturen. Das Vermahlen der festen Prepolymeren kann mit einfacher Mahltechnik ohne Schutzgas erfolgen, ohne dass dabei eine Abnahme des Isocyanatgehalts festgestellt wurde. Einige der bei den folgenden Untersuchungen verwendeten Prepolymere sind in der Tabelle 3 beschrieben und charakterisiert.

	2-01	2-02	2-03	4-01	4-02	4-03	5-01
G 342 (g)	454	468	478	0	0	0	0
G 344 (g)	0	0	0	426	440	450	0
V-101	0	0	0	0	0	0	340
Lupranat M20S (g)	546	532	522	574	560	550	660
NCO-Gehalt (%)	5,97	7,60	4,53	7,46	8,31	8,30	8,36
Schmelzpunkt (°C) nach DSC	49,7	54,3	50,2	59,6	68,4	70,1	68,6

Tabelle 3: Zusammensetzung und die wesentlichen Parameter der Prepolymere

Die Zusammensetzung der Recyclatpolyole hat nur begrenzten Einfluss auf das Herstellungsverfahren für die Prepolymere und ihre Eigenschaften. Während das Recyclatpolyol V101 aus Kaltformweichschaumstoff ca. 13 Gew.-% Ethylenoxid und vorzugsweise Aminkatalysatoren enthält (Basis des Prepolymeren 5-01), basiert das Recyclatpolyol G 342 auf PUR-Blockweichschaumstoffen, d. h. Polyetherpolyolen im wesentlichen aus Propylenoxid sowie einem Katalysatormix aus tertiären Aminen und zinnorganischen Verbindungen (Basis der Prepolymeren 2-01 bis 2-03) sowie das Recyclatpolyol G 344 auf viskoelastischen Blockweichschaumstoffen auf der Basis trifunktioneller und difunktioneller Polyetheralkohole mit über 20 Gew.-% Ethylenoxid und einem Katalysatormix aus tertiären Aminen und zinnorganischen Verbindungen (Basis der Prepolymeren 4-01 bis 4-03).

Wie in Tabelle 3 dargestellt, kann der Isocyanatgehalt der Prepolymeren aus verschiedenen Recyclatpolyolen zwischen ca. 4,5 % und 9 % eingestellt werden. Die DSC-Kurven zeigen dabei Schmelzbereiche mit Maxima zwischen ca. 50°C und 75 °C. Durch Veränderung der Ausgangspolyole und des Verhältnisses von Polyisocyanat zu Polyol können auch andere Schmelzbereiche eingestellt werden. Jedoch sind möglichst niedrige Mengen an Polyisocyanat erwünscht.

Es konnte durch diese Ansätze nachgewiesen werden, dass trotz der im Recyclat-Polyol enthaltenen aminischen und ggf. metallorganischen Katalysatoren lagerstabile Oligomere erhalten werden, deren Isocyanatgehalt mindestens über 180 Tage stabil ist. Durch das Verfahrensregime können auch Nebenreaktionen, z. B. die Allophanatbildung oder die Trimerisierung der Isocyanate zu Isocyanuraten, weitgehend ausgeschlossen werden (IR-Spektren). Die zwangsweise aus dem Recyclatpolyol im Prepolymeren vorhandenen Aminkatalysatoren haben bei der Herstellung der Komposite eine weitere Funktion: sie katalysieren die Reaktion der Isocyanatgruppen mit reaktiven Gruppen der PUR-HS, so dass vergleichsweise niedrige Temperaturen und kurze Presszeiten angewendet werden können. Diese Verfahrensweise hat gegenüber dem Eindüsen eines Polyisocyanats einen weiteren Vorteil: bedingt durch die drastisch gestiegenen Isocyanatpreise kann die erforderliche Isocyanatmenge bei der Herstellung der Komposite um etwa die Hälfte reduziert werden.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Oligomeren mit Schmelzpunkten zwischen 50 und 75°C stellen mit einem Isocyanatgehalt von ca. 5 bis 9% und damit ca. 50% der ansonsten üblichen Isocyanatmenge eine kostengünstige Variante zur Herstellung von Kompositen aus PUR-HS dar.

3.2 PUR-Komposite

Unter Laborbedingungen wurden die Komposite aus 60 bis 95 % PUR-HS-Reststoffen und 40 bis 5 Gew.-% festem Prepolymeren durch Verpressen in einer Laborpresse mit einer Fläche von 200 cm² bei einer durchschnittlichen Stärke der Pressformteile von 4 bis 5 mm hergestellt. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf drei Aufgabenbereiche:

- Untersuchung des Einflusses des Ursprungs des Recyclatpolyols,
- Untersuchung der erforderlichen Menge an festem Prepolymeren zur Herstellung hochwertiger Kompositwerkstoffe und
- Ermittlung von Beziehungen zwischen der Art und Menge des eingesetzten festen Prepolymeren und den mechanischen Eigenschaften der Kompositformteile.

Die Bedingungen zur Herstellung der Komposite wurden auf Grund von Vorversuchen mit aus dem Recyclatpolyol V101 hergestellten Prepolymeren ermittelt. Dazu wurden zunächst Versuche mit unterschiedlichen Verhältnissen von Polyol zu Polyisocyanat im Bereich der Äquivalente von 1 : 2,3 bis 1 : 3,5 im kleinen Maßstab durchgeführt (siehe Tabelle 2), um ein optimales Verhältnis zu bestimmen. Dieses wurde mit 1 : 2,7 im Prepolymeren 5-01 gefunden. Bei einem Verhältnis von 1 : 3,5 betrug der Isocyanatgehalt 11,2 % und war damit für die Verbindung der Hartschaumstoff-Granulate ohne zusätzlich in Form von Dampf oder Sprühwasser eingesetztes Wasser zu hoch. Bei einem Verhältnis von 1 : 2,3 lag der Isocyanatgehalt bereits unter 5 %, so dass nur noch eine begrenzte Zahl an Isocyanatgruppen für die Umsetzung mit reaktiven Gruppen der PUR-HS zur Verfügung steht.

3.2.1 Komposite mit Prepolymeren auf der Basis des Recyclatpolyols V101

Die Versuche zur Herstellung von Kompositformteilen erfolgten mit PUR-HS-Reststoffen aus dem Kühltrockenrecycling. Zunächst wurden dem PUR-HS-Granulat 15 % festes Prepolymer 5-01 zugesetzt, um die optimale Presstemperatur zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Wie die Werte der Tabelle zeigen, nehmen die Festigkeitswerte mit zunehmender Temperatur ebenfalls zu und erreichen bei 160°C ihren Höchstwert. Die Zugfestigkeiten der Formteile bei Presstemperaturen zwischen 120 und 160°C unterscheiden sich jedoch nicht wesentlich und liegen nicht außerhalb der Standardabweichung. Das gleiche trifft auf die Biegefestigkeit und die Bruchdehnung zu. Aus diesen Versuchen kann deshalb abgeleitet werden, dass eine Presstemperatur oberhalb 120°C erforderlich ist, um hohe Festigkeitswerte der Komposite zu erzielen.

	15-10	15-12	15-13	15-14	15-15	15-16
PUR (Tl.)	85	85	85	85	85	85
Prepolymer 5-01 (Tl.)	15	15	15	15	15	15
Presstemperatur (°C)	100	120	130	140	150	160
Druck (Kp/cm ²)	150	150	150	150	150	150
Preßzeit (min)	5	5	5	5	5	5
Zugfestigkeit (N/mm ²)	14,4	17,7	17,8	18,9	16,1	19,4
Bruchdehnung (%)	0,6	0,8	1,0	1,0	1,1	1,0
E-Modul (N/mm ²)	2675	2250	1650	2005	1510	1835
Biegefestigkeit (N/mm ²)	11,8	13,5	11,4	8,7	14,0	14,7

Tabelle 4: Einfluss der Presstemperatur auf die mechanischen Eigenschaften

Die erforderliche Menge an Prepolymerem zur Verbindung der PUR-HS-Granulatteilchen wurde in weiteren Versuchen mit dem Prepolymer 5-01 bei zwei verschiedenen Presszeiten untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

	16-5	16-10	16-15	17-5	17-10	17-15
PUR (Tl.)	85	90	95	85	90	95
Prepolymer 5-01 (Tl.)	15	10	5	15	10	5
Preßtemperatur (°C)	160	160	160	160	160	160
Druck (Kp/cm ²)	150	150	150	150	150	150
Presszeit (min)	3	3	3	7	7	7
Zugfestigkeit (N/mm ²)	2,4	1,4	1,3	12,6	3,8	3,4
Bruchdehnung (%)	0,2	0,2	0,2	0,6	0,4	0,3
E-Modul (N/mm ²)	775	-	-	1880	945	940
Biegefestigkeit (N/mm ²)	14,3	6,3	5,1	16,5	7,1	7,7

Tabelle 5: Einfluss der Prepolymermenge und der Presszeit auf die mechanischen Eigenschaften

Die Ergebnisse dieser Versuchsserie zeigen, dass eine Presszeit von fünf Minuten nicht zur vollständigen Durchwärmung, zum Schmelzen und zur Reaktion der Komponenten ausreicht, dass vielmehr 10 Minuten Presszeit bei dieser Zusammensetzung erforderlich sind, um eine hohe Qualität der Formteile zu erreichen. Dabei sind 15 % des Prepolymeren für die höchsten Festigkeitswerte erforderlich.

In einer weiteren Serie wurde der Einfluss des Isocyanatgehalts des Prepolymeren auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden Prepolymere auf der Basis der Recyclatpolyole G342 bzw. G344 und Lupranat® M20S mit verschiedenen Äquivalentverhältnissen hergestellt (Tabelle 2) und mit gleichen PUR-HS unter gleichen Bedingungen verpresst. Die Tabelle 6 gibt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe wieder.

	17-15	15-5	15-8	15-4	15-9
PUR (Tl.)	85	85	85	85	85
Prepolymer (Tl.)	5-05 15	5-04 15	5-01 15	5-02 15	5-03 15
NCO-Gehalt (%)	11,2	9,5	8,3	7,0	6,0
Presstemperatur (°C)	150	150	150	150	150
Druck (Kp/cm ²)	150	150	150	150	150
Preßzeit (min)	5	5	5	5	5
Zugfestigkeit (N/mm ²)	12,6	19,3	17,8	10,8	8,2
Bruchdehnung (%)	0,6	1,1	0,9	0,7	0,6
E-Modul (N/mm ²)	1875	1505	1425	1600	1150
Biegefestigkeit (N/mm ²)	16,5	16,0	16,9	8,7	5,7

Tabelle 6: Einfluss des Isocyanatgehalts des Prepolymeren auf die mechanischen Eigenschaften

Die Werte der Versuchsreihe gemäß Tabelle 6 zeigen, dass hohe Festigkeiten bei ansonsten gleichen Bedingungen erst oberhalb eines Isocyanatgehalts von 8 % im Falle eines Prepolymeren auf der Basis des Recyclatpolyols aus PUR-Blockweichschaumstoff V101 erzielt werden können.

Auf Grund dieses Ergebnisses wurde in Versuchsserien mit den anderen Recyclatpolyolen und den daraus hergestellten Prepolymeren wiederum untersucht, inwieweit die Struktur der Recyclatpolyole auf die mechanischen Eigenschaften Einfluss hat.

3.2.2 Komposite mit Prepolymeren auf der Basis der Recyclatpolyole G 342 und G 344

Auf der Basis von Redyclat-Polyolen aus Blockweichschaumstoffen auf der Basis von Polyetheralkoholen mit niedrigem und mit hohem Ethylenoxidgehalt wurden Prepolymere mit verschiedenen Isocyanatgehalten hergestellt (Tabelle 3) und mit PUR-HS-Granulaten verpresst. Die Serie 2 wurde mit dem Recyclatpolyol G342 aus Standard-Blockweichschaumstoff, die Serie 4 mit dem Recyclatpolyol G344 aus viskoelastischem Blockweichschaumstoff hergestellt. Einige Ergebnisse sind in der Tabelle 7 dargestellt.

	18-15	18-10	18-5	19-15	19-10	19-5
PUR (Tl.)	85	90	95	85	90	95
Prepolymer (Tl.)	2-02 15	2-02 10	2-02 5	4-01 15	4-01 10	4-01 5
Zugfestigkeit (N/mm ²)	14,0	11,2	6,5	17,0	10,6	5,0
Bruchdehnung (%)	0,8	0,6	0,5	1,1	0,5	0,5
E-Modul (N/mm ²)	1810	1575	1210	1650	1840	1020
Biegefestigkeit (N/mm ²)	15,6	4,7	1,6	14,3	7,7	2,9

Tabelle 7: Einfluss des Recyclatpolyols im Prepolymer auf die mechanischen Eigenschaften bei konstanter Presszeit (5 Minuten), konstantem Pressdruck (150 kp/cm²) und konstanter Presstemperatur (150°C)

Die ermittelten Festigkeiten zeigen wiederum, dass mit höherem Prepolymergehalt höhere Festigkeitswerte zu erzielen sind. Sie zeigen aber auch keine signifikanten Unterschiede in der Wirkung der verwendeten Recyclatpolyole unabhängig von der verwendeten Menge an Prepolymerem im Kompositwerkstoff. Es kann daraus geschlossen werden, dass die geringen Unterschiede in der Zusammensetzung der Recyclatpolyole nur sehr geringen Einfluss auf die Eigenschaften der Komposite unter den gewählten Verarbeitungsbedingungen haben. Werden die Verarbeitungsbedingungen, d. h. Presstemperatur und Presszeit, verändert, so ergibt sich das Eigenschaftsbild in der Tabelle 8, wiederum an den beiden Prepolymeren 2-02 und 4-01 untersucht.

	18-55	18-15	18-75	19-55	19-15	19-75
PUR (Tl.)	85	85	85	85	85	85
Prepolymer (Tl.)	2-02 15	2-02 15	2-02 15	4-01 15	4-01 15	4-01 15
Temperatur (°C)	140	150	160	140	150	160
Presszeit (min)	5	5	5	5	5	5
Zugfestigkeit (N/mm ²)	13,6	14,0	13,4	13,7	17,0	18,0
Bruchdehnung (%)	0,8	0,8	0,7	0,7	1,1	0,9
E-Modul (N/mm ²)	1675	1810	1800	1640	1650	1630
Biegefestigkeit (N/mm ²)	13,1	15,6	10,0	23,6	14,3	18,1

Tabelle 8: Einfluss verschiedener Pressbedingungen auf die Eigenschaften der Kompositwerkstoffe

Werden die Verarbeitungstemperaturen bei ansonsten gleichen Bedingungen verändert, so zeigen sich Unterschiede zwischen den beiden Prepolymeren. Unter den gewählten Bedingungen zeigt sich, dass eine Presstemperatur von 150°C optimal scheint und dass das Prepolymer

4-01 auf der Basis des viskoelastischen Schaumstoffs mit ca. 20 Gew.-% Ethylenoxid gegenüber dem Standard-Blockweichschaumstoff etwas höhere Werte ergibt. Dieses Ergebnis sollte bei Verwendung unterschiedlicher Verhältnisse der Recyclatpolyole zum Isocyanat überprüft werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammenge- stellt.

	18-21	18-15	18-23	19-21	19-15	19-23
PUR (Tl.)	85	85	85	85	85	85
Prepolymer (Tl.)	2-01 15	2-02 15	2-03 15	4-02 15	4-01 15	4-03 15
Temperatur (°C)	150	150	150	150	150	150
Presszeit (min)	5	5	5	5	5	5
Zugfestigkeit (N/mm ²)	15,2	14,0	8,5	20,0	17,0	18,3
Bruchdehnung (%)	0,8	0,8	0,7	1,0	1,1	1,0
E-Modul (N/mm ²)	1880	1810	1180	1620	1650	1790
Biegefestigkeit (N/mm ²)	7,5	15,6	4,8	23,6	14,3	23,4

Tabelle 9: Einfluss des Isocyanatgehalts der Prepolymeren auf der Basis verschiedener Recyclatpolyole auf die mechanischen Eigenschaften der Kompositwerkstoffe

Bei Veränderung des Isocyanat:Hydroxyl-Verhältnisses in den Prepolymeren zwischen 4,5 und 8,5 % bei den beiden untersuchten Recyclatpolyolen sind keine signifikanten Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften festzu- stellen. Es wird nur deutlicher, dass die Recyclatpolyole auf der Basis der viskoelastischen Schaumstoffe höhere mechanische Eigenschaften ergeben als die auf Basis der Standard-Blockweichschaumstoffe bzw. der Kaltform- weichschaumstoffe.

In der folgenden Tabelle 10 sind die mechanischen Festigkeiten der Kompositwerkstoffe aus den Prepolymeren auf der Basis der drei Recyclatpolyole unter optimierten Bedingungen dargestellt.

Parameter/Bezeichnung	15-15	19-15	18-15
PUR (Tl.)	85	85	85
Prepolymer (Tl.)	5-01 15	4-01 15	2-02 15
Presstemperatur (°C)	150	150	150
Presszeit (min)	5	5	5
Zugfestigkeit (N/mm ²)	16,1±2,2	20,0±4,4	14,0±2,7
Bruchdehnung (%)	1,1±0,1	1,1±0,3	0,8±0,1
E-Modul (N/mm ²)	1510±233	1650±228	1810±172
Biegefestigkeit (N/mm ²)	14,0±2,1	15,3±2,1	15,6±3,2

Tabelle 10: Mechanische Eigenschaften der Kompositwerkstoffe aus den drei Basispolyolen

Wie aus der Tabelle 10 ersichtlich, unterscheiden sich die mechanischen Festigkeiten der unter im Wesent- lichen identischen Bedingungen hergestellten Komposite trotz der Unterschiede in den ihnen zugrunde liegenden Polyetheralkoholen und in den Recyclatpolyolen nicht wesentlich. Wird die Standardabweichung der Messun- gen berücksichtigt, so überschneiden sich die Vertrauens- bereiche aller Komposite. Es kann mit aller Vorsicht eine gewisse Überlegenheit des Prepolymeren auf der Basis des Recyclatpolyols aus dem viskoelastischen PUR-Blockweich- schaum herausgelesen werden.

4. Diskussion der Ergebnisse

Es wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von PUR- Kompositwerkstoffen aus Produktionsreststoffen gefunden und verfahrenstechnisch in seinen Grundzügen ausgear- beitet. Dabei erscheint wesentlich, dass auch die Binde- mittel zu einem großen Anteil aus Produktionsreststoffen bestehen, so dass insgesamt nur eine sehr geringe Menge der Komposite aus Primärstoffen besteht.

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, ist die Her- kunft der zur Herstellung der Bindemittel verwende- ten Recyclatpolyole von untergeordneter Bedeutung. Vielmehr haben das Verhältnis der Hydroxyl- zu den Isocyanatgruppen, die Verfahrensbedingungen wie Tem- peratur, Dauer der Temperatureinwirkung und der Druck, der während der Temperatureinwirkung ausgeübt wird, die entscheidende Bedeutung. Ein optimales Verhältnis von Hydroxyl- zu Isocyanatgruppen wurde bei 1 : 2,7 gefunden, d. h. der Restisocyanatgehalt liegt bei diesem Verhältnis bei etwa 8 %. Eine weitere Tatsache ist von Bedeutung: die durch die Solvolyse im Recyclatpolyol verbleibenden Katalysatoren, die durch die Solvolyse in der Regel kaum oder gar nicht verändert werden, haben auf die Stabilität der Prepolymeren keine negativen Aus- wirkungen und begrenzen ihre Lagerstabilität zumindest im untersuchten Zeitraum von 180 Tagen nicht nach- weislich. Zusätzlich dazu haben die im Prepolymeren verbliebenen Katalysatoren einen positiven Effekt, denn sie katalysieren während der Verarbeitung die Reaktion der Isocyanatgruppen mit den reaktiven Gruppen der PUR-HS-Reststoffe, d. h. freier Hydroxyl- oder primärer Amingruppen.

Schließlich sei nochmals auf die hohen mechanischen Festigkeiten der Kompositwerkstoffe bei den hier herge- stellten 4 bis 5 mm-Platten hingewiesen. Diese weisen eine Dichte im Bereich von 600 bis 800 g/dm³ auf und dabei z. B. Zugfestigkeiten im Bereich bis zu 20 N/mm² und Biegefestigkeiten bis zu 16 N/mm². Damit konnte ein neuer, qualitativ hochwertiger Werkstoff entwickelt werden, der zu über 90% aus Produktionsreststoffen besteht.

5. Literatur

- [1] K. W. Dietrich, H. I. Sachs, P. Kasperek (Bayer AG), DE-OS 195 45 288 (5. 12. 95/12. 9. 96)
- [2] J. M. Gaul, T. Nguyen (Atlantic Richfield Co.), DE-OS 31 50 626 (21. 12. 83/17. 3. 83) und E. König, H. I. Sachs, P. Kasperek, D. Larimer (Bayer AG), DE-OS 38 25 320 (26. 7. 88/1. 2. 90)
- [3] W. Oldemeyer, W. Sanders, G. Teuber (Glunz AG), DE-OS 41 22 842 (10. 7. 91/14. 1. 93)
- [4] Polyurethane Handbook, Ed. G. Oertel, 2nd Edition, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1994, Seiten 26-27
- [5] G. M. Smith, V. Sendijarevic, D. Klempner, K. C. Frisch (Wood Waste Energy, Inc.), USP 6,180,192 (24. 03. 1997/30. 01. 2001)
- [6] G. M. Gebreselassie, H. G. Wolf, K. C. Frisch, D. Klempner, V. Sendijarevic, USP 6,299,811 (23. 04. 1999/9. 10. 2001)

- [7] R. Evtimova, R. Madjarova, D. Georgieva, H.-D. Hunger, G. Behrendt, Polymer Wood Composites Based on Recycling Products from Condensation Polymers, Paper presented at the Conference "Manufacturing and Management in the 21st Century", Ohrid, Sept. 2004
- [8] G. Behrendt, H.-D. Hunger, R. Madjarova, D. Georgieva, R. Evtimova, Polymer-Holz-Komposite mit Recyclaten, Vortrag auf dem 4. Beckmann-Kolloquium, Wismar, 04. 06. 2004
- [9] G. Behrendt, M. Pohl, Verfahren zur Herstellung von Polyolen und diese Polyole, DE-OS 199 17 932 (21. 10. 1999), EP 1086169, USP 6.683.119 (27. 01. 2004)
- [10] D. Georgieva, M. Markwardt, G. Behrendt, Polyurethan-Hartschaumstoff-Komposite und Verfahren zu ihrer Herstellung, DE-Anm. vom 29. 04. 2005
- [11] G. Behrendt, V. Stoychev, D. Lehmann, Chemisches Recycling von Polyurethan-Blockweichschaumstoffen, Wiss. Beiträge Techn. Fachhochschule Wildau, 2005, S. 85

Autoren

Dipl.-Ing. Denitsa Georgieva

Technische Fachhochschule Wildau
 Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen
 Tel. +49 3375 508-162
 Fax +49 3375 508-610
 deni_hrc@yahoo.com

Prof. Dr. Sanchi Nenkova

Vizerektorin
 Universität für Chemische Technologie und Metallurgie
 Bul. Kliment Ohridski 8
 1608 Sofia, Bulgarien
 Tel. +35 92 8163101
 Fax +35 92 8685488
 nenkova@uctm.edu

Gastprof. Dr. sc. nat. Hans-Dieter Hunger

Technische Fachhochschule Wildau
 Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen
 Tel. +49 3375 508-176
 Fax +49 3375 508-176
 hdhunger@igw.tfh-wildau.de

Prof. Dr. Gerhard Behrendt

Technische Fachhochschule Wildau
 Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen
 Tel. +49 3375 508-591
 Fax +49 3375 508-610
 behrendt@vt.tfh-wildau.de