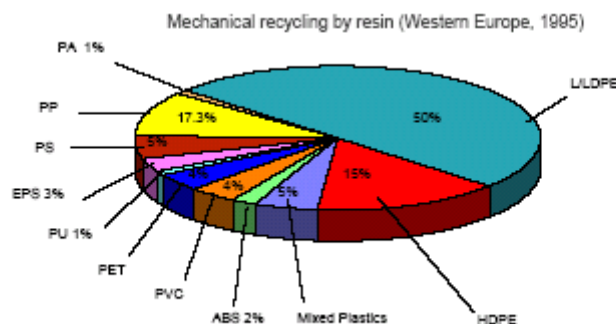


Poprawa własności recyklingowanych tworzyw

Mechaniczny recykling użytkowych tworzyw w Europie wg. rodzaju tworzyw



Zwykle, tworzywa, pochodzące z odzysku, nie mogą być bezpośrednio, ponownie użyte, w formie w jakiej zostały odzyskane. Lepiej jest poprawić jakość recyklatu, poprzez sortowanie, seperowanie, mycie i przetwórstwo w zoptymalizowanych etapach compoundowania. Aby zapewnić żeby recyklat nie był rozważany jedynie jako środek zastępczy, należy dokonać poprawy jego własności tak, żeby spełnił wymagania dla długo-okresowego życia i spełnienia w nowych aplikacjach.

Podniesienie jakości recyklatu wiąże się z zastosowaniem technicznych procesów do oczyszczenia tworzywa, wprowadzeniem specjalnych dodatków, i przetworzeniem go w właściwy sposób w celu osiągnięcia wymaganych własności. (Tabela 3).

Tabela 3. Poprawa własności wtórnych tworzyw.

Metoda techniczna	Fizyczne / Chemiczne metody
<p>- Oczyszczanie</p> <ul style="list-style-type: none"> - Rozdrabnianie - Czyszczenie/mycie wodą z rozciąganiem - Sortowanie / oddzielanie - Homogenizacja <p>- Proces optymalizacji</p> <ul style="list-style-type: none"> - Techniki wyłaczania - Compoundowanie - Odgazowanie stopu pod próżnią - Filtrowanie stopu - Konstruktywne metody / technologia wielowarstwowa <p>- Określanie właściwości</p> <ul style="list-style-type: none"> - Analiza - Specyfikacje - System zarządzania jakością 	<p>- Dodatek do polimeru</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nowy materiał - Modyfikator (mod.udarność) - Kompatybilizator (głównie do polimerowych mieszanek) <p>- Wzmocnienie</p> <ul style="list-style-type: none"> - Włókna - Wypełniacze <p>- Dodatki funkcjonalne</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dodatki procesowe (smary, ...) - Pigmenty - Stabilizatory - Reaktywne cząsteczki (naprawiające dodatki, szczepiające cząsteczki, kompatybilizatory „in situ” na miejscu)

Wymagane etapy podniesienia jakości zależą od przepływu materiałów, zanieczyszczeń znajdujących się w nim, oraz planowanej aplikacji przetwarzanego recyklatu. Odpady

produkcyjne, odzyskiwane oddzielnie, mogą często być ponownie użyte bezpośrednio do procesu produkcyjnego po operacji mielenia. Jeżeli tylko niewielka ilość, parę procent, produkcyjnych odpadów jest stosowana, i ten materiał był przetwarzany łagodnie oraz był odpowiednio stabilizowany, wtedy nie występuje negatywny wpływ na właściwości finalnego produktu. Jednakże, stosując duże stężenie odpadów produkcyjnych lub dodając starych tworzyw, znacząco wpływa się na właściwości finalnych produktów.

W wielu przypadkach, znacznie zdegradowany materiał, od którego nie można oczekiwać rozsądnych mechanicznych właściwości lub nakłady na odzyskanie odpowiednich właściwości są kosztowo nieefektywne, nie powinno poddawać się mechanicznemu recyklingowi, lecz chemicznemu lub procesowi odzyskiwania energii poprzez spalanie.

Pojedyncze produkty, pochodzenia konsumpcyjnego, oraz zmieszane gatunkami tworzywa, często wymagają operacji oczyszczania takich jak mycie, separowanie, sortowanie i mielenie. Wstępne sortowanie może odbywać się poprzez ręczne oddzielanie obcych materiałów. Bardziej zaawansowane sortowanie odbywa się z wykorzystaniem fizykochemicznych właściwości recyklowanych mieszanin. Wykorzystywane właściwości to: różnica ciężarów właściwych, właściwości elektrostatyczne, chemiczna struktura (spektroskopia NIR), rozpuszczalność.

Mycie może być wykonywane nie tylko przy pomocy wody z detergentami, ale również z zastosowaniem organicznych rozpuszczalników w celu usunięcia olei, tłuszczów, benzyny, i farb. Ważne jest zastosowanie, w operacji mycia wodą, filtracji przez złoża absorbujące zanieczyszczenia organiczne będące często przyczyną nieprzyjemnego zapachu w halach produkcyjnych. Czystość materiału otrzymywana z tej operacji zależy od staranności i przez to od nakładów inwestycyjnych. Niektóre, ekonomicznie uzasadnione metody, odzyskują frakcje polimeru, taką jak tzw. „lekka frakcja”, składająca się głównie z pololefin.

Po operacji separowania i mycia recyklatu, istotne jest, w dalszej kolejności, zastosowanie specjalnego procesu homogenizacji. Kompounding zastosowany przed finalnym procesem aplikacji odzyskanego tworzywa, poprawia homogeniczność i otwiera okno dla zastosowania dodatków podnoszących jakość odzyskanych materiałów. Proces prowadzony z zastosowaniem odgazowania próżniowego, oraz specjalnych dodatków posiadających duże zdolności absorpcyjne, pozwala zredukować ilość lotnych komponentów oraz nieprzyjemny zapach. Filtracja stopu jest również istotna. Dodatkowo, negatywne właściwości recyklatu można ograniczyć poprzez odpowiednie współwytłaczanie z innymi materiałami.

Separowanie i mycie powinno być prowadzone ze wsparciem laboratoryjnym w zakresie analiz (składu, typu i ilości zanieczyszczeń), sprawdzanie wprowadzanych materiałów, ich klasyfikację, i specyfikację finalnych produktów recyklingu.

W celu optymalizacji receptury dla odzyskiwanych materiałów, pochodzących z różnych źródeł, dostępny jest kompletny zestaw, opracowanych w Plast-Market, dodatków stabilizujących i procesowych. Przykładami są kompatybilizatory, stabilizatory termiczne i UV, modyfikatory płynności, dodatki usuwające wilgoć i zapach dodatki wzmacniające takie napełniacze mineralne, oraz pigmenty.

Większość, znajdujących się na rynku dodatków dla mechanicznego recyklingu tworzyw stanowi pakiet stabilizatorów i dla konkretnych polimerów, nie uwzględniających źródeł ich pochodzenia w procesie recyklingu. Natomiast, w celu odpowiedniego zabezpieczenia profilu degradacji recyklatów, które często są mieszaninami różnych polimerów, konieczne jest opracowanie produktów, przeznaczonych dla specyficznych ich właściwości.

W przeciwieństwie do tego w jaki sposób dodatki do surowych tworzyw są oceniane, rynek dodatków do recyklatów faworyzuje ich ocenę w zakresie efektywności zastosowania z wyselekcjonowanymi materiałowymi poddawanymi operacjom odzysku, a więc przeciwnie niż w przypadku syntetycznych klas czystych polimerów.

Chociaż mimo wielu czynników, które wymagają rozważenia w przypadku zastosowania recyklatów w produkcji finalnych wyrobów, jest wiele przypadków gdzie ich zastosowanie dostarcza ekonomicznych korzyści w stosowanych aplikacjach. Ważne jest jednak to aby jakości recyklowanego materiału zbliżyła się swoimi własnościami do materiału pierwotnego. Recykling skrzynek na butelki i wszelkiego rodzaju kontenerów, folii, skrzynek akumulatorów, i innych samochodowych części powinien stanowić obecnie zamkniętą pętlę recyklingu tworzyw. Również materiały opakowaniowe, na przykład, powinny być stosowane do produkcji rur kanalizacyjnych, przewodów na kable, i palet. Z zastosowaniem efektywnych dodatków, takich jak opracowane w Plast-Market, staje się to możliwe, ekonomiczne i technicznie uzasadnione.

1. Restabilizacja.

Restabilizacja stosowana do poprawy jakości materiałów poddawanych recyklingowi jest bardzo istotna. Stabilizatory zabezpieczają recyklowany materiał zarówno przed termooksydacją jak i przed uszkodzeniem foto-oksydacyjnym i w rezultacie, pozwalają zachować posiadane własności polimerów podczas przetwórstwa jak również podczas okresu użytkowania w planowanej aplikacji. Ta sytuacja nie różni się od zastosowania pierwotnego materiału. W przypadku pierwotnej aplikacji polimeru ilość zastosowanych stabilizatorów powinna być tak dostosowana, aby zapewnić oczywiście, że cel-poziom stabilizacji ma osiągnąć wymaganą jakość. Jednakże, w przypadku recyklatów, takie podejście, na ogół, nie jest wystarczające. Wszystkie tworzywa, pierwotnego zastosowania, w krótkoterminowych aplikacjach, takich jak w opakowaniach, zawierają niski poziom jakichkolwiek stabilizatorów. W celu produkcji recyklowanych materiałów, spełniających wymagania długoterminowych, zewnętrznych zastosowań, muszą być one restabilizowane. Uszkodzenia i zmiany molekularne, spowodowane pierwotnie przez utlenienie, jak również wpływ mieszanin i zanieczyszczeń, zmniejsza termiczną i oksydacyjną stabilność recyklowanego materiału. W związku z tym, restabilizacja musi być specjalnie opracowywana biorąc pod uwagę przewidywane wymagania.

Materiałami stosowanymi do restabilizacji większości recyklatów (z wyjątkiem PVC) są przeważnie fenolowe antyutleniacze, fosforyny, i kostabilizatory takie jak dodatki zobojętniające kwasy, które przeznaczone są dla procesu przetwórstwa i długoterminowej stabilizacji, oraz, dla stabilizacji świetlnej, kompondy HALS i / lub absorberów UV. Chociaż klasy podstawowych stabilizatorów nie są różne od tych, stosowanych z materiałami pierwotnymi, to odpowiednie stabilizatory recyklatów muszą być dopasowane do specyficznego profilu degradacji recyklowanego materiału. To oznacza, że ilość stabilizatorów, i stosunek pomiędzy różnymi typami stabilizatorów i dodatkowymi kompondami muszą być optymalizowane. Jako regułę należy przyjąć, że zoptymalizowany stabilizator w oparciu o cenę i jego spełnienie, przy stabilizacji materiału recyklowanego, jest różny od tego, zoptymalizowanego dla odpowiadającego pierwotnego materiału. Niemniej jednak, dobra podstawowa stabilizacja pierwotnego materiału jest jednym ze wstępnych wymagań dla osiągnięcia wysokiego poziomu jakości recyklowanego materiału. Z drugiej strony, restabilizacja przed każdym etapem recyklingu posiada zalety, gdyż przestabilizowanie w pierwszym procesie może powodować problemy.

Jak wspomniano wcześniej, źródło pochodzenia, wstępna degradacja, zanieczyszczenia, i przedmiot zastosowania są głównymi kryteriami do określenia typu i ilości stabilizatora dodawanego do recyklatu. Te różne czynniki powodują trudności w dostarczeniu ogólnej, przewodniej, zasady restabilizacji. Zależnie od rodzaju polimeru, w następnym rozdziale, przedstawione są przykładowe opisy systemów stabilizacji.

Ogólny przegląd wszystkich przykładów przedstawiony jest w tabeli 4.

Tabela 4. Rekomendowany przewodnik : badany materiał w restabilizacji.

Rodzaj materiału	Źródło	Nowa aplikacja
PP	Folia	Folia
PP	Transportery na butelki	Transportery na butelki
PP	Transportery na butelki	Rury
PP napełniany	Wtryskiwane detale	Wtryskiwane detale
PP/PE kopolimer	Skrzynki akumulatorowe	Skrzynki akumulatorowe
PP/EPDM	Zderzaki	Zderzaki
LDPE/LLDPE	Folie	Folie
LDPE/LLDPE	Folie	Folie
HDPE	Transportery na butelki	Transportery na butelki
HDPE	Pojemniki	Pojemniki
HDPE	Worki na odpady	Worki na odpady
HDPE	Butelki	Worki na odpady
HDPE/PP blendy	Butelki	Butelki
HDPE/LDPE blendy	Butelki/folie	Rury
HDPE/LDPE/PP	Opakowania	Palety
IPS	Kubki	Profile
EPS	Opakowania	Opakowania
ABS	Części motoryzacyjne	Części motoryzacyjne
PVC	Profile okienne	Profile okienne
PVC	Rury	Rury
PVC	Płyty dachowe	Płyty dachowe
Poliolefinowe/PVDC blendy	Opakowania	Opakowania
PA-6	Części wtryskiwane	Części wtryskiwane
PET	Butelki	Butelki
PET	Butelki	Włókna
PBT/PC	Zderzaki	Zderzaki
Mieszane tworzywa	Opakowania	Profile

1.1. Polipropylen (PP)

WE wczesnych eksperymentach, wielokrotne wyłaczanie, które w zasadzie jest symulacją powtarzanego procesu przetwórstwa, lub długoterminowe wystawienie pierwotnego materiału podczas procesu na podniesioną temperaturę, wykazywały że dostateczna bazowa stabilizacja jest kluczem do pełnego sukcesu recyklingu PP. Efektywność dwutiokarbaminianów, fosforinów, związków fosfoniowych, i przestrzennie blokujących fenoli, jak również ich mieszanin opóźniają znacząco redukcję ciężaru cząsteczkowego i odbarwienie. Ponadto, jak

wcześniej odnotowano, odbarwienie może być również zredukowane poprzez dodatek hydroksyloamin.

1.1.1. Folie PP

Pierwotne homopolimery PP i kopolimery są obecnie stabilizowane kombinacją fenolowych antyutleniaczy i fosforynów. Odpady produkcyjne PP są recyklatem bliskim do pierwotnego materiału. W przypadku aglomerowanego odpadu folii (podstawowa stabilizacja), spadek ciężaru cząsteczkowego podczas powtórnego wytłaczania może być zmniejszony poprzez dodatek dodatkowych stabilizatorów. Tabela 5. Wydaje się, że wysokie stężenie fosforynów, zastępujące fosforyny z pierwszego przetwórstwa dostarcza korzystnego efektu w operacji recyklingu. Najlepsze rezultaty osiąga się poprzez kombinacje fenolowych antyutleniaczy, fosforynów oraz dodatków wiążących kwasy pochodzące z rozkładu polimeru (np. stearyniany i mleczany). W podobny sposób wykazano, poprzez badania starzeniowe w suszarce, znaczący wzrost długoterminowej termicznej stabilności. Szczególną efektywność tych mieszanek stabilizujących można by przypisać do wzajemnego oddziaływania pomiędzy dodatkami wiążącymi kwasy a kwasami pochodzącymi z degradacji materiałów odpadowych w pierwszym procesie.

Stabilność świetlną w materiale folii, który nie był stabilizowany świetlnie dla jego pierwszego zastosowania, można osiągnąć poprzez dodatek typowych stabilizatorów HALS, szczególnie w kombinacji z procesowymi stabilizatorami, o których była mowa wcześniej. Na przykład dodanie 0,40% RS-4 skutkuje utrzymaniem wytrzymałości udarowej przy rozciąganiu 78% po 1000 h, 70% po 2000h, 49% po 4000h. Natomiast materiał niestabilizowany utrzymuje tylko 8% po 1000h ekspozycji.

Tabela 5. Restabilizacja aglomerowanych odpadów folii PP

	MFR (230°C/2,16kg)			Dni do wzrostu kruchości w 135°C test zginania	Wytrzymałość udarowa przy rozciąganiu [kJ/m ²] po starzeniu w 135°C		
	Wytłaczanie				500h	1000h	2000h
	1	3	5				
Nie restabilizowany	6,0	7,1	8,3	54	640	480	0
0,20% AO-18/PS-2(1:1)	6,9	7,8	8,1	87	850	660	0
0,20% AO-18/PS-2(1:2)	5,8	6,4	7,1	80	790	0	0
0,20% RS-1	5,6	5,8	6,4	93	660	710	520

4.2. Kopolimery.

Recyklaty zawierające kopolimery PP, obecnie głównie pochodzących z samochodowych aplikacji, takich jak skrzynki akumulatorowe (PP/PE kopolimer) zderzaki (PP/EPDM). Podczas recyklingu obu tych materiałów należy zwrócić szczególną uwagę, ze względu na możliwość wystąpienia zanieczyszczeń.

4.2.1. Skrzynki akumulatorowe.

Duża ilość aplikacji dla recyklingu skrzynek akumulatorowych wymaga zastosowania kompleksowej technologii która umożliwiałaby ostrożne recepturowanie umożliwiające dostarczanie produktu o niskim stężeniu ołowiu i kwasu siarkowego. Wpływ pozostałości kwasu siarkowego ma duże znaczenie na degradację podczas przetwórstwa. Dodatkowo, ulega znacznemu obniżeniu długo-terminowa termiczna stabilność w porównaniu z materiałem pierwotnym. Dodatek typowych kombinacji fenolowych antyutleniaczy i fosforinów wpływa na poprawę własności recyklatów. Tabela 9. Ale kombinacja ,zawierająca dodatki wiążące kwasy (RS –3), wykazuje znacznie wyraźniejsze działanie ograniczające degradację podczas przetwórstwa i późniejszego użytkowania recyklatu w jego nowej aplikacji. Na przykład, porównując recyklat który nie jest stabilizowany lub recyklat stabilizowany konwencjonalnymi stabilizatorami, recyklat stabilizowany wg. zalecenia wykazuje doskonałą długo-terminową stabilność.

Dodatkowo, zostało wykazane stabilizator RS-3 zawierający dodatki wiążące kwasy zapewnia zabezpieczenie polimeru podczas przetwórstwa. Jednakże jakość recyklatu ostro zależy od procesu oczyszczania.

Materiał odzyskiwany ze skrzynek akumulatorowych może być stosowany w zewnętrznych aplikacjach, takich jak siedzenia stadionowe.

Tabela 9. Restabilizacja aglomerowanego kopolimeru PP/PE pochodzącego z recyklingu skrzynek akumulatorowych.

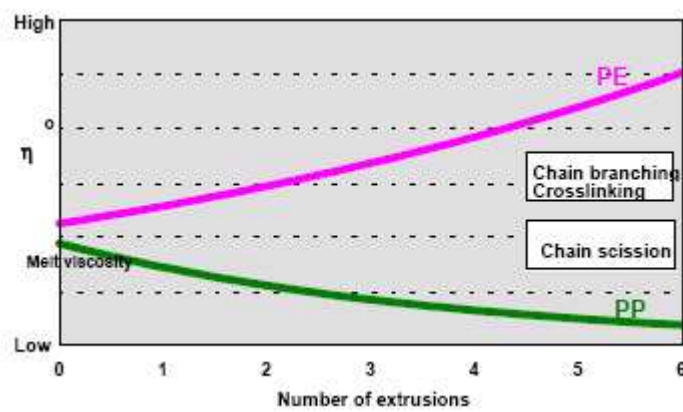
	MFR (230°C/2,16kg) Wytłaczanie			Dni do wzrostu kruchości w 135°C test zginania
	1	3	5	
Nie stabilizowany	12,0	16,0	19,5	16
0,2% AO-18/PS-2 (1:1)	11,6	13,4	15,5	22
0,20% RS-3	9,0	12,5	14,5	40
0,40% RS-3	8,7	10,5	12,5	-
0,70% RS-3	-	-	-	> 95
Pierwotny (0,10%ao-18/ PS-2(1:2))	-	-	-	38

4.3. Polietylen.

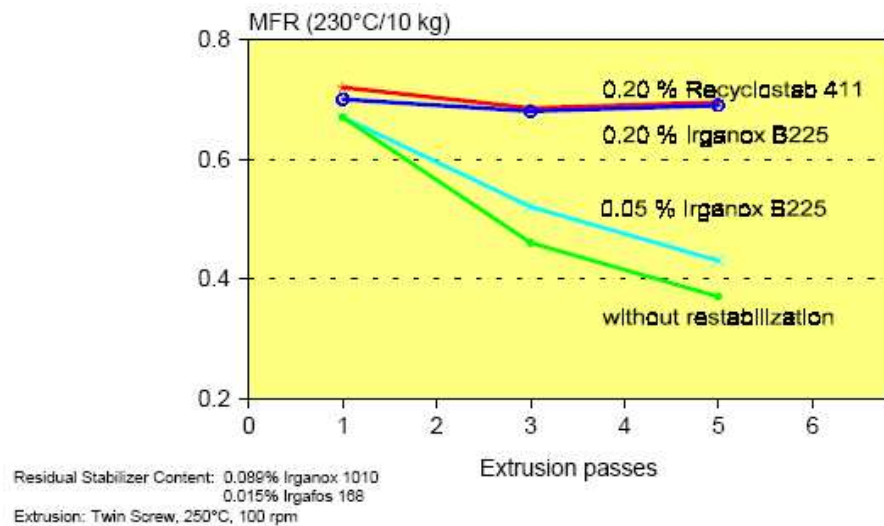
Podobnie jak PP, do stabilizacji procesowej stosuje się fosforyny związki fosfoniowe oraz fenolowe antyutleniacze. Tam gdzie jest to potrzebne stosuje się stabilizację świetlną np. w przypadku transporterów butelek.

4.3.1. Folie LDPE/LLDPE (cykl zamknięty)

Pierwotne materiały LDPE oraz LLDPE, jako folie przeznaczone na opakowania żywności są zwykle przeznaczone dla krótkiego okresu użytkowania i dlatego, zwykle zawierają bardzo mało stabilizatorów, a w niektórych przypadkach, mogą być w ogóle nie stabilizowane. Przetwarzanie recyklatu LDPE z nieodpowiednią zawartością stabilizatora powoduje, na skutek sieciowania, obniżenie MFI, przebarwienia, oraz zmniejszenie wydajność, jak również obniżenie fizycznych i mechanicznych własności.



Zmiana lepkości tworzyw PE i PP w czasie kolejnego wytłaczania



Proces stabilizacji HDPE ze stabilizatorami i bez
Irganox B 225 = Irganox 1010 : Irgafos 168 = 1:1

Dlatego recyklat LDPE, przeciwieństwie do materiału pierwotnego, może być używany tylko do produkcji względnie grubych folii. Jednakże, nie jest to ekonomicznie sensowne, jako że

to nie prowadzi do żadnych oszczędności w zasobach. Dodatek stabilizatorów może pozwolić uniknąć tych niekorzystnych zjawisk.

Wprowadzenie kombinacja fenolowych antyutleniaczy, fodyforynów oraz związków wiążących kwasy przynosi korzyści.

Tabela 11. Restabilizacja folii LDPE pochodzących z recyklingu.

	MFI (230°C/2,16kg)			Wytrzymałość (N/mm ²)	Wydłużenie (%)
	1	3	5		
Nie stabilizowany	0,6	0,41	0,38	14,8	250
0,20% RS - 2	0,79	0,65	0,9	18,1	340

RS – 2 - Recyklostab 421

Poprzez dodatek stabilizatorów, modyfikowane są reologiczne własności recyklowanego materiału i w konsekwencji poprawiają się własności fizyczne i mechaniczne, takie jak wydłużenie, wytrzymałość przy zerwaniu, elastyczność jak również wytrzymałość na rozdzielanie i dziurawienie. W wyniku tego możliwe jest produkowanie z odzyskiwanych materiałów cieńszych folii, zachowujących wymagane własności. Co więcej, kiedy recyklat jest stabilizowany, w mieszaninach recyklatu z materiałem pierwotnym, ilość dodawanego materiału wtórnego może być znacząco zwiększona.

Dodatkowo, często możliwe jest zredukowanie zapachu poprzez dodatek stabilizatora przed procesem wytwarzania folii.

W przypadkach zastosowań folii LDPE, pochodzących z recyklingu, w rolnictwie istotne jest stabilizowanie na UV poprzez dodatek absorberów UV (np. UV-19) i / lub HALS. Niemniej jednak, obserwuje się, przy zwiększonej ilości recyklowanego materiału, obniżenie czasu użyteczności folii rolniczej. Stosując 30% recyklatu i 0,3 % HALS 1 można znacząco poprawić zachowanie się folii w czasie.

Z punktu widzenia restabilizacji, folia HDPE może być traktowana w taki sam sposób jak LDPE.