

Másodlagos (újrafeldolgozott) műanyagok tulajdonságainak javítása adalékanyagokkal

2025-től az EU előírások szerint tilos lesz a műanyag hulladékok lerakása a depóniákban. Ez a rendelkezés is meggyorsítja, hogy a műanyag-feldolgozók egyre több műanyag hulladékot tudjanak úgy feldolgozni, hogy a gyártott termékek tulajdonságai azonosak legyenek vagy közelítsék meg az új termékekét. A tulajdonságokat javító adalékok választéka egyre bővül; az alábbiakban ezekről nyújtunk áttekintést.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; újrafeldolgozás; adalékanyagok; stabilizálás; tulajdonságok javítása.

A használat után a hulladékba kerülő műanyagok legelőnyösebb hasznosítása, ha a hulladékot megömlesztik és szekunder nyersanyagként a friss anyaghoz keverve újra feldolgozzák. 2012-ben Európában a műanyag hulladék kb. 26%-át hasznosították ilyen módon újra. Ez az arány a jövőben várhatóan növekedni fog, hiszen 2025-től az EU előírások szerint tilos a műanyag hulladék lerakása a depóniákban. Az újrahasznosítás célja, hogy az eredeti műanyag tulajdonságait minél jobban megközelítsék, és ezáltal kevesebb friss polimert használjanak fel. Ennek elérésében nagy jelentőségük van az adalékoknak, amelyek – éppúgy, mint a primer műanyagok számára – széles választékba állnak rendelkezésre. Az adalékanyagok szerepét a műanyagok újrahasznosításában az 1. ábrán látható folyamatábra mutatja.

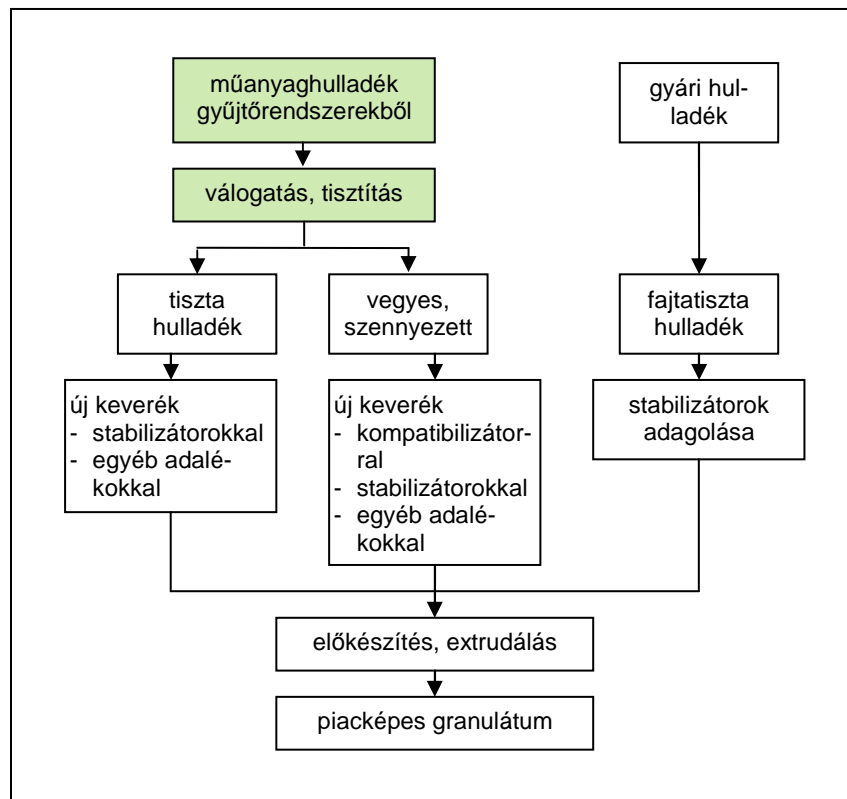
Az újrahasznosításhoz használt adalékok áttekintése

- A műanyag hulladékok feldolgozásában használt adalékanyagok három csoportja:
- stabilizátorok,
 - reaktív molekulák, amelyek képesek a polimerlánc meghosszabbítására vagy egyéb tulajdonságok javítására,
 - összeférhetőséget fokozó adalékok, beleértve az ütésállóságot növelő szereket is.
- Újabbban terjed a szagcsökkentő adalékok használata is.

Stabilizátorok

Az utóstablizálás általában elengedhetetlen a reciklátumok minősége, tartós használhatósága szempontjából. Az eredeti anyagból nyilván marad vissza stabilizátor,

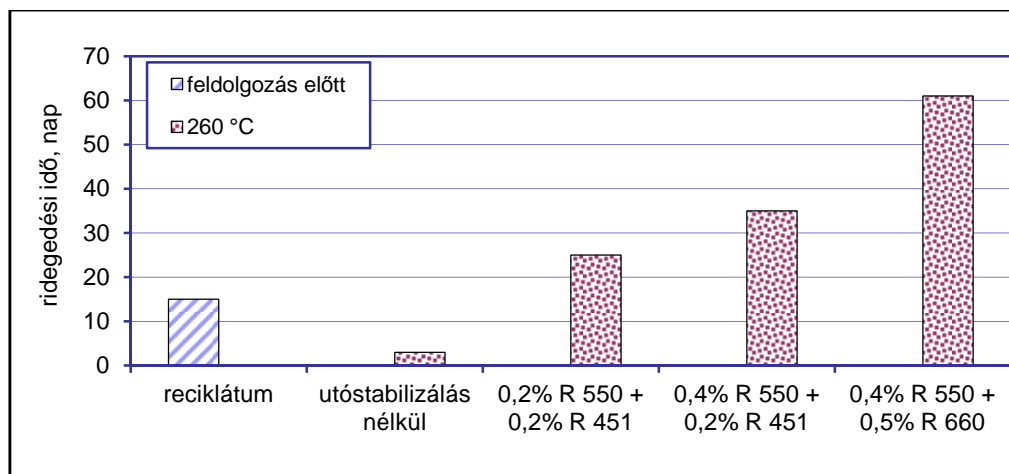
ez azonban általában nem elegendő, különösen akkor, ha egy rövidebb élettartamú – pl. csomagolási – felhasználásból eredő műanyagból tartósabb használatra alkalmas reciklátumot kívánnak előállítani. A reciklátumok stabilizálására – a PVC-t kivéve – általában fenolos antioxidánsokat, foszfiteket, foszfonitokat használnak kostabilizátorokkal, pl. savmegkötőkkel kombinálva. A fényállóság javítására sztérikusan gátolt aminokat, az ún. Hals stabilizátorokat, valamint UV abszorbereket, pl. benzofenon- vagy benzotriazolbázisú vegyületeket használnak. Évek óta sikerrel használják a PolyAd Services GmbH (Lampertheim) cég *Recyclostab* és *Recyclossorb* termékeit.



1. ábra A reciklátumok minőségjavításának lehetőségei

Reaktív molekulák a tulajdonságok javítására

Reaktív molekulák alkalmazásával olyan károsodásokat is javítani lehet, amelyek pl. a molekulatömeg csökkenése következtében álltak elő. A 2. ábra mutatja, milyen eredményeket lehet elérni a *Recyclostab 451* stabilizátor és *Recyclossorb 550* UV-abszorber kombinálásával egy CaCO_3 -mal töltött PP kompaundból gyártott kerti székekből nyert reciklátumnál, és milyen további javulás érhető el, ha egy javító rendszert, ez esetben a *Recycloblend 660* nevű adalékot is használnak, amely a töltőanyagot deaktiválja.



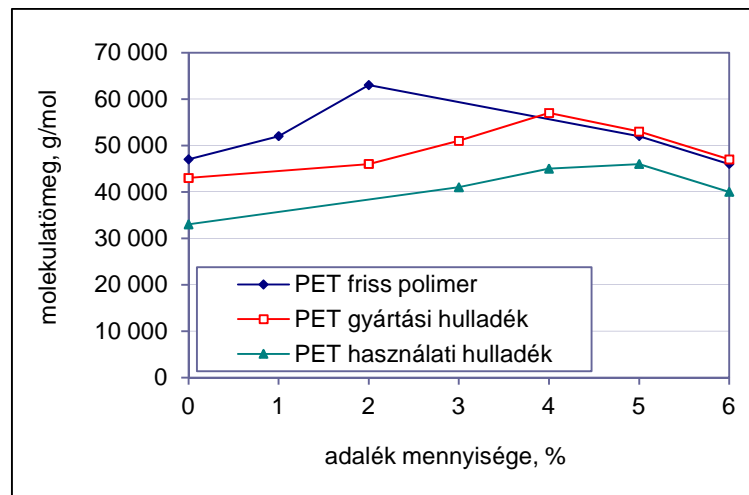
2. ábra Kalcium-karbonáttal töltött PP-ből gyártott kerti székekből visszanyert és 260 °C-on újrafeldolgozott kompaundok hőstabilitása 135 °C-on

A polikondenzációs műanyagokban – a poliamidokban és a poliészterekben – az alkalmazott reaktív adalékok a végcsoportokkal (-OH, -COOH, -NH₃) lépnek reakcióba, és ezáltal a molekulatömeg növekedését és ennek köszönhetően a mechanikai tulajdonságok javulását eredményezik. Nem véletlenül hívják ezeket az adalékanyagokat javító adalékoknak vagy lánchosszabbítóknak. Ezek az anyagok általában kétfunkciós csoporttal rendelkeznek, így elágazásokat és – esetleg nem kívánatos – térháló-sodást is előidézhettek. Ebbe a csoportba epoxidok, oxazolinok, oxazonok, oxazinok, cianátok, izocianátok, anhidridek, acillaktámok, maleinimidek, foszfonitok, alkoholok, karbonsav-diimidek és észterek tartoznak. Néhány ilyen stabilizátor: *Nexamite PBO* (bisoxazolin a svéd Nexan Chemical cégtől), *Stabilisator 9000* (polimer karbodiimid a német Raschig GmbH-től) vagy a *Stabaxol P* (aromás polimer karbodiimid a német Rheinchemie Rheinau GmbH-től). Ezeket az anyagokat gyakran kombinálják térháló-sító szerekkel vagy aktivátorokkal, katalizátorokkal.

A 3. ábrán egy poli(etilén-tereftalát) példáján látható a reaktív adalék hatása a molekulatömegre. Reaktív adalékként a piromellitsav anhidridjét használták kismennyiségű pentaeritrit modifikátorral és foszfonát katalizátorral kombinálva. Háromféle kiindulási poliészterrel dolgoztak: friss polimer, gyártási hulladék és felhasználói hulladék. Az ábrán látható görbék azt mutatják, hogy megfelelően megválasztott adalékkal gyártási hulladék esetében elérhető a friss műanyag molekulatömege.

A polimeralapú javító adalékok nemcsak a molekulatömeget növelik, hanem javítják a poliamid és poliészter szennyeződéseinek más polimerekkel való kompatibilitását, és ezáltal növelik a reciklátumok mechanikai tulajdonságait. Ilyen polimeralapú termékek a *ZeMac* (maleinsavanhidrid-etilén kopolimer a Vertellus Specialities amerikai cégtől), a *Joncryl* (polisztirol-poliakrilát-poliglicidilakrilát kopolimer a német BTC Europe GmbH-től), az *SMA 9000P* (sztirol-maleinsavanhidrid kopolimer a Total

Cray Valley francia cégtől). Vannak polimeralapú adalékai a már említett PolyAd Services cégnek is.



3. ábra PET molekulatömegének növekedése diánhidrid hatására

A poliolefinekkel szennyezett poliamidok és poliészterek reciklásához a DuPont Packaging & Industrial Polymers (Genf) polimeralapú segédanyagait használják. Poliamidhoz a *Fusabond P353* és *P 613* termékeket ajánlják, amelyek maleinsav-anhidriddel különböző fokban ojtott polipropilének. Poliészterekhez a DuPont az *Elvaloy PTW* (polietilén-butilakrilát-glicidilmetakrilát kopolimer) és az *Elvaloy AC* (polietilén-butilakrilát-kopolimer) termékeit javasolja.

Szemben a poliamidokkal és poliészterekkel a polipropilén és a PP/PE-HD újrafeldolgozásakor gyakran a kontrollált molekulatömeg-csökkenés a kívánatos a folyási tulajdonságok optimalizálása érdekében. Erre a célra használható adalékok az *Irgatec CR 76* (BASF) és a *Struktol RP 11* (Structol Company of America).

Összeférhetőséget fokozó kompatibilizátorok

A különböző anyagok tapadását fokozó kompatibilizátorok jelentős hatással vannak a polimerkompaundok tulajdonságaira. Igaz ez a többféle polimerből álló reciklátumoknál is. A tapadás fokozására alkalmazott adalékok elsődleges hatása a különböző polimerek közötti határfelületi feszültség csökkentése, amivel stabilizálják a polimerdiszperziót, megakadályozzák a részecskék agglomerizációját, a keverék delaminációját. A kompatibilizátorok szerkezete a keverékben levő polimerekhez igazodik, ezért nem képzelhető el valamennyi polimerkeverékre univerzálisan használható adalék. *A kompatibilizátorokat a megfelelő hatás elérésére általában 5% feletti koncentrációban kell alkalmazni.* Alkalmazásuk elsősorban a következő keverékekben előnyös: poliolefinkeverékek kismennyiségű poláros polimerrel, pl. csomagolófóliák-

ból származó poliamiddal vagy etilén/vinil-alkohollal (EVOH), továbbá poliamidok és poliészterek kismennyiségű poliolefinnel keverve.

A poliolefinkeverékekhez főleg poliolefin kopolimereket és elasztomereket javasolnak. Ilyen például az *Engage 8100* (etilén-oktén kopolimer) és az *Infuse 9500* (poliolefin blokk-kopolimer), mindkettő a svájci székhelyű Dow Europe-től), vagy az *Entira EP* a DuPont Packaging & Industrial Polymers-től. További megfelelő kompatibilizátor a *Kraton* termékcsalád a holland Kraton Performance Polymers cégtől, vagy a PolyAd Services *Recycloblend 720* terméke, valamint ugyancsak ettől a cégtől a palackok zárókupakjaihoz (1:1 PP/PE) ajánlott *PolyAd Bottlecap Stabilizer*.

Nagyon széles kínálatból lehet választani a poláros polimerek diszpergálásához poliolefinekben. A kompatibilitás fokozására a javító adalékokhoz hasonlóan reaktív csoportokat tartalmazó polimereket használnak. A javasolt adalékok többsége maleinsavanhidriddel ojtott poliolefin, amelyben a poliolefin lehet PP, PE, homo- vagy kopolimer, lehet amorf, elasztomer, tartalmazhat polisztirolt stb. Utóbbira példa a két *Kraton* termék, az *FG 1901* és az *FG 1924*, mindkettő sztírol/etilén-butilén/sztírol (SEBS) elasztomer 30, illetve 13% sztíroltartalommal. A poliamid-polipropilén keverékeknél az Arkema GmbH *Apolhya* termékeivel is jó eredményeket érnek el. Ezek alapja poliolefinnel ojtott poliamid 6. Az Arkema GmbH *Lotader AX 8840* és *8900* terméke vagy a BTC Europe GmbH *Joncryl ADR* adalékanyaga etilén-glicidmetakrilát kopolimer. Valamennyi reaktív kompatibilizátorra igaz az, hogy inhomogén keverék esetén nagy mennyiségben, 10% körül kell adagolni a jó eredmény eléréséhez. Ezt bizonyítja az *1. táblázat*, ahol jól látható, hogyan javulnak a mechanikai tulajdonságok a részecskeméret csökkenésével párhuzamosan, ha PP/PET keverékben növelik a maleinsavanhidriddel ojtott SEBS kopolimer (SEBS-g-MAH) koncentrációját.

A ritkább összetételű reciklátumokhoz speciális adalékok vannak a piacon. A HIPS/PC és a HIPS/PET keverékekhez például a mexikói Resirene S.A. cég *Resalloy 165* és *Resalloy 109* termékeit ajánlja, amelyek alapja polisztirol-epoxi kopolimer. A PA/ABS és a PC/ABS keverékekhez a *Resalloy 285* nevű maleinavanhidriddel funkcionizált ABS használatát javasolják.

1. táblázat

SEBS-g-MAH kompatibilizátor hatása PP/PET keverék
mechanikai tulajdonságaira

SEBS-g-MAH %	Szakadási nyúlás %	Ütésállóság J/m	PET részecskeméret µm
0	5	27	7,5
2,5	140	54	4,5
5,0	250	88	3,2
7,5	285	108	2,9
10,0	320	123	2,7

Szagtalanító adalékok

A reciklátumok szagtalanítása is egyre inkább alapkövetelménnyé válik. A használat után keletkező hulladékok újraömlesztése és granulálása közben, de utána is gyakran kellemetlen szagok keletkeznek vagy a korábbi használat, vagy az ömlesztés során fellépő bomlás és a szennyező anyagok miatt. A piacon többféle adalékanyagot is ajánlanak a szagok elfedésére, kiküszöbölésére, de legalábbis gyengítésére. A szagok kiküszöbölése szagelnyelő anyagokkal, például zeolittal érhető el, amely üreges szerkezetének köszönhetően képes magába zárni az illékony molekulákat. Tartósabb hatás érhető el olyan reaktív csoportokkal, amelyek reagálnak a szagok forrásául szolgáló anyagokkal, és amelyek leggyakrabban kéntartalmú vegyületek vagy aminok. Így hat például a *Tego sorb PY 88* (cink-ricinoleát, a német Evonik Industries AG-től). Egy másik adalékanyag, a *Struktol RP 17* (Struktol Company of America), amely a szagtalanítást csúsztató hatással kombinálja. Alapjában véve valamennyi reaktív vegyület csökkenti a szagképződést. Jó példa erre a már említett *Recycloblend 660*, amely a savakkal és az aminokkal is reakcióba lépő etilén-oxid (oxiran) csoportokat tartalmaz.

2. táblázat

Különböző viszkozitású SBS és SEBS elasztomerek tulajdonságai

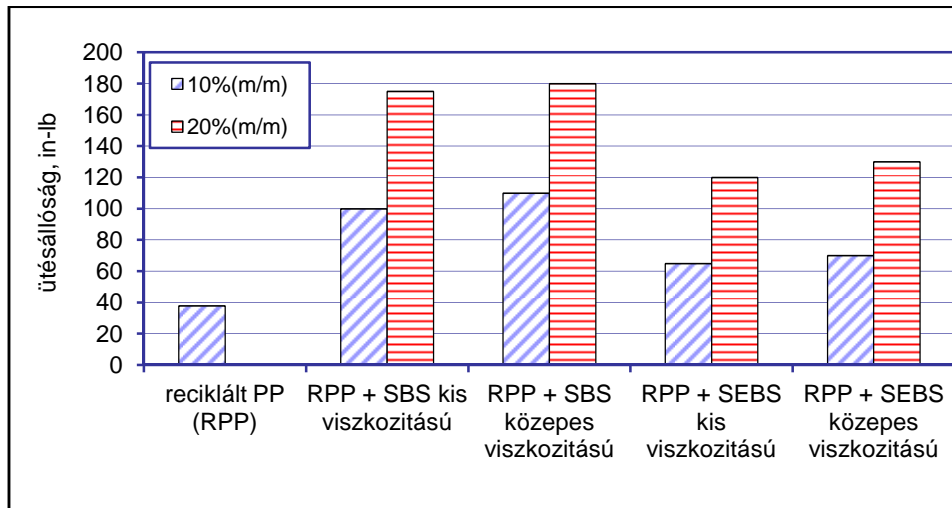
Tulajdonságok	Elasztomer típusa				
	SBS			SEBS	
	Alacsony viszkozitású	Közepes viszkozitású	Magas viszkozitású	Alacsony viszkozitású	Közepes viszkozitású
25%-os toluolos oldat viszkozitása 25 °C-on cP	100	1100	5000	1780	>50 000
Összes sztiroltartalom % (m/m)	30	31	31	30	31

Egy példa: reciklált PP ütészállóságának javítása elasztomerekkel

A PP újrahasznosításakor a reciklált PP minőségének egyik fő követelménye a jó ütészállóság. Ennek javítására, illetve az eredeti PP ütészállóságának elérésére jól használhatók az elasztomerek. Két ilyen gyakran használt elasztomer az SBS (sztirol-butadién-sztirol) és az SEBS (sztirol-etilén-butilén-sztirol) adalék típusait és tulajdonságait mutatja be a 2. táblázat.

A fenti két elasztomerrel végeztek kísérletsorozatot reciklált PP ütészállóságának javítására. A PP-t az elasztomerrel intenzív keverés után adagolták egy 25 mm-es, egyirányban forgó kétcsigás extruderbe. A fordulatszám 250/min volt, az extruderzónák hőmérsékletét 160 °C, 180 °C, 200 °C és 220 °C-ra állították be. Az extrudálás után kapott granulátumból a folyásindex (Melt-index) vizsgálata után 90x55x2mm-es próbatesteket fröccsöntöttek. Az ütészállóságot Gardner ejtősúlyos készülékkel mérték. A 4. ábrán látható eredmények szerint mindkét elasztomer jelentősen javítja a reciklált PP

ütésállóságát, mégpedig az elasztomertartalommal arányosan. Jobb eredmények az SEBS elasztomerrel érhetők el. A Melt-index értékek az elasztomer adagolásának hatására általában mintegy 10%-kal csökkennek, de ez a csökkenés még nem akadályozta meg a fröccsöntéssel végzett feldolgozást. A keverékek pásztázó elektronmikroszkópos felvételei igazolják az ütésállósági vizsgálatok eredményeit: az SEBS adalékkal készített minták törésfelületei nagyobb homogenitást, kompaktabb és határozottabb struktúrát mutatnak, míg az SBS adalékot tartalmazó keverékek durvább felületet adnak, különböző méretű és alakú agglomerátumokkal. A különbség magyarázata az, hogy az SEBS-ben található etilén-butilén blokkok kompatibilitása nagyobb a poliolefinéhez.



4. ábra Reciklált PP ütésállóságának növelése SBS és SEBS adalékkal

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Pfaendner, R.: Qualität von Rezyklaten verbessern = Kunststoffe, 105. k. 9. sz. 2015. p. 164–67.

Zúñiga, A., Herrera, J.M., Hernández, G.: Impact resistance improvement on modified recycled PP using SBS und SEBS elastomers = Plastics Engineering, 72. k. 1. sz. 2016. p. 36–37.