

Adalékok a poliolefinok és más polimerek újrafeldolgozásának könnyítésére

A műanyag hulladékáramból a poliolefinok – a polietilén és a polipropilén – kis sűrűségüknek köszönhetően a többi műanyagtól flotálással könnyen elkülöníthetők, de a PE-k és a PP-k csak nehezen választhatók szét. Mivel ez a két polimer rosszul férhető össze, keverékeikből gyenge minőségű termékek gyárthatók. Néhány cég olyan adalékokat fejlesztett ki, amelyek hozzáadásával megvalósítható az összeférhetőség, és megtakarítható a PE és PP szétválasztása. Hasonló adalékokat már műszaki műanyagok visszaforgatásához is kínálnak.

Tárgyszavak: műanyag hulladék; visszaforgatás; újrafeldolgozás; összeférhetőség; kompatibilizátorok; kompaundálás; PE; PP; PET; PA.

Németországban 2015-ben 5,92 millió tonna műanyag hulladékot gyűjtöttek össze, ebből 46%-ot újrafeldolgoztak vagy alapanyagként hasznosítottak. A legújabb törvények előírják, hogy 2022-ben a német Duális hulladékgyűjtő rendszerben (DSD) a csomagolóanyagok jelenlegi 36%-a helyett már 63%-ot kell visszagyűjteni és visszaforgatni. A visszagyűjtött hulladékáramban a polietilén (PE-LLD, PE-HD/MD) részaránya a legnagyobb, ezek a polipropilénnel, a PVC-vel, a polisztirollal és a poliamidokkal együtt a hulladék kb. 74%-át teszik ki.

Adalékok PE és PP hulladék keverékének szétválogatás nélküli feldolgozásához

A begyűjtött hulladékban a fóliák anyaguk szerinti szétválogatása sok gondot okoz. A PE-t és a PP-t flotálással könnyen el lehet különíteni az egyéb műanyagoktól, de a PE és a PP szétválasztása nagyon nehézkes, különösen az kisebb daraboké. A PE és a PP ömledéke nem kompatibilis, a két polimer keverékéből készített termékekben a kétféle polimer külön fázist alkot, ezért azok mechanikai tulajdonságai, elsősorban az ütésállóságuk nagyon gyenge.

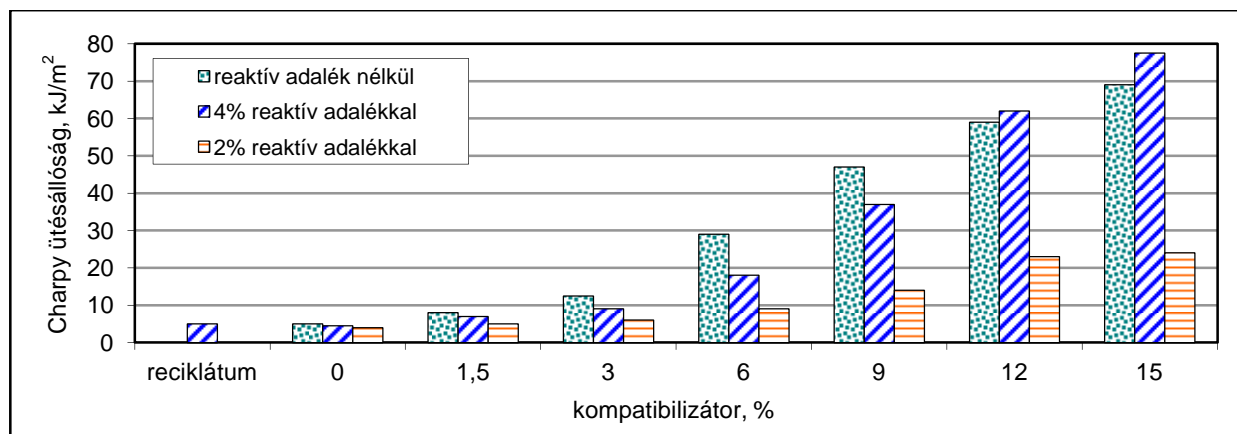
A szétválasztás megoldása helyett néhány vállalat olyan adalékok fejlesztésébe kezdett, amelyekkel javítható a PE és a PP összeférhetősége. Ezek olyan ojtott vagy kopolimerek, amelyek mindkét poliolefinnal jól keverednek. Ilyen adalékok fejlesztéséről egy németországi cég számolt be, de a 2018 májusában a floridai Orlando-ban rendezett nagy műanyag-kiállításon (NPE, InterNational Plastic Exhibition) is központi téma volt a hulladékhasznosítás, és itt is mutattak be PE és PP vagy más polimerek összeférhetőségét javító készítményeket.

Németországi fejlesztés

A Vogt-Plastic GmbH (Rheinfelden) az SKZ Kunststoff Zentrummal (Frankfurt am Main) közösen fejlesztett ki ilyen adalékokat. A hulladékból flotálással elválasztott poliolefinkeverékekből adalék nélkül extruderen granulátumot, majd fröccsöntéssel próbatesteket készítettek, és hornyolt próbatesteken mérték azok Charpy ütésállóságát és szakadási nyúlását. Az adalék nélkül készített próbatestek ütésállósága 5,6–8,7 kJ/m², szakadási nyúlása 27–74% között volt. Friss PP-ből, PE-HD-ből és PE-LD-ből összeállítottak egy olyan poliolefinkeveréket, amelynek ütésállósága adalék nélkül az előkísérletekben kapott legalacsonyabb érték, 5,6 kJ/m² volt. 30-féle adalékból 10–10%-ot hozzáadva vizsgálták ezek ütésállóságát, majd a legjobb eredményt adó hét adalékból 5–5%-ot a polimerkeverékhez adva hasonló méréseket végeztek. Hat adalékkal 40 kJ/m² alatt maradt az ütésállóság, a 7. adalékkal készített próbatestek ütésállósága elérte a 70 kJ/m²-t, szakadási nyúlása pedig a 450%-ot. A hulladékból származó poliolefinkeverékből készített próbatestekben ugyancsak ez az adalék bizonyult a legjobbnak, bár 10% hozzákeverésével csak 27–33 kJ/m² ütésállóságot értek el. Ha a hulladékkeverékhez ebből az adalékból csak 5%-ot adtak, amelyet kiegészítettek 2% maleinsavanhidriddel ojtott kompaundálószerrel, az ütésállóság 22 kJ/m², a szakadási nyúlás >450% volt. A kutatók laboratóriumi extruderén nem volt mód az ömledék szűrésére. Arra számítanak, hogy megfelelő szűréssel javulhatnak a keverékek mechanikai tulajdonságai

A fizikailag bekeverhető (kompaundálható) adalékok mellett ma már vannak olyan eljárások, amelyekben az *ütésálló polimerek PE/PP elasztomerfázisát a reaktorban, in situ állítják elő*, amelyek ugyancsak növelik az egyes komponensek összeférhetőségét. A PP reaktív kopolimerizálását többnyire szabad gyökök közreműködésével, peroxid extruderbe adagolásával végzik, de más adalékokkal és különleges katalizátorokkal vagy határfelületükön aktív molekulákkal is próbálkoznak. Az in situ kopolimerizáció is csak akkor lehet sikeres, ha a PE és PP összeférhetőségét javítják. Ilyen adalékok nélkül a gyökképző adalék jelentősen rontja a PE/PP keverék eredeti mechanikai tulajdonságait, az ömledékben is elkülönülnek a fázisok; de a reaktív adalék hatása is negatív megfelelő mennyiségű kompatibilizátor nélkül. A kompatibilizátor és a gyökképző adalék megfelelő aránya nélkül nagyon gyenge mechanikai tulajdonságú polimerkeverékek jöhetnek ki a reaktorból.

A Vogt Plasticnál friss PE és PP granulátumból korábbi kísérletekben jól teljesítő fizikai kompatibilizátorral készítettek gyökképző nélküli és 2, ill. 4% ilyen adalékot tartalmazó „reciklátumot”. Az ezekből fröccsöntött hornyolt próbatesteken Charpy ütésállóságot mértek. Az 1. ábrán látható, hogy kompatibilizátor nélkül vagy kevés kompatibilizátor bekeverésekor a gyökképző adalék kifejezetten rontotta az ütésállóságot; feltehető, hogy ennek térhálósító vagy degradáló hatása túlhaladta a kompatibilizátor összeférhetőséget javító hatását. Csak legalább 9% vagy annál több kompatibilizátorral és 4% reaktív adalékkal kaptak igazi ütésálló keverékeket.



1. ábra A Vogt cégnél készített PE/PP keverékek hornyolt próbatesten mért Charpy ütésállósága a kompatibilizátor és a reaktív adalék mennyiségének (és a két adalék egymáshoz viszonyított arányának) függvényében

PE/PP keverékek kompaundálásához kifejlesztett adalékok az NPE-n

A kiállítással párhuzamosan rendezett konferencián (Plastics Refocus Sustainability & Recycling Summit) a Milliken & Company, Inc. (Spartanburg, SC, USA) bemutatta új *DeltaMax* mesterkeverékeit, amelyekkel friss és reciklált PP-k tulajdonságai is módosíthatók; segítségükkel nagy ütésállóságú és jó folyóképességű polimereket lehet előállítani. *Általuk a PP-k folyási száma akár ötszörösére növelhető, az ütésállósága pedig háromszorosára.* Az adalék hatására a gumifázis finomabban és egyenletesebben oszlik el a hőre lágyuló fázisban. Az ilyen ütésálló PP-kből könnyen lehet nagyméretű, vékony falú autóelemeket fröccsönteni, amivel az autógyártók régóta várt igényeiket tudják kielégíteni. Az adalék ütésállóságra gyakorolt pozitív hatása lehetővé teszi a gumifázis arányának csökkenését, ezzel az elemek tömegének és árának csökkentését is.

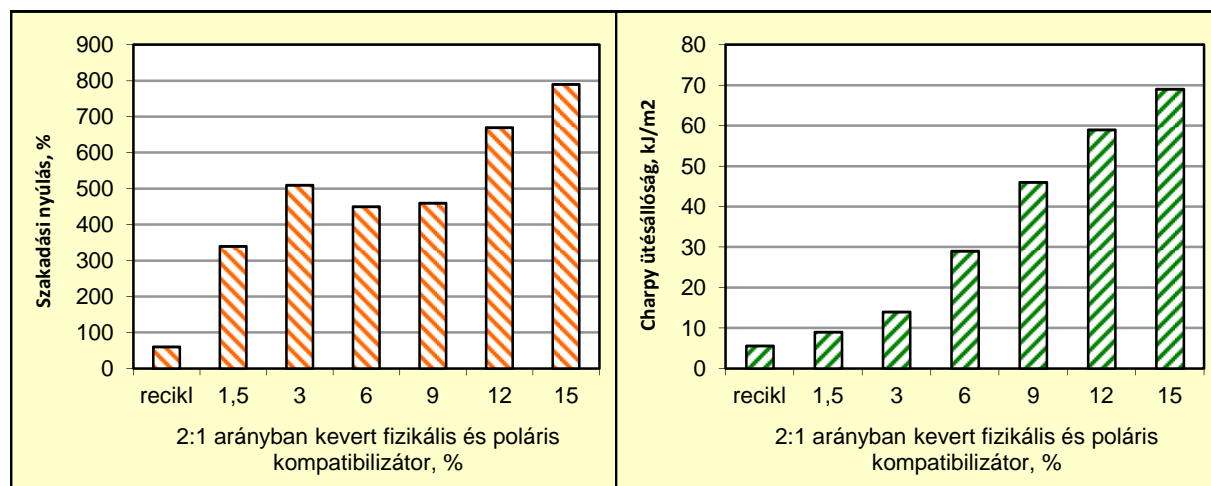
Az adalékot a Milliken eredetileg a friss PP tulajdonságainak módosítására fejlesztette ki, de nagyon hasznos lehet a hulladék visszaforgatásában is. A fröccsöntők ugyanis gyakran idegenkednek a reciklátumoktól, mert nem bíznak a különböző tételek minőségének egyenletességében. A Milliken szerint a *DeltaMaxszal* helyreállítható a PP hulladék eredeti ütésállósága és folyóképessége, egyes esetekben pedig akár javíthatja is ezeket a tulajdonságokat. A konferencia előadója szerint egy 40% visszaforgatott PP-t tartalmazó kompaund mechanikai tulajdonságai az adalék hatására meghaladták a tiszta polimer hasonló tulajdonságait.

A PP hulladék zöme csomagolószerekből származik, amelyek gyártásához nincs szükség nagy folyóképességű polimerekre. A hulladékhasznosítók azonban bevásárlótáskát, zöldséges reteszt, szállítóketrecet, vödört, dísztárcsát és sok minden mászt szeretnének a visszanyert granulátumból gyártani. A Milliken képviselője hűtőszekrénytálcákat, kerti bútorokat, akkumulátordobozokat, mosógépdobot, motorháztetőt mutatott be, amelyeket *DeltaMaxszal* módosított PP-ből fröccsöntöttek; közöttük volt 100% hulladékból készített termék is.

Az ExxonMobil (Houston, Texas) *Vistamaxx PE-PP* kopolimerjeit mutatta be a Refuse Summit konferencián. Ezek alkalmasak a kevert PE-PP hulladék szétválogatás nélküli feldolgozásának megvalósítására. Az előadó szerint 15% PP-t tartalmazó, de zömében PE-ből álló fóliahulladékból már 5% *Vistamaxx* adalékkal sikerült 40%-kal növelni a regranulátumból gyártott fólia dárdás ütőszilárdságát és 25%-kal a tépőszilárdságát. Fröccsöntött termékek PE hulladékából, amely kb. 20% PP-vel keveredett, 10% *Vistamaxx* hozzáadásával 250%-kal magasabb ütészilárdságú kompaundot állítottak elő.

Poláris kompatibilizátorok fóliakeverékek feldolgozásához

A német DSD rendszerben begyűjtött fóliahulladék alapanyaga elsősorban apoláris poliolefin, de bizonyos mennyiségben poláris műanyagokat is tartalmaz, amelyek elsősorban a többrétegű és a záróréteget tartalmazó fóliákban fordulnak elő. Az ilyen keverékek sikeres feldolgozását segíthetik az összeférhetőséget javító poláris adalékok, mint pl. a maleinsavanhidriddel (MAH) ojtott kopolimerek. A Vogt GmbH-nál ezt is kipróbálták. A fóliakeverékhez különböző mennyiségben 2:1 arányban összekevert (az előző kísérletekben a legjobb eredményt adott apoláris) fizikai és poláris adalékot adtak, majd mérték a keverékekből készített próbatetek Charpy ütészilárdságát és szakadási nyúlását (2. ábra).



2. ábra A Vogt cégnél vegyes fóliakeverékből készített hornyolt próbatesteken mért Charpy ütészilárdság és szakadási nyúlás a hozzáadott 2:1 arányban elegyített apoláris/poláris kompatibilizátor mennyiségének függvényében

Látható, hogy a poláris adalék nem sokkal járult hozzá a keverékek mechanikai tulajdonságainak javításához, a javulást elsősorban a tisztán fizikailag ható kompatibilizátor eredményezte. Feltehető, hogy a többrétegű fóliákból a keverékekbe került kompatibilizátor elegendő volt a fóliahulladék összeférhetőségének megteremtésére.

Adalékok műszaki műanyagok újrafeldolgozásához

Az NPE-n műszaki műanyagok összeférhetőségét javító adalékokat is bemutatnak.

A Vertellus Specialities Inc. (Indianapolis, Indiana, USA) az NPE-n két összeférhetőséget javító adalékot mutatott be poliészterek, elsősorban PET és más polimerek keverésének megkönnyítésére.

ZeMac Link NP márkanévű termékét friss vagy hulladékból származó poliamid vagy más műszaki műanyag és PET reciklátum kompaundálására ajánlja. Ilyen kompaundokból olcsó irodai bútorokat, kézi szerszámokat, szabad térben használt eszközöket, textilipari orsókat, gépkocsikhoz dísztárcsákat stb. lehet gyártani. A friss vagy visszanyert PA PET-tel való keverése nagyon előnyös, mert a PET reciklátum könnyen hozzáférhető és 5-20%-kal olcsóbbá teszi a PA/PET kompaundból készített gyártmányokat. *ZeMac LINK NP*-ből már 1–3%-kal jó eredményeket lehet elérni. Ezt az adalékot üvegszálal vagy ásványi töltőanyagot tartalmazó ütészálló keverékekben is lehet alkalmazni.

A Vertellus másik újdonsága a *ZeMac Extend P*, lényegében egy lánchosszabbító, amely helyreállítja a hulladékból visszanyert PET vagy növeli a friss PET molekulatömegét, ezáltal növeli az ömledék viszkozitását és az ömledék-szilárdságot. Ezt az adalékot eredetileg a fröccsöntésre szánt PET tulajdonságainak javítására fejlesztették ki, de sikeresen alkalmazzák az extrudálásban, a fúvóformázásban, a fólia- és lemezgyártásban, továbbá a habosító eljárásokban is. A *ZeMac Extend P* csökkenti az extruderfejből kijövő profil lehajlását, megbízhatóbbá teszi a gyártási folyamatot. Emellett csökkenti a hidrolízisre való hajlamot és növeli az ütészállóságot.

A Struktol Company of America, LLC. (Stow, Ohio, USA) az illékony vegyületek (VOC, volatile organic compounds) és az illatanyagok semlegesítésére mutatta be *Strukturol* márkanévű adalékait. A *Strukturol RP 17* a csúsztatók szaga és illatanyagok elfedésére szolgál, elsősorban farostot tartalmazó műanyagokhoz (WPC) ajánlják. A *Strukturol RP 53*-mal aminok, merkaptánok és foszfitek kellemetlen szagát lehet csökkenteni. A *Struktol RP 59* a sok illékony vegyületet kibocsátó és nagyon erős szagú poliolefin csomagolóanyagokban lehet hasznos, mert abszorbeálja ezeket a kellemetlen komponenseket. A cég az NPE-n néhány kompatibilizáló adalékot is kiállított; a *TR 229 PC* és *PC/ABS*, a *TR 219 PA6* és *PA66* keverékeiben alkalmazható. A *TR 052* műanyagörlemények bekeverését könnyítheti meg különböző polimerekbe.

Összeállította: Pál Károlyné

Ulmer, B.; Lang, M. stb.: *Neue Wege für alte Kunststoffe = Kunststoffe*, 108. k. 11. sz. 2018. p. 75–78.

Eldridge, D.: *New additives launched to enhance recycled plastics = Plastic Recycling Word*, 2018. máj/jún. p. 75-78. www.plasticrecyclingword.com

Vertellus presents Zamac Link NP at NPE. Press releases, 2018. máj. 7. = <http://www.vertellus.com/news/press-releases/vertellus-presents-zamac-link-np-at-npe-572018>

www.quattroplast.hu