

Polietilénhulladékok összeférhetőségének javítása

A használat után hulladékká váló műanyagok újrahasznosításának egyik módja az újrafeldolgozás. A szennyeződések, az alapanyagok különbözősége és degradációja azonban adalékok bekeverését teszi szükségessé. A poliolefinhulladékokból töltőanyagokkal, kapcsolóanyagokkal megfelelő műszaki tulajdonságú keveréket lehet előállítani elfogadható költségszinten.

Tárgyszavak: műanyag hulladékok; újrafeldolgozás; polietilén; töltőanyag; vizsgálatok; kapcsolóanyag; pernye.

PE-HD palackhulladékok vizsgálata

A különböző műanyagtermékek – a csomagolóanyagok különösen rövid idő múlva – használat után feleslegessé válnak. A fejlett ipari országokban már régen felismerték, hogy környezetvédelmi okokból a szemétkukákba való deponálás helyett a műanyag hulladékok újrahasznosítását kellene szorgalmazni. Az újrahasznosításra több lehetőség is adódik, pl. az égetés, a kémiai bontás, az újrafeldolgozás. Európában az utóbbi években az újrafeldolgozás egyre inkább előtérbe került, mivel az EU előírta a szilárd műanyag hulladékok szelektív gyűjtésének és újrahasznosításának kötelező kvótáit.

Azonban a műanyagok felhasználása a világ többi országában is dinamikusan nő, és a legnagyobb mennyiségben keletkező PE és PP hulladékok újra-feldolgozhatóságát az Európán kívüli országokban is vizsgálják. A következőkben egy mexikói és egy török kutatócsoport eredményeiről olvashatnak.

Ismeretes, hogy az újrafeldolgozott polimerek általában rosszabb tulajdonságokkal rendelkeznek, mint az újak. A tulajdonságok romlásának mértéke erősen függ a hulladék összetételétől és szennyezettségi fokától, valamint az újrafeldolgozás körülményeitől. Az újrafeldolgozás célja ma már az, hogy ezekből az anyagokból is az adott célra megfelelő, teljes használati értékű terméket állítsanak elő. Ennek érdekében a megfelelően előkészített hulladékot vagy az új anyag/hulladék keveréket „újra stabilizálják”, beleértve az összeférhetőséget javító kompatibilizáló-szerek adagolását is.

A kiindulási vegyes hulladék a városi szemétkukákról származott. Ebből kiválogatták a PE-HD tejes és üdítőitalos palackokat. A durván aprított darabokat háromszor átmosták és megszáritották, majd megőrölték. Ez lett az örölt hulladék elnevezésű vizsgálati minta. Másik részét újraextrudálták és granulálták: ez lett a granulált hulladék. Az így kapott anyagok főbb anyagjellemzői az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat

PE-HD hulladékok anyagjellemzői egy új PE-HD palacktípussal
összehasonlítva

Tulajdonság	HDPE Fortiflex B53-35H-011	Granulált hulladék	Darált hulladék
T_m , °C	133,5	138,3	132,8
ΔH_f , J/g	156,8	189,6	163,4
T_c , °C	114,4	115,9	116,2
ΔH_c , J/g	189,2	214,2	198,8
M_n , g/mol	24 726	15 147	20 376
M_w , g/mol	129 537	10 7695	113 099
M_w/M_n	5,2	7,1	5,5
MFI, g/10 min	0,381	0,500	0,613
Géltartalom, %	0,08	0,13	0,49

A táblázat első négy sorában a DSC-vel kapott jellemzők láthatók, amelyek szerint az olvadási és a kristályosodási hőmérsékletek a granulált hulladéknál a legmagasabbak, ami megnövekedett kristályos hányadra utal. A friss anyaggal való közvetlen összehasonlítás inkább a géltartalom értékeivel lehetséges, míg az újból megömlesztett granulátum géltartalma a friss anyagénak közel a kétszerese, a csak darált hulladéké több mint ötszöröse. Az IR spektrumokból megállapították továbbá, hogy az örölt hulladékokban oxidációra utaló karbonilcsoportok mutathatók ki, az újragranulált minta spektruma viszont teljesen megegyezett a friss anyagével.

Habár a hulladékból készített minták tulajdonságai a várakozáson felül jók voltak, a kutatók a továbbiakban összesen 10 keveréket készítettek különböző arányban adagolva a friss és a kétféle módon elkészített palackhulladékot és vizsgálták a kompatibilizáló adalékok hatását is. Kis sűrűségű PE-t és lineáris kis sűrűségű PE-t szintén az összeférhetőség javítására adagolták 5-10%-ban. A 2. táblázat a minták összetételét és MFI értékeit, a 3. táblázat ugyanezen minták szerkezeti jellemzőit, a 4. táblázat pedig a mechanikai tulajdonságokat tartalmazza.

Az eredmények azt igazolták, hogy a friss/darált hulladék és a friss/granulált PE-HD hulladék keverékek csak kismértékben különböznek egymástól és a friss anyag jellemzőitől. Az eredmény nem meglepő, hiszen az 1. táblázat adatai szerint a kétféle módon előkészített és a későbbiekben a keverék egyik alkotórészét adó hulladékok tulajdonságai sem mutattak szignifikáns eltérést, kivéve a géltartalmat. Ezt a jellemzőt viszont a későbbiekben a szerzők (sajnálatos módon; a szerkesztő megjegyzése) nem vizsgálták. A kompatibilizáló ágens hozzáadásával olyan anyagot kaptak, amelynek a tulajdonságai erősen hasonlítottak a friss PE-HD-re.

A kompatibilizáló ágens segítette a polimerdegradáció mechanikai és reológiai tulajdonságokra gyakorolt hatásának csökkentését. A darált hulladékot tartalmazó mintákban a Recycloblend és az PE-LLD hatása volt a legkedvezőbb, a granulált hulladékot tartalmazó keverékeknél pedig az PE-LLD-é és az EVA-é. A kompatibilizáló szerek kedvező hatását pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel is igazolták.

2. táblázat

Különböző arányban kevert friss és hulladék PE-HD minták
összetétele és MFI értéke

Sorszám	Összetétel	MFI, g/10 min
1	100% friss PE-HD	0,381
2	70% friss, PE-HD+30% darált hulladék	0,475
3	50% friss PE-HD+50% granulált hulladék	0,434
4	27% friss PE-HD+70% darált hull.+3% EVA	0,579
5	27% friss PE-HD+70% granulálthull.+3% EVA	0,462
6	29,6% friss PE-HD+70% darált hull.+0,4% Recycloblend	0,544
7	25% friss PE-HD+70% granulált hull.+ 5% PE-LLD	0,545
8	49,6% friss PE-HD+50% darált hull.+ 0,4% Recycloblend	0,478
9	47% friss PE-HD+50% darált hull.+3% EVA	0,526
10	45% friss PE-HD+50% darált hull.+5% PE-LLD	0,506
11	40% friss PE-HD+50% darált hull.+10% PE-LD	0,452

Megjegyzés:

Friss PE-HD = HDPE Fortiflex B53-35H-011

PE-LLD = LLDPE 2045, Dow Chemical;

PE-LD = LDPE 20020, Pemex;

EVA = Elvax., 25% vinil-acetát tartalom, DuPont;

Recycloblend = fenolos antioxidáns és foszfit kostabilizátor keveréke, Ciba Geigy.

PE-HD hulladék újrafeldolgozása töltőanyagok jelenlétében

A műanyag hulladékokkal kapcsolatos újrafeldolgozási kísérletekhez előszeretettel választják a poliolefin hulladékokat mátrixként, aminek az egyik oka, hogy a poliolefinnek adják a hulladékok legnagyobb hányadát (60-70%-ot). Másik oka, hogy kompatibilis poliolefinkeverékekre vonatkozóan már széles ismeretanyag áll rendelkezésre.

3. táblázat

A vizsgált keverékek szerkezeti jellemzői

Sor-szám	Összetétel	T_m , °C	ΔH_m , J/g	T_c , °C	ΔH_c , J/g	M_n , g/mol	M_w , g/mol	M_w/M_n
1	100% friss PE-HD	131,5	160,2	117,1	193,0	25 154	128335	5,1
2	70% friss, PE-HD+30% darált hulladék	131,2	161,9	117,8	185,9	22 067	119920	5,3
3	50% friss PE-HD+50% granulált hulladék	132,6	165,2	121,0	194,3	18 479	123921	6,7
4	27% friss PE-HD+70% darált hulladék+3% EVA	131,3	164,5	122,1	193,4	20 718	121578	5,8
5	27% friss PE-HD+70% granulálthulladék+3% EVA	132,4	166,2	119,4	194,6	20 901	111272	5,3
6	29,6% friss PE-HD+70% darált hull.+0,4% Recycloblend	131,6	161,9	119,2	191,4	19 182	118757	6,2
7	25% friss PE-HD+70% granulált. hull.+ 5% PE-LLD	131,1	164,8	119,4	194,7	20 766	118403	5,7
8	49,6% friss PE-HD+50% darált hull.+ 0,4% Recycloblend	131,1	163,2	118,5	190,0	24 179	122526	5,1
9	47% friss PE-HD+50% darált hull.+3% EVA	131,8	164,0	118,8	193,1	23 424	117970	5,0
10	45% friss PE-HD+50% darált hull.+5% PE-LLD	132,5	163,3	118,4	194,2	25 004	115007	4,6
11	40% friss PE-HD+50% darált hull.+ 10% PE-LD	131,9	160,1	118,8	191,3	23 496	109313	4,7

A keverékekből előállított próbatestek mechanikai tulajdonságai

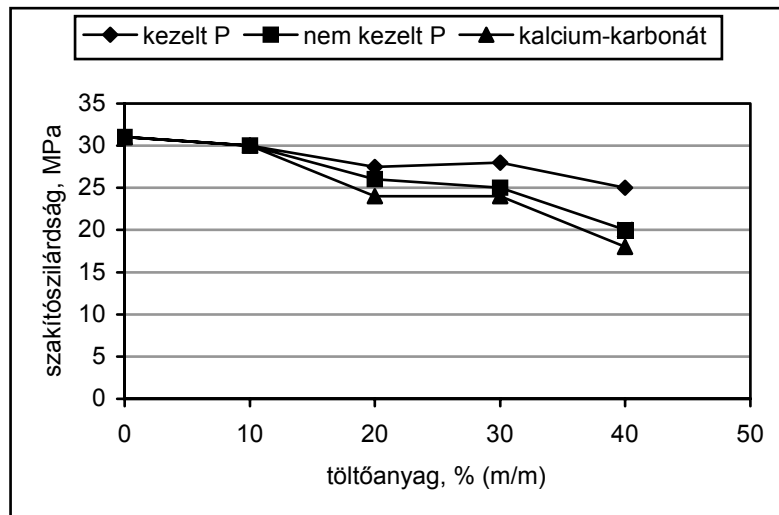
Sor-szám	Összetétel	Szakadási nyúlás, %	Szakító-modulus, MPa	Szakító-szilárdság, MPa	Tépő-szilárdág, kN/m
1	100% friss PE-HD	880	601,4	25,8	171,2
2	70% friss, PE-HD+30% darált hull.	937	558,8	33,4	160,9
3	50% friss PE-HD+50% granulált hull.	950	516,1	34,3	160,8
4	27% friss PE-HD+70% darált hull.+ 3% EVA	875	553,5	19,8	161,0
5	27% friss PE-HD+70% granulált hull. + 3% EVA	1018	501,9	30,0	149,6
6	29,6% friss PE-HD+70% darált hull. + 0,4% Recycloblend	975	552,7	25,7	156,1
7	25% friss PE-HD+70% gran. hull.+ 5% PE-LLD	930	445,9	32,3	168,9
8	49,6% friss PE-HD+50% darált hull.+ 0,4% Recycloblend	962	498,4	34,1	154,1
9	47% friss PE-HD+50% darált hull.+ 3% EVA	961	534,2	30,0	162,3
10	45% friss PE-HD+50% darált hull.+ 5% PE-LLD	965	550,4	27,9	163,2
11	40% friss PE-HD+50% darált hull.+ 10% PE-LD	875	405,6	19,0	160,4

A hidrofil töltőanyagokat kapcsolóanyagok segítségével kötik a mátrixhoz, például, szilánokkal a pernye, a cellulózsálak vagy a zeolit bedolgozhatósága javítható, a titanátok pedig kedvezőek a kalcium-karbonát-tartalmú hőre lágyuló rendszerekben. Mivel a kapcsolóanyagok viszonylag drágák, a költségek szempontjából előnyös, ha a töltőanyag minél olcsóbb, vagy akár maga a hulladék is. Ilyen anyag például az erőművekből származó pernye. Török kutatók *pernyét és kalcium-karbonátot keverték PE-HD hulladékba és vizsgálták a keverékek mechanikai és morfológiai tulajdonságait.*

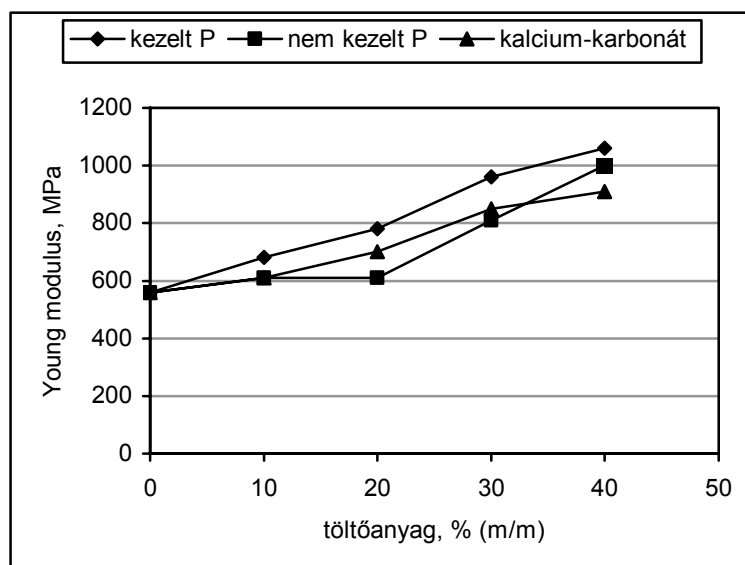
Más kutatók már korábban is kísérleteztek pernyével, például PET-be keverték a nyomószilárdság növelésére, a termékkel építőipari alkalmazást megcélözva. Friss PP, PE-HD és PE-LD mátrixba is adagoltak már pernyét, hogy a hagyományos töltőanyagokat vagy egy részüket kiváltsák.

Az elhasznált, ledarált PE-HD tejespalackokat kereskedelmi forrásból szereztek be, a kalcium-karbonátot kezeletlenül, 5–15 µm részecskemérettel alkalmazták. A pernyét (a török **Soma** szénerőműből) 106 µm méretű szitán átrostálták és 3-amino-

propil-trietoxi-szilánnal (**Aldrich**) kezelték. A kezelést 95%-os alkoholos oldatban végezték, amelyben a töltőanyag mennyiségére számolva 1% szilánt adagoltak. Az oldatot 15 percig keverték, hogy a szilán hidrolízise végbemenjen, majd beadagolták a pernyét és újabb 45 percig keverték. Az oldatot 60 °C-on vákuumpárologtatóban kezelték, majd a pernyét 70°C-on szárították 24 órán keresztül.



1. ábra Töltőanyagok fajtájának és mennyiségének hatása a PE-HD hulladék szakító szilárdságára (P = pernye)



2. ábra Töltőanyagok fajtájának és mennyiségének hatása a PE-HD hulladék Young modulusára (P = pernye)

A PE-HD-t és a töltőanyagokat tartalmazó keverékeket egy *Thermo Haake Rheomixer*-ben állították elő, 10, 20, 30 és 40 %(w/w) töltőanyagot adagolva, majd a vizsgálatokhoz mintalemezeket préseltek.

A szakítóvizsgálatok során mérték a szakítószilárdságot, a Young modulust és a szakadási nyúlást. Az *1. ábrán* a szakítószilárdság változása látható a bekevert töltőanyag mennyiségének függvényében.

A pernye kezeletlenül és kezelve is nagyobb szilárdsági értékeket adott, mint a kalcium-karbonát. A Young modulus értékei emelkedtek a töltőanyag koncentráció növekedésével (*2. ábra*). 40% töltőanyag-tartalomnál a modulus 62,2%-kal nagyobb a kalcium-karbonátnál, 78,5%-kal a kezeletlen pernyénél és 88%-kal a szilánnal kezelt pernyénél. A szilán a deformációs kapacitás csökkenését nagyobb mértékben korlátozza és növeli a töltőanyag diszperzióját a mátrixban. A szakadási nyúlás értékei valamennyi mintánál jelentős mértékben csökkentek a töltőanyag-tartalom növelésével, mégpedig a pernyénél jobban, mint a kalcium-karbonátnál. Ez a pernye nagyobb merevségére és szemcseméretére vezethető vissza.

A törésfelületeken felvett pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal kimutatták, hogy a szilánnal kezelt pernye jobb határfelületi adhéziót biztosított a töltőanyag és a PE-HD mátrix között, mint a kezelés nélküli pernye. Összességében megállapították, hogy *a szilánnal kezelt pernye helyettesítheti a kalcium-karbonátot a PE-HD keverékekben*.

Összeállította: Dr. Farkas Ferenc

Ramírez-Vargas, E.; Sandoval-Arellano, Z. stb.: Compatibility of HDPE/postconsumer HDPE blend using compatibilizing agents. = Journal of Applied Polymer Science, 100. k. 5. sz. 2006. p. 3696–3706.

Atikler, U.; Basalp, D.; Tihminlioglu, F.: Mechanical and morphological properties of recycled high-Density Polyethylene filled with calcium carbonate and fly ash. = Journal of Applied Polymer Science, 102. k. 5. sz. 2006. p. 4460–4467.

Röviden...

Új akkreditált vizsgálólaboratórium

A 2006 májusában alakult független vizsgálólaboratórium, a MÜKI LABOR Kft. megszerezte a Nemzeti Akkreditáló Testület minősítését (NAT-1-1508/2007). A laboratórium a műanyagok tulajdonságainak vizsgálatához szükséges műszerek ill. berendezések széles skálájával rendelkezik, pl. DSC, HDT, Vicat, FT-IR-spektroszkóp, MFI, Instron szakító gép, ütőhajlító szilárdság mérőberendezés stb. A mintakészítéshez fröccsöntőgép, Brabender laborextruder, gyúrókamra, granuláló, prés gép, kopírmáró áll rendelkezésükre.

Üzleti partnereik lefedik a teljes műanyagipar területét: alapanyaggyártók, autóiipari alkatrészeket, csomagolóeszközöket, háztartási és számítástechnikai eszközöket, építőipari termékeket gyártó feldolgozó vállalatok, valamint a műanyagokat felhasználó cégek.

További információk a MÜKI LABOR Kft. honlapján olvashatók:

www.mukilabor.hu

O. S.