

» Recikliranje polikarbonata

Blaž Nardin¹
Gašper Gantar^{2,3}
Rebeka Lorber¹

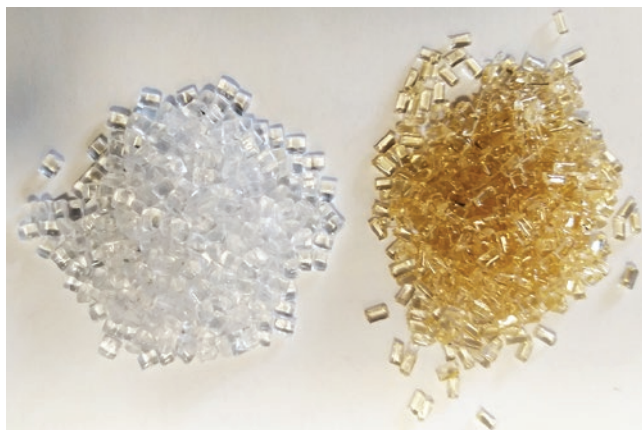
U članku ćemo prikazati recikliranje inženjerskog plastomera, koji se primjenjuje za proizvode za proizvode s kratkim vijekom trajanja i za kojeg je poželjna mogućnost višestrukog mehaničkog recikliranja. Tržišno dostupne kvalitete su ili u linearnom ili razgranatom obliku strukture, stoga smo testirali obje izvedbe i međusobno ih usporedili. Cilj istraživanja je bio karakterizirati toplinska, mehanička i optička svojstva plastomera polikarbonata (PC) u linearnom i razgranatom obliku ovisno o broju prerada. Degradacija se može u dobroj mjeri spriječiti i s pravim dodacima, stoga smo istodobno dodali i dvije različite koncentracije produljivala molekulnih lanaca. Prerade smo simulirali s višekratnim ekstrudiranjem. Epruvete za ispitivanja smo pripremili postupkom injekcijskog prešanja nakon svakog ciklusa višekratnog ekstrudiranja. Primijetili smo, da su pojedina svojstva linearno ovisna o broju prerada (npr. ton boje), a pojedina svojstva ne pokazuju linearnu ovisnost (rastezna čvrstoća pri razgranatom PC). Svojstva su u dobroj mjeri ovisna o količini dodanog produljivala lanaca pri linearnom obliku strukture PC, dok je pri razgranatom obliku PC tu ovisnost teže primijetiti. Određena svojstva su za linearni i razgranati PC upravo recipročna obzirom na broj prerada, tako da je pri recikliranom PC vrlo važno, u kakvom je omjeru linearni i razgranati PC. S pravilnim »up-cyclingom« je moguće izraditi reciklat PC, koji će imati upravo željena svojstva za određeni proizvod, ukoliko prethodno poznajemo svojstva recikliranog PC.

Uvod

Polikarbonat kao jedan od najprimjenjivanih plastomera, svoju primjenu nalazi u automobilske industriji, elektronici, kućanskim pomagalicama i uređajima, ambalaži i raznim konstrukcijama. Mnoge od nabrojanih imaju kratki vijek trajanja, stoga je smisleno otpadni PC reciklirati i ponovo ga primijeniti [1]. Pri svakom recikliranju se suočavamo s problemom pogoršanja svojstava materijala u usporedbi sa svježim granulatom, stoga veliku pozornost posvećujemo održavanju, odnosno poboljšavanju svojstava sekundarnih materijala. Kod mehaničkog recikliranja polimera, najveći izazov predstavlja degradacija materijala tijekom same prerade, prije svega zbog skraćivanja polimernih lanaca. Produljivala lanaca (eng. chain extenders – CE) su dodaci, koji sprječavaju skraćivanje odnosno omogućuju reakcije između skraćenih lanaca i tako ih ponovo produljuju, čime možemo utjecati na poboljšanje svojstava sekundarnih materijala [2].

Eksperimentalni dio

Čitav eksperimentalni dio smo obavili u laboratorijima Fakulteta za tehnologiju polimera.



» Slika 1: Granulat bez prerade (lijevo) i nakon 10. prerade (desno)

Primijenjeni materijali

Primijenili smo dva tipa PC proizvođača Covestro, i to Makrolon ET3117, koji je prema strukturi linearan, i Makrolon ET3137, koji je razgranat. Kao produljivalo lanaca smo primijenili komercijalno dostupan Joncryl ADR 4368 proizvođača BASF.

Priprema uzoraka

Čisti materijal smo deset puta ekstrudirali na dvopužnom ekstruderu (LabTech LTE 20-44 s 400 o/min i pri temperaturama od 275



Blaž Nardin¹ ■ Gašper Gantar^{2,3} ■ Rebeka Lorber¹

¹Fakultet za tehnologiju polimera ■ ²Visoka škola za zaštitu okoliša ■ ³Visoka škola za proizvodno inženjerstvo

°C na mlaznici do 225 °C pri doziranju), a nakon prve, treće, šeste, devete i desete prerade smo kod sljedećeg ciklusa ekstrudiranja dodali produljivalo lanaca. Zatim smo na ubrizgavalici (Krauss Maffei 50-180CX) od pripremljenih granulata (slika 1) injekcijski prešali epruvete za karakterizaciju mehaničkih svojstava linearnog i razgranatog PC (slika 2) nakon druge, četvrte, sedme, desete i jedanaeste prerade, bez i s produljivalom lanaca. Injekcijski smo prešali epruvete pri temperaturama grijača 275 °C, protutlakom 150 bar, frekvenciji vrtnje pužnog vijka pri plastificiranju 80 o/min, brzinom ubrizgavanja 100 mm/s i pri temperaturi stijenke kalupne šupljine 80 °C. Materijal smo prije svake prerade, sukladno uputama proizvođača, osušili ispod sadržaja vlage od 0,02 %.



» Slika 2: Injekcijski prešane epruvete za karakterizaciju linearnog PC (gore) i razgranatog PC (dole)

Karakterizacija

Pripremljenim uzorcima smo s pomoću fotometra (Konica Minolta, koji djeluje na načelu LAB sustava boja) odredili promjenu boje, izmjerili indeks tečenja taljevine (MFI, sukladno sa standardom ISO 1133 na uređaju Dongguan Liyi LYR-RR), izmjerili mehanička svojstva rasteznim ispitivanjem (sukladno s ISO 527 na Shimadzu AG-X plus 10 kN) i Charpy ispitivanjem udarne žilavosti (sukladno s ISO 178 na Charpy LY-XJJDS), obavili dinamičku mehaničku analizu (DMA na Perkin Elmer SMA 8000), odredili toplinska svojstva s dinamičkom diferencijalnom kalorimetrijom (DSC na Mettler Toledo DSC 2) i s pomoću infracrvene spektroskopije s Fourier-ovom transformacijom (FT-IR na Perkin Elmer Spectrum 65) pratili promjene u kemijskim vezama.

Rezultati i rasprava

Na slici 3 su prikazani rezultati mjerena tona boje PC ovisno o broju prerada. Utvrdili smo da, između prva dva ciklusa prerade, promjenu boje jedva možemo primijetiti golim okom, prilikom daljnjih ciklusa prerade materijal postaje sve žući, do posljednjeg ciklusa prerade, kada je materijal praktično već smeđe boje.

Obzirom na mjerenja možemo primijetiti, da je nakon većeg broja prerada razgranati tip PC više promijenio boju nego li linearni.

Slika 4 grafički predstavlja izmjerene rezultate indeksa tečenja taljevine nakon injekcijskog prešanja materijala. Pri linearnom tipu PC najviše se ističe porast MFI nakon drugog ciklusa prerade pri uzorku s 0,1 % produljivala lanaca. Općenito, MFI prvo padne, a nakon daljnjih prerada ponovo raste bez obzira na količinu podataka. Pri razgranatom PC bez podataka MFI raste s brojem

NOMIS

- granulati, filamenti, bojila i aditivi
- MIM peći, strojevi za brizganje i puhanje
- periferne jedinice i transportne trake
- sredstva za zaštitu i podmazivanje strojeva i alata
- servis, savjetovanje i školovanje

INTERNATIONAL INDUSTRY FAIR

05.-08.04.2022.

Celje, Slovenija

ARBURG: Hala K, štand 31

VIDIMO SE!

BASF
The Chemical Company

MOLGROUP

LANXESS

Rapid

synthos
Chemical innovations

BOREALIS
Keep Discovering

LIFOCOLOR
Natural colors solutions

ELNIK SYSTEMS
Innovation & Experience

ARBURG

plasti blow

SIRMAX
PROXIMITY-COMPENSING

GEIGER HANDLING

virginio nastri

gwk
technologies

MORETO

Chem Trend
Polioase Innovatori

www.nomis.hr

prerada. S dodanim produljivalom lanaca ne možemo primijetiti trend ovisnosti o broju prerada, no možemo primijetiti, da nakon deset i jedanaest prerada dolazi do izrazitog pada MFI u usporedbi s materijalom bez dodataka.

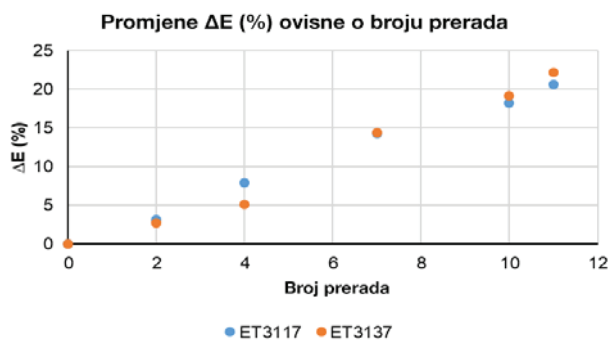
Na slici 5 je prikazan utjecaj dodataka na rasteznu čvrstoću PC u ovisnosti o broju prerada. Pri linearnom PC ističe se pozitivni utjecaj od 0,1 % dodatka produljivala lanaca nakon deset i jedanaest prerada. Pri manjem broju prerada, kao optimalna se pokazala manja koncentracija dodatka, najvjerojatnije zbog manje degradacije PC pri manjem broju prerada. Pri razgranatom PC utjecaj dodatka na rasteznu čvrstoću nije toliko izrazit, a isto tako ne pokazuje trend, razlike između uzoraka su vrlo male.

Na slici 6 je prikazana ovisnost istezanja pri lomu o broju prerada. Utvrdili smo, da obje koncentracije dodataka, pri oba tipa PC pozitivno utječu na istezanje pri lomu. Kod linearnog PC s dodatkom istezanje pri lomu čistog materijala uspješno održavamo tijekom svih jedanaest ciklusa prerade.

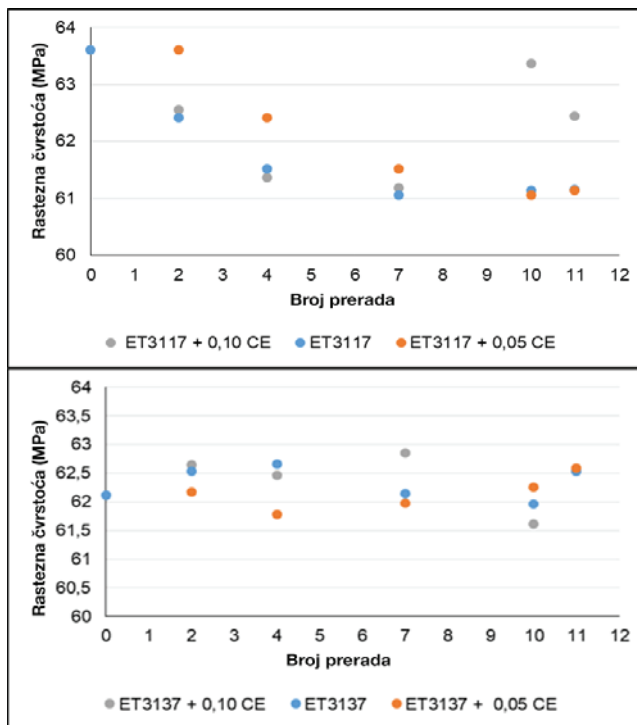
Slika 7 predstavlja ovisnost zarezne udarne žilavosti materijala u ovisnosti o broju prerada. Dodatak udarnu žilavost linearnog PC nešto smanjuje. Slično vrijedi i za razgranati PC.

S dinamičkom mehaničkom analizom (DMA) smo utvrdili, da s

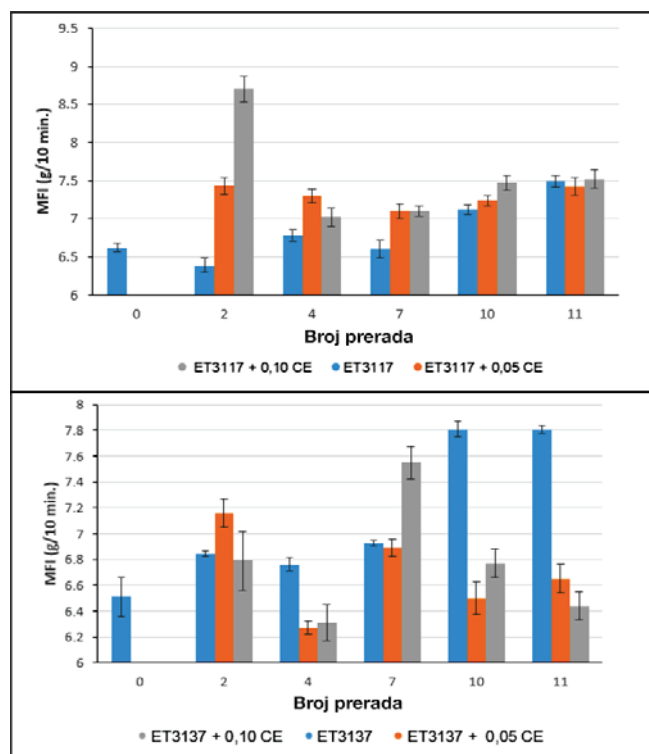
brojem ponovnih prerada bitno ne utječemo na dinamički modul elastičnosti i faktor gubitaka, a dodatci na mjerene veličine ne utječu jednoliko. Rezultati diferencijalne dinamičke kalorimetrije (DSC) isto tako nisu pokazali utjecaj prerade i dodataka na temperaturu staklastog prijelaza i pripadajućeg toplinskog kapaciteta. S pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) smo pratili degradaciju ugljične grupe pri valnoj duljini 1769 cm⁻¹, no niti kod jednog tipa PC nismo primijetili zamjetne promjene u apsorbanaciji pri toj valnoj duljini.



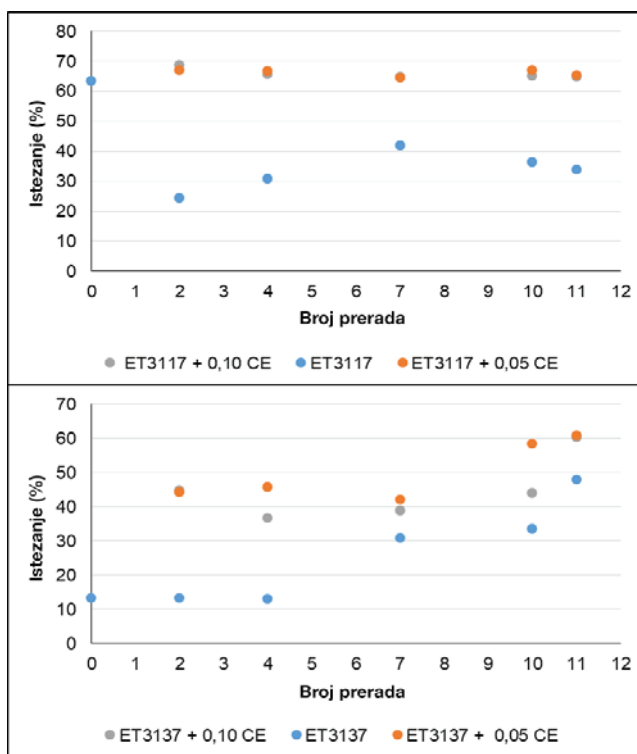
» Slika 3: Rezultati mjerenja tona boje u ovisnosti o tipu PC



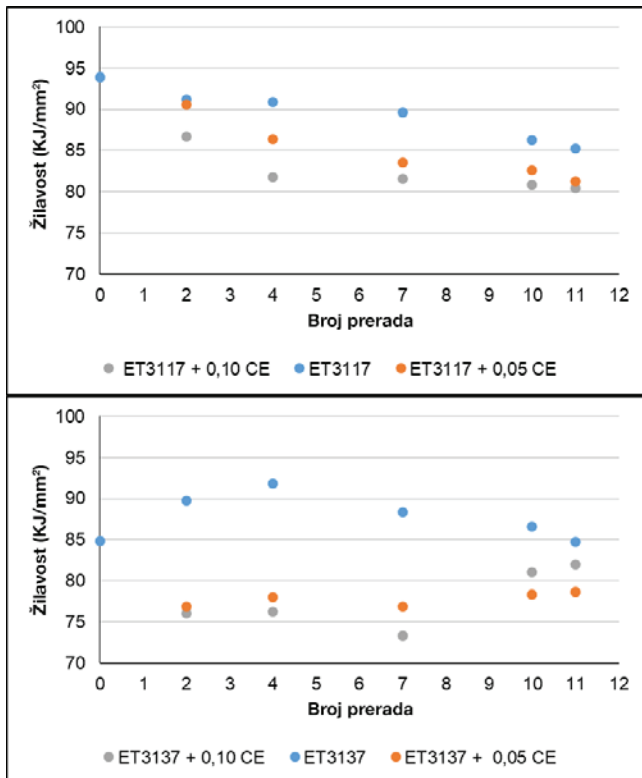
» Slika 5: Utjecaj ponovne prerade i produljivala lanaca na rasteznu čvrstoću



» Slika 4: Rezultati utjecaja na indeks tečenja taljevine (MFI)



» Slika 6: Utjecaj ponovne prerade i produljivala lanaca na istezanje pri lomu



» Slika 7: Utjecaj ponovne prerade i produljivala lanaca na zareznu udarnu žilavost

Zaključak

Na temelju analize rezultata provedenih mjerenja pri izvedenim ponovnim preradama odnosno ciklusima mehaničkog recikliranja PC možemo utvrditi, da materijali nisu značajno degradirali odnosno im nisu značajno pogoršana mehanička ili toplinska svojstva. Utjecaj produljivala lanaca nije jednoličan, niti u ovisnosti o broju prerada, kao niti o koncentraciji dodataka. Dodatak je zadovoljavajuće obavio svoju funkciju pri istežanju kod loma pri rasteznom pokusu, gdje je istežanje s dodatkom i nakon jedanaest prerada ostao na vrijednosti čistog materijala.

Kao što je već bilo napomenuto, najvjerojatnije bi jednoznačnije rezultate dobili u slučaju, kada bi PC ponovo preradili pri višim temperaturama i na taj način ga više degradirali. Isto tako bi bilo smisleno istraživanje nastaviti s različitim koncentracijama dodatka kao ispitati utjecaj drugih dodataka istog tipa.

PC nakon jedanaest ciklusa mehaničkog recikliranja zadržava mehanička i toplinska svojstva usporedivima s čistim materijalom. S brojem prerada najviše se ističe promjena u boji materijala. Obzirom na to, možemo zaključiti, da PC možemo više puta, čak i do jedanaest, mehanički reciklirati i ponovo primijeniti, prije svega u aplikacijama, gdje boja nije ključna.

Izvori:

- [1] Legrand Donald G., Bendler John T. Handbook of polycarbonate science and technology. New York: Marcel Dekker, 1999.
- [2] Villalobos M., Awojulu A., Greeley T., Turco G., Deeter G.. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. Energy (2006), vol. 31, no. 15, str. 3227-3234.

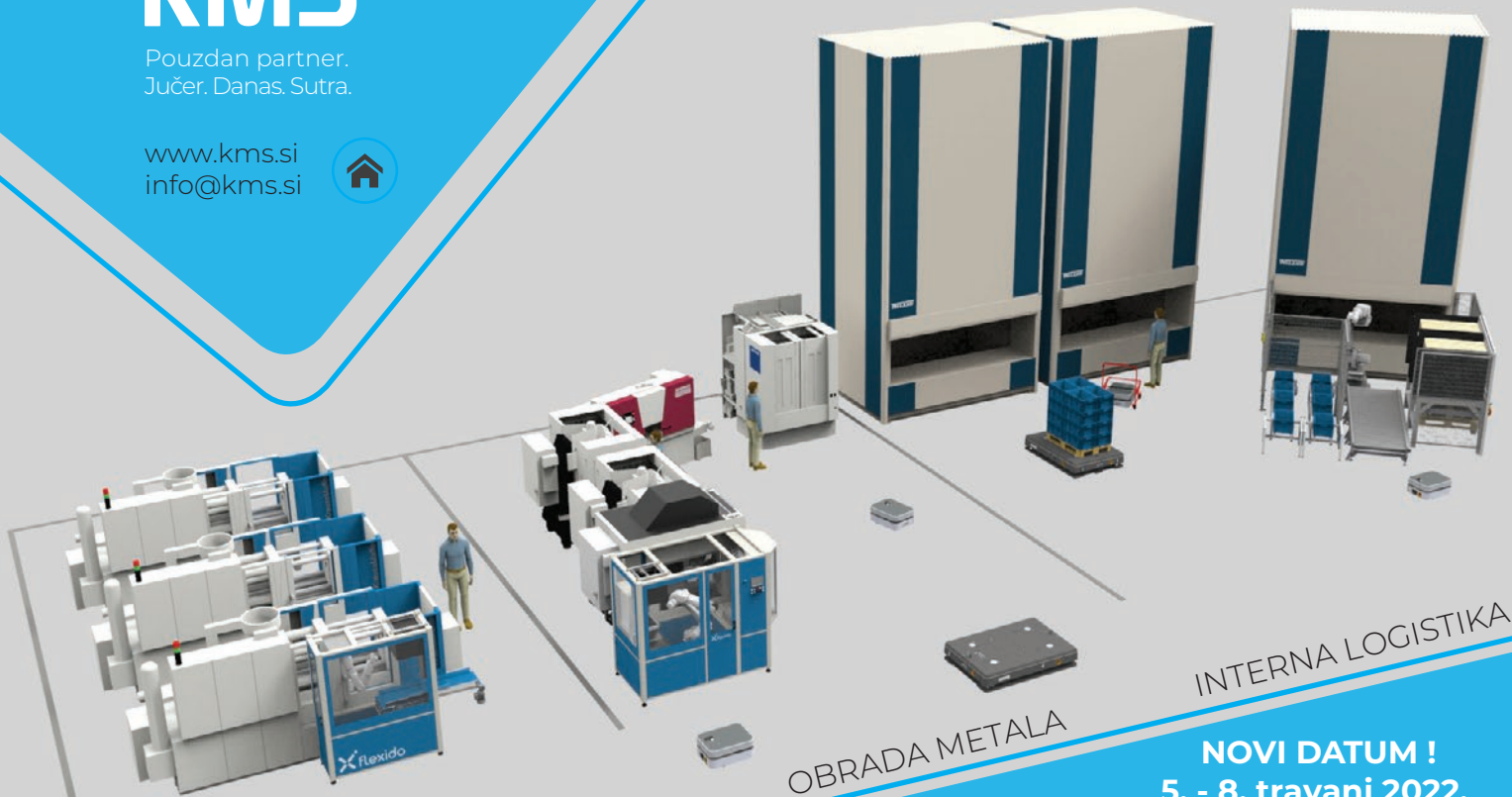
KMS

Pouzdan partner.
Jučer. Danas. Sutra.

www.kms.si
info@kms.si



POVEĆAJTE SVOJU DODANU VRIJEDNOST. S NAMA



INTERNA LOGISTIKA

OBRADA METALA

NOVI DATUM !
5. - 8. travanj 2022.

PRERADA POLIMERNIH MATERIJALA



**MEĐUNARODNI
INDUSTRIJSKI SAJAM**
Hala K, izložbeni prostor 24