

**RECYKLING MATERIAŁÓW  
POLIMEROWYCH –  
RECYKLING MATERIAŁOWY**

# WPROWADZENIE DO RECYKLINGU MATERIAŁOWEGO

1. Recykling materiałowy to proces, który do wytwarzania materiałów polimerowych wykorzystuje odpady tworzyw polimerowych zamiast oryginalnych polimerów. Dzięki temu zmniejsza się zapotrzebowanie na ropę naftową, emisję szkodliwych związków do środowiska oraz zużycie energii.
2. Recykling materiałowy jest ekonomicznie uzasadniony tylko dla pewnej grupy polimerów, a odpady powinny być dobrze posegregowane i oczyszczone.
3. Rozwój recyklingu materiałowego następuje poprzez:
  - a) poprawę jakości przez stosowanie szybkich, tanich i niezawodnych metod identyfikacji i rozdzielania tworzyw.
  - b) otrzymywanie kompozytów polimerowych
  - c) wyciąganie reaktywne, pozwalające wytwarzać materiały polimerowe o dobrych właściwościach tworzyw konstrukcyjnych.
4. Największy postęp uzyskano w zagospodarowaniu materiałów opakowaniowych (folie i butelki). W Europie zawraca się ok. 40% butelek i folii. Najczęściej stosuje się metodę kombinowaną: konwencjonalnego recyklingu materiałowego i recyklingu surowcowego. Otrzymany recyklat można wykorzystać ponownie do produkcji butelek, czy folii, włókien i taśm, pozwalając zaoszczędzić 60% energii, niezbędnej do wytworzenia tych dóbr z czystego polimeru.

# WPROWADZENIE DO RECYKLINGU MATERIAŁOWEGO C.D.

1. Poprawę właściwości odpadów z tworzyw polimerowych można uzyskać otrzymując kompozyty wzmacniane napełniaczami naturalnymi, taki jak: mączka drzewna, sizal, juta, konopie, len, a także np. biodegradowalną skrobią termoplastyczną.
2. Z odpadów poliofelinowych można otrzymywać kompozyty spienione o dobrych właściwościach termoizolacyjnych, czy amortyzujących i tłumiących drgania.
3. Kompozyty napełnione włóknami naturalnymi, mają własności podobne do własności drewna litego, a przez stosunkowo niską cenę, są atrakcyjne ekonomicznie. Włókna naturalne stopniowo zastępuje włókna szklane, a wyroby takie łatwiej jest zutylizować z recyklingiem energetycznym.
4. Nowatorska metoda wyłaczania reaktywnego pozwala otrzymywać wysokoudarowe materiały polimerowe do zastosowań typu high-tech.
5. Czynnikiem ułatwiającym recykling materiałowy powinna być większa aktywność i konkurencyjność organizacji pośredniczących w odzysku opakowań. Konieczne jest zwiększenie świadomości społecznej i zaufania odbiorców przez wdrażanie i funkcjonowanie systemów kontroli jakości i zarządzania przy wytwarzaniu wyrobów z recyklatów.



# MODYFIKATORY DO RECYKLINGU TWORZYW POLIMEROWYCH

1. Poprawę własności odpadów polimerowych i ich mieszanin można uzyskać przez wprowadzenie modyfikatorów, które jednocześnie są kompatybilizatorami, zmniejszającymi napięcia międzyfazowe.
2. Jako modyfikatory najczęściej stosuje się funkcjonalizowane poliolefiny, otrzymywane w procesie wolnorodnikowego szczepienia monomerów, zawierających reaktywne grupy funkcyjne (karboksylowe, bezwodnikowe, epoksydowe, lub akrylowe).
3. Szczepienie poliolefin wykonuje się najczęściej w procesie wytłaczania reaktywnego, ze względu na dostępność, niską cenę i powszechne zastosowanie.
4. Niewielkie ilości nieprzereagowanego monomeru, łatwo jest usunąć za pomocą odgazowania próżniowego. Czas przebywania reagentów w układzie uplastyczniającym wytłaczarki jest kontrolowany i regulowany.
5. Niekorzystne zjawiska, jak degradacja i sieciowanie polimeru należy maksymalnie eliminować przez właściwy dobór polimeru, monomeru i inicjatora reakcji, oraz parametrów prowadzenia procesu.
6. Do funkcjonalizacji polimeru często stosuje się monomery dwufunkcyjne, jak np. metakrylan glicydylu (GMA).
7. Inicjatorami mogą być nadtlarki, np. nadtlarek dikumylu.
8. Funkcjonalizowane poliolefiny poprawiają właściwości przetwarzanych odpadów polimerowych, poprawiając ich właściwości mechaniczne.



# RECYKLING POLIOLEFIN

1. Recykling poliolefin sprowadza się do ich powtórnego przetwórstwa oraz modyfikacji przez sporządzanie mieszanin lub kompozytów.
2. Wielokrotne przetwórstwo poliolefin prowadzi do stopniowej utraty właściwości mechanicznych, a recyklaty można stosować do produkcji wyrobów o mniejszych wymaganiach. Jest to recykling kaskadowy.
3. Degradację termomechaniczną można ograniczyć utrzymując możliwie niską temperaturę przetwórstwa, krótki czas przebywania tworzywa w układzie uplastyczniającym i stosując małe naprężenia ścinające.
4. Perspektywnym kierunkiem jest mieszanie dwóch lub więcej materiałów o wyraźnie zróżnicowanych właściwościach, co w efekcie daje mieszaniny o nowych lub lepszych cechach. Takie możliwości daje metoda reaktywnego wytlaczania, która umożliwia modyfikacje w jednym etapie, znacznie zmniejszając koszty recyklingu.
5. Do wytlaczania reaktywnego stosuje się dwuślimakowe wytłaczarki współbieżne z układem uplastyczniającym o długości co najmniej 43D, z możliwością strefowego podawania reagentów i odgazowaniem próżniowym.
6. Wytłaczanie reaktywne pozwala na otrzymywanie wysokoudarowych materiałów, w zależności od stosowanego modyfikatora. Tańszym rozwiązaniem jest wytwarzanie modyfikatorów w procesie wytłaczania, jako jeden z etapów recyklingu materiałowego.



# RECYKLING POLITEREFTALANU ETYLENU

1. Ok. 38% odpadów z tworzyw sztucznych to odpady opakowaniowe. W tym główny udział mają opakowania z politereftalanu etylenu.
2. W Europie utylizuje się ponad 45% butelek PET, z czego część eksportuje się do Azji, a resztę przerabia się na włókna (45%), folie sztywne (22%), folie rozdmuchowe (20%), taśmy (11%) i wyroby wtryskowe (2%).
3. Przy małym stopniu zanieczyszczenia PET najlepiej jest stosować recykling materiałowy. Oczyszczony materiał jest stosowany samodzielnie, lub mieszany z granulatem pierwotnym w celu uzyskania żądanych własności i następnie przetwarzany jak materiał pierwotny.
4. Główne kierunki zastosowań płatków PET to:
  - a) włókna cięte do napełniania materaców, poduszek, wyściółek mebli itd.
  - b) włókna techniczne do wytwarzania taśm, pasów, tkanin ściernych, pokryć tapicerskich, dywanów, itd.
  - c) płyty do formowania próżniowego – pudełka, naczynia, kubki
  - d) folie
  - e) butelki do celów niespożywczych
  - f) warstwy wewnętrzne w wybranych zastosowaniach spożywczych
  - g) przezroczyste wyroby lub płyty
  - h) kompozyty wzmacniane włóknem szklanym
  - i) tworzywa konstrukcyjne do zastosowań high-tech.



# RECYKLING POLITEREFTALANU ETYLENU C.D.

1. Segregacja butelek PET.
  - a) Segregacja wstępna, polegająca na odrzuceniu butelek innych niż PET (metodami rentgenowskimi, czy IR, Vis)
  - b) Mycie w celu pozbycia się rozpuszczalnych zanieczyszczeń. Problemem są nierozpuszczalne w wodzie kleje do etykiet.
  - c) Segregacja dokładna, polegająca na oddzieleniu etykiet, nakrętek, uszczelek nakrętek, zanieczyszczeń ciężkich (szkło, metale). Segregacja zachodzi w hydrocyklonach, wirówkach, na magnesach, za pomocą prądów wirowych i na sitach.
  - d) Posegregowany i wysuszony materiał jest transportowany na linię technologiczną, gdzie tworzywo jest uplastycznianie. W trakcie odgazowywania są usuwane zanieczyszczenia lotne, a układ filtrów zatrzymuje zanieczyszczenia stałe.
  - e) Wytłaczane tworzywo jest następnie cięte w granulatorze. Granulat może być poddawany polikondensacji. Odpowiedni dobór czasu przebywania materiału w reaktorze, wpływa na zwiększenie jego lepkości do żadnej wartości.
  - f) Regenerat jest spuszcany do zbiornika chłodzącego i transportowany do silosa odbiorczego.
  - g) Regenerat po procesie polikondensacji odpowiada jakością surowcowi pierwotnemu i może być ponownie stosowany do produkcji opakowań spożywczych.



# RECYKLING PET METODĄ WYTŁACZANIA REAKTYWNEGO

1. Recykling PET metodą reaktywnego wytłaczania może być jedno lub dwuetapowy:
  - a) w procesie jednoetapowym, odpady PET szczepi się pochodnymi 2-oksazoliny o wysokiej temperaturze wrzenia i jednocześnie wprowadza się napełniacze (włókno szklane, lub włókno szklane/kulki szklane)
  - b) w procesie dwuetapowym najpierw szczepi się poliolefiny pochodnymi 2-oksazoliny w obecności nadtlenu (tworzą się centra aktywne na atomach węgla łańcucha poliolefinowego), które w drugim etapie, reagują ze stopionymi odpadami PET. Na tym etapie wprowadza się też napełniacze.
2. Gatunki wzmocnione włóknem szklanym charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną na rozciąganie i zginanie oraz sztywnością.
3. Przykładem recyklingu materiałowego PET jest wytwarzanie mieszanin poprzez sprzężanie reaktywne z innymi tworzywami lub ich odpadami w stanie uplastycznionym w dwuślimakowej wytłaczarce współbieżnej. Jest to alternatywny sposób uzyskiwania materiałów w stosunku do tradycyjnych procesów polimeryzacji.
4. Perspektywnym kierunkiem rozwoju recyklingu materiałowego PET, jest wytwarzanie nanokompozytów z nanokrzemionką sferyczną. Materiały te charakteryzują się większą wytrzymałością i większym modułem sprężystości niż PET.



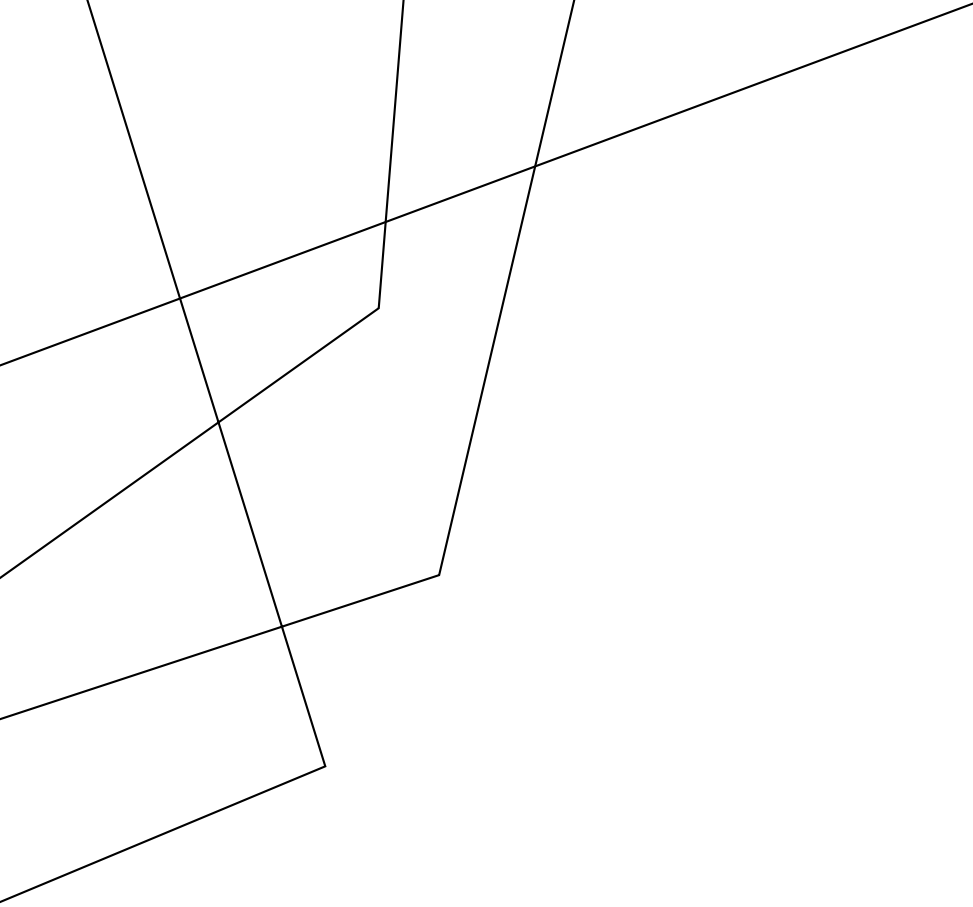
## RECYKLING PIANKI POLIURETANOWEJ

1. Odpadowe pianki poliuretanowe można rozdrabniać i wykorzystywać w w formie cząstek poniżej 1 cm i sproszkowane, jako:
  - a) absorber oleju, do usuwania plam olejowych i tworzenia barier zapobiegających rozprzestrzenianiu się skażeń olejowych w otartych akwenach.
  - b) napełniacz betonowych elementów termoizolacyjnych. Takie wyroby zawierają do 90% obj. PUR i cechują się niskim przewodnictwem cieplnym, małą gęstością i dobrą izolacją akustyczną.
  - c) napełniacz materiałów polimerowych, zarówno reaktywnych, jak i termoplastycznych.
2. Poliuretany posiadają możliwe do regulowania w szerokim zakresie właściwości fizyczne i chemiczne. Oprócz pianek służą do produkcji materiałów powłokowych, klejów, włókien i elastomerów termoplastycznych.
3. Wodne dyspersje poliuretanowe są stosowane do lakierów i farb, oraz do produkcji mieszanin polimerowych typu: termoplastyczna skrobia / termoplastyczny poliuretan.
4. Konsekwencją zastosowania PUR jako modyfikatora termoplastycznej skrobi, jest istotne obniżenie temperatury zeszklenia.
5. Materiały skrobiowo-poliuretanowe mogą znaleźć zastosowanie jako biodegradowalne pojemniki opakowaniowe.



# SPIENIANIE ODPADÓW POLIMEROWYCH

1. Materiały polimerowe ulegają degradacji w trakcie ich przetwórstwa, użytkowania i recyklingu. W wyniku tych zmian strukturalnych zachodzi pogorszenie ich cech użytkowych.
2. Mając na uwadze częściową utratę właściwości odpadów w stosunku do materiałów pierwotnych, można:
  - a) próbować przywrócić im wyjściowe cechy (trudne i kosztowne).
  - b) stosować recykling kaskadowy – czyli przeznaczając do produkcji mniej wymagających wyrobów.
  - c) zaakceptować fakt utraty własności i poszukać innych dziedzin ich aplikacji, np. do wytwarzania materiałów porowatych o niskich właściwościach wytrzymałościowych, ale też niskiej gęstości i dobrych własności termoizolacyjnych.
3. Pianki polimerowe można wytwarzać w sposób okresowy lub ciągły.
4. Pianki można wytwarzać w sposób dwustopniowy, najpierw tworząc kompozyt polimerowy z wymywalnym napełniaczem, który następnie jest wymywany w wodzie, zostawiając puste przestrzenie.
5. Porowatą strukturę można uzyskać spiekając proszki polimeru.
6. Można polimer mieszać z mikrosferami (expancelem), który po odparowaniu pozostawi strukturę porowatą.
7. Największe znaczenie przy spienianiu polimerów mają środki spieniające (porofory). Można też stosować niskowrzące ciekłe węglowodory i gazy.



1. Metody spieniania materiałów polimerowych. W procesie spieniania wyróżnia się etapy:
  - a) rozpuszczenie gazu w polimerze pod wpływem wysokiego ciśnienia, lub wysokiej temperatury i ciśnienia.
  - b) nukleacja zarodków fazy gazowej w polimerze, spowodowana jego dekompresją i zmianą temperatury
  - c) wzrost porów, których ilość i wielkość zależy od jakości i zawartości środka spieniającego, parametrów procesu i własności tworzywa
  - d) utrwalenie struktury przez schłodzenie materiału poniżej temperatury zeszklenia lub jego usieciowanie.
2. Odpady poliolefin mogą być poddawane spienianiu metodami wyłaczania i wtryskiwania, ale każdorazowo konieczna jest znajomość charakterystyki reologicznej i wytrzymałość na deformacje w stanie stopionym. Dlatego do każdej partii przerabianych odpadów należy dobrać odpowiednie warunki procesu.

## SPIENIANIE ODPADÓW POLIMEROWYCH C.D.



# KOMPOZYTY POLIMEROWE Z NAPEŁNIACZAMI NATURALNYMI

1. Problemy z jakością i powtarzalnością właściwości recyklatów można rozwiązać przez tworzenie nowych materiałów – kompozytów, kształtowanych pod kątem ich zastosowań.
2. Jako włókna, zamiast włókien syntetycznych, można stosować mączkę drzewną, szał, jutę, konopie czy len, które w podobnym stopniu poprawiają własności kompozytów. A jednocześnie spełniają one założenia zielonej chemii.
3. Do wytwarzania kompozytów z włóknami naturalnymi wykorzystuje się termoplasty o temp. przetwórstwa poniżej 220 °C, ponieważ w wyższych temperaturach te włókna ulegają degradacji termicznej. Stosowane polimery to przede wszystkim polipropylen, polichlorek winylu i polietylen dużej gęstości.
4. Głównymi zaletami włókien naturalnych są: niski koszt wytwarzania, dobra obrabialność, wysoka elastyczność i naturalna biodegradowalność.
5. Przetwórstwo tworzyw napełnionych włóknami naturalnymi, to głównie wytłaczanie, zwłaszcza dla wyrobów o napełnieniu do 40%. Stosuje się również wytłaczanie z prasowaniem, czy odlewanie rotacyjne. Jest także możliwość wtryskiwania, szczególnie przy produkcji pojemników, donic, palet itd.
6. Wiele kompozytów ma własności porównywalne do właściwości litego drewna. Mogą przenosić znaczne obciążenia i pracować w trudnych warunkach środowiskowych. Stosuje się je do produkcji palet, materiałów budowlanych (panele podłogowe, okna, drzwi zewnętrzne, płyty itd).



## KOMPOZYTY POLIMEROWE Z NAPEŁNIACZAMI NATURALNYMI

1. W przemyśle motoryzacyjnym stosuje się:
  - a) kompozyty o długich włóknach w polimerach termoutwardzalnych, na panele drzwi, czy półki tylnego okna,
  - b) wytłaczane płyty termoplastyczne z włóknami naturalnymi, prasowane na duże płaskie elementy samochodowe
  - c) wtryskiwane kompozyty z krótkimi włóknami, na schowki, uchwyty, czy obudowy głośników.
2. W przemyśle meblowym, np. krzesła, składane bez pomocy narzędzi, komody, siedziska, półki.
3. Produkuje się również produkty reklamowe, biurowe, doniczki, kubki, zabawki.