



KTH Fiber- och
polymerteknologi

Stiftelsen Svenskt Kretslopp

CF:s Miljöfond

Kvalitetssäkring av återvunnen plast – emissioner från materialen

Slutrapport

Emma Strömberg
Sigbritt Karlsson, Professor

Fiber- och Polymerteknologi
KTH
Stockholm, 2007

1. Sammanfattning

Återbearbetning av PP och HDPE har kombinerats med foto-oxidation för att klarlägga hur dessa nedbrytningsmiljöer påverkar de mekaniska och molekylära egenskaperna (t.ex. viskositet och molekylvikt). Lågmolekylära ämnen i plasterna extraherades och identifierades med kromatografi. Som en del av projektet utvärderades en rad olika extraktionsmetoder för att finna den optimala tekniken för att samla lågmolekylära ämnen i återvunnen plast.

En litteraturstudie visade att accelererad lösningmedelsextraktion (ASE), mikrovågsextraktion (MAE), ultraljudsextraktion (UAE), head-space fastfasmikroextraktion (HS-SPME), head-space extraktion (HS), Soxhlet extraktion och en ny teknik benämnd ”stir bar sorptive” extraktion (SBSE) är användbara för att samla en rad olika ämnen i polymerer såväl nedbrytningsprodukter som tillsatser och deras eventuella nedbrytningsprodukter. I projektet valdes MAE eftersom denna teknik visade sig vara reproducerbar för applikationen återvunna plaster.

Studien visar att återvunnen plast i stort sätt behåller sina egenskaper även efter flera bearbetningar. De termiska och mekaniska egenskaperna av de båda materialen försämrades enbart marginellt, trots att mätningar av smältindex visade på att PP bröts ned mellan varje bearbetningssteg. Förändringar i karbonylområdet tyder på att oxidation av materialen har ägt rum. Den termiska nedbrytningen i ugn visade tydligt att oxidationen tilltog med tiden (figur). Ökningen påvisar konsumtion av additiv i materialets yta. För HDPE var majoritet av additiv konsumerade redan efter 5 dagar. Detta innebär att när väl tillsatserna förbrukats kan en snabb nedbrytning av materialen förväntas. Analys av molekylviktsförändringar visar att en minskning har skett för PP vilket betyder att enkedjenedbrytning skett, däremot visar HDPE en mycket stabilare beteende under upprepad bearbetning med liten förändring i molekylvikt.

Analys av lågmolekylära ämnen i återbearbetade material tyder på att en nedbrytning skett. Dessutom sker en minskning av tillsatserna under de upprepade bearbetningarna. Koncentrationen av det ursprungliga additivet minskar och nya produkter bildas. Under den termiska ådringen i ugn, migrerar de lågmolekylära kolvätekedjorna och tillsatserna. De industriellt återvunna materialen uppvisar en komplex matris med möjliga föroreningar.

Projektet visade att en kombination av analysmetoder är nödvändiga för att helt förklara de egenskapsförändringar som återvunna plaster har. Det visade sig också att plast baserade på polyeten och polypropen har goda möjligheter att återanvändas i nya produkter flera gånger utan att materialegenskaperna försämrats i någon högre grad. Dock kommer analys av lågmolekylära ämnen i plast att vara viktigt, eftersom dessa kan spridas från den återvunna plasten i en ny produkt. En blandning av olika ämnen i relativt låga halter finns i återvunnen plast. I projektet finns en indikation på att återbearbetningen i sig kan medföra att lågmolekylära ämnen försvinner från plasten som därmed delvis kommer att renas från dessa ämnen.

2. Målsättning

Syftet med studien var att bestämma a) hur olika bearbetningstekniker påverkar materialets mekaniska egenskaper, b) relationen mellan smältindex (som används för bestämning av de mekaniska egenskaperna hos plast) och molekylvikt (som anger kemiska, fysikaliska och mekaniska egenskaperna hos plast), c) vilka föroreningsämnen (de lågmolekylära ämnen) som finns i den insamlade återvunna plasten, d) om endast bearbetning är ett tillräckligt steg för att de förorenande ämnen ska lämna plastmatrisen.

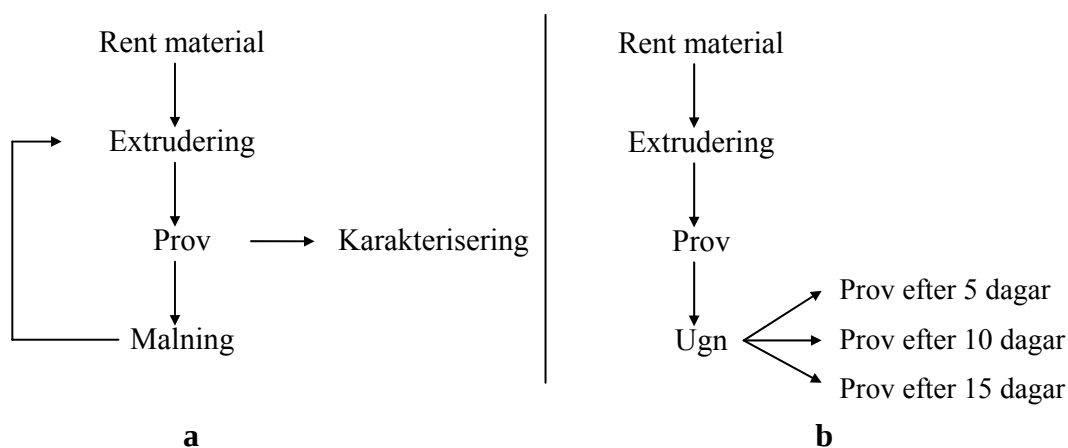
2. Experimentellt

2.1 Material

De utvalda materialen för undersökning var polypropen, PP (HD120MO), och högdensitets polyeten, HDPE (MG 9621). För simulerad återvinning med hjälp av extruder användes de rena polymererna. För extraktion och analys med GC-MS användes material som har blivit bearbetade 0-6gångr med en formspruta.

2.2 Bearbetning

Simulerad återvinning av ren polypropen och högdensitets polyeten har utförts i 6 steg. Materialet har extruderats, malts ner och därefter extruderats igen 6 gånger (se figur 2.1a). Extrudern som använts var en Brabender dubbelskruvextruder. PP extruderades vid 230°C och HDPE vid 200°C med hastighet av 10-15 varv per minut. Accelererad termisk nedbrytning utfördes i en ventilerad ugn vid 120°C. Prov togs ut efter 5, 10 och 15 dagar för analys (se figur 2.1b).



Figur 2.1 Provprenarering: a) simulerad återvinnig
b) accelererad termisk nedbrytning

För analys med dragprovning pressades det nermalda materialet till plattor med hjälp av en Pasadena Hydraulics Inc. model 0230H press vid 180°C för PP and 150°C för HDPE. Provstavar stansades därefter ut.

2.3 Extraktion

Mikrovågsextraktion valdes som metod för extraktion av de lågmolekylära ämnena ur polymermatrisen. Lösningsmedelsblandningen för extraktionen valdes till 50/50 cyklohexan/isopropanol, extraktionen genomfördes vid 100°C i 30 min.

2.4 Karakteriseringstekniker

Dragprovning

Dragprovning genomfördes med hjälp av en Instron 5566 med en greppavstånd av 48 mm och en lastcell på 10kN vid en hastighet av 50 mm/min. Provstavar förbereddes enligt ASTM Standard D638M-89. Fem prov av varje material analyserades.

Smältindex

Smältindexbestämning genomfördes med hjälp av Melt Indexer CFR-91, Campana S.R.L. Alla mätningar skedde enligt European Standard ISO 1133. Fem prov av varje material analyserades.

Smältindex beräknades enligt ekvation 1, där t_{ref} är 600s (10 min):

$$MFR = \frac{m \cdot t_{ref}}{t} \quad (1)$$

Differentiell svepkalorimetri (DSC)

Smälttemperaturen (T_m), glastransitionstemperaturen (T_g) och polymerkristallinitet analyserades med en Mettler Toledo DSC820 kalorimeter. Ca 5 mg av varje prov placerades i en standard 40 μ l aluminium kopp i kväveatmosfär. Uppvärmnings/avkylningstemperatur var ± 10 °C/min. Tre prov av varje material analyserades.

Infraröd Spektroskopi (FTIR)

Förändringar i karbonylområdet pga oxidation studerades med en FTIR Spectrum 2000 utrustad med golden gate ATR teknik med en FTIR diamantkristall. Varje spektra baserades på 16 svep med en resolution på 4 cm^{-1} .

Högtemperatur SEC

Materialens molekylvikt bestämdes med hjälp av en högtemperatur SEC utrustad med en PLgel guard plus 2 x mixed bed-B kolonner. 1,2,4-trichlorobenzene användes som lösningsmedel, flödes hastigheten var 1,0 mL/min vid 160°C. Spektra bestämdes med brytningsindex (& Viscotek differential pressure) detektor och analyserades med Viskotek 'Trisec 3.0' mjukvara. SEC-systemet kalibrerades med polystyrenstandarder.

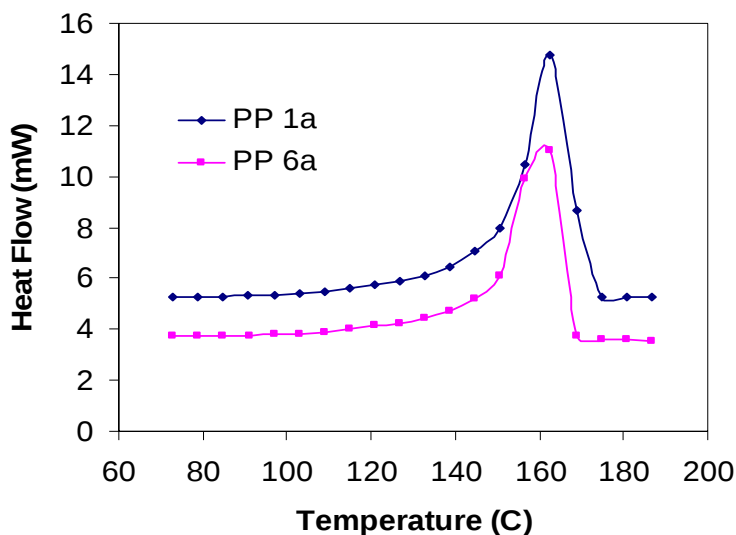
Gaskromatografi – masspektrometri (GC-MS)

Agilent 6890 gaskromatograf användes för analys av lågmolekylära ämnen. Kromatografen var utrustad med en opolär kolonn med dimensionerna 20m/180 μ m/0,18 μ m. Injektion utfördes vid 290°C. Kolonn temperaturen var 300°C. Leco Pegasus 3 (TOF) användes som masspektrometer.

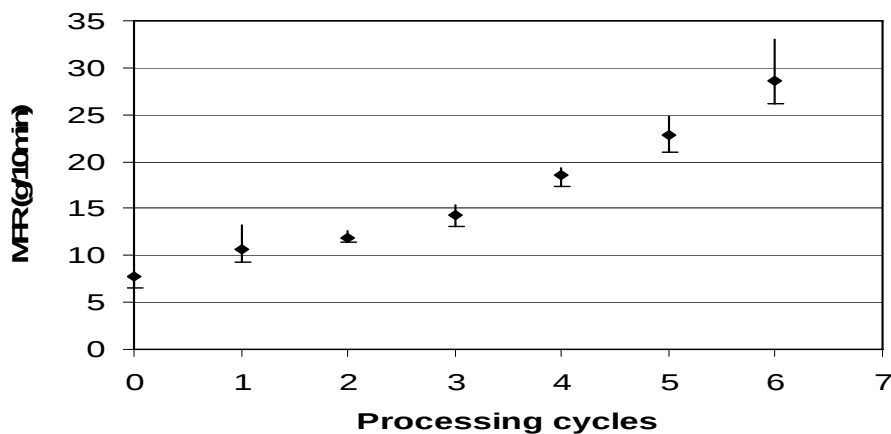
3. Resultat (sammanfattning)

3.1 Simulerad återvinning

Efter varje bearbetningssteg har förändringar i mekaniska, fysikaliska och kemiska egenskaper analyserats. Studien visar att återvunnen plast i stort sätt behåller sina egenskaper även efter flera bearbetningar. De termiska, figur 3.1, och mekaniska egenskaperna av de båda materialen försämrades enbart marginellt, trots att mätningar av smältindex visade på att PP bröts ned mellan varje bearbetningssteg, figur 3.2.

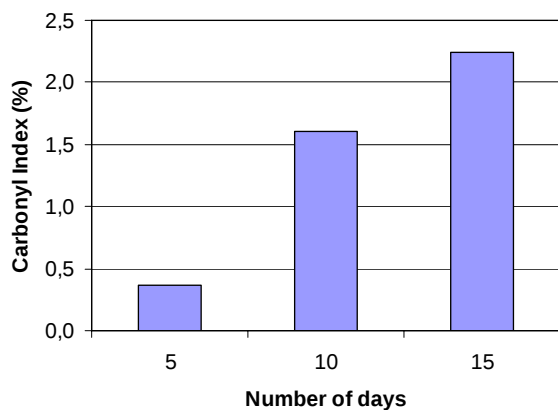


Figur 3.1: Jämförelse av smälttemperaturer av 1 gång och 6 gånger bearbetad PP

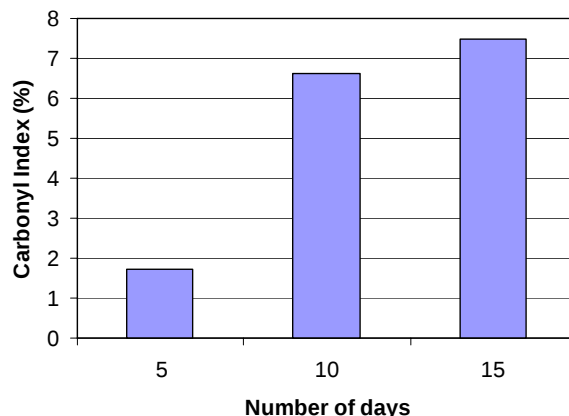


Figur 3.2: Förändringar av smältindex för PP med bearbetningsstegen

Observationer av förändringar i karbonylområdet tyder på att oxidation av materialen har ägt rum. Den termiska nedbrytningen i ugn visade tydligt att oxidationen tilltog med tiden (figur 3.3 och 3.4). Ökningen påvisar konsumtion av additiv i materialets yta. För HDPE var majoritet av additiv konsumerade redan efter 5 dagar.



Figur 3.3: Karbonylindex efter termisk nedbrytning (PP)



Figur 3.4: Karbonylindex efter termisk nedbrytning (HDPE)

I jämförelse med tidigare studier visades att formsprutning är en skonsammare teknik vid återbearbetning än extrudering.

3.2 SEC

Resultat från analys av molekylviktsförändringen hos de båda materialen stödjer observationer från smältindex mätningar. En minskning (tabell 1) i molekylvikt hos PP visar på en klar kedjenedbrytning, däremot uppvisar HDPE en mycket stabilare beteende under upprepade bearbetning.

Tabell 1: SEC analys av förändringar i molekylvikt för återbearbetat PP

Steg	Mw	Mn	PDI
Referens	239 000	59 000	4,1
1	222 000	55 300	4,0
3	203 000	53 150	3,8
5	194 500	54 800	3,6
6	189 000	54 100	3,5

3.2 Mikrovågsextraktion (MAE)

MAE utförs genom att upphetta lösningsmedel och prov med elektromagnetisk strålning. En snabb värmning sker av prov/lösningsmedel, ju högre den dielektriska konstanten för lösningsmedlet är desto effektivare extraktion. Alla typer av lösningsmedel kan användas så länge de är tillräckligt polära (permanenta dipoler). I MAE kan temperatur och tryck varieras, lösningsmedlen kan upphettas över sin kokpunkt vilket i sin tur innebär att extraktionstiden och effektiviteten ökar. Flera prover kan normalt extraheras samtidigt. En snabb och effektiv extraktion sker med MAE samtidigt som en liten lösningsmedelsmängd behövs. En optimering av tid och effekt är nödvändig för att förhindra nedbrytning av polymermatris och tillsatser. Om nedbrytning sker kan det vara svårt att tolka resultaten eftersom de lågmolekylära ämnen som identifieras i kromatografen består av dels sådana ämnen som uppstår under åldring och återvinning och dels sådana som bildats under extraktionen i MAE-enheten.

3.3 GC-MS av lågmolekylära ämnen i PP och HDPE

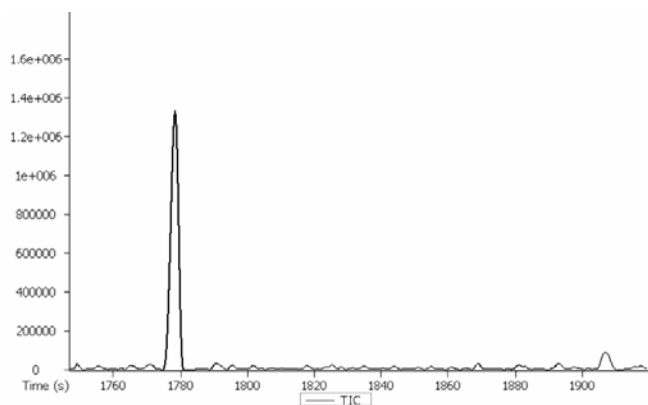
Tabell 2 visar en sammanställning över de grupper av ämnen som vi tidigare identifierat i återvunna plastmaterial. En del av dessa ämnen är typiska nedbrytningsprodukter av polymerkedjan, medan andra är tillsatser eller nedbrytningsprodukter av dessa. I vissa fall har materialen som analyserats också innehållit lukt- och smakämnen från den tidigare produktens användning. Utifrån dessa grupper av ämnen pågår just nu en noggrann identifiering av vilka ämnen som bildats under återbearbetning och termo-oxidation av PP och HDPE. Dessutom kommer kvantifiering av några av ämnena att göras. Produktmönstrens variation i förhållande till nedbrytningsgraden är av speciellt intresse.

Tabell 2: Ämnesgrupper identifierade i olika återvunna plastmaterial

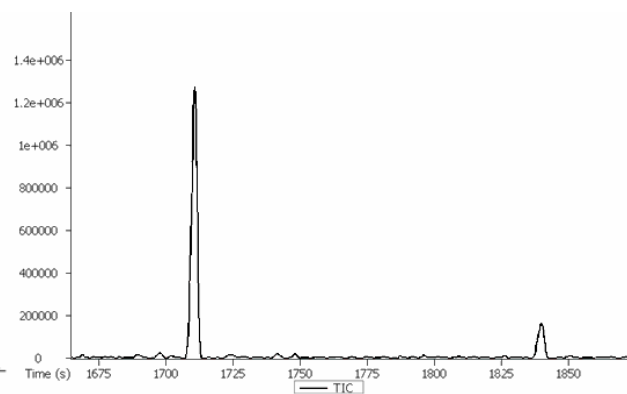
Ämnen	Material
Karboxylsyror	Återvunnen HDPE ¹ , återvunnen LDPE ² , åldrad MDPE ³ , ny PP/EVA-biofiber komposit ⁴ , åldrad PP/EVA-biofiber komposit ⁴
Aromatiska kolväten	Ny HDPE ¹ , återvunnen HDPE ¹ , återvunnen PP ¹ , återvunnen LDPE ² , åldrad MDPE ³ , ny PP/EVA-biofiber komposit ⁴ , åldrad PP/EVA-biofiber komposit ⁴
Alifatiska kolväten	Ny PP ¹ , återvunnen PP ¹ , ny HDPE ¹ , återvunnen HDPE ¹ , återvunnen LDPE ² , åldrad MDPE ³ , ny PP/EVA-biofiber komposit ⁴ , åldrad PP/EVA-biofiber komposit ⁴
Estrar	Återvunnen PP ¹ , Återvunnen HDPE ¹ , återvunnen LDPE ² , åldrad MDPE ³
Alkoholer	Återvunnen HDPE ¹ , ny PP ¹ , återvunnen PP ¹ , återvunnen LDPE ² , åldrad MDPE ³ , ny PP/EVA-biofiber komposit ⁴ , åldrad PP/EVA-biofiber komposit ⁴
Ketoner	Ny HDPE ¹ , återvunnen HDPE ¹ , åldrad MDPE ³
Ftalater	Återvunnen LDPE ² , åldrad MDPE ³
Aldehyder	Åldrad MDPE ³
Doft och smakämnen	Återvunnen HDPE ¹

- (1) Camacho W., Karlsson S. (2001) Quality-determination of recycled plastic packaging waste by identification of contaminants by GC-MS after microwave assisted extraction (MAE). *Polymer Degradation and Stability*, 71, 123-134
- (2) Stangenberg F., Ågren S., Karlsson S. (2004) Quality Assessments of Recycled Plastics by Spectroscopy and Chromatography. *Chromatographia*, 59, 101-106
- (3) Haider N., Karlsson S. (2002) Loss and Transformation Products of the Aromatic Antioxidants in MDPE Film under Long Term Exposure to Biotic and Abiotic Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 974-988
- (4) Espert A., de las Heras L. A., Karlsson S. (2005) Emission of possible odourous low molecular weight compounds in recycled biofibre/polypropylene composites monitored by head-space SPME-GC-MS. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 555-562
- (5) Camacho W., Karlsson S. (2001) Quality-determination of recycled plastic packaging waste by identification of contaminants by GC-MS after microwave assisted extraction (MAE). *Polymer Degradation and Stability*, 71, 123-134
- (6) Stangenberg F., Ågren S., Karlsson S. (2004) Quality Assessments of Recycled Plastics by Spectroscopy and Chromatography. *Chromatographia*, 59, 101-106
- (7) Haider N., Karlsson S. (2002) Loss and Transformation Products of the Aromatic Antioxidants in MDPE Film under Long Term Exposure to Biotic and Abiotic Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 974-988
- (8) Espert A., de las Heras L. A., Karlsson S. (2005) Emission of possible odourous low molecular weight compounds in recycled biofibre/polypropylene composites monitored by head-space SPME-GC-MS. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 555-562

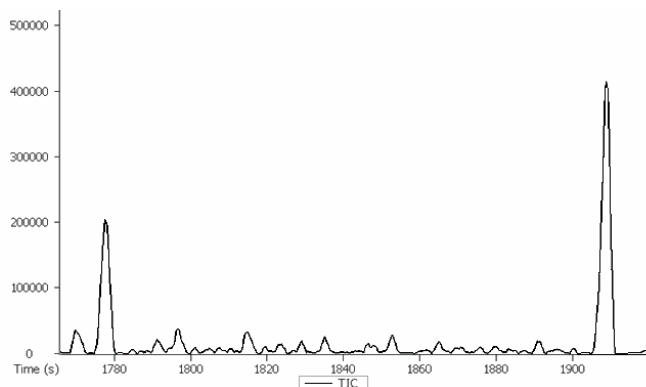
Analys av lågmolekylära ämnen i återbearbetade material tyder på en klar nedbrytning av dessa och bildning av nya ämnen. De preliminära resultaten visar på en minskning av tillsatserna under upprepad bearbetning. Kromatogrammen nedan (figur 3.5, 3.6 och 3.7) är exempel på nedbrytning av ett av additiven. Koncentrationen av det ursprungliga additivet minskar och nya produkter bildas. Under den termiska ådringen i ugn, migrerar de lågmolekylära kolvätekedjorna och tillsatserna. De industriellt återvunna materialen uppvisar en komplex matris med möjliga föroreningar.



Figur 3.5: Referens PP



Figur 3.6: 1 gång bearbetad PP



Figur 3.7: 6 gånger bearbetad PP

De preliminära resultaten visar på att lågmolekylära ämnen migrerar och/eller bryts ner, vilket också skulle kunna ske med de föroreningar som förekommer i de återvunna artiklarna. Observationerna antyder att bearbetning i sig kan fungera som ett renande steg för materialen.

Referenser till manuskript för publicering i vetenskapliga tidskrifter

- 1) E. Strömberg and S. Karlsson: Mimicking degradation mechanisms during various phases of polymer recycling, to be submitted to *European Polymer Journal*
- 2) J. Möller, E. Strömberg and S. Karlsson: Analyses and validation of extraction methods for sampling of low molecular compounds in polymers degraded during recycling, to be submitted to *Polymer Degradation and Stability*