

Ossi Juntunen

MUOVIEEN MEKAANISEN KIERRÄTYKSEN HAASTEET

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Helmikuu 2020

TIIVISTELMÄ

Ossi Juntunen: Muovien mekaanisen kierrätyksen haasteet
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikka
Helmikuu 2020

Tässä teoreettisessa tutkimuksessa selvitettiin kestopuovien mekaaniseen kierrätykseen liittyviä haasteita sekä niihin vastaavia ratkaisuja. Haasteiksi löydettiin kierrätysmateriaalin saastuminen joko polymeeriseosten tai muiden epäpuhtauksien vuoksi sekä materiaalin hajoaminen joko termis-mekaanisesti tai vanheten. Ratkaisuja löytyi viisi: UV-stabilisaattorit ja -absorberit, kompatibilisaattorit, ketjunpidentäjät, fluoresoivat etiketit sekä pinta-aktiiviset pesuaineet.

Suurin osa haasteista, eli saastuminen kokonaisuudessaan sekä vanheneminen, ovat erityisesti kuluttajamuovijätteen ongelmia. Termis-mekaanista hajoamista taas tapahtuu aina niin neutraalisti kuin kierrätysraaka-ainettakin prosessoitaessa. Jokainen ratkaisusta vastaa yhteen tai kahteen neljästä haasteesta, mutta ketjunpidentäjät tekevät tähän poikkeuksen vastaamalla kaikkiin muihin paitsi polymeeriseosten haasteeseen.

Tutkimuksessa käy ilmi, että kokonaisvaltaisen ratkaisun saavuttamiseksi muovien mekaanisen kierrätyksen tehostamisessa vaaditaan useiden eri ratkaisujen yhteisvaikutuksia, eikä mikään menetelmä ratkaise kaikkia kierrätyksen haasteita yksin.

Avainsanat: kestopuovi, mekaaninen kierrätys

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

ALKUSANAT

Kiitos kaikille.

Tampereella, 6. helmikuuta 2020

Ossi Juntunen

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	1
2	Muovien kierrätys	2
2.1	Muovien kierrätysmenetelmät	2
2.2	Mekaanisen kierrätyksen prosessi	3
2.3	Kemiallisen kierrätyksen prosessi	4
3	Mekaanisen kierrätyksen haasteet	5
3.1	Materiaalin saastuminen	5
3.1.1	Polymeeriseokset	5
3.1.2	Muut epäpuhtaudet	5
3.2	Materiaalin hajoaminen	7
3.2.1	Termis-mekaaninen hajoaminen	7
3.2.2	Vanheneminen	8
4	Ratkaisuja haasteisiin	9
4.1	UV-stabilisaattorit ja -absorberit	9
4.2	Kompatibilisaattorit	9
4.3	Ketjunpidentäjät	11
4.4	Fluoresoivat etiketit	12
4.5	Pinta-aktiiviset pesuaineet	12
5	Yhteenveto	14
	Lähteet	15

LYHENTEET JA MERKINNÄT

M_w	Molekyyli massa
EPDM	Etyleeni propyleeni dieeni kumi
GMA	Glysidyylimetakryyli happo
HDPE	Korkeatiheyksinen polyeteeni (engl. High Density Polyethylene)
LDPE	Matalatiheyksinen polyeteeni (engl. Low Density Polyethylene)
LLDPE	Lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni (engl. Linear Low Density Polyethylene)
MA	Maleiini anhydriidi
NIR	Lähi-infrapunaspektroskopia (engl. Near-Infrared Spectroscopy)
PC	Polykarbonaatti
PE	Polyeteeni
PET	Polyeteeni tereftalaatti
PMDA	Pyromelliittihappo dianhydriidi
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti
PP	Polypropeeni
PS	Polystyreeni
PVC	Polyvinyyliskloridi

1 JOHDANTO

Muovien käyttö jokapäiväisessä elämässä on ollut kasvussa viime vuosikymmeninä. Samalla sekä käytön lisääntyessä että ympäristö- ja kiertotaloustietoisuuden kasvaessa paine muovien laajalle ja tehokkaalle kierrätykselle on kasvanut. Vaikka jotkin muovimateriaalit ovat teoriassa loputtomasti kierrätettävissä, käytännössä on useita rajoituksia ja seikkoja, jotka vaikuttavat muovituotteiden kierrätettävyyteen.

Tämä kandidaatintyö on teoreettinen tutkimus, jonka tavoitteena on selvittää muovien mekaaniseen kierrätykseen liittyviä haasteita sekä löytää ratkaisuja näihin haasteisiin. Käsitellyt haasteet sisältävät vain fyysisiä muovien kierrätettävyyteen ja kierrätysmuovin ominaisuuksiin vaikuttavia tekijöitä, eikä esimerkiksi lainsäädännöllisiä haasteita oteta huomioon.

Aluksi selvitetään pintapuolisesti muovien kierrätykseen liittyvät prosessit. Tämän jälkeen tutkitaan erilaisia haasteita, jotka haittaavat muovien ja muovituotteiden kierrätysmahdollisuuksia. Lopuksi esitellään joitakin menetelmiä ja keinoja vastauksina löydettyihin haasteisiin.

Tarkasteltaviksi mekaanisen kierrätyksen haasteiksi on valittu ilmiöitä, jotka ovat erityisen merkittäviä tai yleisiä. Esitellyt ratkaisut haasteisiin taas valikoituivat siten, että jokaiseen löydettyyn haasteeseen tuotaisiin ainakin yksi ratkaisu. Osa ratkaisuista on jo käytössä teollisessa mittakaavassa, mutta osa on vasta kehitysvaiheessa.

2 MUOVIEEN KIERRÄTYS

Vuonna 2018 Euroopan unionin alueella kerättiin 29,1 Mt kuluttajamuovijätettä. Tästä 32,5 % päätyi kierrätettäväksi, 42,6 % energian talteenottoon sekä 24,9 % kaatopaikoille. Suomessa taas vastaavat luvut olivat 21 %, 78 % sekä 1 %. [1] Suomi on kierrätyksen osalta EU:n heikoimpien joukossa, mutta toisaalta kaatopaikkojen rajoittamisen vuoksi suurin osa muovijätteestä käytetään energiaksi. Monissa EU-maissa lähes kaikki kierrättämättömät muovit sijoitetaan kaatopaikoille.

Tässä luvussa esitellään muovien eri kierrätysmenetelmiä ja niiden vaatimuksia. Lähemmin tarkastellaan mekaanisen sekä kemiallisen kierrätyksen prosesseja.

2.1 Muovien kierrätysmenetelmät

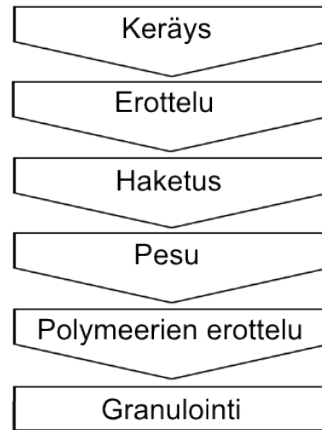
On monia tapoja kierrättää muoveja. Käytetyimmät menetelmät ovat suljetun ja avoimen kierron mekaaninen kierrätys, kemiallinen kierrätys sekä energian talteenotto. Mekaaninen kierrätys käy vain kestumuoveille eli muoveille, joita voidaan prosessoida uudestaan lämmön avulla [2]. Kemiallinen kierrätys sopii teoriassa kaikille polymeereille, mutta se ei vielä ole taloudellisesti kannattavaa. Energian talteenotto tarkoittaa käytännössä jätteen polttoa polttolaitoksessa. [3]

Sekä suljetun että avoimen kierron mekaaninen kierrätys perustuvat sille, että muovijäte saatetaan raaka-aineeksi, josta voidaan valmistaa uusia muovituotteita. Suljettu kierto on pääsääntöisesti tehtaan tai yrityksen sisäistä kierrätystä, jolloin muovin laatu, koostumus sekä puhtaus ovat tiedossa. Tällöin ei tarvita erottelu- tai puhdistusprosesseja vaan muovijäte voidaan syöttää sellaisenaan, tai korkeintaan jauhettuna, takaisin raaka-aineeksi. Avoimen kierron mekaaninen kierrätys sisältää kuluttajilta tulevan muovijätteen, jonka koostumuksesta tai likaantumisesta ei voida olla varmoja. Tällöin jäte on eroteltava, puhdistettava ja tunnistettava, jotta siitä on mahdollista valmistaa raaka-ainetta. [3]

Kemiallisessa kierrätyksessä muovijätteen polymeeriketjut pilkkotaan pienemmiksi molekyyleiksi. Osa polymeereistä, kuten esimerkiksi PET (polyeteenitereftalaatti), voidaan hajottaa täysin alkuperäisiksi monomeereikseen, jolloin ne voidaan uudelleenpolymerisoida ja näin saavuttaa periaatteessa neitseellistä muoviraaka-ainetta. Muussa tapauksessa kemiallisen kierrätyksen tuloksena saadaan polttoaineeksi kelpaavia hiilivety-yhdisteitä. Kemialliseen kierrätykseen sopivat lähes kaikenlaiset jätemuoviseokset, eikä eri muovi-
laatujen erotteluun tai jätteen puhdistamiseen ole tarvetta. [4]

2.2 Mekaanisen kierrätyksen prosessi

Mekaanisen kierrätyksen prosessi on hyvin suoraviivainen. Se on esitetty kaavion muodossa kuvassa 1.



Kuva 1. Mekaanisen kierrätyksen prosessi.

Kierrätys alkaa keräyksellä. Muovijätteen keräystapoja on useita, ja niistä yleisimmät ovat tuonti- ja kadunvarsikeräys. Tuontikeräys perustuu siihen, että jokin taho, kuten Suomessa Rinki Oy, järjestää keräyspisteitä, joihin kuluttajat tuovat jätteensä kierrätettäväksi. Kadunvarsikeräys taas toimii siten, että esimerkiksi taloyhtiöissä on eri jätelajien jätteastiat, jotka jätehuoltoyritys käy tyhjentämässä tietyin väliajoin. Tuontikeräyksen huonona puoleena on, että sillä saavutetaan pienempi kierrätysaste ilman selkeästi motivoituneita kuluttajia tai panttijärjestelmää. Kadunvarsikeräyksen kustannukset taas ovat selkeästi suuremmat kuin tuontikeräyksen. [3]

Kerätty jäte tulee erotella ennen jatkoprosessointia. Automaattiset erottelujärjestelmät pystyvät erottelemaan muovijakeen muista jätelajeista, kuten lasista, metalleista ja paperista. Erityisesti jäykät muovipakkaukset on verrattain helppo erotella käyttäen esimerkiksi NIR:aa (lähi-infrapunaspektroskopia) polymeerityyppien tunnistamiseen sekä optisia värintunnistusjärjestelmiä kirkkaiden ja värjättyjen muovien erotteluun. Röntgentunnistusta käytetään erityisesti PVC:n (polyvinyylikloridi) erottamiseen PET:n joukosta. [3]

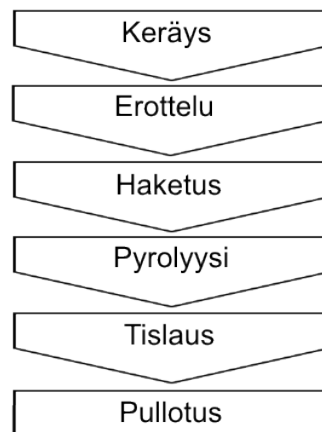
Erottelun jälkeen muovijae murskataan tai revitään lastuiksi ja sitä pestään. Pesun tarkoituksena on poistaa ruokajäämiä ja muita ulkoisia epäpuhtauksia, kuten etikettejä ja liimoja. [3] Esimerkiksi PET:n pesemiseen on kaksi tapaa: kuumapesu 2-prosenttisella natriumhydroksidiliuoksella 80 °C:ssa ja sitä seuraava kylmävesipesu tai liuotinpesu tetrakloroeteenillä. Pestyjen muovilastujen kuivatus on tärkeää, sillä esimerkiksi PET:n tapauksessa jo 0,02 %:n vesipitoisuus aiheuttaa polymeeriketjujen hajoamista prosessointivaiheessa hydrolyysireaktion vuoksi. [5]

Kun kerätty muovi on murskattu ja pesty, eri polymeerit voidaan erotella toisistaan. Esimerkiksi upotus-kellutuserottelua vedessä käytetään kelluvien polyolefiinien, eli eri polye-

teenien kuten LDPE:n, LLDPE:n sekä HDPE:n (vastaavasti matalatiheyksinen polyeteeni, lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni sekä korkeatiheyksinen polyeteeni) ja PP:n (polypropeeni), erottamiseen raskaammista ja vedessä uppoavista PVC:sta, PET:sta sekä PS:stä (polystyreeni). Lopuksi eri polymeerit voidaan granuloida, jolloin ne ovat valmiita uudelleenkäytettäväksi. [3]

2.3 Kemiallisen kierrätyksen prosessi

Kemiallinen kierrätys sisältää useita eri menetelmiä polymeerien pilkkomiseen. Näitä ovat esimerkiksi kemolyysi, jossa polymeeri pilkkotaan kemiallisesti liuottimia ja katalyyttejä käyttäen, sekä pyrolyysi, jossa polymeerien pilkkominen tapahtuu hapettomasti korotetussa lämpötilassa. Pyrolyysi on paras menetelmä monimutkaisten polymeeriseosten kemialliseen kierrättämiseen, joten tämä alaluku käsittelee sen prosessia. [4] Kuvassa 2 on esitetty pyrolyysin prosessikaavio.



Kuva 2. Pyrolyysin prosessi.

Pyrolyysi alkaa samoin kuin mekaaninen kierrätys eli muovijäte kerätään ja erotellaan muista jakeista. Muovijakeen tarkka peseminen ei ole tarpeellista, eikä myöskään eri muovilaatuja erotella toisistaan. Muovit kuitenkin revitään tai jauhetaan pienemmäksi, jonka jälkeen ne syötetään reaktoriin pyrolyysiä varten. Reaktorissa polymeeriketjut pilkkoontuvat polymeeristä riippuen joko monomeereiksi tai satunnaisiksi oligomeereiksi. [4]

Reaktorin jälkeen pyrolyysituotteet ovat joko kaasumaisia tai nestettä. Eri tuotteet erotellaan toisistaan tislaamalla, jolloin saadaan puhtaita raaka-aineita eri käyttötarkoituksiin. Lopuksi erotellut tuotteet pullotetaan kuljetusta ja myöhempää käyttöä varten. Pyrolyysin tuotteita ovat esimerkiksi monomeerit, nafta ja diesel. [4]

3 MEKAANISEN KIERRÄTYKSEN HAASTEET

Tässä luvussa esitellään merkittävimpiä muovien kierrätykseen liittyviä haasteita. Haasteet on jaettu kahteen ryhmään: saastumiseen ja hajoamiseen. Saastuminen liittyy siihen, kuinka muovit ja muovijäte sisältää muutakin kuin kierrätettävää polymeeriä. Hajoaminen taas kuvaa sitä, miten polymeerien ominaisuudet heikkenevät tietyissä olosuhteissa.

3.1 Materiaalin saastuminen

Kuluttajilta kierrätettäväksi päätyvä muovijäte kerätään muovilaatuja erottelematta samoihin astioihin. Näin jäte saattaa sisältää lähes mitä tahansa. Eri materiaalit, kuten metallit, paperit ja biojäte on verrattain helppo erotella muovijakeesta kierrätysprosessin alussa, mutta itse muovissa voi myös olla epäpuhtauksia. Myös eri polymeerit saattavat vaikuttaa negatiivisesti toisiinsa.

3.1.1 Polymeeriseokset

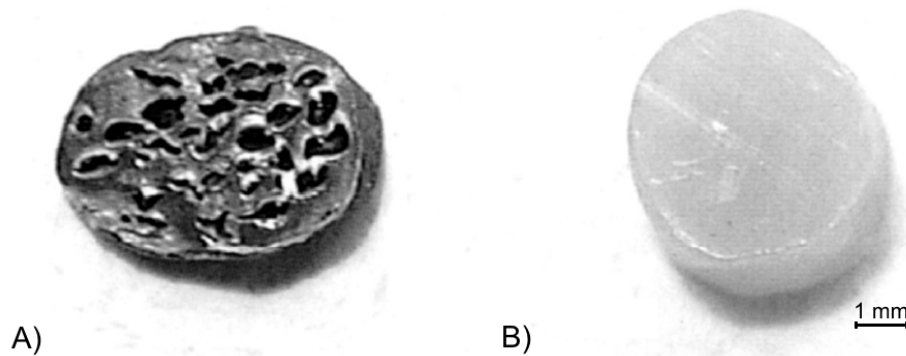
Eri polymeereillä on eri prosessointiominaisuudet, kuten esimerkiksi prosessointilämpötila. Tällöin joudutaan käyttämään seoksen polymeerien korkeinta lämpötilaa, mikä usein johtaa alemmassa lämpötilassa sulavien polymeerien termiseen hajoamiseen [4].

Kaikki polymeerit eivät ole yhteensopivia toistensa kanssa. Huonosti toisiinsa sekoittuvat polymeerit muodostavat erillisiä faaseja, joiden väliset sidokset ovat lähes olemattomat. Erityisen suuri vaikutus on eri faasien raekoilla, eli suurempi raekoko voimistaa heikkojen sidosten merkitystä. Tällaisessa tapauksessa sulaprosessoinnin jälkeen syntyvän seosmateriaalin mekaaniset ominaisuudet ovat heikommät kuin seoksen yksittäisten polymeerien. Esimerkiksi PP:n ja PET:n seoksessa PET on erillisinä rakeina PP-matriisissa. Sekoittumattomuutta voi esiintyä myös saman polymeerin eri tyypeillä, esimerkiksi matalan ja korkean molekyyli­massan PP:t eivät muodosta hyvää seosta keskenään. [4]

3.1.2 Muut epäpuhtaudet

Muoveissa käytetään lisäaineita, jotka muokkaavat muovin ominaisuuksia tiettyihin käyttötarkoituksiin sopiviksi. Muovijätteestä valmistettava raaka-aine ei välttämättä päädy sa-

maan käyttötarkoitukseen kuin ennen jätteeksi päätymistä, jolloin lisäaineet saattavat vaikuttaa negatiivisesti haluttuihin ominaisuuksiin. Kuvassa 3 on esitetty kahden erilaatuisen kierrätysmuovipelletin poikkileikkaukset. Ensimmäinen on painoväreillä värjätystä ja toinen on kirkkaasta muovikalvosta uudelleenprosessoitu [6]. Värejä sisältävässä pelletissä on havaittavissa paljon halkeamia ja ilmakuplia.



Kuva 3. Painoväreillä värjätystä (A) sekä kirkkaasta (B) muovikalvosta uudelleenprosessoitujen granulaattien poikkileikkaukset. Perustuu lähteeseen [6].

Kuluttajamuovijäte sisältää pääsääntöisesti pakkauksia, joissa käytetään paljon väriaineita. Väriaineita ei ole mahdollista poistaa muovista uudelleenprosessoinnin aikana, mikä johtaa siihen, että uusiomuovi on myös värjättyä. Jos raaka-ainemuovi on sisältänyt useita eri värejä, nämä sekoittuvat keskenään ja muodostavat epähaluttuja väriyhdistelmiä. Kirkkaat muovit voidaan uudelleenkäyttää kirkkaiksi tai ne voidaan värjätä. Vastaavasti myös valkoiset muovit voidaan värjätä. [7] Mustat muovituotteet ovat erityisen hankalia kierrätyksen kannalta. Mustat pigmentit, kuten nokimusta, tekevät muovin automaattisen tunnistamisen NIR:lla lähes mahdottomaksi, mikä johtaa mustien muovien päätymiseen energian talteenottoon. [8]

Jotkut väriaineet, kuten esimerkiksi kromi-, kadmium- ja lyijypohjaiset pigmentit, ovat haitallisia, ja näin ollen kiellettyjä tietyissä käyttökohteissa kuten ruokapakkauksissa [7]. Tämä vaikuttaa suoraan siihen, minkälaisiin käyttötarkoituksiin uusiomuoviraaka-ainetta voidaan käyttää.

Eryyisesti sähkö- ja elektroniikkaromusta syntyvä muovijäte sisältää paljon palonsuoja-aineita, joiden tehtävänä on estää muovimateriaalin palaminen esimerkiksi joko tekemällä materiaali palamattomaksi tai itsesammuvaksi. Erilaisia palonsuoja-aineita on lukemattomia, mutta suurimmat käytetyt luokat ovat halogenoidut, fosforipohjaiset, tyypipohjaiset sekä epäorgaaniset palonsuoja-aineet. [9]

Kierrätettäessä palonsuoja-aineilla käsiteltyä muovijätettä sen palonsuojaominaisuudet voivat säilyä, jos prosessointiolosuhteet eivät aiheuta lisäaineen hajoamista. Tällöin materiaali voidaan käyttää uudestaan samaan käyttötarkoitukseen. Jos lisäaineet kuitenkin hajoavat prosessoinnin yhteydessä, siitä ei välttämättä seuraa muita haittavaikutuksia kuin palonsuojaominaisuuksien menettäminen. [9]

3.2 Materiaalin hajoaminen

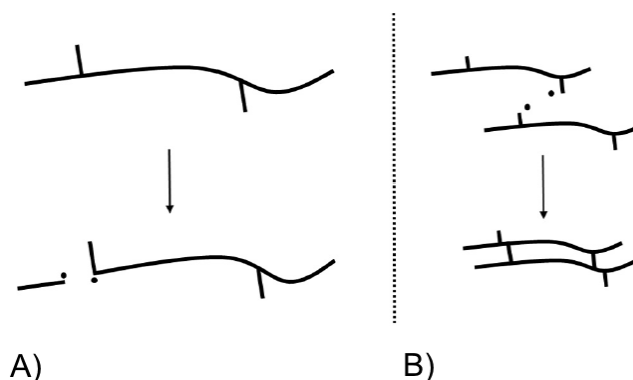
Muovien polymeeriketjut hajoavat tiettyjen olosuhteiden vaikutuksesta. Erilaisia hajoa- mistyyppejä ovat termis-mekaaninen hajoaminen sekä vanheneminen.

Hajoamisen myötä muovin polymeeriketjujen molekyylimassaan M_w tulee muutoksia. Koska hajoamisen tuloksena syntyvien ketjujen pituudet ovat lähes sattumanvaraisia, polymeerin molekyylimassajakauma levenee ja keskimääräinen molekyylimassa laskee polymeeriketjujen katkeamisen vuoksi tai nousee, jos vallitsevana hajoamismekanismina on ristosilloittuminen. Molekyylimassan muutoksen vuoksi polymeerin mekaaniset, reologiset sekä fysikaaliset ominaisuudet muuttuvat. Polymeerin iskunkestävyys laskee, sen sulasta tulee juoksevampaa sekä sen ulkonäkö ja haju muuttuvat. [4]

3.2.1 Termis-mekaaninen hajoaminen

Kestomuovit joutuvat prosessoinnin, kuten esimerkiksi ekstruusion ja ruiskuvalun, aikana lämmön ja leikkausvoimien vaikutuksen alaiseksi [10]. Tämä aiheuttaa polymeereihin niin fysikaalisia kuin kemiallisiakin muutoksia. Fysikaaliset muutokset ovat faasimuutoksia, jolloin kiteinen muovi sulaa tai amorfinen muovi plastisoituu nestemäiseksi. Kemialliset muutokset vaikuttavat polymeeriketjujen rakenteeseen, mikä muuttaa pysyvästi muovin ominaisuuksia. [2]

Muovityypistä riippuen kemiallinen termis-mekaaninen hajoaminen on seurausta joko polymeeriketjujen hiili-hiili-sidosten katkeamisesta tai ketjujen välisestä ristosilloittumisesta. Sidosten katketessa syntyy pienemmän molekyylimassan ketjuja, eli monomeerejä sekä oligomeerejä. Ristosilloittuminen taas muodostaa suuremman molekyylimassan molekyylijä, kun polymeeriketjut yhdistyvät toisiinsa pysyvillä sidoksilla. [2] Kuvassa 4 on havainnollistettu sekä polymeeriketjujen katkeamista että niiden välistä ristosilloittumista.



Kuva 4. Periaatekuva polymeeriketjun katkeamisesta (A) sekä ketjujen ristosilloittumisesta (B). Perustuu lähteeseen [4].

Esimerkiksi PP:n hajotessa dominoiva hajoamistapa on polymeeriketjujen katkeaminen.

Ensimmäisenä katkeavat pisimmät ketjut, sillä ne ovat todennäköisemmin takertuneina toisiin ketjuihin. Kun tietty keskimääräinen ketjunpituus on saavutettu, ketjujen katkeaminen vähenee. [11] PE:n tapauksessa taas hajoaminen pääsääntöisesti alkaa pidempien ketjujen katkeamisella, jolloin syntyy vapaita radikaaleja. Vapaat radikaalit taas yhdistyvät toisiinsa aiheuttaen ristosilloittumista [12].

3.2.2 Vanheneminen

Vanheneminen sisältää ultraviolettisäteilyn, kosteuden, lämmön, kemikaalien (kuten esimerkiksi hapen) ja suolaveden aiheuttaman hajoamisen. Muovit altistuvat näille tekijöille käytön ja varastoinnin aikana. Vanhenemisen tapauksessa on lähes mahdotonta sanoa, mikä tekijöistä hajoamisen aiheuttaa, sillä yleensä usea tekijä vaikuttaa samanaikaisesti toistensa vaikutuksia voimistaen. [13] Vanhenemisen aiheuttama hajoaminen on lähes aina seurausta hapettumisesta [4].

Auringosta lähtöisin oleva UV-säteily on johtava vanhenemista ulkotiloissa aiheuttava tekijä. Sen vaikutukset näkyvät erityisesti värien haalistumisena, mutta säteily itsessään on myös kykenevä katkomaan polymeeriketjuja korkean energiansa vuoksi. UV-säteilyn vaikutukset voimistuvat etenkin kosteuden sekä hapen läsnäollessa. [13]

Kosteutta voi päätyä muovituotteen pinnalle monin tavoin, kuten esimerkiksi sateen tai tiivistymisen vuoksi. Vesi ei varsinaisesti ole haitallista muoveille, mutta se muodostaa hapelle tehokkaan tavan päästä kontaktiin muovipinnan kanssa, mikä voimistaa hapettumista. [13]

4 RATKAISUJA HAASTEISIIN

Tässä luvussa esitellään ratkaisuja esiteltyihin haasteisiin. Haasteet ovat laaja-alaisia, eikä niistä mihinkään ole välttämättä löydettävissä yhtä tiettyä ratkaisua. Ratkaisut itsessään vaihtelevat suhteellisen yksinkertaisista lisäaineista muovipakkausten suunnitteluun kierrätystä varten.

4.1 UV-stabilisaattorit ja -absorberit

UV-stabilisaattorit ja -absorberit ovat lisäaineita, joilla pyritään estämään ultraviolettisäteilyn haittavaikutuksia. Stabilisaattorit reagoivat muun muassa polymeeriketjujen katketessa syntyvien vapaiden radikaalien kanssa, mikä pysäyttää muovimateriaalin hajoamisen. Stabilisaattorin konsentraation kasvattaminen muoviseoksessa ei heikennä muovin prosessoitavuutta, mutta se vaikuttaa taloudellisuuteen, sillä stabilisaattorin osuus materiaalin hinnasta saattaa olla jopa 30 %. [13] Stabilisaattoreina käytetään steerisiä amiineja, kuten 2,2,6,6-tetrametyylipiperidiiniä [14].

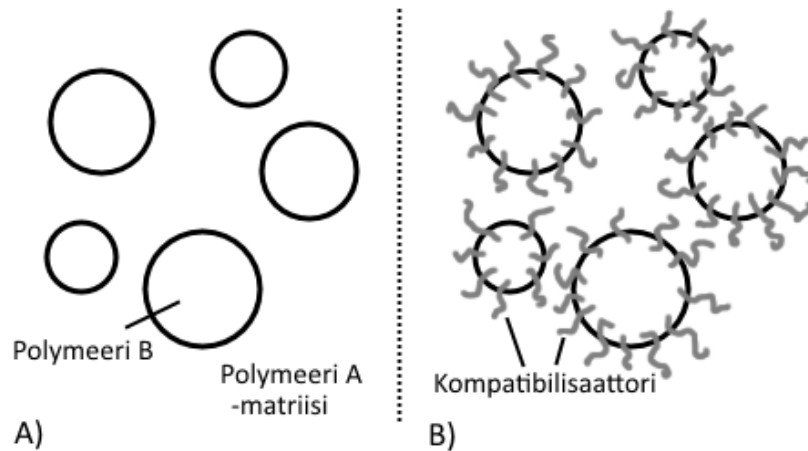
UV-absorberit taas absorboivat tulevan UV-säteilyn itseensä, eikä se näin ollen pääse vaikuttamaan polymeeriin. Yleisimpinä absorbereina käytetään bentsotriatsoleja, mutta myös tietyt pigmentit, kuten nokimusta sekä titaanidioksidi, toimivat eräänlaisina absorbereina. [13]

UV-stabilisaattoreita ja -absorbereita on käytetty kymmeniä vuosia parantamaan muovituotteiden laatua ja pidentämään käyttöikää. Stabilisaattoreiden käyttö on kasvanut, sillä absorbereihin verrattuna ne ovat edullisempi vaihtoehto. Erityisesti stabilisaattoreita käytetään polyolefiinien, kuten PP:n, lisäaineina. [14]

4.2 Kompatibilisaattorit

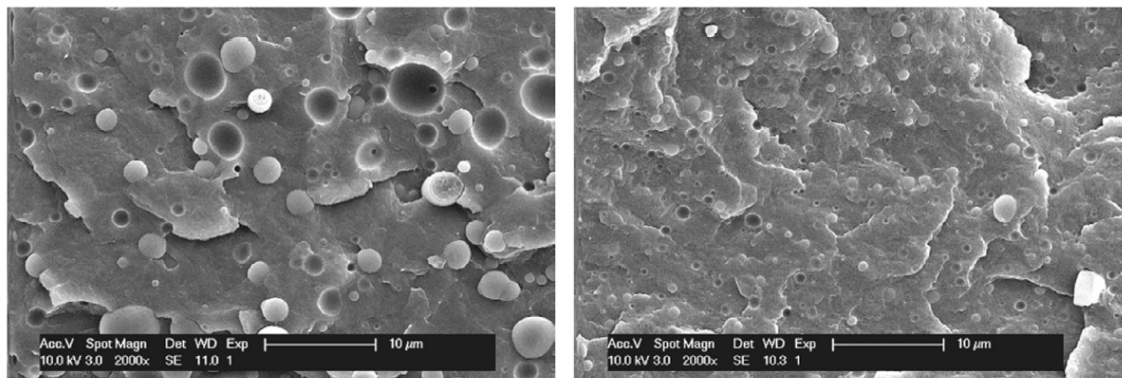
Kompatibilisaattori on yhdiste, jolla on kyky muodostaa sidoksia eri aineiden kanssa. Tämä on merkityksellistä silloin, kun halutaan muodostaa kahden tai useamman polymeerin seos, vaikka kyseiset polymeerit eivät olisi sekoituvia keskenään. [15] Tällainen tilanne voi syntyä esimerkiksi muovijätettä prosessoitaessa, jos eri muovien erottelu toisistaan on liian vaikeaa tai jopa mahdotonta. Kuvassa 5 on esitetty kompatibilisaattorin toimintaperiaate. Kompatibilisaattorissa on osat, joilla se muodostaa sidoksia joko polymeeriin

A tai polymeeriin B. Näin muoviseoksesta tulee kolmen yhdisteen seos, jossa on vahvat sidokset polymeeristä A kompatibilisaattoriin sekä kompatibilisaattorista polymeeriin B, mikä parantaa materiaalin mekaanisia ominaisuuksia.



Kuva 5. Kompatibilisoimaton polymeeriseos (A) sekä kompatibilisoitu polymeeriseos (B). Perustuu lähteeseen [16].

Kuvassa 6 on esitetty pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat sekä kompatibilisoimattomasta polypropeenin ja polyeteenitereftalaatin seoksesta että samasta seoksesta kompatibilisoituna. Kuvasta nähdään, että PET muodostaa erillisiä faaseja PP-matriisissa kompatibilisoimattomassa seoksessa. Lisäämällä seokseen 2,5 m-%:a SEBS-g-GMA-kompatibilisaattoria PET-faasiin kokoa saatiin laskettua niin, että polymeeriseos muistuttaa yhteisestä faasia, ja seoksen mekaaniset ominaisuudet paranivat. [4]



A)

B)

Kuva 6. Yhteensopimaton PP-PET-seos (A) sekä kompatibilisoitu PP-PET-seos (B) [4].

Myöskään esimerkiksi PE ja PP eivät kykene muodostamaan sidoksia keskenään, mutta molemmat muodostavat sidoksia EPDM:n (etyleenipropyleenidieenikumi), joka toimii tällöin kompatibilisaattorina. Kokeessa, jossa simuloitiin sekamuovijätejakeesta valmistettavaa kompatibilisoitua seosta, PE:n ja PP:n seokseen lisättiin PS:ä, PMMA:a (polymetyylimetakrylaatti) sekä PC:a. PE ja PP muodostivat primääri faasit ja lisätyt PS, PMMA ja PC muodostivat yksittäisiä pisaroita PP-faasiin. Lopputuloksena syntyneen seosmuovin

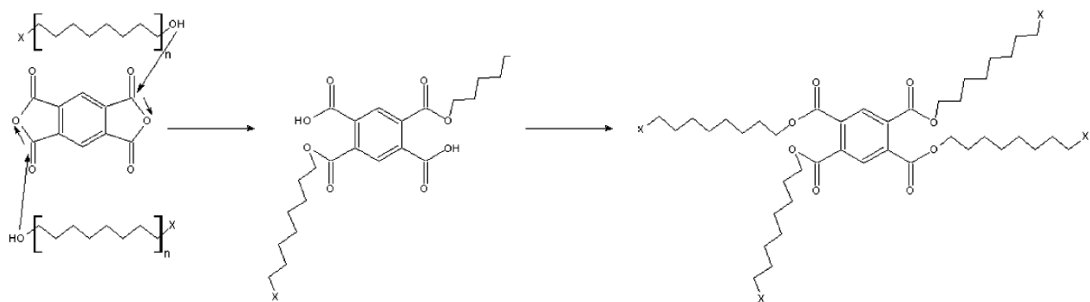
mekaaniset ominaisuudet kompatibilisoituna olivat selkeästi kompatibilisoimatonta seosta paremmat. [15]

Eri polymeeriseoksille on löydetty valtava määrä kompatibilisaattoreita, sillä käytännössä tietty kompatibilisaattori toimii vain tiettyjen polymeerien seokselle. Yleisimpiä käytettyjä kompatibilisaattoreita on MA- (maleiininhydri) sekä GMA-pohjaiset (glysidyyli- limetakryylihappo) yhdisteet, jotka reagoivat vahvasti etenkin polymeerien hydroksyyli-, karboksyyli- sekä amiiniryhmien kanssa [17].

Kompatibilisaattorit eivät varsinaisesti ole kiertotalouden periaatteiden mukainen kierrätysmenetelmä, sillä niitä käytettäessä materiaalin laatu ei kierrätöksen jälkeen saavuta läheskään neitseellisen materiaalin tasoa. Usein tästä seuraa, että kierrätettyä materiaalia ei voida käyttää yhtä vaativassa käyttötarkoituksessa kuin neitseellistä materiaalia. Tällaisesta kierrätysmateriaalista voidaan kuitenkin tehdä tuotteita, jotka eivät joudu suurten rasitusten alaisiksi ja joiden ei tarvitse olla esteettisiä, kuten esimerkiksi roska-astioita ja puujäljitelmäpaneeleita [3].

4.3 Ketjunpidentäjät

Polymeerien hajotessa niiden laskenut molekyylimassa aiheuttaa ongelmia mekaanisissa ja prosessointiin liittyvissä ominaisuuksissa. Molekyylimassa saadaan kasvatettua käyttämällä ketjunpidentäjiä, jotka yhdistävät katkenneita polymeeriketjuja toisiinsa. [5] Kuvassa 7 on esitetty PET-ketjujen pidentäminen PMDA:ta (pyromelliittihappodianhydri) käyttäen esimerkkinä ketjunpidentäjien toiminnasta. PMDA:lla saadaan hyviä tuloksia PET:n moolimassan ja sen myötä viskositeetin kasvatuksesta. Esimerkiksi 0,30 %:n osuus PMDA:ta PET:n seassa nostaa moolimassaa lähes 29,5 %:a sekä viskositeettia yli 21 %:a tietyillä ekstruusioprosessiparametreilla [18].



Kuva 7. PET:n ketjunpidennys PMDA-ketjunpidentäjää käyttäen. Perustuu lähteeseen [5].

PET:n ketjunpidentäjänä käytetään kaksi- tai monifunktionaalisia matalan molekyylimassan aineita, jotka muodostavat siteitä PET:n karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmiin, jotka muodostuvat PET-ketjujen katketessa. Ketjunpidentäjä reagoi aluksi yhden polymeeriketjun kanssa liittyen sen päähän, minkä jälkeen ketjunpidentäjä reagoi lopuilla vapaille

ryhmillään toisen polymeeriketjun kanssa, jolloin kaksi polymeeriketjua yhdistyy muodostaen yhden suuremman molekyyli­massan ketjun. [5]

4.4 Fluoresoivat etiketit

Ruokapakkauksiin käytettävälle materiaalille on korkeat puhtausvaatimukset, jolloin kierrätysmuovien käyttäminen niissä on erityisen haastavaa. Fluoresoivia etikettejä on kokeiltu ruokapakkausten identifioimiseksi kierrätyslaitoksessa. Kokeissa etikettejä käyttämällä on saatu eroteltua haluttuja jakeita jopa 88 – 96 %:n saannolla sekä 100 %:n puhtaudella. [19]

Etiketeissä on käytetty tiettyjä aallonpituusalueita tuottavia väriaineita, joita yhdistelemällä on mahdollista luoda yksilöllisiä tunnuksia erilaatuisille muoveille. Väriaineet on valittu sitten, että olemassaoleviin erottelulinjastoihin tarvitaan vain vähäisiä muutoksia kuten UV-LED-valaisimia. Käytetyt väriaineet eivät myöskään jää vaikuttamaan uudelleen­prosessoinnin jälkeen, mikä estää uudelleenkierätyksessä syntyvää sekaannusta väri­signaalien vuoksi. [19]

Fluoresoivien etikettien hyödyntäminen kierrätyksessä vaatii vain pieniä muokkauksia olemassaoleviin NIR-erottelulaitteisiin [19]. Se, miksi etikettejä ei ole otettu käyttöön, johtuu siitä, että periaate on melko uusi, ja suurimmat panostukset sen käyttöönotossa olisi tuotteiden valmistajien vastuulla. Lisäksi laajamittaista käyttöä hyödyttäisi eri merkintöjen standardisointi.

4.5 Pinta-aktiiviset pesuaineet

Iso osa kuluttajapakkauksista on LDPE- tai HDPE-muovikalvoa, johon on painettu kuvia ja tekstiä painoväreillä. Painovärit kiinnittyvät muovikalvon pintaan Van der Waalsin voimilla, dipoli-dipoli- sekä mekaanisilla sidoksilla. Nämä sidokset on murrettava painatus­ta poistettaessa, ja siihen voidaan käyttää veteen liuotettuja pinta-aktiivisia pesuaineita yhdistettynä mekaaniseen työhön, korotettuun pH:hon sekä lämpötilaan. Muovikalvojen värinpoistoon voidaan käyttää myös orgaanisia liuottimia, mutta niitä käytettäessä syntyy vaarallista jätettä toisin kuin pinta-aktiivisten pesuaineiden kanssa. [20]

Pinta-aktiivista pesuainetta valittaessa on tiedettävä, onko poistettava painoväri vesi- vai liuotinpohjaista. Vesipohjaisille väreille sopii ionoitumaton pesuaine, kuten esimerkiksi nonyyli­fenoli-, alkoholi- tai amiinietoksyylaatti, ja liuotinpohjaisille väreille paras tulos saavutetaan kationisella pesuaineella, esimerkiksi setrimoniumbromidilla [6][20]. Itse värinpoistoprosessi muistuttaa pyykinpesua, sillä paloitet­tuja muovikalvoja aluksi liotetaan pesunesteessä, jonka jälkeen palasia pestään sekoittamalla niitä erimuotoisten posliinihelmi­en kanssa noin 50 – 60 °C:ssa. Pesun jälkeen palaset huuhdellaan ja kuivataan. [6]

Värinpoiston jälkeen muovimateriaalia voidaan käyttää uudestaan läpikuultavan kalvon

tai muovipellettien valmistukseen. Materiaalin optiset, mekaaniset sekä fysikaaliset ominaisuudet ovat hyvin lähellä painamattomasta kalvosta valmistetun uusiomateriaalin ominaisuuksia, eikä esimerkiksi värissä, tiheydessä tai sulamispisteessä ole merkittävää eroa. [6]

5 YHTEENVETO

Tässä kandidaatintyössä tutustuttiin muovien kierrätysmenetelmiin ja erityisesti mekaaniseen kierrätykseen. Esille tuotiin yleisiä haasteita, jotka liittyvät erityisesti mekaaniseen kierrätykseen. Haasteisiin vastattiin esittelemällä joitakin menetelmiä, jotka toimivat ratkaisuina haasteisiin.

Käsitellyt ratkaisukeinot voidaan jakaa karkeasti lisäaineisiin ja menetelmiin. Lisäaineratkaisut, eli UV-stabilisaattorit, kompatibilisaattorit sekä ketjunpidentäjät ovat jo paikoitellen teollisessa käytössä. Menetelmäratkaisut, eli fluoresoivat etiketit sekä pinta-aktiiviset pesuaineet, taas ovat vielä kehitysasteella, eikä niiden taloudellinen teollisen mittakaavan käyttöönotto ole vielä mahdollista. Taulukossa 1 on esitetty työssä löydetyt ratkaisut sekä ne löydetyt haasteet, joihin kulloinenkin löydetyistä ratkaisuista vastaa.

Taulukko 1. Työssä löydetyt ratkaisut sekä haasteet, joihin kulloinenkin ratkaisu vastaa.

Ratkaisu	Polymeeri-seokset	Epäpuhtaudet	Termis-mekaaninen hajoaminen	Vanheneminen
UV-stabilisaattorit ja -absorberit				X
Kompatibilisaattorit	X			
Ketjunpidentäjät		X	X	X
Fluoresoivat etiketit	X	X		
Pinta-aktiiviset pesuaineet		X		

Taulukosta huomataan, että lähes kaikilla ratkaisuilla on yksi ydinalue, joihin ne vastaavat. Poikkeuksen muodostavat ketjunpidentäjät, jotka vastaavat lähes kaikkiin löydettyihin haasteisiin. Vanhenemista ehkäisevät sekä UV-lisäaineet sekä ketjunpidentäjät, jotka ovat ainoa vastakeino termis-mekaaniseen hajoamiseen. Polymeeriepäpuhtauksien aiheuttamaa materiaalin laadun laskemista voidaan torjua kompatibilisaattoreilla sekä fluoresoivilla etiketeillä. Muiden epäpuhtauksien ongelmiin taas vastaa kolme löydetyistä ratkaisuista, eli ketjunpidentäjät, fluoresoivat etiketit sekä pinta-aktiiviset pesuaineet.

Muovien mekaanisessa kierrätyksessä on nähtävissä useita haasteita, joihin ei löydy suoraan yhtä ratkaisua, jolla kierrätysmateriaalien tasoa saataisiin nostettua. Kokonaisvaltainen ratkaisu rakentuu pienemmistä palasista, joita on yhdisteltävä ja käytettävä tapauskohtaisesti raaka-aine ja sen laatu huomioiden.

LÄHTEET

- [1] *Plastics - the Facts 2019: An analysis of European plastics production, demand and waste data*. 2019. URL: https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf (viitattu 18. 12. 2019).
- [2] C. Beyler ja M. Hirschler. Thermal Decomposition of Polymers, SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. *Section 1* (2002), 111–131.
- [3] J. Hopewell, R. Dvorak ja E. Kosior. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364.1526 (2009), 2115–2126.
- [4] K. Ragaert, L. Delva ja K. Van Geem. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management* 69 (2017), 24–58.
- [5] F. Awaja ja D. Pavel. Recycling of PET. *European Polymer Journal* 41.7 (2005), 1453–1477.
- [6] H. Gecol, J. F. Scamehorn, S. D. Christian, B. P. Grady ja F. E. Riddell. Deinking of water-based ink printing from plastic film using nonionic surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents* 5.4 (2002), 363–374.
- [7] G. Faraca ja T. Astrup. Plastic waste from recycling centres: Characterisation and evaluation of plastic recyclability. *Waste Management* 95 (2019), 388–398.
- [8] A. Turner. Black plastics: Linear and circular economies, hazardous additives and marine pollution. *Environment international* 117 (2018), 308–318.
- [9] L. Delva, S. Hubo, L. Cardon ja K. Ragaert. On the role of flame retardants in mechanical recycling of solid plastic waste. *Waste management* 82 (2018), 198–206.
- [10] S. Ray ja R. P. Cooney. Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites, Handbook of Environmental Degradation of Materials. *Section 2* (2012), 213–242.
- [11] V. González-González, G. Neira-Velázquez ja J. Angulo-Sánchez. Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion. *Polymer degradation and stability* 60.1 (1998), 33–42.
- [12] L. Pinheiro, M. Chinelatto ja S. Canevarolo. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. *Polymer Degradation and Stability* 86.3 (2004), 445–453.
- [13] L. K. Massey. *The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers (2nd Edition)*. William Andrew Publishing, 2007.
- [14] C. A. Harper. *Plastic Additives, Modern Plastics Handbook*. McGraw-Hill, 2000.
- [15] P. Le Corroller ja B. D. Favis. Droplet-in-Droplet Polymer Blend Microstructures: a Potential Route Toward the Recycling of Co-mingled Plastics. *Macromolecular Chemistry and Physics* 213.19 (2012), 2062–2074.

- [16] I. Ignatyev, W. Thielemans ja B. Vanderbeke. Recycling of Polymers: A Review. *ChemSusChem* 7 (toukokuu 2014). DOI: 10.1002/cssc.201300898.
- [17] J. Maris, S. Bourdon, J.-M. Brossard, L. Cauret, L. Fontaine ja V. Montembault. Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. *Polymer Degradation and Stability* 147 (2018), 245–266.
- [18] F. Awaja, F. Daver, E. Kosior ja F. Cser. The Effect of Chain Extension on the Thermal Behaviour and Crystallinity of Reactive Extruded Recycled PET. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 78.3 (2004), 865–884.
- [19] E. Kosior, J. Mitchell, K. Davies, M. Kay, R. Ahmad, E. Billiet ja J. Silver. Plastic packaging recycling using intelligent separation technologies for materials (PRISM). *Proceedings of the ANTEC Conference, Anaheim, CA, USA*. 2017, 8–10.
- [20] H. Gecol, J. F. Scamehorn, S. D. Christian ja F. E. Riddell. Use of surfactants to remove solvent-based inks from plastic films. *Colloid and Polymer Science* 281.12 (2003), 1172–1177.