Tony Josefsson

Återvinning av LDPE - inverkan av termooxidativ åldring och extrudering

Examensarbete

SP
Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut
Materialteknik
SP RAPPORT 1994:05

Abstract

Recycling of LD-polyethylene - the effects of thermo-oxidative ageing and extrusion

Systematic recycling of plastics requires methods that enables the quality of the recycled material to be specified. Such methods can be achieved by simulating recycling processes where recycling of polymers can be described as repeated cycles of ageing with processing in between.

The purpose of this master´s thesis was to simulate recycling of a lightly stabilized LD-polyethylene, and to investigate if a combination of thermooxidative ageing and extrusion affects the plastic in a different way as compared to pure thermooxidative ageing. A study of the effects of devolatilization in the extruder on the degradation of the recycling material was also carried out.

The material used in the experiment was a lightly stabilized LD-polyethylene from Neste. The plastic was exposed to accelerated thermooxidative ageing in a forced-air oven at 90°C. The ageing time in each cycle was 216 hours after which the plastic was processed by extrusion. Samples were prepared after each ageing and extrusion, respectively. The samples were analysed by tensile testing, GPC (Gel Permeation Chromatography), IR (Infrared Spectroscopy), MFR (Melt Flow Rate), and DSC (Differential Scanning Calorimetry).

The results clearly showed that repeated thermooxidative ageing alone did not affect a lightly stabilized LDPE by far as much as a combination of ageing and extrusion did. The material that was exposed to pure thermooxidative ageing did not show any signs of degradation even after nine cycles of ageing. As a comparison, the material that was exposed to both thermooxidative ageing and extrusion was severely degraded already after three cycles.

The present study also indicated that devolatilization in the extruder increases the rate of degradation of LDPE in a recycling process. On the whole, the extrusion conditions seem to be of great importance in recycling of plastics.

Key words: recycling, LDPE, extrusion, thermooxidative ageing, devolatilization

Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut
SP Rapport 1994:05
ISBN 91-7848-464-2
Borås 1994

Swedish National Testing and Research Institute
SP Report 1994:05

Postal address:
Box 857, S-501 15 BORÅS
Sweden
Telephone +46 33 16 50 00
Telex 36252 Testing S
Telefax + 46 33 13 55 02

Återvinning av LDPE - inverkan av termooxidativ åldring och extrudering

Recycling of LDPE - the effects of thermooxidative ageing and extrusion

Examensarbete vid Kemitekniklinjen, Lunds Tekniska Högskola

Handledare: Docent Bengt Wesslén, Lunds Tekniska Högskola, Kemisk Teknologi och Tekn Dr Antal Boldizar, Sveriges Provnings och ForskningsInstitut, Materialteknik

Examinator: Docent Bengt Wesslén

Examensarbete nr:

Godkänt av:

Docent Bengt Wesslén

Lund den 14 januari 1994

Utfört av:

Tony Josefsson

Innehållsförteckning

	Abstract	**2**
	Godkännande av doc Bengt Wesslén, LTH	**3**
	Innehållsförteckning	**4**
	Förord	**6**
	Sammanfattning	**7**
1	**Inledning**	**8**
1.1	Bakgrund	8
1.2	Syfte	8
1.3	Experiment	8
2	**Åldring och nedbrytning av plaster**	**9**
2.1	Fysikalisk åldring	9
2.2	Kemisk åldring	10
2.2.1	Termooxidativ nedbrytning	10
2.2.2	Reaktionsmekanismer	10
3	**Stabilisering av plaster**	**13**
3.1	Antioxidanter	13
3.1.1	Reaktionskedjebrytande antioxidanter	13
3.1.2	Förebyggande antioxidanter	14
3.2	Val av antioxidant	15
4	**Extrudering**	**16**
4.1	Materialets påverkan i extrudern	16
4.2	Avgasning	16
5	**Experiment**	**17**
5.1	Material	17
5.2	Metod	17
5.2.1	Inverkan av upprepad termooxidativ åldring med mellanliggande bearbetning på en lättstabiliserad LDPE	17
5.2.2	Avgasningens inverkan på materialets nedbrytningsförlopp vid extrudering av recirkulerad LDPE.	18
5.3	Accelererad termooxidativ åldring	19
5.4	Bearbetning	19
5.4.1	BÅ- och Å-serierna	19
5.4.2	AVG- och 0-serierna	20
5.5	Analysmetoder	22
5.5.1	Dragprov	22
5.5.2	FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy	22
5.5.3	MFR, Melt Flow Rate	23
5.5.4	DSC, Differential Scanning Calorimetry	24
5.5.5	GPC, Gel Permeation Chromatography	25

6	**Resultat och diskussion**	**26**
6.1	Dragprov	26
6.1.1	BÅ- och Å-serierna	26
6.1.2	AVG- och 0-serien	28
6.2	FT-IR	29
6.3	DSC	30
6.3.1	Kristallinitetsgrad	30
6.3.2	Induktionstemperatur	30
6.4	MFR	31
6.5	GPC	31
7	**Slutsatser**	**34**
	Appendix 1	
	Rådata	35
	Brottöjning	35
	Karbonylindex	36
	Induktionstemperatur	37
	Melt Flow Rate	38
	Molekylvikt	39
	Molekylviktsfördelning	40
8	**Referenser**	**42**

Förord

Jag vill tacka tekn dr Antal Boldizar för en allt igenom utmärkt handledning av mitt examensarbete. Jag vill också tacka docent Arne Holmström för många goda råd och givande diskussioner, Lars-Inge Kulin, CTH, för utförande av GPC-analyser samt min examinator och handledare vid LTH docent Bengt Wesslén.

Därutöver vill jag tacka all personal på SP, Materialteknik, som tillsammans med de ovan nämnda personerna medverkat till att göra min examensarbetstid väldigt trevlig och framförallt mycket givande.

Sammanfattning

Återvinning av plastmaterial på ett storskaligt och systematiskt sätt kräver metoder som gör det möjligt att fastställa kvaliteten på det återvunna materialet. Sådana metoder kan baseras på simulerade återvinningsprocesser där återvinningen av polymera material kan ses som upprepade cykler av åldring med mellanliggande bearbetning.

Syftet med detta examensarbete var att studera hur en lättstabiliserad LD-polyeten påverkas under upprepade återvinningscykler samt att undersöka om en kombination av extrudering och termooxidativ åldring påverkar materialet annorlunda än enbart upprepad termooxidativ åldring. Dessutom undersöktes huruvida avgasning vid extrudering av återvinningsmaterialet inverkar på nedbrytningsförloppet.

Materialet som användes var en lättstabiliserad LDPE från Neste. Plasten utsattes för accelererad termooxidativ åldring i värmeskåp vid 90 °C och full luftgenomströmning. I varje cykel åldrades plasten i nio dygn varefter den bearbetades med extruder och formades till tunna band. Provuttag gjordes efter varje bearbetning och efter varje åldring. Proverna analyserades med dragprov, GPC (Gel Permeation Chromatography), IR (Infrared Spectroscopy), MFR (Melt Flow Rate) samt DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Resultaten har tydligt visat att enbart upprepad termooxidativ åldring inte påverkar en lättstabiliserad LDPE i lika hög grad som en kombination av bearbetning och åldring. Materialet som enbart utsatts för upprepad åldring har efter nio åldringscykler inte uppvisat någon tendens till nedbrytning. Detta skall jämföras med de resultat som visar att det material som utsatts för en kombination av bearbetning och termooxidativ åldring redan efter tre cykler var kraftigt nedbrutet.

Resultaten tyder också på att avgasning vid extrudering påskyndar nedbrytningsförloppet hos LDPE. Överhuvud taget är det troligt att extruderingsförhållandena spelar stor roll i en återvinningsprocess av det här slaget.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

I takt med att det allmänna miljömedvetandet växer så ställs allt högre krav på ökad återvinning. Dessa krav gäller inte minst polymera material vars produktionsvolymer i dagsläget är mycket stora.

För att kunna återvinna plastmaterial i större skala och på ett mer systematiskt sätt än vad som görs idag så krävs metoder som gör det möjligt att fastställa kvaliteten på returmaterialen.

Med detta som bakgrund pågår i Västsverige ett forskningsprojekt, Återvinning av polymera material, med målsättningen att utarbeta modeller för specifikation av återvinningsbara polymerer. Dessutom skall bearbetningens inverkan på förväntad livslängd undersökas. Arbetet i projektet baseras på simulering av återvinningsprocesser.

I projektet som finansieras av Avfallsforskningsrådet medverkar enheten för materialteknik på SP, tre institutioner vid Chalmers Tekniska Högskola samt Plast och Gummitekniska Institutet.

1.2 Syfte

Detta arbete är det tredje examensarbetet inom ramen för det ovan nämnda projektet som utförts på SP. Syftet med arbetet var att studera hur en lättstabiliserad LD-polyeten påverkas under upprepade återvinningscykler samt att undersöka om en kombination av bearbetning och termooxidativ åldring påverkar materialet annorlunda än enbart upprepad termooxidativ åldring. Dessutom undersöks huruvida avgasning vid extrudering av ett återvinningsmaterial inverkar på nedbrytningsförloppet.

1.3 Experiment

För experimentet användes en lättstabiliserad LDPE från Neste. Den termooxidativa åldringen utfördes i värmeskåp vid 90 °C och full luftgenomströmning. I varje cykel åldrades plasten i nio dygn vilket motsvarar minst 3-4 år vid 25 °C [1]. Materialet bearbetades med extruder och formades till tunna band.

Provuttag gjordes efter varje bearbetning och efter varje åldring. Proverna analyserades sedan med följande metoder:

- ✧ Dragprovning
- ✧ GPC, Gel Permeation Chromatography
- ✧ FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy
- ✧ MFR, Melt Flow Rate
- ✧ DSC, Differential Scanning Calorimetry

2 Åldring och nedbrytning av plaster

När ett materials egenskaper ändras med tiden säger man att materialet åldras. För polymera material kan dessa förändringar ha många olika orsaker och man brukar dela in åldring i två huvudtyper:

- ✧ Fysikalisk åldring[2,3,4]
- ✧ Kemisk åldring[5,6,7]

2.1 Fysikalisk åldring

Fysikaliska åldringseffekter är egentligen en följd av att polymermolekylerna strävar efter att uppnå termodynamisk jämvikt. Detta innebär att polymeren med tiden bildar en allt tätare struktur och ett synligt tecken på fysikalisk åldring är därför volymminskning.

Plastprodukter tillverkas i allmänhet genom att plasten värms upp till temperaturer där de lätt kan formas varefter de kyls snabbt. Under den snabba kylningen har polymermolekylerna ingen chans att ordna sig utan kommer i den färdiga produkten att befinna sig långt från termodynamisk jämvikt. Under åldringen, dvs produktens brukstid, är temperaturen oftast så låg att molekylernas rörlighet är starkt begränsad men molekylerna närmar sig ändå, om än mycket långsamt, jämviktsläget.

Detta gäller för såväl amorfa polymerer som för amorfa delar i semikristallina polymerer. Semikristallina polymerer förändras även i de kristallina områdena genom s k sekundär kristallisation. Detta innebär en långsam kristallisation efter snabbkylningen som resulterar i en kristallinitetsökning med ökad densitet och minskad volym som följd.

Fysikalisk åldring sker vid olika temperaturer för amorfa och kristallina polymerer. Amorfa polymerer åldras fysikaliskt endast vid temperaturer under glasövergångstemperaturen,Tg, medan för kristallina polymerer detta kan ske vid temperaturer upp till smälttemperaturen,Tm.

Det finns även teorier [8] som menar att amorfa delar som befinner sig nära kristalliterna i en semikristallin polymer har högre Tg än amorfa delar en bit ifrån kristalliterna. Detta innebär att dessa områden nära kristalliterna kommer att åldras fysikaliskt även vid temperaturer över polymerens "normala" Tg.

Egenskapsförändringarna hos polymera material som åldrats fysikaliskt brukar märkas på ökad E-modul och sträckspänning, minskad krypning och spänningsrelaxation m m.

Det bör påpekas att effekterna av fysikalisk åldring mestadels är tämligen små för amorfa polymerer. För kristallina polymerer är effekterna av s k sekundär kristallisation något större men innebär oftast inga stora förändringar av materialets egenskaper.

Det är också viktigt att påpeka att effekterna av fysikalisk åldring är reversibla. Detta innebär att man genom att upphetta amorfa polymerer över Tg och kristallina polymerer över Tm, eller i vissa fall med mekanisk deformation, kan eliminera åldringseffekterna.

2.2 Kemisk åldring

Om ett material till följd av åldring uppvisar kemiska förändringar i molekylstrukturen brukar man tala om kemisk åldring. Dessa förändringar är till skillnad från dem som sker vid fysikalisk åldring irreversibla. Kemiska förändringar av det här slaget benämns ofta nedbrytning och exempel på olika typer av nedbrytning är:

- ✧ Termisk nedbrytning
- ✧ Termooxidativ nedbrytning
- ✧ Fotooxidativ nedbrytning
- ✧ Nedbrytning genom hydrolys
- ✧ Biologisk nedbrytning

De flesta plaster bryts förmodligen ned genom påverkan av flera av dessa mekanismer. Inom ramen för detta arbete behandlas endast termooxidativ nedbrytning.

2.2.1 Termooxidativ nedbrytning

Syre är ett synnerligen reaktivt ämne som reagerar med det mesta och polymera material utgör härvidlag inga undantag.

Termisk oxidation av polymerer förlöper med fri radikalmekanism och oxidationen sker oftast automatiskt då polymeren träffar på syre. Man talar därför om autooxidation. Oxidationen kan via ett antal reaktionssteg leda till bland annat kedjebrott och tvärbindning.

2.2.2 Reaktionsmekanismer

Många radikalreaktionskedjor, och så även autooxidationskedjan, kan delas in i tre stadier:

- ✧ Initiering
- ✧ Propagering
- ✧ Terminering

Initiering

För att autooxidationskedjan skall starta krävs att fria radikaler finns närvarande. Mekanismer för hur dessa primärt genereras vet man inte så mycket om. Man tror att värme eller en kombination av värme och mekanisk påverkan genererar dessa primära radikaler. Tänkbara förslag till mekanismer är:

$$RH \xrightarrow{\Delta} R\bullet + H\bullet \qquad (1)$$

$$RH + O_2 \xrightarrow{\Delta} R\bullet + HOO\bullet \qquad (2)$$

Strukturella felställen som dubbelbindningar och peroxider som byggs in vid polymerisationen samt främmande partiklar som katalysatorrester anses allmänt vara källor till bildning av fria radikaler.

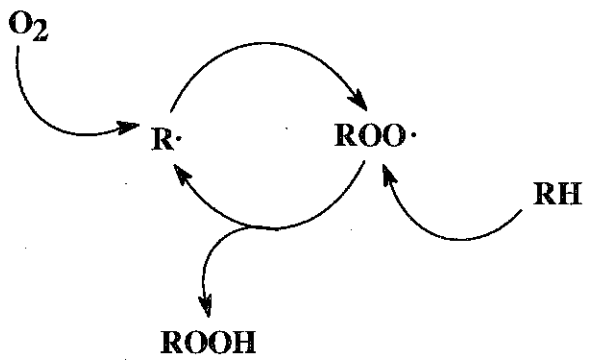
Propagering

Alkylradikalen (R•) från initieringssteget reagerar mycket snabbt med syre och bildar en peroxyradikal (ROO•). Denna abstraherar i sin tur ett väte från polymermolekylen under bildning av en hydroperoxid och en ny alkylradikal (R•).

$$R\bullet + O_2 \longrightarrow ROO\bullet \qquad (3)$$

$$ROO\bullet + RH \longrightarrow ROOH + R\bullet \qquad (4)$$

Dessa reaktioner bildar en cykel där alkylradikalen som bildas i reaktion 4 kan reagera med en ny syremolekyl:



Hydroperoxiden som bildas kan sönderdelas till radikaler som sedan reagerar vidare:

$$ROOH \xrightarrow{\Delta} RO\bullet + HO\bullet \qquad (5)$$

$$ROOH \xrightarrow{\Delta} RO\bullet + R\bullet + H_2O \qquad (6)$$

$$2\,ROOH \xrightarrow{\Delta} RO\bullet + ROO\bullet + H_2O \qquad (7)$$

$$RO\bullet + RH \longrightarrow ROH + R\bullet \qquad (8)$$

$$HO\bullet + RH \longrightarrow H_2O + R\bullet \qquad (9)$$

Den termiska sönderdelningen av hydroperoxider har hög aktiveringsenergi och kräver temperaturer upp emot 150 °C [9] för att den skall vara av stor betydelse. När hydroperoxider sönderdelas ökar antalet radikaler snabbt då en radikal blir två eller tre via reaktionerna (4),(5),(6) och (7) och nedbrytningsförloppet accelereras.

Terminering

Om två aktiva radikaler träffar på varandra kan terminering ske dvs de aktiva radikalerna "dödas" och blir inaktiva. Detta kan ske genom ett antal reaktioner:

$$ROO\bullet + ROO\bullet \longrightarrow ROOR + O_2 \qquad (10)$$

$$ROO\bullet + ROO\bullet \longrightarrow \text{inaktiva produkter} + O_2 \qquad (11)$$

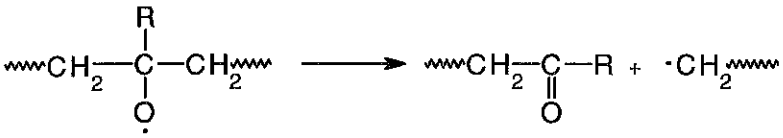
$$R\bullet + ROO\bullet \longrightarrow ROOR \qquad (12)$$

$$R\bullet + R\bullet \longrightarrow R\text{-}R \qquad (13)$$

Kedjebrott och tvärbindning

Den termooxidativa nedbrytningen kan leda till kedjebrott som ger minskad molekylvikt, som i sin tur ger försämrade mekaniska egenskaper.

Ex



(14)

Vid dessa kedjebrott bildas ofta karbonylgrupper i form av t ex ketoner, estrar, aldehyder och karboxylsyror. Aldehyder är mycket svåra att påvisa då de snabbt oxideras till karboxylsyror. Bildningen av karbonylgrupper gör det möjligt att följa nedbrytningsförloppet med IR-spektroskopi.

Nedbrytningen kan också leda till tvärbindningsreaktioner som ger ökad molekylvikt och i vissa fall t o m gelbildning. Även tvärbindningsreaktionerna ger oönskade förändringar av materialets egenskaper.

3 Stabilisering av plaster

För att fördröja eller bromsa nedbrytning av polymera material tillsätts ofta stabilisatorer. Det finns en rad olika typer av stabilisatorer som beroende på verksamhetsområde kan delas in i olika grupper, t ex antioxidanter, värmestabilisatorer, antiozonanter, UV-stabilisatorer.

Eftersom detta arbete i huvudsak behandlar termooxidativ nedbrytning så koncentrerar vi oss här på antioxidanter [5,10].

3.1 Antioxidanter

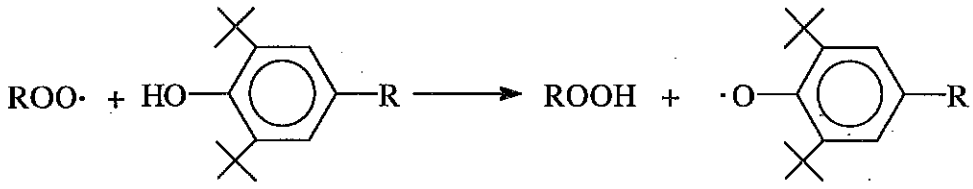
Antioxidanter brukar beroende på funktion delas in i två grupper:

- ✧ Reaktionskedjebrytande antioxidanter
- ✧ Förebyggande antioxidanter

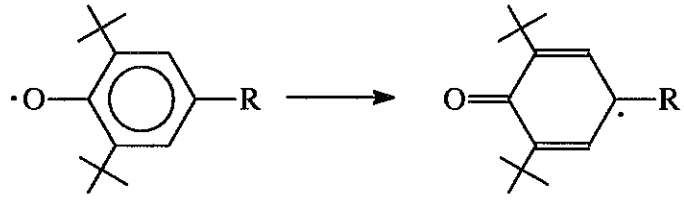
3.1.1 Reaktionskedjebrytande antioxidanter

Detta är den viktigaste gruppen antioxidanter. De reaktionskedjebrytande eller primära antioxidanterna, som de också kallas, inhiberar propageringssteget genom att reagera med alkylradikaler (R•) och peroxyradikaler (ROO•). Alkoxy- och hydroxyradikalerna (RO•) respektive (HO•) är mycket reaktiva och reagerar snabbt via reaktion (8) och (9) varför reaktion med antioxidant är mindre sannolik. Vid god tillgång på syre reagerar alkylradikalen (R•) snabbt till peroxyradikal, vilket medför att ROO• är den radikal som huvudsakligen reagerar med antioxidanten.

Till gruppen reaktionskedjebrytande antioxidanter hör bland annat vätedonatorer som t ex hindrade fenoler, sekundära aromatiska aminer och carbon black. Hindrade fenoler, för att ta ett exempel, reagerar enligt följande:

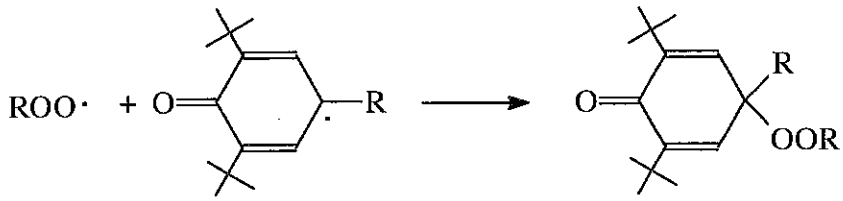


(15)



(16)

Efter reaktion (16) kan ytterligare en peroxyradikal oskadliggöras:



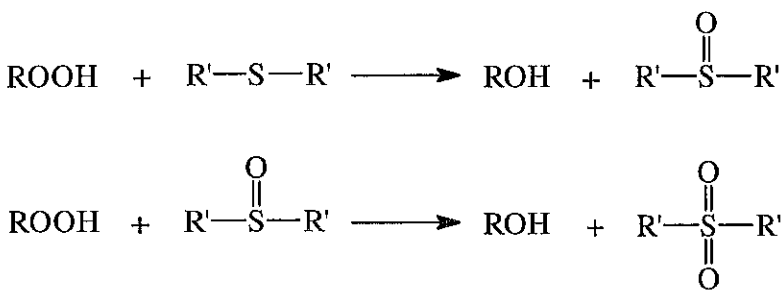
(17)

3.1.2 Förebyggande antioxidanter

Förebyggande eller sekundära antioxidanter motverkar hydroperoxidernas homolytiska sönderfall genom att katalysera deras icke-homolytiska sönderfall. Typiska förebyggande antioxidanter är fosfiter och organiska sulfider. Fosfiter reagerar med hydroperoxider och bildar alkohol och fosfat:

$$ROOH + P(OR')_3 \longrightarrow ROH + O{=}P(OR')_3 \qquad (18)$$

De organiska sulfiderna reagerar enligt:



(19), (20)

En annan viktig grupp av stabilisatorer är Hindered Amine Light Stabilizers, HALS. Av namnet att döma handlar detta om ljusstabilisatorer, vilket i och för sig är sant, men de används också mycket som antioxidanter. Exakt hur dessa fungerar vet man inte idag men som antioxidanter bör de nog räknas till de reaktionskedjebrytande.

3.2 Val av antioxidant

Förutom de rent stabiliserande funktionerna finns en rad parametrar som styr valet av antioxidant t ex

- ✧ Löslighet
- ✧ Flyktighet
- ✧ Termisk stabilitet
- ✧ Hydrolytisk stabilitet
- ✧ Färgstabilitet

Löslighet

Det är viktigt att stabilisatorn är någorlunda löslig i polymeren. Ofta är lösligheten god vid de temperaturer som används vid bearbetning, men betydligt sämre vid plastens användningstemperatur. Följden av detta blir en med tiden ökande fasseparation då stabilisatorn migrerar mot ytan. Detta är effekt som kallas "blooming" och som är beroende av temperatur och stabilisatorns diffusionshastighet.

Flyktighet

Flyktigheten varierar mycket mellan olika antioxidanter. Som process-stabilisator används ofta lågmolekylära antioxidanter som snabbt diffunderar i smältan. Dessa är naturligtvis också ganska flyktiga och lämpar sig därför dåligt för långtidsstabilisering.

För långtidsskydd används antioxidanter med högre molekylvikt som följaktligen är mindre flyktiga. Men även för högmolekylära antioxidanter är evaporering ett fenomen som ej bör försummas, speciellt inte om bloomingeffekter förekommer då antioxidanten ansamlas i ytan.

Termisk stabilitet

Det är naturligtvis viktigt att stabilisatorerna kan fungera även vid de förhöjda temperaturerna som råder vid exempelvis bearbetning. De flesta antioxidanter klarar temperaturer upp emot 300 °C och mer, korta stunder, utan att sönderfalla. Vissa antioxidanter bryts inte sönder men fungerar inte, eller i alla fall mycket dåligt, vid för höga temperaturer.

Hydrolytisk stabilitet

Vissa antioxidanter är, beroende på struktur, känsliga för hydrolys. Detta gäller framförallt fosfiter som vid hydrolys inte bara mister sin funktion utan också spjälkar av sura produkter som kan skada både polymeren själv och t ex bearbetningsutrustning.

Färgstabilitet

En del antioxidanter kan då de förbrukas missfärga plasten. Exempelvis ger sekundära aromatiska aminer upphov till stark missfärgning till följd av att starkt kromofora iminer bildas. Starkt missfärgande antioxidanter används i huvudsak i elastomerer som innehåller carbon black.

4 Extrudering

Extrudering [11,12] eller strängsprutning av plast är en metod där en plastmassa bearbetas och formas till önskad produkt. En extruder består, enkelt beskrivit, av en eller två skruvar roterande i en uppvärmd cylinder. Materialet som smälts i extrudern matas fram under bearbetning av skruven/skruvarna och trycks ut genom ett munstycke. Munstycket är utformat så att önskad profil erhålles t ex rör, slang, folie.

En extruder kan också utnyttjas tillsammans med en annan formningsprocess. I en sådan process levererar extrudern kontinuerligt smälta till en annan maskindel som svarar för den slutgiltiga formningen. Filmblåsning och formblåsning är exempel på detta.

Formsprutning är en typ av formningsprocess som har stora likheter med extrudering. Denna process är emellertid inte kontinuerlig utan arbetar i cykler.

4.1 Materialets påverkan i extrudern

I en extruder utsätts plasten för ganska stora påfrestningar i form av hög temperatur och stora skjuvkrafter. Ofta finns dessutom syre närvarande vilket möjliggör även oxidativ nedbrytning av plasten.

Tidigare undersökningar[1,13,14] visar emellertid att enbart upprepad bearbetning inte påverkar plasten i någon stor utsträckning.

4.2 Avgasning

Vid extrudering är det ibland önskvärt att avlägsna flyktiga ämnen ifrån plastsmältan. Dessa kan vara monomerrester, flyktiga nedbrytningsprodukter, vatten eller lösta gaser. Avgasning är huvudsakligen ett sätt att minimera risken för blåsbildning i produkten.

En avgasningszon kan antingen vara en öppning från skruven rakt ut, s k atmosfärisk avgasning, eller så kan man koppla en vakuumpump till avgasningszonen, s k vakuumavgasning.

5 Experiment

5.1 Material

Plasten som använts i experimenten, NCPE 1811, är en LD-polyeten från Neste. Kvaliteten är avsedd för filmblåsning av produkter med goda optiska egenskaper utan speciella hållfasthetskrav. Enligt tillverkaren är NCPE 1811 lättstabiliserad, ca 100 ppm, med en konventionell fenolstabilisator samt innehåller vissa processhjälpmedel. I tabell 1 visas materialdata för NCPE 1811.

Tabell 1

	Typvärde	Provningsstandard
MATERIALDATA		
Smältindex, 190°C, 2.16 kg	2.2 g/10 min	ISO 1133
Densitet	922 kg/m^3	ISO 1183 D, ISO 1872-2B
MEKANISKA EGENSKAPER*		
Flytspänning (500 mm/min)	11/10 MPa	ISO 1184
Draghållfasthet (500 mm/min)	25/15 MPa	ISO 1184
Töjning (500 mm/min)	200/600 %	ISO 1184
Rivhållfasthet	2/2 N	ISO 6383/2

* Mätt på 40 µm tjock film, längs med/tvärs filmriktningen

5.2 Metod

Experimentet bestod av två delar:

- ✧ Inverkan av upprepad termooxidativ åldring med mellanliggande bearbetning på en lättstabiliserad LDPE.
- ✧ Avgasningens inverkan på materialets nedbrytningsförlopp vid extrudering av recirkulerad LDPE.

5.2.1 Inverkan av upprepad termooxidativ åldring med mellanliggande bearbetning på en lättstabiliserad LDPE

I denna del av arbetet undersöktes två serier:

- ✧ Upprepad termooxidativ åldring med mellanliggande bearbetning, serie BÅ.
- ✧ Ren termooxidativ åldring, serie Å.

Upprepad termooxidativ åldring med mellanliggande bearbetning, serie BÅ.

Denna serie med kombinerad bearbetning och åldring skall simulera en återvinningscykel där åldringen motsvarar produktens brukstid. Materialet bearbetades först och åldrades sedan i 9 dygn i 90 °C. Därefter ny bearbetning med efterföljande ny åldring. Provuttag gjordes efter varje bearbetning och efter varje åldring. De beteckningar som användes var B1, materialet är bearbetat en gång, B1Å1, materialet är bearbetat en gång och åldrat en gång, B2Å1, materialet är bearbetat två gånger och åldrat en gång o s v. Sammanlagt åldrades materialet i fyra cykler dvs till och med B4Å4.

Ren termooxidativ åldring, serie Å.

Denna serie gjordes som en jämförelse med BÅ-serien. Materialet bearbetades en gång och åldrades därefter upprepade gånger utan avbrott. Provuttag gjordes efter varje åldring och proverna betecknades Å1, Å2, Å3 o s v. Materialet i denna serien åldrades sammanlagt i nio cykler dvs till och med Å9.

Upprepad bearbetning.

Någon serie med enbart upprepad bearbetning gjordes ej. Anledningen till det var att M Bogren och M Linde i sitt arbete [1] visade att upprepad bearbetning med en ostabiliserad LDPE inte påverkar materialet nämnvärt. Det finns även andra undersökningar som visar på liknande resultat [13,14].

5.2.2 Avgasningens inverkan på materialets nedbrytningsförlopp vid extrudering av recirkulerad LDPE

I denna del av experimentet gjordes två försöksserier där upprepad bearbetning med mellanliggande termooxidativ åldring studerades och där bearbetningen utgjordes av extrudering med respektive utan avgasning. Åldringen av materialet i dessa serier var samma som för serierna BÅ och Å dvs 9 dygn i 90 °C i varje cykel.

Extrudering med avgasning, AVG-serie.

Materialet bearbetades med en dubbelskruvsextruder försedd med två avgasningszoner, en med atmosfärisk avgasning och en med vakuumavgasning. Provuttag gjordes efter varje extrudering och efter varje åldring. Serien betecknades med AVG med efterföljande B1, B1Å1, B2Å1 osv. Sammanlagt extruderades materialet tre gånger och åldrades två gånger, alltså till och med AVG B3Å2.

Extrudering utan avgasning, 0-serie.

Denna s k nollserie gjordes som jämförelse med AVG-serien och är utförd på samma sätt som den fast utan avgasningszoner på extrudern. Beteckningen för serien är 0-B1, 0-B1Å1, 0-B2Å osv. Även denna serie bearbetades totalt tre gånger och åldrades två gånger dvs till och med 0-B3Å2.

0-serien är egentligen samma som BÅ-serien med det undantaget att 0-serien är bearbetad med en dubbelskruvsextruder och BÅ-serien med en enkelskruvsextruder. Anledningen till att olika extrudrar användes var att enkelskruvsextrudern som användes till BÅ- och Å-serierna ej gick att förse med avgasningszoner.

5.3 Accelererad termooxidativ åldring

Utrustning:

SALVIS 270, klimatskåp med laminär strömning enligt DIN 50011

Parametrar:

Temperatur: 90 ± 1 °C
Åldringstid: 9 dygn (216 timmar)
Luftgenomströmning: 2100 liter per timma, vilket motsvarar maximal luftgenomströmning.

Metod:

De extruderade banden klipptes i bitar om 90-100 cm som hängdes dubbelvikta över stålstänger i skåpet. I varje skåp placerades tre stänger med plastbanden hängande så att de så lite som möjligt var i kontakt med skåpet och varandra.

Kommentarer:

För BÅ- och Å-serierna var det inga problem med att banden hängde mot varandra eller mot skåpets väggar. För AVG- och 0-serierna däremot var detta ett smärre problem, vilket berodde på att dessa band var betydligt tjockare (ca 2.3 mm) och därför mindre böjliga än BÅ- och Å-seriernas (ca 0.85 mm).

5.4 Bearbetning

5.4.1 BÅ- och Å-serierna

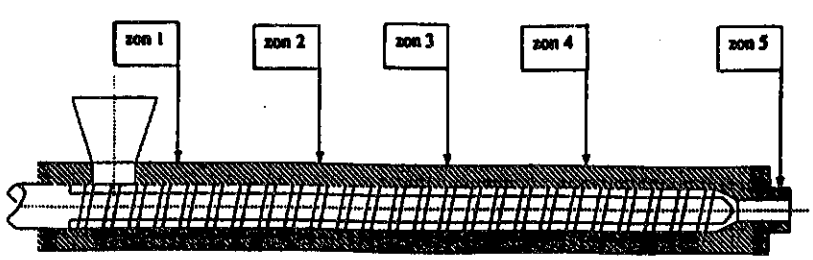
Utrustning:

Brabender PLE, enkelskruvsextruder
Brabender transportband modell 8424, modifierat med luftkylning

Parametrar:

Skruv: Brabender 444252-4
Cylinderdiameter: 19.1 mm
Skruvdiameter: 19.0 mm
Munstycksdimensioner: 20 x 0.8 mm
Varvtal: 120 varv per minut
Temperaturprofil: zon 1:150 °C, zon 2:170 °C, zon 3:180 °C, zon 4:190 °C, zon 5: 200 °C

Figur 1 visar de olika temperaturzonerna i extrudern



Metod:

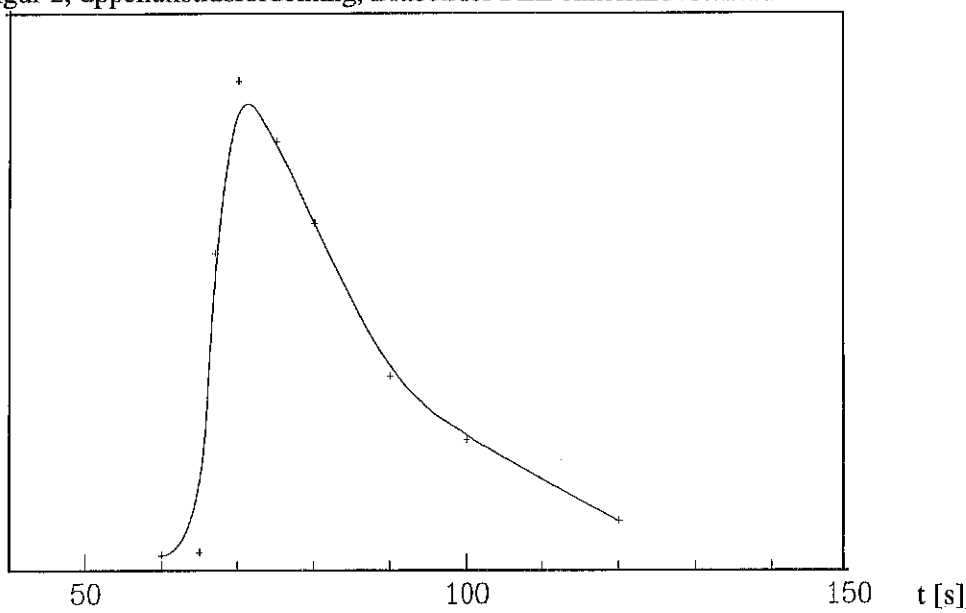
Före varje bearbetning, utom den första då materialet var i form av granulat, maldes plastbanden till fina flingor. Malningen utfördes under samtidig kylning med flytande kväve.

Uppehållstid:

Denna beräknades genom att ett korn masterbatchfärgämne släpptes ned i extrudern så att färgämnet direkt matades med av skruven. Samtidigt startades en klocka och en markering gjordes på utkommande material vid munstycket. Därefter gjordes markeringar på materialet var 10:e sekund.

För analysering klipptes sedan bitar ur bandet vid olika tider. Dessa bitar klipptes i mindre bitar och pressades till ca 0,11 mm tjocka filmer. Filmerna analyserades med en UV-spektrofotometer i syfte att se hur mycket av färgämnet som fanns i bandet vid olika tidpunkter. Resultatet i form av en uppehållstidsfördelning ses i figur 2 nedan.

Figur 2, uppehållstidsfördelning, Brabender PLE enkelskruvsextruder



5.4.2 AVG- och 0-serierna

Utrustning:

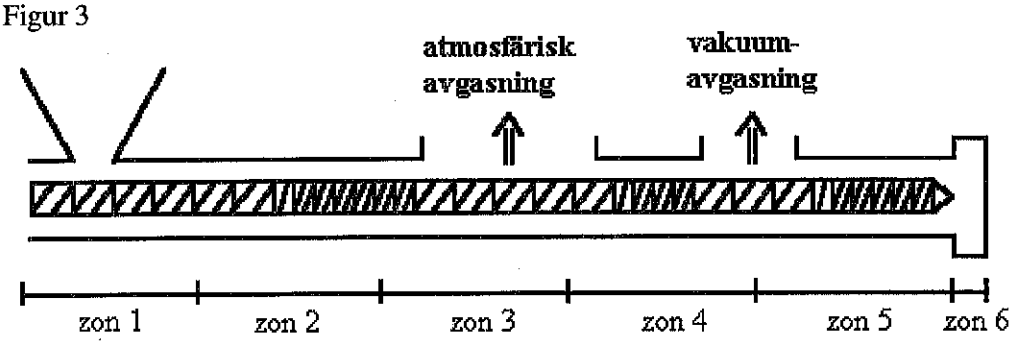
Werner & Pfleiderer typ ZSK 30 M9/2, medroterande dubbelskruvsextruder
Brabender transportband modell 8424, modifierad med luftkylning

Parametrar:

Skruvar: Se figur x nedan
Skruvdiameter: 30 mm
Skruvlängd: 966 mm
Munstycksdimensioner: 30 x 2.0 mm
Varvtal: 50 ± 1 varv per minut
Temperaturprofil: zon 1: 145 °C, zon 2-6: 200 ± 3 °C

Avgasningszoner: Anges som den del av skruvarnas längd som öppningen upptar. Atmosfärisk avgasning: 510-660 mm, Vakuumavgasning: 770-850 mm. Se även figur 3.

Figur 3



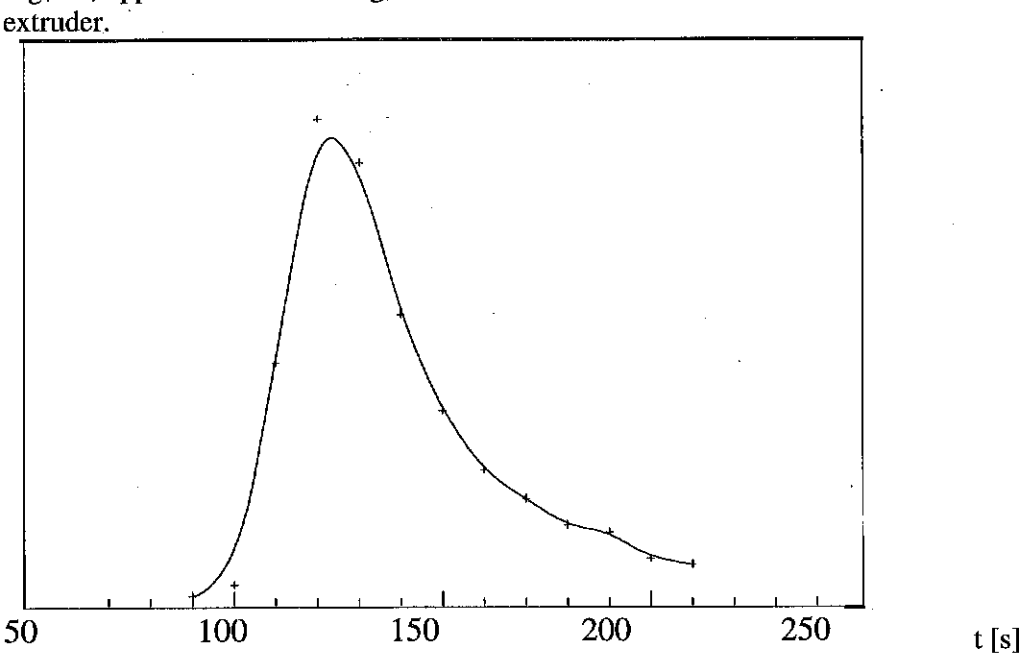
Metod:

Se BÅ- och Å-serien.

Uppehållstid:

Undersökningen utfördes på samma sätt som för BÅ- och Å-serierna. Uppehållstidsfördelningen för AVG- och 0-serierna ses i figur 4 nedan.

Figur 4, uppehållstidsfördelning, Werner & Pfleiderer ZSK 30 M9/2 dubbelskruvsextruder.



5.5 Analysmetoder

5.5.1 Dragprov

Utrustning:

Instron 1122, dragprovare med Instron Long Travel-extensometer

Parametrar:

Draghastighet: BÅ- och Å-serierna: 50 mm/min , AVG- och 0-serierna: 100 mm/min
Referenslängd: 20 mm

Standarder:

Dragprov: BÅ- och Å-serierna: SS 24 10 20, AVG- och 0-serierna: ISO 527
Provkropp: SIS 16 22 02, den lilla modellen

Tillvägagångssätt:

Provkroppar stansades ur plastbanden. Midjans tjocklek mättes på tre olika ställen och ett medelvärde för varje provkropp beräknades. För varje prov gjordes sju dragningar varav högsta och lägsta värdet räknades bort vid utvärderingen.

5.5.2 FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Utrustning:

Mattson Cygnus 100

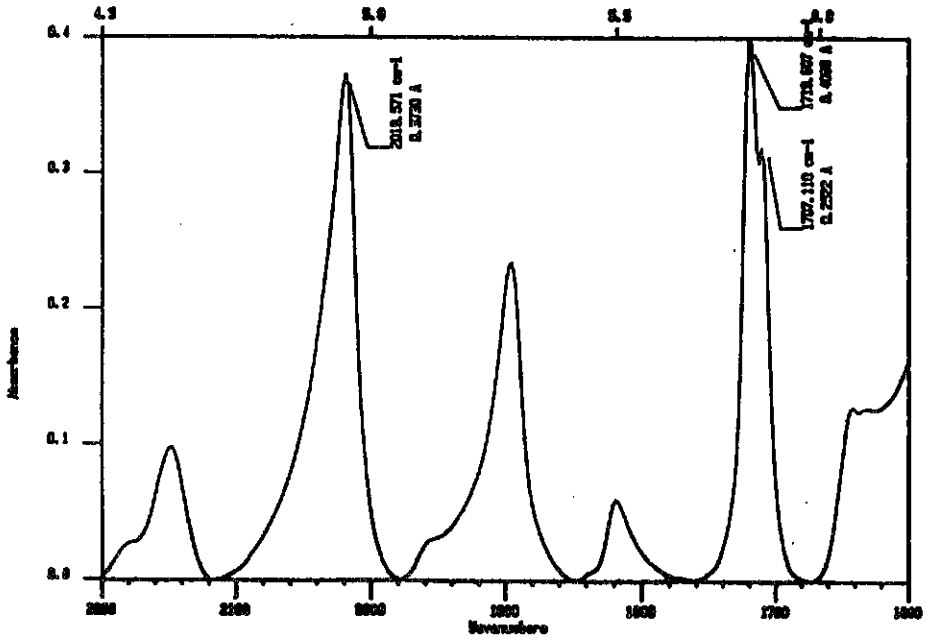
Parametrar:

Typ av spektra: absorptionsspektra
Antal svep: 32
Upplösning: 4/cm
Irisstorlek: 25 %
Förstärkning: 1 x
Detektor: DTGS-detektor
Spegelhastighet: 0.32 cm/s
Apodisationsfunktion: triangel

Tillvägagångssätt:

Absorptionsspektra togs upp direkt på bitar av banden. Karbonylindex, KI, beräknades genom att topphöjden för karbonyltoppen (ca 1720 cm^{-1}) dividerades med topphöjden för en lämplig referenstopp. Som referenstopp användes en topp vid ca 2020 cm^{-1}. I figur 5 visas ett IR-spektra för ett icke nedbrutet prov.

Figur 5



5.5.3 MFR, Melt Flow Rate

Utrustning:

Göttfert MPS-E

Parametrar:

Vikter: 2.16, 5 och 10 kg
Smälttid: fyra minuter med en belastning på 21.6 kg
Fördröjning: 5 sekunder innan mätvärden registrerades Antal mätvärden per last: 10

Standard:

ISO 1133

Tillvägagångssätt:

Materialet klipptes i småbitar, ca 3 x 3 mm, och hälldes med hjälp av en papperstratt ned i cylindern. Därefter packades materialet omsorgsfullt för att så mycket luft som möjligt skulle utestängas. Varje prov kördes två gånger, en gång med de båda lättare vikterna, 5 och 2,16 kg, och en gång med 10 kg-vikten.

Kommentarer:

Av de tio mätvärden som registrerades för varje vikt ströks de som var kraftigt avvikande varefter ett medelvärde beräknades på övriga värden.

5.5.4 DSC, Differential Scanning Calorimetry

Utrustning:

Processor: Mettler TA 4000
Mätcell: Mettler DSC 30

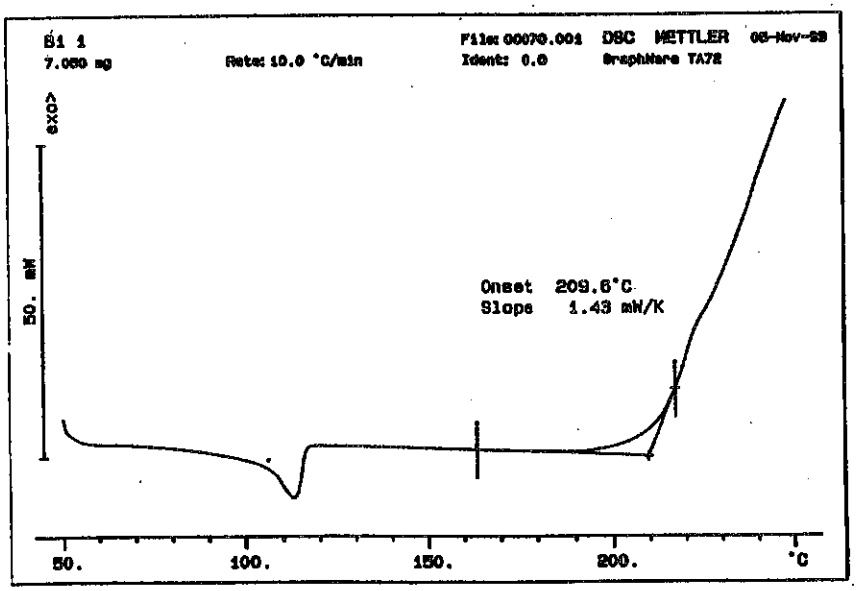
Parametrar, Induktionstemperatur:

Provbehållare: Standardbehållare i aluminium utan lock
Provmängd: ca 6 mg
Starttemperatur: 50 °C
Temperaturökning: 10 °C/min
Sluttemperatur: 250 °C
Syrgasflöde: 50 ml/min
Referens: En tom provbehållare med lock

Tillvägagångssätt:

Proverna värmdes upp till 250 °C under syrgasflöde. När materialet börjar oxideras syns detta i DSC-kurvan som en kraftigt exoterm process. Den temperatur varvid den exoterma processen startar definieras som induktionstemperatur. Induktionstemperaturen erhålls i skärningspunkten mellan baslinjens förlängning och tangenten för kurvan i en punkt som ligger på ett förinställt tröskelvärde ovanför baslinjen. Figur 6 nedan visar en typisk DSC-kurva för den aktuella LDPE:n.

Figur 6



Kommentarer:

Mätningar av kristallinitetsgrad gjordes på de DSC-kurvor som erhölls vid mätning av induktionstemperaturer. Vid mätningen av induktionstemperaturerna försmältes proverna ej vilket ibland är brukligt vid mätning av kristallinitetsgrad.

5.5.5 GPC, Gel Permeation Chromatography

Utrustning:

Waters 150 C + V

Parametrar:

Lösningsmedel: 1,2,4-triklorbensen
Analystemperatur: 135 °C
Upplösningstid: 16 timmar
Upplösningstemperatur: 135 °C
Detektor: RI-detektor
Filter: Waters metallfilter, 0.45 mm porositet
Injektionsvolym: 250 ml
Kalibrering: Linjär polyetenkalibrering baserad på snäva polystyrenstandards och breda polyetenstandards

Kommentarer:

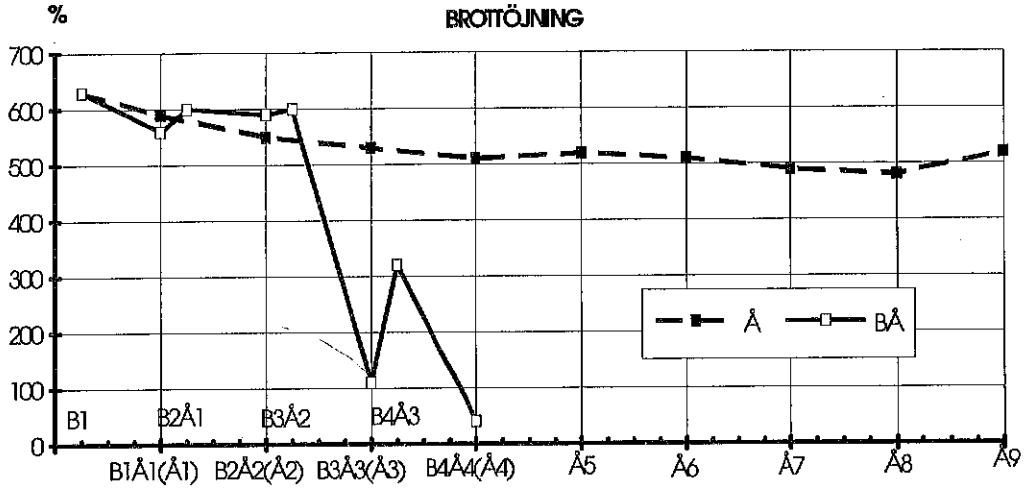
GPC-analyserna utfördes av Lars-Inge Kulin vid institutionen för polymerteknologi, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg.

6 Resultat och diskussion

6.1 Dragprov

6.1.1 BÅ- och Å-serierna

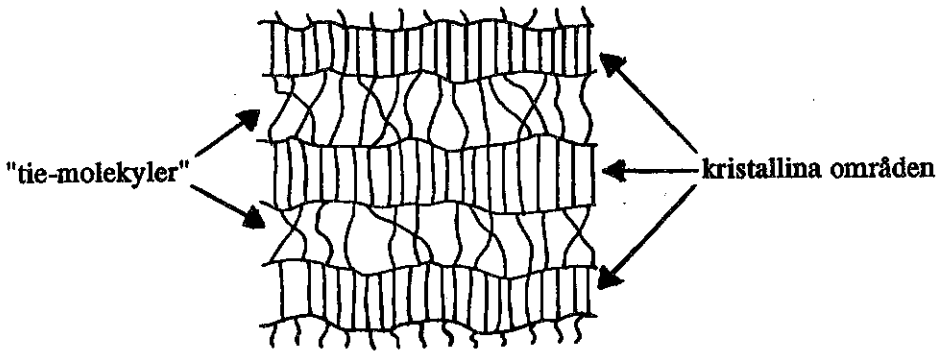
Figur 7 visar hur brottöjningen förändras efter upprepad bearbetning och åldring.



För BÅ-serien påverkas inte brottöjningen nämnvärt under de två första cyklerna fram till och med B3Å2. Efter tredje åldringen däremot har brottöjningen minskat drastiskt och materialet är då ordentligt nedbrutet. Detta är vad man kan vänta sig för en stabiliserad plast. Så länge som det finns kvar aktiv stabilisator så påverkas materialet obetydligt men när stabilisatorn väl är förbrukad sker nedbrytningen snabbt.

Man kan se en ökning av brottöjningen efter varje extrudering, om än mycket liten efter andra och tredje extruderingen. Detta är ett känt fenomen som kan förklaras med att endast de amorfa delarna i plasten bryts ned under åldringen [15,16]. I dessa amorfa delar finns de s k "tie-molekylerna" som sammanbinder de kristallina områdena, se figur 8. Om "tie-molekylerna" bryts av till följd av termooxidativ nedbrytning påverkar detta materialets mekaniska egenskaper kraftigt. Vid bearbetning då plasten smälts homogeniseras materialet och molekylkedjorna flyttas om och nya " tie-molekyler " bildas, vilket leder till förbättrad hållfasthet. Men skadade molekyler repareras inte så förbättringen är endast temporär.

Figur 8



En annan tänkbar förklaring, speciellt för så tjocka material som använts här, är att nedbrytningen i huvudsak är en yteffekt [17]. Vid nedbrytningen bildas små mikrosprickor i ytan som kan fungera som brottanvisningar och starkt försämra exempelvis brottöjning och slagseghet. Vid bearbetning fördelas det nedbrutna materialet över hela tvärsnittet och på så vis ökar hållfastheten. Detta är emellertid mest signifikant för spröda material.

I reaktion (16) och (17) bildas alkylradikaler (R•) som i närvaro av syre snabbt reagerar till peroxyradikaler (ROO•). Men i begränsad tillgång till syre som i extrudern kan tvärbindning ske.

$$R\bullet + R\bullet \longrightarrow R\text{-}R \qquad (21)$$

Detta ger upphov till en ökad halt av riktigt stora polymermolekyler, vilket också kan förklara bearbetningens förbättring av brottöjningen.

För den rena åldringsserien, Å-serien, påverkas brottöjningen endast mycket lite trots att materialet genomgått nio åldringar. Detta är mycket intressant eftersom detta visar på stora skillnader mellan stabiliserade och icke stabiliserade material. Bogren och Linde [1] visade att för en ostabiliserad LDPE minskade brottöjningen för rent åldrat material lika fort som för det som både åldrats och extruderats. Detta resultat visar också att bearbetningen, när den kombineras med åldring, i allra högsta grad påverkar nedbrytningsförloppet.

Vid termooxidativ åldring bildas hydroperoxider som när de sönderfaller ger två radikaler som är mycket reaktiva och snabbt reagerar med polymeren.

$$ROOH \xrightarrow{\Delta} RO\bullet + R\bullet + H_2O \qquad (6)$$

$$RO\bullet + RH \longrightarrow ROH + R\bullet \qquad (8)$$

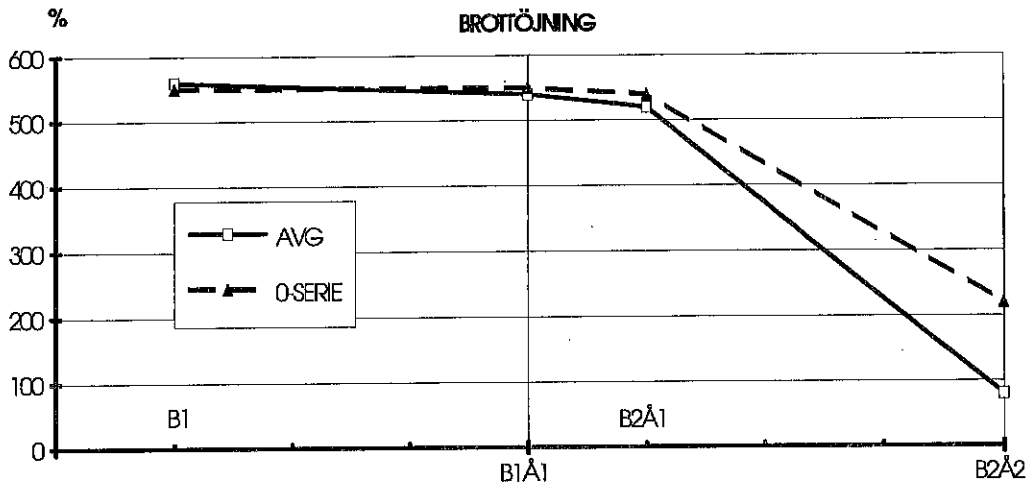
$$HO\bullet + RH \longrightarrow H_2O + R\bullet \qquad (9)$$

För att hydroperoxiderna skall sönderfalla, och på så vis accelerera nedbrytningsförloppet, så krävs temperaturer över 150 °C. Detta sönderfall sker alltså i huvudsak under bearbetningen vilket förklarar att serien med kombinerad åldring och bearbetning bryts ned mycket snabbare än serien med ren åldring.

6.1.2 AVG- och 0-serien

Brottöjningens förändring med antal bearbetningar och åldringar ses i figur 9

Figur 9



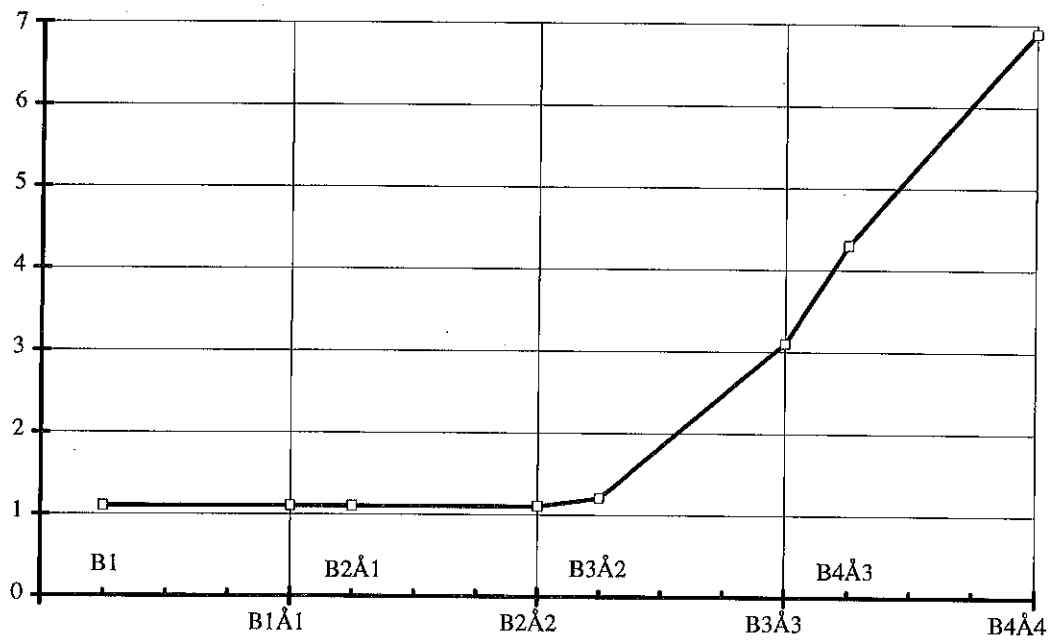
Nedbrytningen av materialet i dessa serier gick snabbare än i BÅ-serien. Redan efter två cykler var materialen ordentligt nedbrutna. Fram t o m B2Å1 ser man ingen skillnad mellan de båda serierna. Efter B2Å2 däremot kan man se en viss skillnad i brottöjning där det avgasade materialet har sämre brottöjning än det icke avgasade. Detta kan tyda på att antioxidanten har förbrukats något snabbare i det material som extruderats med avgasning än det som extruderats utan.

Skillnaden är emellertid liten och 0-B2Å2 uppvisar dessutom stor avvikelse, varför inga säkra slutsatser kan dras enbart utifrån dragprovningen. Efter tredje bearbetningen var materialet i bägge serierna så dåligt att utstansning av provkroppar, för ytterligare en dragprovning, var omöjligt.

Att materialen i AVG- och 0-serierna bröts ned snabbare än det i BÅ-serien beror förmodligen till stor del på bearbetningsförhållandena. AVG- och 0-serierna bearbetades med en dubbelskruvsextruder medan BÅ-serien bearbetades med en enkelskruvsextruder. Skillnader i temperaturprofil, uppehållstid och mekanisk påverkan av materialet m m kan vara förklaring till skillnaderna i nedbrytningsförlopp. En dubbelskruvsextruder är dessutom svältmatad, vilket innebär att luft finns med i en stor del av extrudern. En följd av detta kan naturligtvis vara att termooxidativ nedbrytning förekommer i högre utsträckning i en dubbelskruvsextruder än i en icke svältmatad enkelskruvsextruder.

6.2 FT-IR

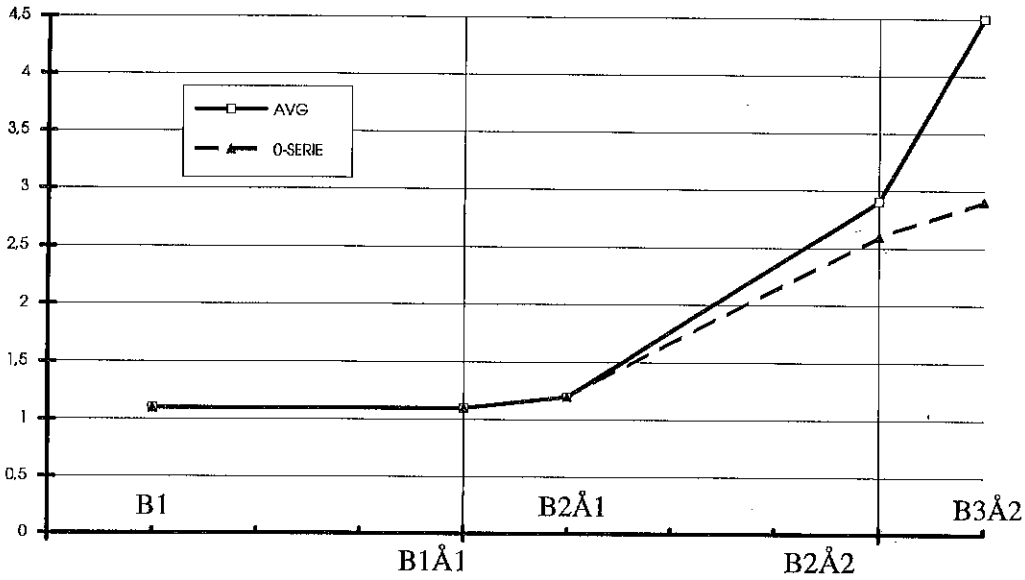
Figur 10, karbonylindex för serie BÅ.



För BÅ-serien är karbonylindex konstant fram till B3Å2 men under den tredje åldringen ökar det kraftigt. Därefter sker en fortsatt kraftig ökning av KI. Detta visar på samma sätt som brottöjningen att det finns antioxidant kvar t o m B3Å2 men sedan tar den slut under tredje åldringen och därefter sker en snabb termooxidativ nedbrytning.

För Å-serien ligger KI konstant på 1.1 genom alla nio åldringarna. Det tyder på att antioxidanten fortfarande efter 9 x 9 dygns åldring, vid 90 °C är aktiv.

Figur 11 visar KI för AVG- och 0-serierna.



För AVG- och 0-serierna är KI oförändrat och lika t o m B2Å1. Därefter ökar KI för båda serierna men något snabbare för AVG-serien. Under den tredje extruderingen ökar KI

betydligt snabbare i AVG-serien än i 0-serien och för prov AVG-B3Å2 är KI 4,5 vilket får anses som klart högre än 0-B3Å2:s 2,9.

Detta tyder på att den termooxidativa nedbrytningen går något snabbare för det material som extruderats med avgasning än för det som extruderats utan. Om detta beror på att avgasningen ger ökad tillgång till syre i extrudern eller ökad förlust av antioxidant genom evaporering eller något annat är svårt att säga.

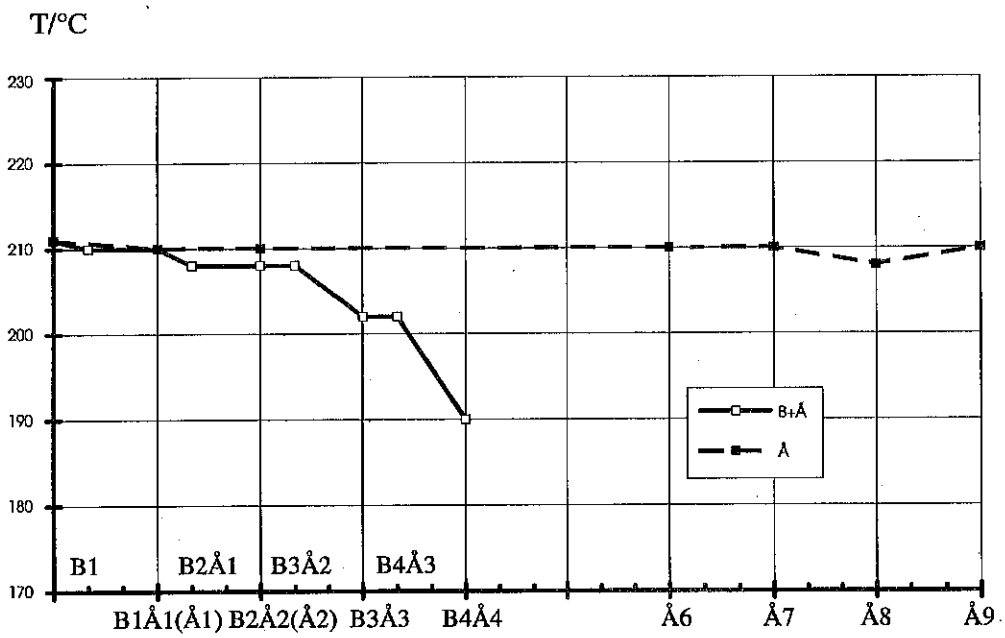
6.3 DSC

6.3.1 Kristallinitetsgrad

Kristalliniteten var oförändrad genom samtliga serier och låg på 30-32%.

6.3.2 Induktionstemperatur

I figur 12 nedan visas induktionstemperaturer för BÅ- och Å-serierna

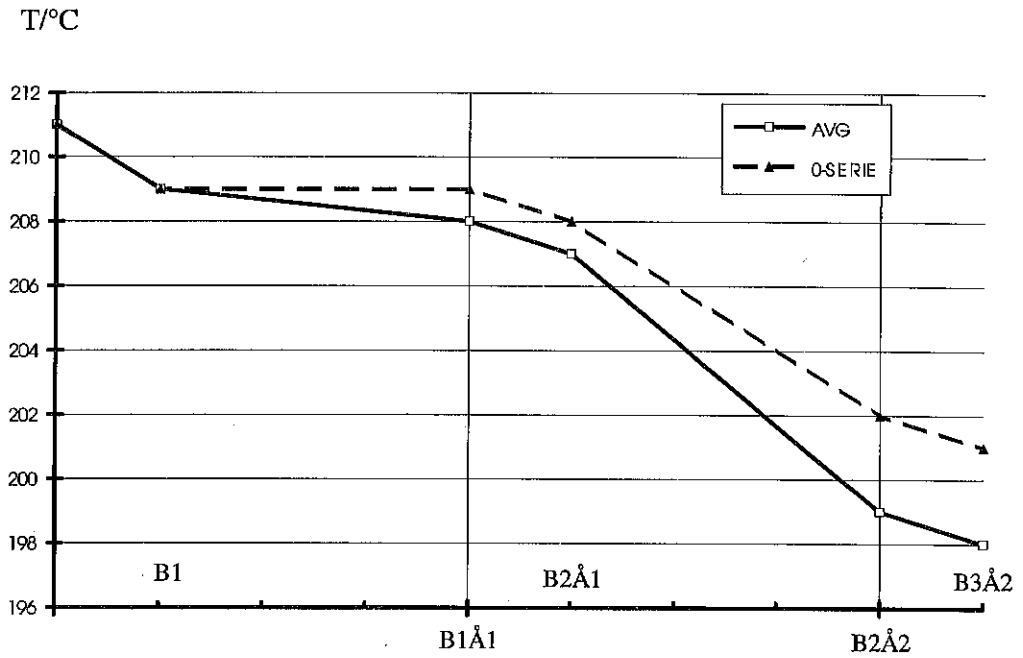


För det rent åldrade materialet, Å-serien, är induktionstemperaturen oförändrad trots nio åldringar. Detta tyder inte bara på att materialet fortfarande är relativt opåverkat utan också på att antioxidanten inte förbrukats i någon större utsträckning.

För materialet i BÅ-serien sjunker induktionstemperaturen svagt fram t o m B3Å2 vilket tyder på att antioxidanten förbrukas. Under den tredje åldringen tar antioxidanten förmodligen slut och därefter sjunker induktionstemperaturen snabbare för att vid B4Å4 vara så låg som 190 °C.

I jämförelsen mellan AVG- och 0-serierna kan man vad gäller induktionstemperatur se samma tendens som tidigare, se figur 13 nedan. Detta innebär att induktionstemperaturen sjunker snabbare för det material som extruderats med avgasning än för det som extruderats utan. Skillnaden är ej stor men det faktum att även induktionstemperaturmätningen visar på en skillnad stärker slutsatsen om att antioxidanten förbrukas snabbare då avgasning används.

Figur 13



6.4 MFR

Det är ganska tydligt att nio dygns åldring i 90 °C är i mesta laget för en undersökning av det här slaget. Samtliga analysmetoder visar på att när väl nedbrytningen börjat så försämras materialet snabbt. Smältindexmätningarna gav indirekt samma indikationer genom att så länge som nedbrytningen inte påbörjats så var smältindex konstant och därefter var materialet så lättflytande att mätningar inte var möjligt.

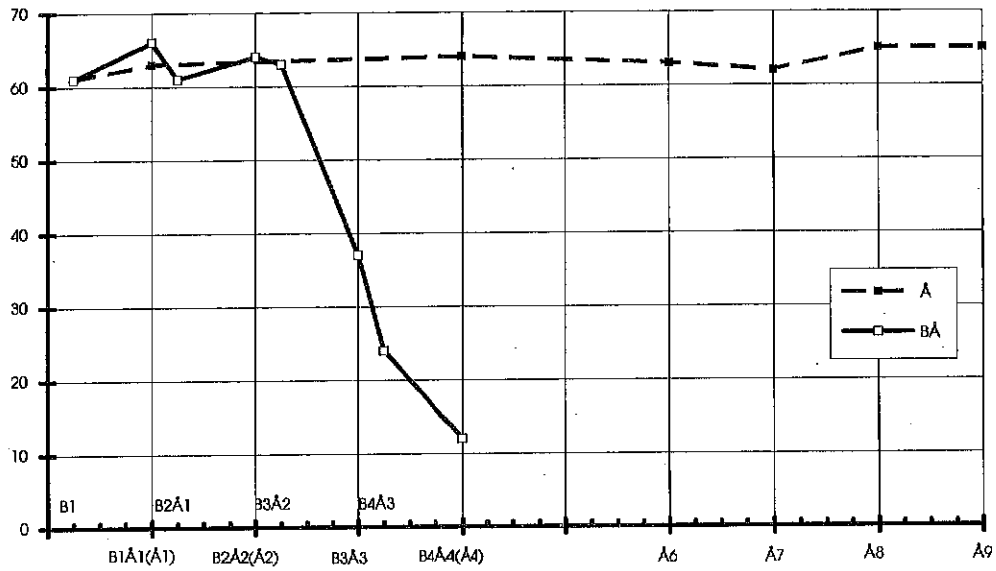
6.5 GPC

Resultaten från GPC-analyserna redovisas dels som molekylviktens viktsmedelvärde, $\overline{M}_w{}^*$ och dels som dess antalsmedelvärde, $\overline{M}_n{}^*$. De molekylvikter som anges är inte kompenserade för långkedjeförgrening, LCB, vilket innebär att de verkliga molekylvikterna är betydligt högre. Detta påverkar dock inte resultatet eftersom det intressanta är jämförelser mellan de olika provernas molekylvikt. Det är istället snarare så att skillnaderna troligen skulle vara större om hänsyn hade tagits till långkedjeförgreningen.

Genom manuella beräkningar erhölls LCB-kompenserade värden på $\overline{M}_w{}^*$. Dessa var, för icke nedbrutet material, i storleksordningen 180-190 x 10^3 g/mol. För den icke nedbrutna plasten beräknades också långkedjeförgreningen till ca 1,3 LCB/1000 kolatomer.

I figur 14 nedan ses $\overline{M}_W{}^*$ för BÅ- och Å-serien.

$\overline{M}_W{}^* \times 10^{-3}$ g/mol



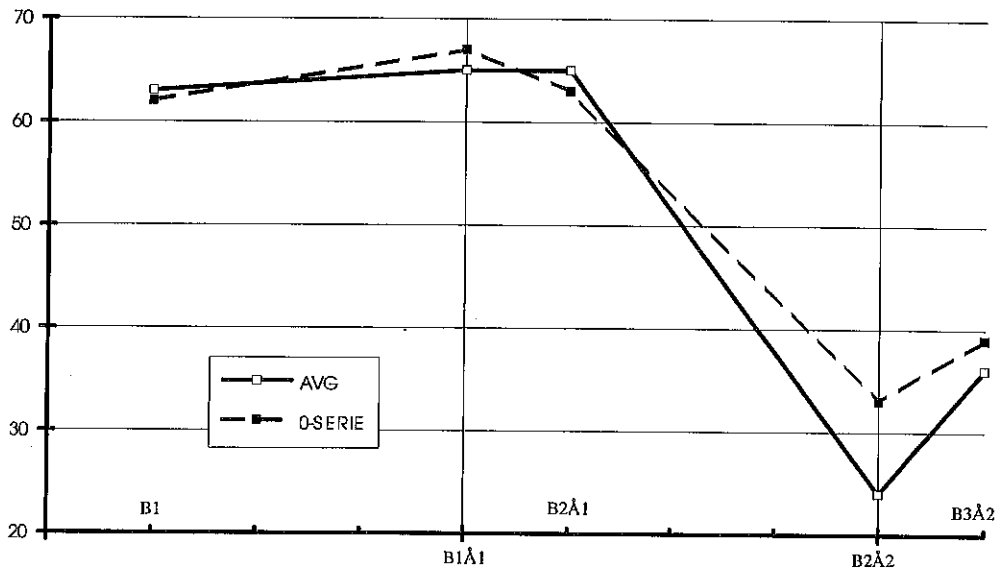
GPC-resultaten understryker väldigt väl resultaten från de andra analysmetoderna. Återigen ser man att materialet i Å-serien inte visar några tecken på nedbrytning. Man ser också, som tidigare, att det är under den tredje åldringen som plasten i BÅ-serien börjar brytas ned och molekylvikten minska.

För vissa prov syntes vid GPC-analysen tecken på gelbildning. Dessa var tydliga för t ex B4Å3 vilket kan förklara den förbättrade brottöjningen för detta prov.

För AVG- och 0-serierna, se figur 15, visar även resultaten från molekylviktsanalysen att plasten påverkas olika beroende på om avgasning används eller ej. För bägge serierna syns en uppgång i molekylvikt vid B3Å2 vilket säkerligen beror på att tvärbindningsreaktioner ägt rum i extrudern under den sista extruderingen.

Figur 15

$\overline{M}_w$* x 10^{-3} g/mol



7 Slutsatser

Utvärderingen av detta arbete har underlättats av att samtliga analysmetoder visat samstämmiga resultat.

Resultaten har med all önskvärd tydlighet visat att enbart upprepad termooxidativ åldring inte påverkar en lättstabiliserad LDPE i lika hög grad som en kombination av bearbetning och åldring. Materialet som enbart utsatts för upprepad åldring har efter nio åldringscykler vid 90 °C inte uppvisat någon tendens till nedbrytning. Detta skall jämföras med de resultat som visar att det material som utsatts för en kombination av bearbetning och termooxidativ åldring redan efter tre cykler var kraftigt nedbrutet.

Med dessa entydiga resultat i handen står det ganska klart att en modell för återvinning av stabiliserad LDPE måste bestå av en kombination av bearbetning och åldring. Om man dessutom tar hänsyn till tidigare undersökningar som visat att enbart upprepad bearbetning av LDPE påverkar materialet obetydligt, så stärks denna slutsats ytterligare.

Resultaten visar också att så länge som plasten innehåller aktiv antioxidant så sker ingen nedbrytning av materialet. Detta kan betyda att man avsevärt kan förlänga livslängden för recirkulerad LDPE genom att vid varje bearbetning tillsätta lämplig mängd ny antioxidant.

Analysresultaten från den del av arbetet som syftade till att utröna något om avgasningens inverkan på materialet vid extrudering av återvunnen LDPE är även de synnerligen samstämmiga. De visar att det föreligger en viss skillnad i nedbrytningsgrad mellan materialen som extruderats med och utan avgasning. Den plast som extruderats med avgasning är efter tre bearbetningar och två åldringar något mer nedbruten än den som extruderats utan avgasning. Detta tyder på att antioxidanten förbrukas lite snabbare om avgasning används. Det bör dock påpekas att skillnaderna inte är stora, men det faktum att samtliga analysmetoder ger överensstämmande resultat stärker slutsatsen att extrudering med avgasning påskyndar nedbrytningsförloppet för den aktuella LDPE:n.

Om åldringstiden hade varit lite kortare hade plasten kunnat genomgå ytterligare någon återvinningscykel innan den brutits ned. Detta hade förmodligen inneburit att skillnaden mellan avgasat och icke avgasat material hade blivit större.

Troligen är extruderingsförhållandena av stor betydelse för nedbrytningsförloppet hos en stabiliserad LDPE. Typ av skruv, temperaturprofil och uppehållstid är exempel på parametrar som är viktiga och som man skulle kunna studera i nya arbeten om plaståtervinning.

Om man vill gå vidare med simulerade återvinningsprocesser så skulle det också vara intressant att studera exempelvis kombinerad termo- och fotooxidativ åldring, andra plaster än LDPE och andra bearbetningsmetoder.

Appendix 1 Rådata

Brottöjning

Tabell 2: Brottöjning, BÅ- och Å-serierna.

	BÅ (ε/%)	Å (ε/%)
B1	630±10	630±10
B1Å1,(Å1)	560±25	590±20
B2Å1	600±25	
B2Å2,(Å2)	590±40	550±30
B3Å2	600±20	
B3Å3,(Å3)	110±25	530±10
B4Å3	320±100	
B4Å4,(Å4)	40±5	510±30
Å5		520±25
Å6		520±10
Å7		490±5
Å8		480±5
Å9		520±15

Tabell 3: Brottöjning, AVG- och 0-serierna.

	AVG (ε/%)	0-SERIE (ε/%)
B1	560±40	550±10
B1Å1	540±45	550±10
B2Å1	520±15	540±30
B2Å2	80±10	200±110

Karbonylindex

Tabell 4: Karbonylindex, BÅ-serien.

	BÅ
B1	1,1
B1Å1	1,1
B2Å1	1,1
B2Å2	1,1
B3Å2	1,2
B3Å3	3,1
B4Å3	4,3
B4Å4	6,9

Tabell 5: Karbonylindex, AVG- och 0-serierna.

	AVG	0-SERIE
B1	1,1	1,1
B1Å1	1,1	1,1
B2Å1	1,2	1,2
B2Å2	2,9	2,6
B3Å2	4,5	2,9

Induktionstemperatur

Tabell 6: Induktionstemperaturer, BÅ- och Å-serierna.

	BÅ (T/°C)	Å (T/°C)
GRANULAT	211±0,6	211±0,6
B1	210±0,3	210±0,3
B1Å1,(Å1)	210±0,7	210±0,8
B2Å1	208±0,7	
B2Å2,(Å2)	208±0,4	210±0,5
B3Å2	208±0,9	
B3Å3,(Å3)	202±0,4	
B4Å3	202±0,6	
B4Å4,(Å4)	190±0,1	
Å5		
Å6		210±0,5
Å7		210±0,5
Å8		208±0,7
Å9		210±0,7

Tabell 7: Induktionstemperatur, AVG- och 0-serierna.

	AVG (T/°C)	0-SERIE (T/°C)
GRANULAT	211±0,6	211±0,6
B1	209±1,1	209±0,4
B1Å1	208±0,3	209±0,3
B2Å1	207±0,2	208±0,2
B2Å2	199±2,4	202±0,6
B3Å2	198±0,5	201±0,8

Melt Flow Rate

Tabell 8: MFR, BÅ- och Å-serierna.

	BÅ (g/10 min)			Å (g/10 min)		
Last	2,16 kg	5 kg	10 kg	2,16 kg	5 kg	10 kg
B1	1,9	7,4	25,4			
B1Å1,(Å1)	1,9	7,4	25,4	1,9	7,3	26,4
B2Å1	1,9	7,5	25,6			
B2Å2,(Å2)	1,9	7,5	25,7			
B3Å2	1,9	7,4	26,0			
B3Å3,(Å3)	1,9	--	--			
B4Å3	--	--	--			
B4Å4,(Å4)						
Å5						
Å6						
Å7				1,9	7,3	26,5
Å8						
Å9				1,9	7,3	26,5

Tabell 9: MFR, AVG- och 0-serierna.

	AVG (g/10 min)			0-SERIE (g/10 min)		
Last	2,16 kg	5 kg	10 kg	2,16 kg	5 kg	10 kg
B1	1,8	6,7	22,8	1,7	6,9	22,8
B1Å1	1,8	6,8	22,1	1,7	6,5	21,8
B2Å1	1,8	5,9	19,9	1,7	6,5	21,9
B2Å2	--	--	--	--	--	--
B3Å2	--	--	--	--	--	--

Molekylvikt

Tabell 10: Molekylvikter, BÅ- och Å-serierna.

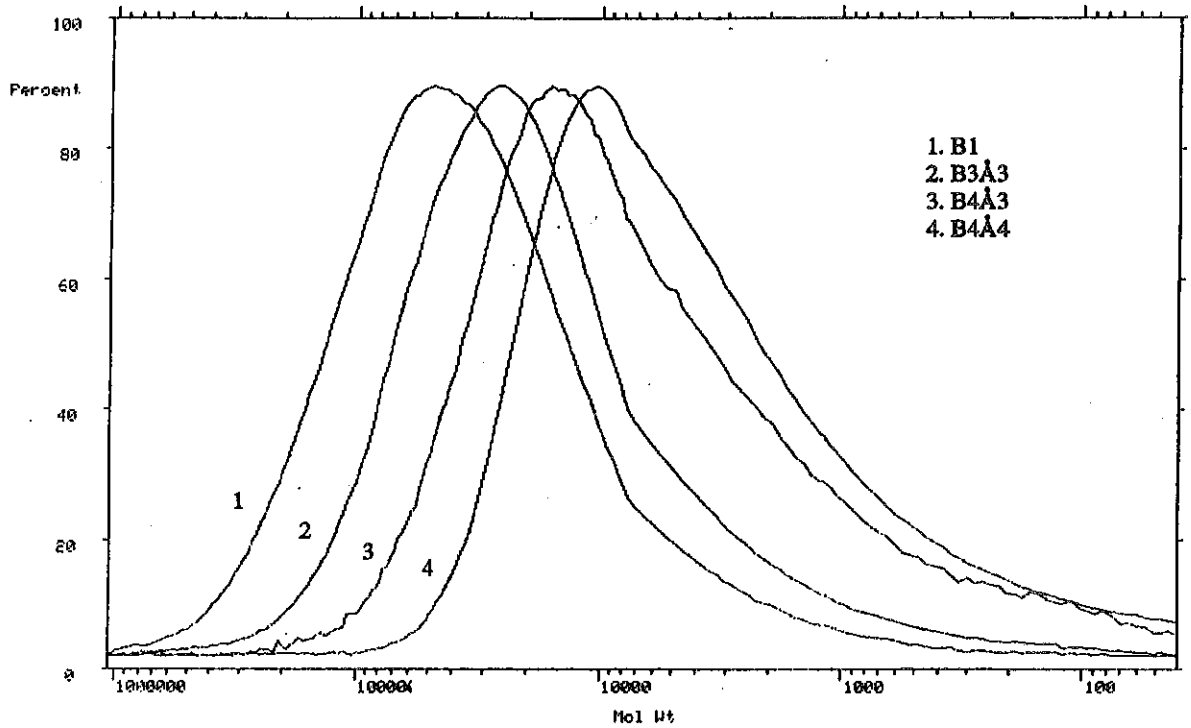
	BÅ		Å	
	$\overline{M}_n$* x 10^{-3}	$\overline{M}_w$* x 10^{-3}	$\overline{M}_n$* x 10^{-3}	$\overline{M}_w$* x 10^{-3}
B1	17	61	17	61
B1Å1,(Å1)	20	66	17	63
B2Å1	16	61		
B2Å2,(Å2)	15	64		
B3Å2	18	63		
B3Å3,(Å3)	6	37		
B4Å3	4	24		
B4Å4,(Å4)	1	12	16	64
Å5				
Å6			17	63
Å7			16	62
Å8			15	65
Å9			19	65

Tabell 11: Molekylvikter, AVG- och 0-serierna.

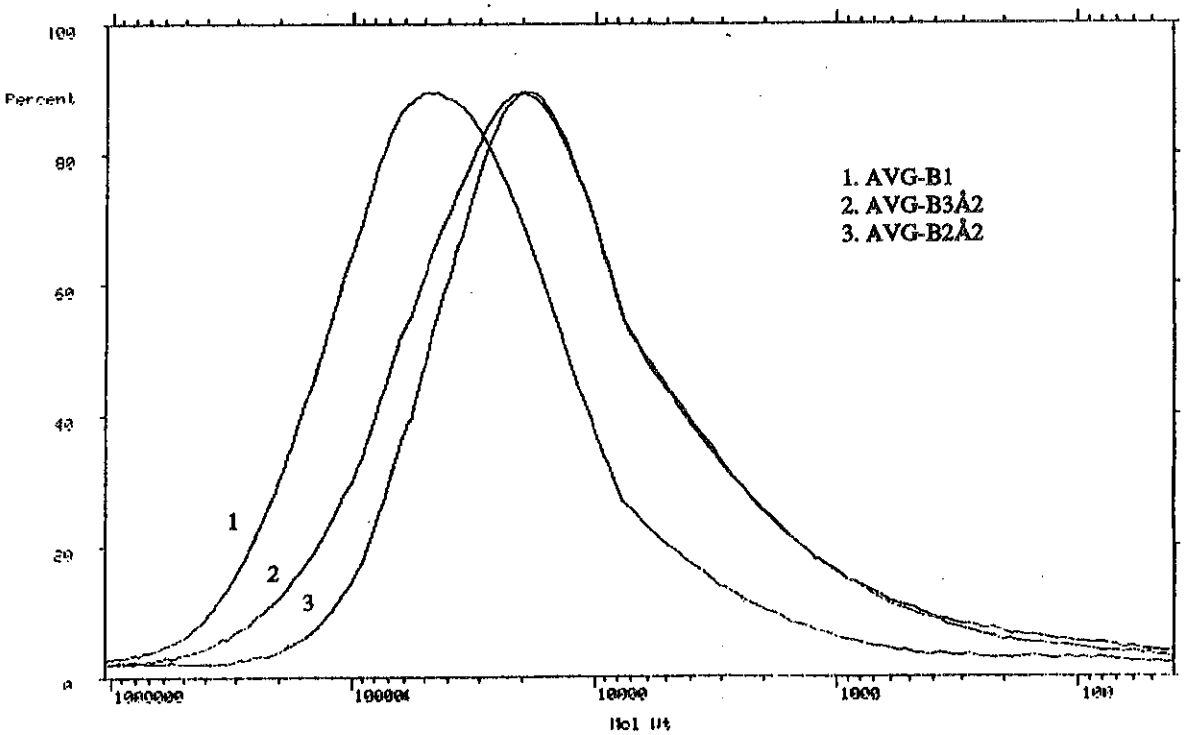
	AVG		0-SERIE	
	$\overline{M}_n$* x 10^{-3}	$\overline{M}_w$* x 10^{-3}	$\overline{M}_n$* x 10^{-3}	$\overline{M}_w$* x 10^{-3}
B1	17	63	17	62
B1Å1	18	65	19	67
B2Å1	18	65	15	63
B2Å2	4	24	5	33
B3Å2	5	36	6	39

Molekylviktsfördelning

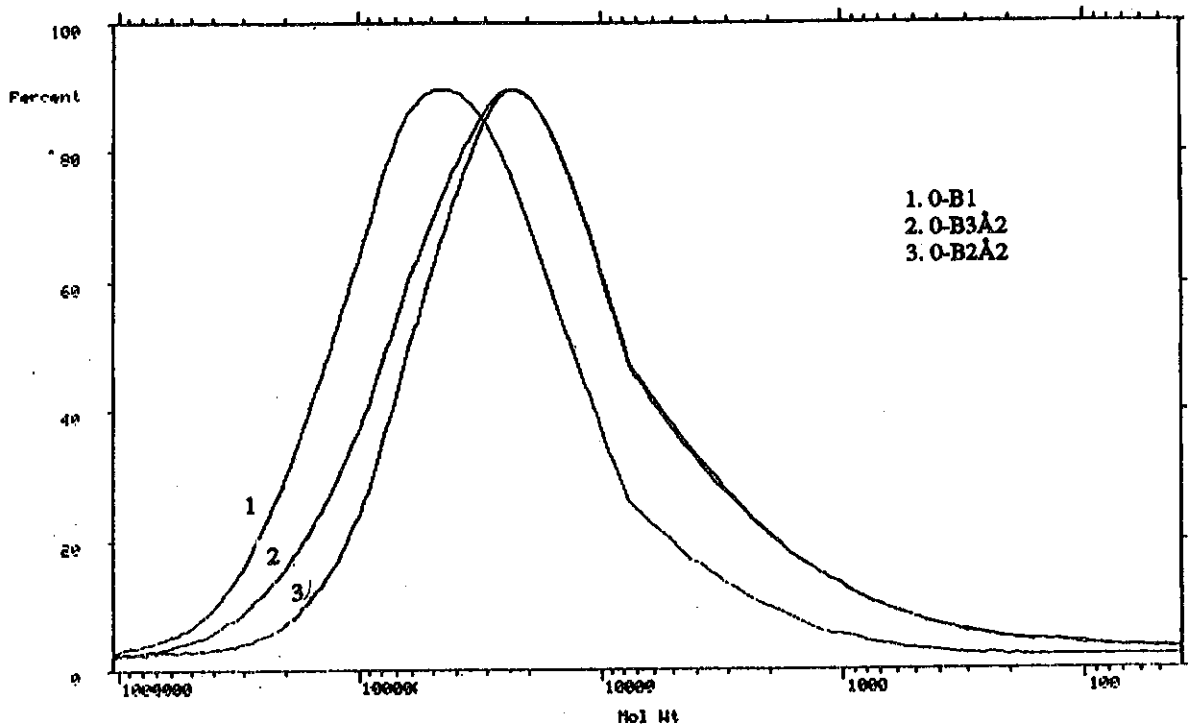
Figur 16: Molekylviktsfördelning, prov B1, B3Å3, B4Å3 och B4Å4 från BÅ-serien.



Figur 17: Molekylviktsfördelning, prov AVG-B1, AVG-B2Å2 och AVG-B3Å2 från AVG-serien.



Fugur 18: Molekylviktsfördelning, prov 0-B1, 0-B2Å2 och 0-B3Å2 från 0-serien.



8 Referenser

[1] Bogren M. och Linde M. *SP Rapport 1993:04: Inverkan av upprepad bearbetning med mellanliggande accelererad åldring på en ostabiliserad LDPE.* Borås (1993).

[2] Klason C., Kubat J. och Rigdahl M. *PGI-rapport nr 43: Fysikalisk åldring av plast.* Stockholm (1983).

[3] Klason C. och Kubat J. *Plaster, Materialval och materialdata,* Sveriges Mekanförbund, Stockholm (1987).

[4] *Encyklopedia of polymer science and engineering,* second edition, vol 1 s 595-610, John Wiley & sons, New York (1985).

[5] Gächter R. och Müller H. *Plastics Additives Handbook,* third edition, Hanser Publishers, München (1990).

[6] *Encyklopedia of polymer science and engineering,* second edition, vol 4 s 630-662, John Wiley & sons, New York (1985).

[7] Holmström A. *Privata samtal,* Borås (1993).

[8] Struik L.C.E., *Physical Ageing in Amorphous Polymers and other Materials,* Amsterdam (1978).

[9] Holmström A. *The Course of Thermooxidative Degradation of LD- and HD-Polyethylene under Accelerated Testing Conditions,* Reprint from ACS Symposium Series, No.95: Durability of Macromolecular Materials. (1979).

[10] *Encyklopedia of polymer science and engineering,* second edition, vol 15 s 539-580, John Wiley & sons, New York (1985).

[11] *Perstorpsboken, Plastteknisk Handbok,* tredje utgåvan, Maskinaktiebolaget Karlebo.

[12] Morton-Jones D.H. *Polymer Processing,* Chapman and Hall Ltd, London (1989).

[13] Yongcheng Ye. *Polymer Degradation and Stability: The thermal stability of polyethylene blends during heat-processing and short-term photooxidation,* **39** (1993) s 193-198.

[14] Schott H. and Kaghan W.S. *Modern Plastics: Thermal and Shear Degradation of Polyethylene Extrusion,* **37,** nr 7 (1960) s 116.

[15] Kavafian G. *Journal of Polymer Science, vol XXIV, issue No. 107 s 499-500* (1957).

[16] Hawkins W.L., Matreyek W. och Winslow F.H. *Journal of Polymer Science, vol XLI, s 1-11 (1959).*

[17] Langlois V., Meyer M., Audouin L. och Verdu J. *Polymer Degradation and Stability: Physical aspects of the thermal oxidation of crosslinked polyethylene,* **36** (1992) s 207-216.