



Biobased fibre **RE**inforced **PLA**stics

Leverbaarheid 7.1: Recyclage rapport voor thermoplasten

Elke Demeyer (Centexbel)

edm@vkc.be

Project: HBC.2020.2567 Biogebaseerde Vezelversterkte Kunststoffen

Projectpartners: Centexbel en Sirris

Collective Research & Development and Collective Knowledge Dissemination (COOCK), supported by Vlaio

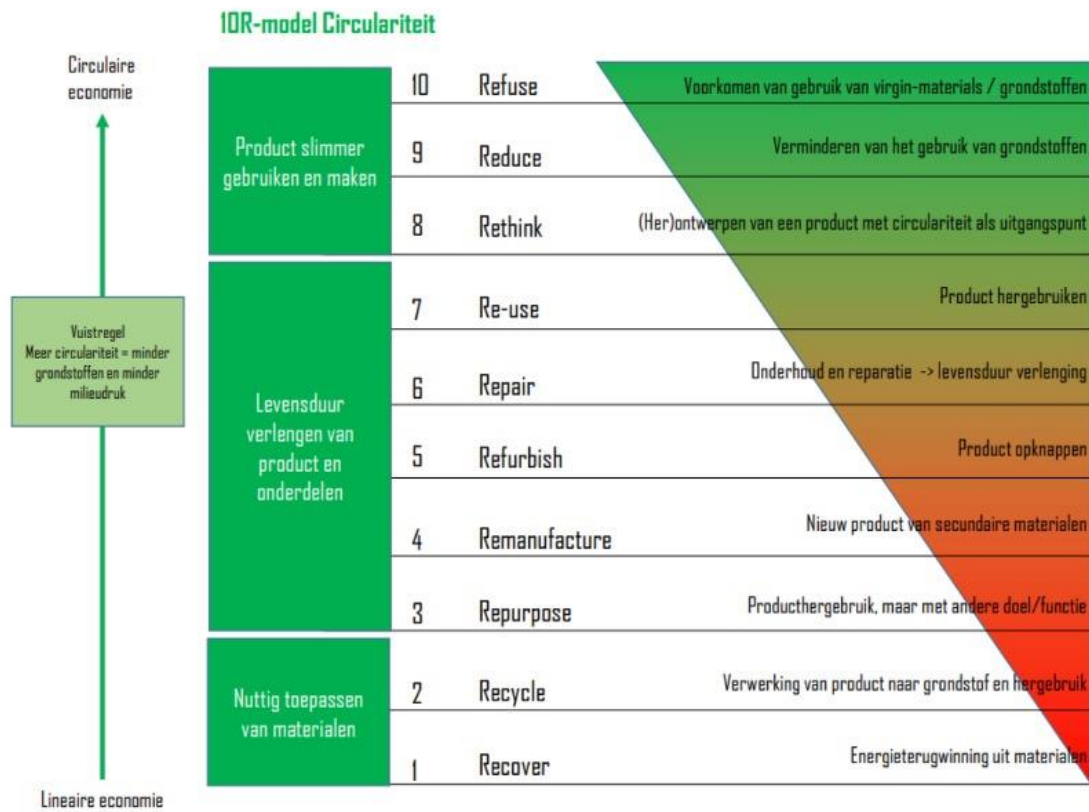
1 January 2021 – 31 December 2023

Inhoudstabel

Inhoudstabel.....	2
Inleiding.....	3
Mechanische recyclage	4
Vorbereiding	4
Vermalen van materialen.....	5
Compounderen	5
Additieven	6
Thermische stabilisatoren	6
Ketenverlengers.....	7
Compatibilisers	7
Andere additieven	7
Natuurlijke vezel versterkte composieten	8
Zelf-versterkte composieten.....	9
Alternatieve recyclage methodes.....	12
Chemische recyclage.....	12
Enzymatische recyclage	13
Thermische recyclage.....	14
Bronnen	15

Inleiding

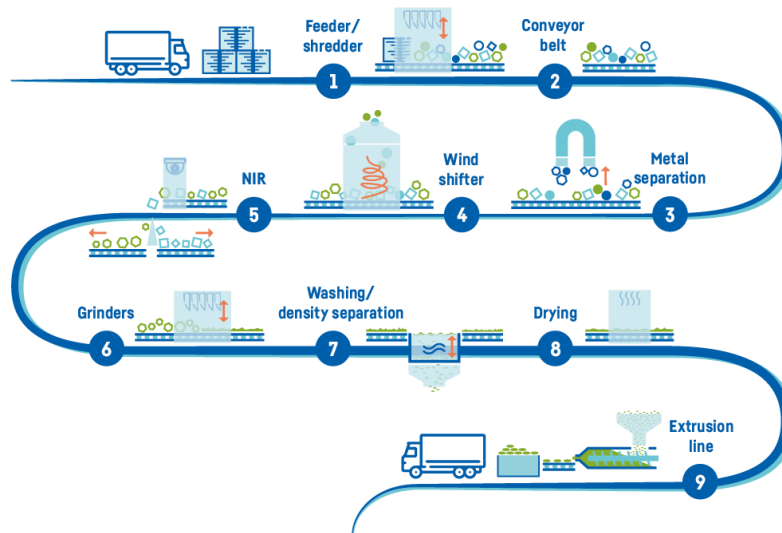
Door de uitputting van fossiele materialen en het groeiende milieubewustzijn worden oplossingen voor afvalbeheer steeds belangrijker. Er zijn verschillende opties voor het einde van de levensduur van kunststoffen en biocomposieten, die zijn weergegeven in Figuur 1, gaande van de meest duurzame optie tot de minst milieuvriendelijke optie.



Figuur 1: 10R model voor circulariteit

Mechanische recyclage

In mechanische recyclage worden enkel mechanische processen gebruikt zoals sorteren, wassen, vermalen, granuleren en compouderen (Figuur 2). Tijdens dit proces verandert de chemische structuur van het materiaal niet, de polymeren blijven polymeren, waardoor het mogelijk is om dit proces meerdere keren te herhalen voor thermoplastische polymeren en composieten.



Figuur 2: Mechanische recyclage

Voorbereiding

Voordat kunststofafval kan worden gerecycled, moeten ongewenste fracties worden verwijderd en moeten de kunststoffen worden gesorteerd om tot schone fracties voor recycling te komen.

De belangrijkste te verwijderen fracties zijn de magnetische (ferro) en paramagnetische (aluminium, koper, lood...) metalen. Deze eerste fractie kan uit de kunststofafvalstroom worden verwijderd met behulp van magnetisme. Voor de tweede fractie is dit niet mogelijk, waardoor Eddy-stroomscheiders moeten worden gebruikt. Na verwijdering van deze metalen kan het kunststofafval worden gewassen en gedroogd om andere ongewenste materialen zoals stof te verwijderen. Na deze processen moet het kunststofafval worden gesorteerd.

Om tot een homogene afvalfractie te komen, zijn er verschillende processen mogelijk. Momenteel gebeurt veel sorteren nog manueel, maar dat is duur en tijdrovend. De laatste jaren worden steeds meer automatische processen ontwikkeld en gebruikt om afvalfracties te sorteren. Allereerst kunnen de niet-stijve kunststoffen zoals folies en zakken met behulp van windzifters worden gescheiden van de harde kunststoffen. Een andere methode die kan worden gebruikt om plastic afval te sorteren is op basis van kleur. Na deze stappen kunnen de afvalfracties worden verdeeld in verschillende stromen op basis van het polymeertype door gebruik te maken van scheidingstechnieken op basis van materiaaleigenschappen zoals dichtheid of met behulp van detectiesensoren zoals NIR, X-ray fluorescentie of lasersortering.

Zodra schone, homogene afvalfracties zijn bereikt, kan het recyclageproces beginnen door de materialen te vermalen en opnieuw te verwerken tot korrels.

Vermalen van materialen

De meeste kunststofafvalmaterialen zijn te groot voor verdere verwerking, dus verkleining van deze materialen is een noodzakelijke stap tijdens de recycling. Daarvoor kunnen verschillende shreddermachines worden gebruikt, afhankelijk van de grootte van het afval en de grootte die u wilt bereiken voor verdere verwerking. Er zijn verschillende soorten shredders: hamermolens die worden gebruikt voor het verbrijzelen van kunststofafval in een roterende trommel met ronddraaiende hamers; granuleermachines om het kunststofafval te verkleinen tot uiterst kleine deeltjes van minder dan 0,5 cm of zelfs tot poeder; hakselaars om schilfers van het kunststofmateriaal te krijgen met behulp van snelle roterende messen; vermalers om de grootte van het materiaal te verkleinen tot schilfers van 0,5-1,5 cm met behulp van abrasie en comprimeren, en breekhakselaars die roterende messen gebruiken om het materiaal te verkleinen tot delen van 2-5 cm.

Voor de meeste kunststoffen heeft de verkleining geen grote invloed op de eigenschappen van het materiaal. Voor composieten daarentegen kan verkleining een aanzienlijk effect hebben op de eigenschappen van de gerecycleerde materialen, vooral voor composieten met continue vezels. Wanneer de materialen in kleinere stukken worden gesneden, wordt ook de lengte van de vezels verminderd, wat resulteert in een korte vezelversterkte gerecycleerde composieten. Een goede overdracht van mechanische belastingen van de matrix naar de vezels is noodzakelijk om de modulus en sterkte te verhogen. Aangezien micro-mechanische modellen laten zien dat de maximale spanningsoverdracht toeneemt met toenemende vezellengte, zal de sterkte van het gerecyclede materiaal lager zijn dan het oorspronkelijke materiaal. Als de vezels korter zijn dan de kritische vezellengte, d.w.z. de minimale lengte die nodig is om een maximale spanning gelijk aan de uiteindelijke sterkte over te dragen, zijn de vezels niet langer doeltreffend.

Compounderen

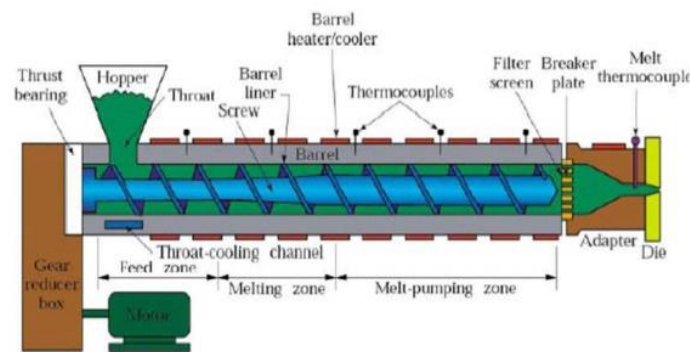
Het vermalen resulteert soms in inhomogene deeltjesgrootten en vlokken die moeilijk te verwerken zijn op extrusielijnen of via spuitgieten. Om de verwerking van gerecycleerde materialen te verbeteren, worden de vermalen deeltjes gecompoundeerd om een meer uniforme deeltjesgrootte te verkrijgen.

Compounderen is een proces waarbij kunststoffen worden vermengd met additieven, bv. brandvertragers, stabilisatoren, kleuren... om de gewenste thermische, mechanische en esthetische eigenschappen te verkrijgen. Tijdens het compounderen worden de gerecycleerde materialen naar een extruder gevoerd waar ze smelten en gemengd worden tot een homogeen mengsel. Aan het einde van de extruder gaat het materiaal door een matrijs en naar een pelletiseermachine om korrels te krijgen die kunnen worden gebruikt voor verdere verwerking. Er zijn verschillende onderdelen en configuraties van mengmachines die invloed hebben op de gerecycleerde materialen (Figuur 3): het schroeftype (enkele of dubbele; co- of contraroterend), de L/D-verhouding, transportelementen, mengelementen, de matrijs, de pelletiseerder (streng of onder water) ...

Wanneer polymeren worden blootgesteld aan hoge schuifkrachten en hoge temperaturen, kunnen bepaalde reacties optreden, zoals verkorten van ketenlengte, vertakkingen van ketens of crosslinking. Deze afbraakreacties verminderen de lengte van de polymeerketen, waardoor de mechanische

eigenschappen afnemen en de verwerkbaarheid wordt beïnvloed. Parameters die de degradatiegraad beïnvloeden zijn de temperatuur en de schroefsnelheid. Bepaalde polymeren, zoals PLA, zijn zeer gevoelig voor hydrolyse. Om de degradatie tijdens componderen of andere processen in het algemeen te beperken, is het van groot belang de materialen vóór de verwerking te drogen om de hoeveelheid water in de materialen te minimaliseren.

Voor vezels resulteert componderen in een kortere vezellengte door afschuiving, waardoor de sterkte van het gerecycleerde product afneemt. De afname van de vezellengte kan worden geminimaliseerd door de vezels zo laat mogelijk via een zij-invoer in de extruder toe te voegen. Anderzijds kan dit leiden tot een slechte verdeling en dispersie van de vezels in het mengsel. Bij natuurlijke vezels kan niet alleen mechanische, maar ook thermische degradatie optreden, waardoor de mechanische eigenschappen verder afnemen. Om dit te voorkomen moet de verwerking bij lage temperaturen gebeuren, waardoor de te gebruiken polymeren beperkt zijn.



Figuur 3: Schematische weergave van een extruder

Additieven

Aangezien recycleren kan leiden tot degradatie van de polymeren en de vezelversterking, zijn de mechanische eigenschappen van gerecycleerde materialen lager dan die van het oorspronkelijke materiaal. Om de degradatie te beperken kunnen voorzorgsmaatregelen worden genomen zoals het drogen van de materialen vóór de verwerking, het gebruik van lagere temperaturen en het tot een minimum beperken van de procestijd. Een andere mogelijkheid is het gebruik van additieven om de degradatie te beperken en de eigenschappen van de polymeren te verbeteren. Deze additieven kunnen tijdens componderen worden toegevoegd om de afbraak tijdens componderen te beperken en kunnen ook tijdens de verdere verwerking worden toegevoegd om de uiteindelijke eigenschappen van het product te verbeteren.

Thermische stabilisatoren

Thermische degradatie, veroorzaakt door UV-licht en/of oxidatie, kan zich zowel tijdens de verwerking als tijdens de levensduur van een product voordoen. Om dit te voorkomen kunnen verschillende additieven worden gebruikt. Er zijn antioxidanten, meestal gehinderde amines lichtstabilisatoren (HALS), die kunnen worden gebruikt als lichtvangers om thermische oxidatie te voorkomen. Carbon black en nikkelcomplexen zijn voorbeelden van andere UV-stabilisatoren. Er zijn ook radicaalvangers,

ook primaire thermische stabilisatoren genoemd, zoals gehinderde fenolen die thermische oxidatie voorkomen, waardoor het product langer stabiel blijft en de smeltviscositeit behouden blijft, en secundaire thermische stabilisatoren zoals fosfieten en sulfieten die de vorming van hydroperoxiden kunnen tegengaan, die synergetisch werken om de polymeren tijdens de verwerking van het gerecycleerde product te stabiliseren.

Ketenverlengers

Tijdens het compounceren, maar ook tijdens de verwerking van polymeren, kunnen bepaalde reacties optreden waardoor de keten uiteenvalt, wat leidt tot een lager molecuulgewicht en dus lagere mechanische eigenschappen. Om deze reacties te voorkomen of te beperken kunnen ketenverlengers worden gebruikt om een hoger molecuulgewicht te verkrijgen. Dit gebeurt door een reactie van de eindgroepen van polycondensaten met een bi- of multifunctionele reactieve component, waardoor twee of meer molecuulketens worden gekoppeld.

Compatibilisiers

In sommige afvalfracties, zoals meerlaagse verpakkingsfolies, kunnen de verschillende polymeren niet van elkaar worden gescheiden. In de meeste gevallen zijn deze polymeren niet compatibel, waardoor de mechanische eigenschappen afnemen. Compatibilisatoren, hetzij blokkopolymeren, copolymeren met functionele groepen of entcopolymeren, kunnen worden gebruikt om beide fasen met elkaar te verbinden, de interfaciale adhesie te verbeteren en zo de impacteigenschappen te verbeteren. Het gebruik van compatibilisatoren leidt ook tot een regelmatigere morfologie van de gedispergeerde fase en een fijnere dispersie.

Andere additieven

Niet alleen de treksterkte en modulus worden beïnvloed door het recyclageproces, maar ook de breukrek en de slagvastheid. De slagvastheid kan worden verhoogd door toevoeging van een elastomeer. Dankzij dit elastomeer wordt de verspreiding van scheuren tegengegaan, doordat het de spanning afvoert en een uitstekende elasticiteit heeft. Anderzijds leidt de toevoeging van elastomeren en slagvastheidsmodificatoren in het algemeen tot een vermindering van de treksterkte en de modulus.

Om de stijfheid te verbeteren, kunnen polymeren worden gevuld met goedkope deeltjes zoals talk, houtvezels, nanoklei... die een hogere stijfheid hebben dan de matrix. De meeste vulstoffen zijn niet compatibel met de matrix, zodat een geschikt koppelmiddel moet worden gebruikt om de interfaciale hechting te verbeteren.

Natuurlijke vezel versterkte composieten

Zoals al eerder vermeld in dit rapport, is het grootste effect op het recycleren van vezelversterkte composieten het korter worden van de vezellengte. Hierdoor is een closed-loop systeem niet mogelijk voor continue vezelversterkte composieten. Voor korte vezelversterkte composieten is dit effect veel kleiner en vaak niet significant als naar de mechanische eigenschappen gekeken wordt.

Een voorbeeld van recyclage van natuurlijke vezel versterkte composieten werd uitgevoerd met een vlas-PLA composiet (10% vlas, 8mm). Hierbij werd het composiet vermalen tot kleinere stukken, waarna het werd gecompoundeerd en via spuitgieten tot nieuwe composieten werd verwerkt. Deze processen werden 4 keer herhaald om meerdere cycli van recyclage te simuleren. Zoals te zien is in Tabel 1 en Tabel 2 heeft recyclage geen significant effect op de mechanische eigenschappen van dit composiet. Het is dus mogelijk om dit composiet te recycleren en te hergebruiken voor dezelfde toepassing.

Tabel 1: Trekeigenschappen van gerecycleerd vlas-PLA composiet

	Treksterkte [MPa]	Elongatie [%]	Trekmodulus [GPa]
Virgin	58,409	2,794	6,821
R1	58,807	2,887	7,161
R2	57,604	2,784	6,62
R3	61,437	2,579	6,512
R4	59,569	2,76	6,356

Tabel 2: Buigeigenschappen van gerecycleerd vlas-PLA composiet

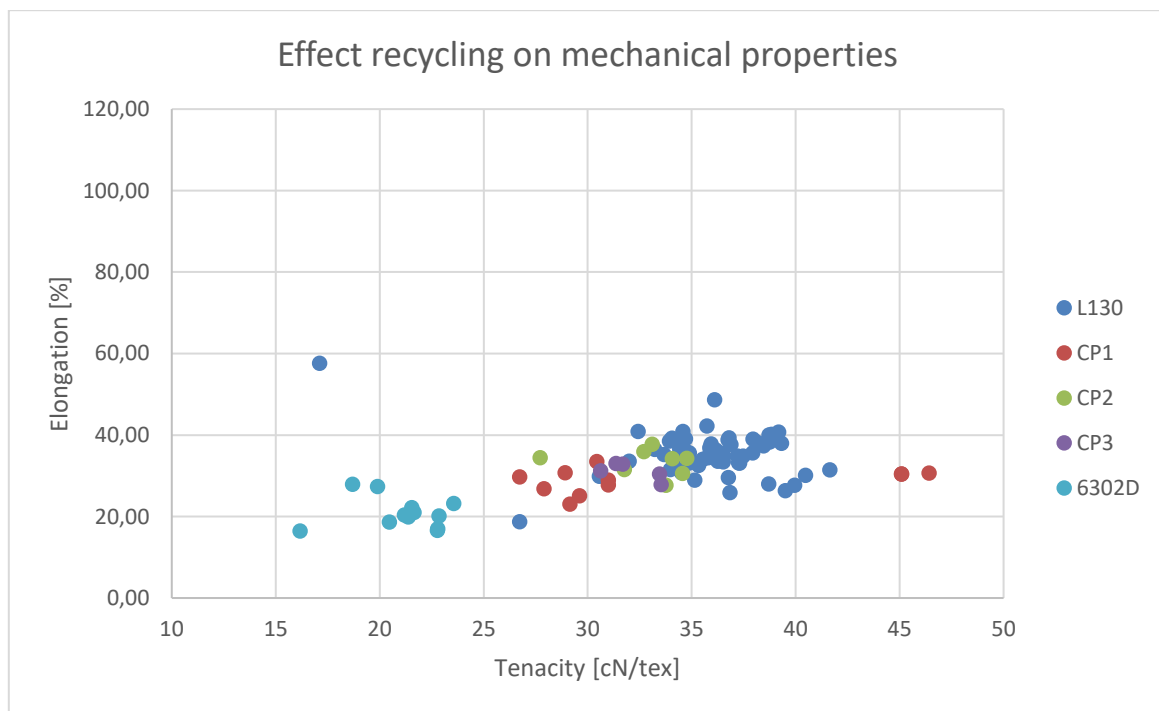
	Buigsterkte [MPa]	Verbuiging [%]	Buigmodulus [Gpa]
Virgin	109	2,8	6,19
R1	106	2,7	5,9
R2	108	2,8	5,89
R3	108	2,7	5,75
R4	110	2,8	5,81

Zelf-versterkte composieten

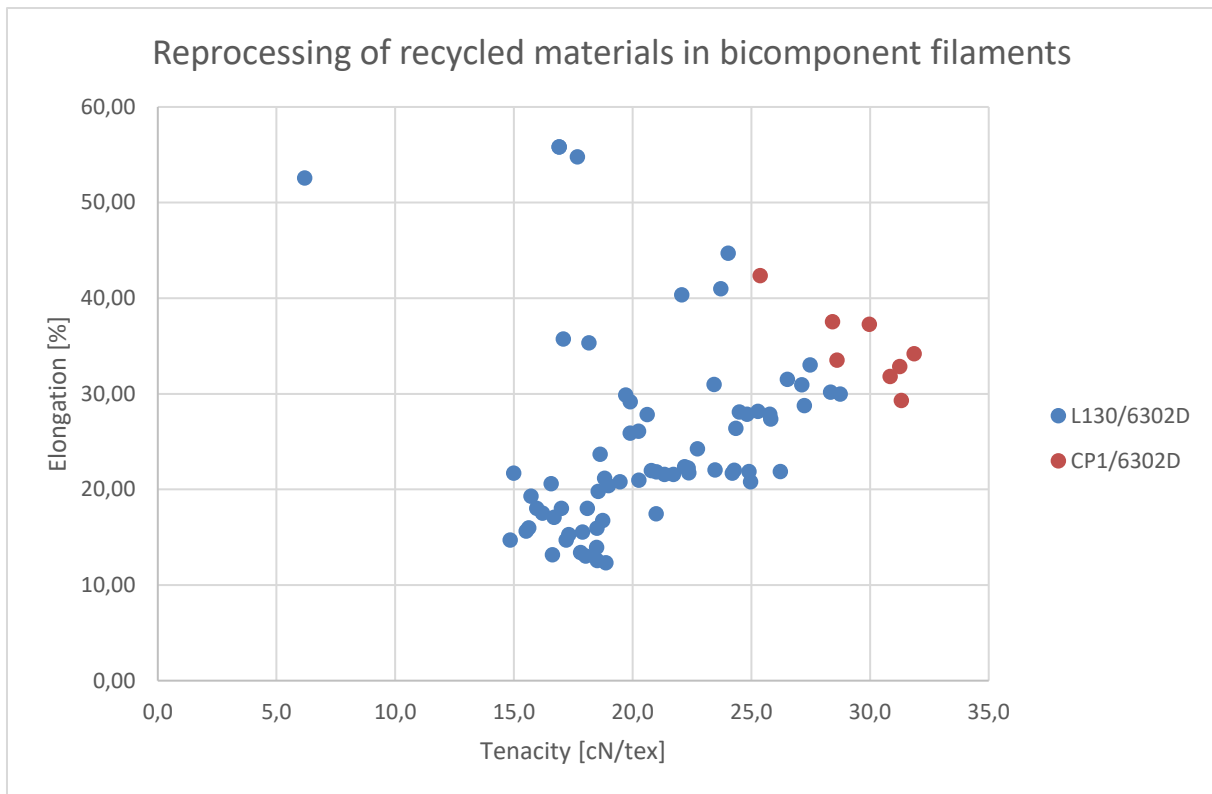
Zelfversterkte composieten bestaan uit meerdere grades van eenzelfde polymeer waardoor deze tijdens recyclage volledig opnieuw opgesmolten kunnen worden. Dit resulteert in een recyclaat met gemiddelde eigenschappen dat gebruikt kan worden als materiaal voor nieuwe bio-composieten, in filamentextrusie of in spuitgieten.

Voor deze composieten werden twee routes bekeken, namelijk recyclage via filament extrusie tot nieuwe composieten en recyclage via spuitgieten. Hierbij werden de processen van vermalen – companderen – herverwerken meerdere keren herhaald en het effect op de mechanische eigenschappen bekeken.

Figuur 4 toont aan dat er met het recyclaat zelfs na 3 cycli nog steeds gelijkaardige eigenschappen kan bekomen worden als met zuivere hoogsmeltende PLA. Daarnaast kan het recyclaat ook perfect in een bicomponent filament verwerkt worden, wat in Figuur 5 ook wordt aangetoond voor bicomponent filamenten gemaakt van een kern van recyclaat met een mantel van virgin 6302D, waarbij opnieuw gelijkaardige resultaten verkregen worden als virgin filamenten.



Figuur 4: Mechanische eigenschappen van monocomponent filamenten na recyclage



Figuur 5: Mechanische eigenschappen van gerecycleerde materialen in bicomponent filamenten

Er werd al aangetoond dat er van het recycalaat filamenten kunnen gemaakt worden met gelijkaardige eigenschappen als virgin materialen. Daarom werd in de volgende stap ook gekeken naar het verwerken van deze filamenten tot zelfversterkte composieten, zowel met de monocomponent (Tabel 3) als met de bicomponent filamenten (Tabel 4). Hierbij was er een verbetering van bepaalde eigenschappen zichtbaar maar ook een achteruitgang van andere eigenschappen. Het is dus mogelijk om het recycalaat te verwerken in composieten, maar dan eerder voor andere toepassingen.

Tabel 3: Mechanische eigenschappen van zelfversterkte PLA gemaakt met monocomponent filamenten

	Trekmodulus [GPa]	Treksterkte [MPa]	Verlenging [%]
L130 + 6302D	4.21	107.0	58.6
CP1 + 6302D	3.80	95.3	49.2
CP2 + 6302D	3.52	99.6	68.0
CP3 + 6302D	3.69	107.0	66.9

Tabel 4: Mechanische eigenschappen van zelfversterkte PLA gemaakt met bicomponent filamenten

	Trekmodulus [GPa]	Treksterkte [MPa]	Verlenging [%]
L130/6302D	4.28	81.4	2.54
CP1/6302D	3.71	99.7	47.2

Naast filament extrusie werd ook gekeken naar spuitgieten van het recycalaat. Hierbij is meteen een zichtbaar effect van recycleren duidelijk, aangezien de stalen vergelen na enkele cycli (Figuur 6). Ongeacht deze verkleuring blijkt uit de mechanische eigenschappen dat er geen significante verschillen zijn tussen de recycalaten en de virgin materialen (Tabel 5).



Figuur 6: Gerecycleerde PLA stalen na 1, 2 en 3 cycli

Tabel 5: Mechanische eigenschappen van virgin en gerecycleerde PLA via spuitgieten

	Treksterkte [MPa]	Verlenging [%]	Trekmodulus [GPa]	Buigsterkte [MPa]	Verbuiging [%]	Buigmodulus [GPa]
Kern	57.05	5.18	3.81	119	7.5	3.74
Matrix	50.28	6.53	3.73	109	7.4	3.68
Kern/matrix 50/50	56.27	4.99	3.90	115	7.0	3.66
CP1	52.87	6.65	3.89	112	8.2	3.66
CP2	52.15	6.68	4.10	111	6.9	3.66
CP3	54.02	5.46	4.08	107	7.3	3.46

Alternatieve recyclage methodes

Niet alle materialen kunnen gerecycleerd worden via mechanische recyclage, onder andere omdat de degradatie te groot is, omdat het gaat over multilaag producten die niet gescheiden kunnen worden of omdat de gewenste toepassing voor voeding is. Naast mechanische recyclage zijn er echter nog verschillende recyclage methodes beschikbaar waardoor het materiaal niet gestort moet worden.

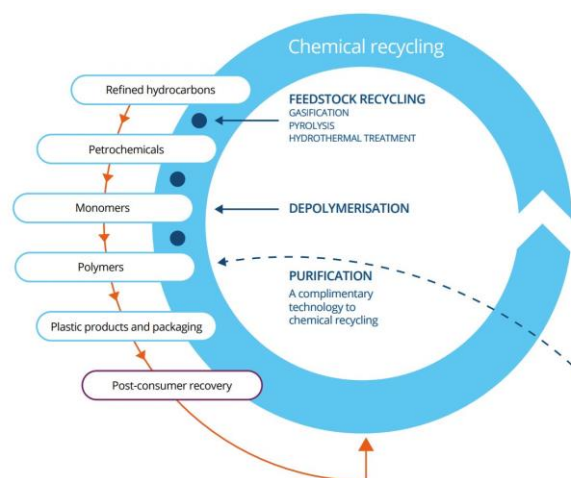
Chemische recyclage

Chemische recyclage is een verzameling van verschillende methodes waarbij polymeren worden omgezet tot kleinere chemicaliën die als basis gebruikt worden om opnieuw te worden gepolymeriseerd tot polymeren of worden gebruikt als andere chemicaliën (Figuur 7).

Afhankelijk van de geselecteerde methode, zal het eindproduct anders zijn. Bij opzuiveringsmethoden wordt gebruikt gemaakt van solventen om additieven te verwijderen. Hierbij worden de polymeren opgelost, de additieven verwijderd en de polymeren opnieuw neer geslaan zodat die als zuivere polymeren opnieuw kunnen worden ingezet.

Om terug te gaan naar monomeren of oligomeren via chemische recyclage wordt depolymerisatie, ook wel chemolyse genoemd, gebruikt. Polymeren die gemaakt worden vanuit deze monomeren hebben dezelfde kwaliteit als virgin materialen. Deze methode kan echter enkel toegepast worden op condensatiepolymeren zoals PA en PET.

Er kan ook volledig terug gegaan worden naar de basis grondstoffen (koolwaterstoffen of syngas) waaruit zowel monomeren als andere chemicaliën gemaakt worden. De bekendste methode hiervoor is pyrolyse waarbij polymeren worden afgebroken tot koolwaterstoffen bij hoge temperaturen, in afwezigheid van zuurstof. Een andere methode is gasificatie waarbij de materialen worden omgezet in syngas door hoge temperaturen in de aanwezigheid van kleine hoeveelheden van zuurstof.



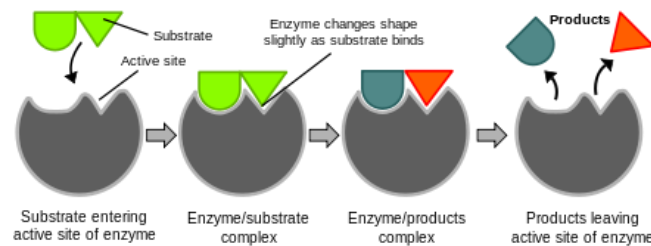
Figuur 7: Overzicht mogelijke technieken van chemische recyclage

Enzymatische recyclage

Chemische recyclage heeft vaak hoge temperaturen en drukken nodig en resultaat vaak in een mengsel van chemicaliën. Om reacties selectiever te laten gebeuren, vaak bij een lagere temperatuur en druk, worden enzymen gebruikt. Enzymen hebben een specifieke vorm waarin enkel het gewenste substraat past. Doordat het substraat bindt aan het enzym, wordt een complex gevormd dat de depolymerisatiereactie gemakkelijk en selectief laat verlopen, resulterend in monomeren (Figuur 8).

Enzymen worden opgedeeld in verschillende klassen, afhankelijk van de soort reactie die ze veroorzaken:

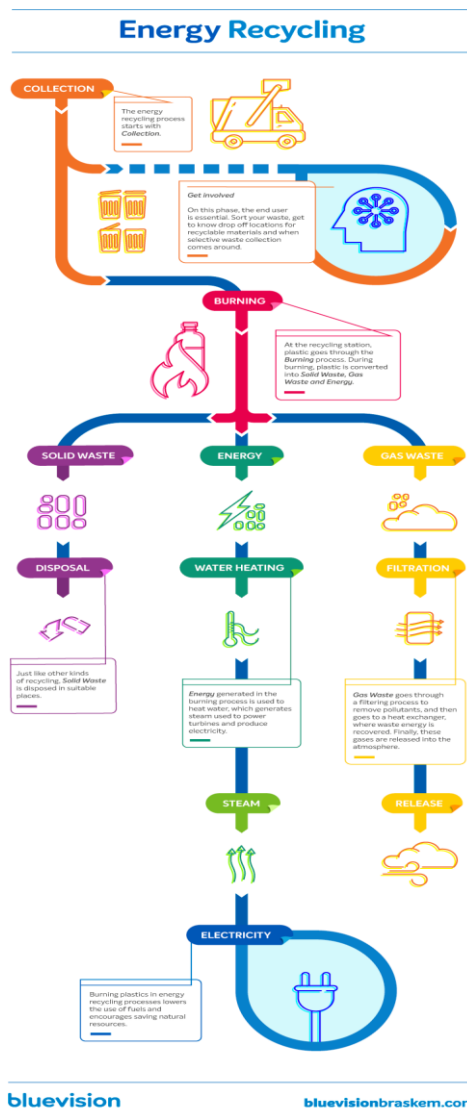
- EC1 = oxidoreductases: katalyseren redoxreacties (dehydrogenasen, hydrogenasen, oxidasen)
- EC2 = transferasen: katalyseren de overdracht van een functionele groep (aminotransferasen, fosfortransferasen)
- EC3 = hydrolasen: katalyseren de hydrolytische splitsing van stoffen (esterasen, lipasen, fosfatasen, peptidasen)
- EC4 = lyasen: voegen groepen toe of verwijderen groepen voor de vorming van dubbele bindingen (decarboxylasen, aldolasen)
- EC5 = isomerasen: katalyseren de omvorming van een verbinding in een isomere structuur (razemasen, mutasen)



Figuur 8: Schematische weergave enzymatische reactie

Thermische recyclage

De laatste alternatieve recyclage methode die in dit rapport wordt besproken is thermische of energie-recyclage (Figuur 9). Dit is een zeer eenvoudig proces waarbij afval wordt verbrand en wordt omgezet in drie stromen: vast afval, energie en gas afval. Het vaste afval wordt op de correcte plaatsen gestort en het gasafval wordt gefilterd en over een warmtewisselaar gestuurd om energie te winnen, waarna de gassen vrijgezet worden in de atmosfeer. De energie die vrijkomt tijdens de verbranding wordt gebruikt om water op te warmen, waardoor stoom wordt gegenereerd dat gebruikt wordt om turbines aan te drijven en elektriciteit te produceren.



Figuur 9: Thermische recyclage

Bronnen

Mechanical recycling of polymers for dummies. Delva, L, et al. 2019, Capture - Plastics to resource.

Dr Sue Halliwell. End of life options for composite waste. s.l. : National Composites Network, 2006.

Towards sustainable structural composites: A review on the recycling. Alessandro Pegoretti. s.l. : Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2021, Vol. 4, pp. 105-115.

The difference between shredding, grinding and granulating. [Online] Jordan Reduction Solutions. [Cited: December 13, 2021.] <https://www.jordanreductionsolutions.com/blog/the-difference-between-shredding-grinding-and-granulating/>.

All About Plastic Shredders: From Applications to Advantages. [Online] Compactor management company. [Cited: December 13, 2021.] <https://www.norcalcompactors.net/all-about-plastic-shredders-from-applications-to-advantages/>.

Compounding: an introduction. [Online] Plastic News. [Cited: December 14, 2021.] <https://www.plasticsnews.com/compounding/compounding-introduction>.

Corneillie, Stijn. Opleiding profiel extrusie. Centexbel-VKC. 2021.

Kunststofplatform - Compounderen en verwerken van nieuwe en gerecycleerde polymeren. [Online] Centexbel-VKC. [Cited: December 16, 2021.] <https://www.centexbel.be/nl/pilootplatformen/kunststofplatform>.

Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable. Le Duigou, A, et al. 9, s.l. : Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, Vol. 39, pp. 1471-1478.

Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical. Pillin, I, et al. s.l. : Polymer Degradation and Stability, 2008, Vol. 93, pp. 321-328.

Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites- an overview. Monteiro, S.N., et al. s.l. : Materials Science & Engineering A, 2012, Vol. 557, pp. 17-28.

Melting points of polymers. [Online] Polymer Database. [Cited: December 15, 2021.] <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Tm%20C.html>.

Multifunctional Polymers as Chain Extenders and Compatibilizers for Polycondensates. Frenz, V, et al. s.l. : ANTEC, 2008, pp. 1682-1686.

SeaBioComp project - <http://seabiocomp.eu/>

<https://www.archipunt.nl/het-10r-model-voor-circulariteit-hoe/>

<https://guidelines.ceflex.eu/guidelines/recyclability/>

<https://www.bpf.co.uk/plastipedia/chemical-recycling-101.aspx>

<https://nl.wikipedia.org/wiki/EC-nummer>

<https://purpatents.com/2013/09/26/enzymatic-recycling-of-polyurethanes/>

<https://bluevisionbraskem.com/en/intelligence/infographic-how-does-the-process-of-energy-recycling-work/>