مقاله مروری

فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی
سال نهم، شماره ۱، شماره پیاپی ۳۳، بهار ۱۴۰۲
Vol. 9, No. 1, Issue No. 33
Spring 2024, Quarterly
صفحه ۲۴-۱۶

Iran Polymer Technology: Research and Development

تأثیر افزودنی‌ها و مستربچ بر بهبود خواص پلی‌الفین‌های بازیافت‌شده

مرضیه حسینی، حمیدرضا حیدری
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

اگرچه بازیافت محصولات پلیمری برای محیط‌زیست و اقتصاد مفید است، اما هدف اصلی دستیابی به کارایی پلیمرهای خام (دست‌نخورده) در پلیمرهای بازیافت‌شده است. بهترین نوع بازیافت برای داشتن حداکثر کارآمدی انرژی و حداقل پیامدهای زیست‌محیطی، بازیافت از نوع مکانیکی است. با این حال، تفاوت‌هایی بین پلیمرهای دست‌نخورده و بازیافتی وجود دارد. به‌دلیل تغییرات ساختاری و وجود ناخالصی‌ها در پلیمر، رسیدن به بازیافتی باکیفیت سخت است. اینکه پلیمر بازیافت‌شده برای به‌دست‌آوردن کاربردهای جدید مناسب است یا خیر، توسط آزمون‌های مکانیکی (مانند آزمون کشش، ضربه‌پذیری) و آزمون‌های فیزیکی (مثل پایداری هیدرولیکی، زبری سطح) و آزمون‌های عملیاتی (اکستروژن و قالب‌گیری) در شرایط استاندارد سنجیده می‌شود. وقتی آزمون‌های بالا صورت گیرد، اکثر پلیمرهای بازیافتی الزاماتی را که برای کاربردهای مختلف نیاز دارند برآورده نمی‌کنند، مگر این‌که از افزودنی‌هایی استفاده کنیم که خواص آن‌ها را بهبود ببخشد. این افزودنی‌ها ممکن است شامل عوامل جفت‌کننده، بهبوددهنده‌های ضربه، غیرفعال‌کننده‌های فلزی، تنظیم‌کننده‌های جریان مذاب، آنتی‌اکسیدانت‌ها، مستربچ‌ها و غیره باشند و هر کدام به طریقی موجب بهبود ویژگی‌های خاص پلیمرها شوند.

واژه‌های کلیدی:

پلاستیک،
بازیافت،
مستربچ‌های افزودنی،
خواص فیزیکی و مکانیکی،
پلی‌الفین

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
ma.hosseini@ippi.ac.ir

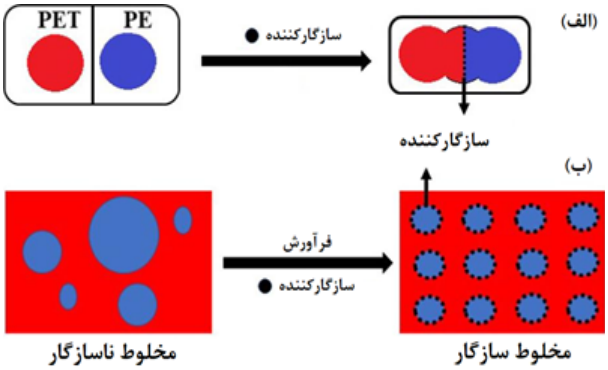
۱ مقدمه

با افزایش مصرف محصولات پلیمری، نیاز به تولید مواد اولیه‌ی پلیمری نیز رشد هم‌سویی دارد. می‌دانیم که اکثر پلیمرها از منابع پتروشیمیایی تهیه و به‌عنوان منابع تجدیدناپذیر در نظر گرفته می‌شوند. از سوی دیگر، آلودگی محیط‌زیست ناشی از محصولات پلیمری رهاشده در طبیعت رو به افزایش است. یک راه‌حل کارآمد برای پاسخ‌گویی به نیاز مواد اولیه‌ی پلیمری و هم‌چنین حفظ محیط‌زیست، بازیافت محصولات پلیمری است. در روش بازیافت پلیمرها، زباله‌های پلیمری پس از دسته‌بندی و شستشو طی فرایندهایی دوباره گرما می‌بینند و شکل می‌گیرند. این روش سبب می‌شود که بتوانیم زباله‌ها و انرژی را خیلی خوب مدیریت و هم‌چنین از منابع طبیعی محافظت کنیم [۱].

معمولاً پلیمرهای بازیافت‌شده بدون اضافه‌کردن افزودنی‌ها، خواص مناسبی ندارند. اضافه‌کردن افزودنی‌ها باید طول عمر و ظاهر پلیمرهای بازیافتی را بهبود ببخشد. برای ترکیب‌بندی مجدد پلیمرهایی با مشخصات مختلف، طیف کاملی از افزودنی‌ها از جمله سازگارکننده‌ها، اصلاح‌کننده‌های ضربه، پایدارکننده‌ها و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه‌براین این افزودنی‌ها که بر روی بستر پلیمر تأثیر می‌گذارند، بر خواص کلی کامپوزیت هم اثرگذارند. پژوهشگران بیش‌تر تمرکز خود را در رابطه با افزودنی‌ها بر روی پایداری و سازگاری بیش‌تر پلیمرهای بازیافتی گذاشته‌اند [۲].

۲ ایجاد سازگاری در مخلوط پلیمرهای بازیافتی

متأسفانه زباله‌های پلاستیکی بیش‌تر مخلوطی از چند پلیمر مختلف هستند. در فرایند بازیافت محصولات پلاستیکی، اجزای مخلوط پلاستیکی ناهمگن، با یکدیگر سازگار نیستند. این عدم سازگاری به ساختار شیمیایی پلیمرهای مخلوط وابسته است. به‌عنوان مثال PET و PP به‌دلیل اینکه از لحاظ شیمیایی با یکدیگر متفاوت هستند، در فرایند تولید محصولات پلاستیکی فازهای جداگانه‌ای تشکیل می‌دهند. وجود نقص در سطح مشترک پلیمرها باعث پارگی آن می‌شود. پلیمرهایی که ساختارهای متفاوتی دارند، از لحاظ ترمودینامیکی با یکدیگر مخلوط نمی‌شوند و بنابراین مخلوط همگنی به‌دست نمی‌آید. در مخلوط، پلیمر با غلظت بیشتر به‌عنوان فاز پیوسته یا بستر در نظر گرفته می‌شود و پلیمر با غلظت کم‌تر در بستر یا همان فاز پیوسته پراکنده می‌شود. با این وجود چسبندگی بین‌مولکولی بین فاز پیوسته و فاز پراکنده بسیار کم است و سبب می‌شود که خواص مکانیکی مطلوبی از این مخلوط مشاهده نشود. به‌منظور ایجاد مخلوطی همگن از پلیمر بازیافتی و در نتیجه بهبود خواص



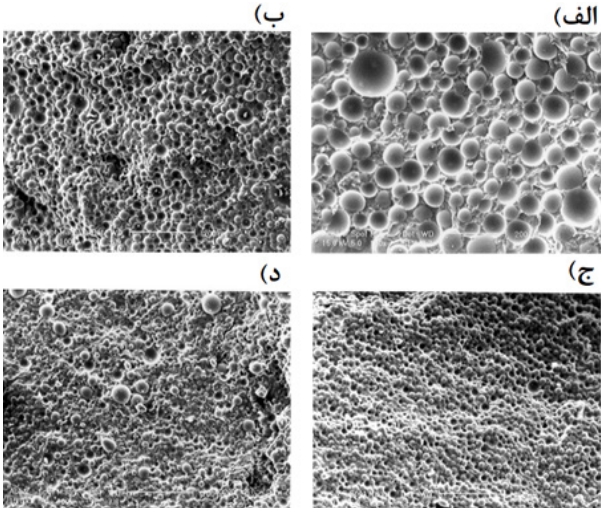
شکل ۱ الف) عملکرد سازگارکننده و ب) اثر سازگارکننده در فرآورش مخلوط [۴].

مکانیکی مخلوط‌های پلیمری، از سازگارکننده‌ها استفاده می‌شود (شکل ۱). سازگارکننده‌ها با کاهش دادن کشش سطحی در مذاب، جلوگیری از رشد فاز پراکنده، افزایش چسبندگی در مرز بین دو فاز و به حداقل رساندن جدایی فازها در حالت جامد سطوح مشترک پلیمرها را اصلاح و از لایه‌لایه‌شدن آن‌ها جلوگیری می‌کنند. در شکل زیر نمایی از نقش سازگارکننده در مخلوط‌های بازیافتی آمده است [۴،۳].

مناسب‌ترین سازگارکننده برای هر مخلوط پلیمری، بر اساس ساختار شیمیایی پلیمر مورد استفاده انتخاب می‌شود و در واقع دستورالعمل کلی برای تمامی مخلوط‌ها وجود ندارد؛ بنابراین هر سازگارکننده‌ای باید بر اساس پلیمرهای موجود در ترکیب تطبیق داده شود.

به‌منظور ایجاد سازگاری، از سازگارکننده‌های واکنش‌پذیر و غیر واکنش‌پذیر استفاده می‌شود. سازگارکننده‌های واکنش‌پذیر با گروه‌های عاملی پلیمر تشکیل پیوند کووالانسی می‌دهند. رایج‌ترین این سازگارکننده‌ها، پلی‌الفین‌ها یا کوپلیمرهای گلیسیدیل‌متاکریلات پیوندشده با مالئیک‌انیدرید و اکریلیک‌اسید هستند. علاوه‌براین مونومرهای واکنش‌پذیر می‌توانند در همان محل واکنش، سازگارکننده‌ها را تشکیل دهند. سازگارکننده‌هایی که واکنش‌پذیر نیستند، معمولاً در یکی از اجزای مخلوط حل می‌شوند. از جمله این نوع سازگارکننده‌ها می‌توان به کوپلیمرهای اتیلن‌اکریل‌استر یا کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرن-بوتادین-استایرن یا کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرن-ایزوپرن اشاره کرد. مثال‌های زیر، اثر حضور سازگارکننده‌ها را در مخلوط‌های بازیافتی ناهمگن نشان می‌دهد:

PE/PET: ترجیحاً با کوپلیمرهای قطعه‌ای اتیلن-گلیسیدیل‌متاکریلات یا استایرن-اتیلن-بوتیلن-استایرن-پیوندشده با مالئیک‌انیدرید کوپلیمرهای بلوک سازگار می‌شود.



شکل ۲ تصاویر SEM مخلوط‌های PET/PP: الف) بدون سازگارکننده، ب) ۵٪ سازگارکننده، ج) ۱۰٪ سازگارکننده و د) ۱۵٪ سازگارکننده [۵].

ترپلیمرهای اتیلن-بوتیل‌آکریلات-گلیسیدیل‌متاکریلات به‌طور متناوب استفاده شد که منجر به بهبود قابل توجهی در استحکام ضربه شد [۳].

مخلوط PE/PP: ناخالصی‌های PP در PE سبب می‌شود که استحکام ضربه‌ای و ازدیاد طول به‌شدت کاهش پیدا کند. افزودن ۱۰-۲ درصد از کوپلیمر تصادفی اتیلن‌پروپیلن (EP)، نشان‌دهنده‌ی این است که استحکام ضربه‌ای به مقدار مؤثری افزایش خواهد یافت [۵].

۳ پلیمرهای قابل بازیافت

۳-۱ پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE)

HDPE برای بازیافت، یکی از آسان‌ترین پلیمرهای شناخته‌شده است که در اکثر مراکز بازیافت پذیرفته می‌شود. در آمریکا نرخ بازیافت برای این ماده حدود ۳۰٪ است. هدف از بازیافت HDPE کاربرد برای ظروف غیرخوراکی است؛ مانند شوینده‌ها، پاک‌کننده‌های خانگی و غیره هم‌چنین HDPE رنگ‌شده در تولید لوله‌ها کاربرد دارد. در بعضی از موارد، HDPE بازیافتی می‌تواند به محصولات دیگری هم‌چون نیمکت‌ها و سایر محصولات پلاستیکی بادوام تبدیل شود [۶]. به‌طورکلی HDPE در مراکز مختلفی بازیافت می‌شود، چرا که یکی از انواع پلیمرهایی است که بازیافت آن بسیار راحت می‌باشد. شرکت‌های بازیافت محصولات HDPE را جمع‌آوری می‌کنند و این محصولات را به مراکز بزرگ می‌برند تا بازیافت شوند. این محصولات ابتدا تمیز می‌شوند تا مواد ناخواسته از آن‌ها جدا شوند و سپس تصفیه می‌شوند تا فقط HDPE برای بازیافت باقی بماند. اگر در پلاستیک‌هایی که قرار است بازیافت شوند مواد دیگری وجود داشته باشد، می‌تواند باعث خراب‌شدن محصول نهایی بازیافت‌شده شود. چگالی ویژه HDPE بسیار کمتر از PET است؛ بنابراین از طریق جداسازی شناوری-غوطه‌وری می‌توان این دو نوع پلاستیک را از هم جدا کرد. با این حال، چگالی ویژه HDPE مشابه PP است، به این معنی که جداسازی شناوری-غوطه‌وری نمی‌تواند برای جداکردن آن‌ها استفاده شود. در این حالت باید از روش‌های جداسازی دیگری بهره گرفت. در نهایت پس از جداسازی، HDPE خرد و ذوب می‌شود و سپس به شکل ساچمه‌ای مانند خنک می‌شود که می‌تواند برای تولید دوباره محصولات مختلف استفاده شود [۷].

۳-۲ پلی‌اتیلن با چگالی پایین (LDPE)

LDPE برای تولید کیسه‌های پلاستیکی استفاده می‌شود. از لحاظ فنی LDPE می‌تواند بازیافت شود اما همان‌طور که قبلاً گفته شد، بازیافت باید از لحاظ اقتصادی به‌صرفه باشد. محصولات تولیدی با LDPE سبک و ارزان‌قیمت هستند و بازیافت آن‌ها شاید از لحاظ اقتصادی توجیه‌پذیر نباشد. هم‌چنین، کیسه‌های پلاستیکی در دستگاه‌های بازیافت دچار گره‌خوردگی می‌شوند که فرایند بازیافت را با مشکل مواجه می‌کنند. با وجود این مشکلات، از LDPE بازیافتی می‌توان در فیلم‌های بسته‌بندی استفاده کرد [۸].

۳-۳ پلی‌پروپیلن (PP)

PP یک پلیمر گرمانرم با طیف وسیعی از خواص و کاربردها است که در برابر مواد شیمیایی، لکه‌شدن و محو شدن رنگ، پرتو فرابنفش و سایش بسیار مقاوم است و چگالی کمی دارد که باعث سبکی و دوام آن می‌شود. PP دارای نقطه‌ی ذوب بالا و پایداری حرارتی عالی است که آن را برای استفاده در کاربردهای پزشکی و غذایی مناسب می‌سازد. بازیافت پلاستیک PP مزایای بی‌شماری دارد. ابتدا میزان زباله‌هایی را که به محل‌های دفن زباله فرستاده می‌شود، کاهش می‌دهد و این به حفظ محیط‌زیست کمک می‌کند، زیرا نیاز انسان به منابع نفت و انرژی را کاهش می‌دهد. بازیافت PP می‌تواند باعث کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای شود و قیمت تولید محصولات PP را کاهش دهد. یکی از نکات مهم در مورد بازیافت PP، گازگیری مواد در حین ذوب پلاستیک است. مواد PP به علت رنگ و افزودنی‌های شیمیایی در حین بازیافت، گاز تولید می‌کنند و به همین دلیل باید دستگاه گرانول‌سازی تهیه شود که دارای سامانه‌ی گازگیر باشد. PP را می‌توان با جمع‌آوری مواد اولیه و ذوب آن به

شکل ۳ بازیافت PP [۱۰].

گرانول بازیافتی تبدیل کرد. سپس از این گرانول‌های گلوله‌شده برای ایجاد محصولات جدید مانند مبلمان، محصولات کشاورزی و سایر اقلام پلاستیکی استفاده می‌شود [۱۰،۹].

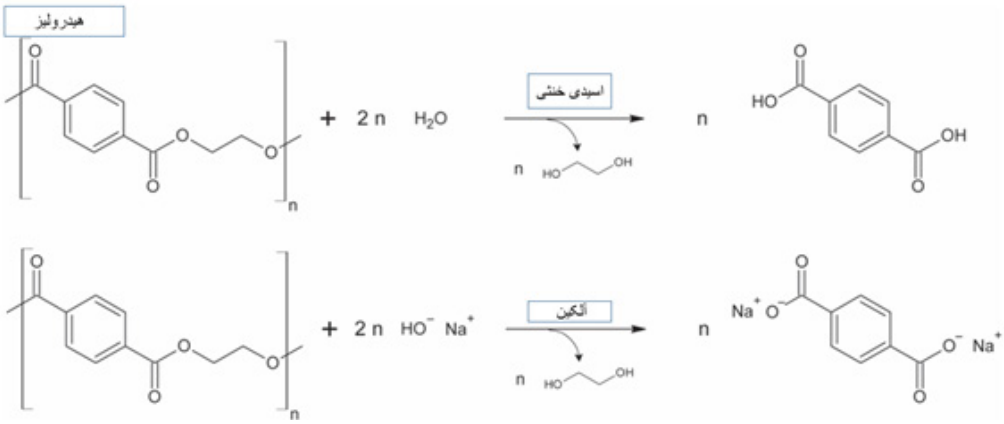
مطابق شکل ۳ نماد PP بازیافت عدد ۵ داخل یک مثلث است. این اعداد در زیر بطری‌ها یا انتهای درب بطری‌ها درج می‌شوند. این کد برای شناسایی و طبقه‌بندی انواع رزین‌های پلاستیکی استفاده می‌شود [۱۰].

۳-۴ پلی‌اتیلن‌ترفتالات (PET)

متداول‌ترین پلیمری که در حال حاضر بازیافت می‌شود، PET است. با این وجود، بعضی از کشورها همچنان برای رسیدن به نرخ بازیافت مناسب مشکل دارند. به‌عنوان مثال کشورهای اروپایی، هند و کره جنوبی به نرخ بالای ۵۰٪ رسیده‌اند، اما کشورهای چین و آمریکا هنوز مقادیر بسیار کمی از PETهای مصرفی را بازیافت می‌کنند. آخرین آمارهای جهانی که در سال ۲۰۱۱ منتشر شده است، به ما می‌گوید که تقریباً ۷/۵ میلیون تن از PETها جمع‌آوری شده است. در فرایند بازیافت، ظروف PET به تکه‌های کوچکی تبدیل شده و سپس مثل نخ ریسیده می‌شوند و می‌توانند به‌عنوان ماده‌ی اولیه در تولید پوشاک و صنایع نساجی استفاده شوند. هم‌چنین بطری‌های PET می‌توانند دوباره به بطری‌های PET تبدیل شوند. در حقیقت آن‌ها از پلیمرهایی هستند که می‌توانند بارها و بارها به همان شکل بازیافت شوند [۱۱].

چندین روش برای بازیافت انرژی و بازیافت شیمیایی وجود دارد. ضایعات اغلب برای بازیافت انرژی سوزانده می‌شوند و به‌عنوان افزودنی در کامپوزیت‌های بتن یا گلیکولیز برای تولید مخلوطی از مونومرها و الیگومرها استفاده می‌شود. از آن‌جایی‌که بازیافت انرژی مستلزم کاهش چرخه‌ی مواد است، بازیافت شیمیایی به مقادیر قابل توجهی از مواد شیمیایی و مراحل پردازش سخت نیاز دارد که مستلزم مسائل سمی و زیست‌محیطی است [۱۲]. شکل ۴ انواع روش‌های بازیافت شیمیایی PET را نشان می‌دهد [۱۳].

PET که معمولاً در صنعت نساجی به آن پلی‌استر گفته می‌شود، یکی از مهم‌ترین پلی‌استرهای ترموپلاستیک است که به‌دلیل استحکام کششی، ضربه‌پذیری، فرایندپذیری، مقاومت شیمیایی و پایداری حرارتی بالا دارای کاربردهای گسترده‌ای هم‌چون ساخت بطری، الیاف، قالب‌گیری و حتی ورق‌های صنعتی است. الیاف PET که ابتدا توسط شرکت دوپونت ثبت شد، بیش از ۵۰٪ از بازار الیاف مصنوعی جهان را به خود اختصاص داده است. در اواخر دهه‌ی ۱۹۵۰، فیلم ساخته‌شده از آن در پرتو ایکس، عکس‌برداری، کاست ضبط و هم‌چنین مواد اولیه‌ی بسته‌بندی انعطاف‌پذیر مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از روش‌های قالب‌گیری دمشی برای افزایش کشش PET آغاز و منجر به ایجاد ساختارهای سه‌بعدی شد و در نتیجه در اوایل دهه‌ی ۱۹۷۰ تعداد تولیدکنندگان بطری‌های سبک و نشکن



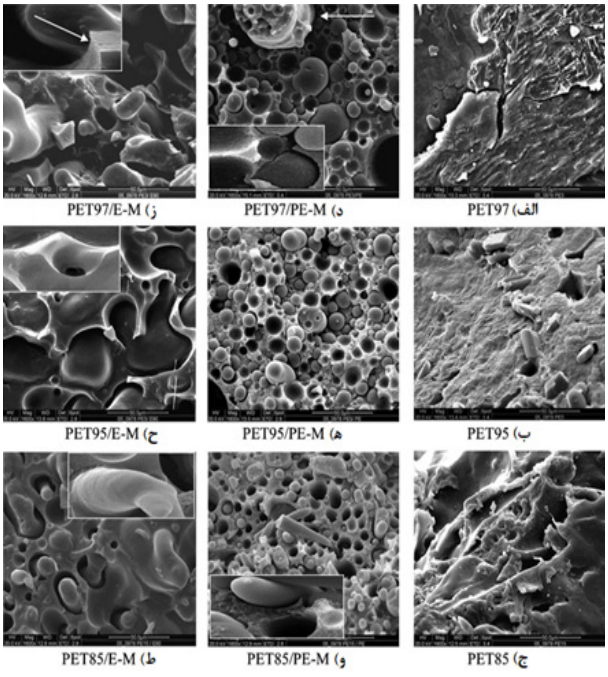
شکل ۴ روش‌های بازیافت شیمیایی PET (هیدرولیز خنثی، اسیدی و قلیایی) [۱۳].

PET افزایش یافت. این پیشرفت‌ها در فرایند تولید PET منجر به تنوع کاربردهای صنعتی آن شد که افزایش تقاضای مصرف‌کنندگان را در پی داشت. مجموعه‌ی ظرفیت تولید جهانی نیز در سال ۲۰۰۸ بالغ بر ۶۴۴۰۰ کیلوتن بود. الیاف و بطری‌های پلی‌استر به‌ترتیب ۶۳/۵٪ و ۳۰/۳٪ از این ظرفیت جهانی را به خود تخصیص داده‌اند؛ درحالی‌که کاربرد پلی‌استر در تولید فیلم و رزین مهندسی فقط ۶/۲٪ است. محصولات PET مانند الیاف و بطری‌ها به بخش عمده‌ای از زندگی بشر تبدیل شده‌اند؛ به‌طوری‌که تولید و مصرف مداوم آن‌ها افزایش یافته‌است. PET برخلاف دیگر پلیمرهای طبیعی، پلیمری غیرقابل‌تجزیه در محیط طبیعی است که در صورت پراکندگی در محیط‌زیست باعث آلودگی می‌شود. روش‌های ایجاد خواص زیست‌تخریب‌پذیری در این ماده‌ی شیمیایی، بسیار پیچیده و پر هزینه هستند؛ بنابراین مدیریت ضایعات PET با مفهوم استفاده‌ی مجدد (Upcycling)، به‌دلیل افزایش PET و عدم تجزیه‌ی آن در محیط‌زیست به موضوع اجتماعی مهمی تبدیل شده است [۱۴].

پسماندهای PET را می‌توان به روش‌های مختلفی از جمله روش‌های شیمیایی و مکانیکی بازیافت کرد. روش بازیافت اولیه همان اکستروژن مجدد یا روش کلاسیک بازیافت PET است که شامل بازیافت مواد فرسوده برای تولید محصولات اصلی می‌شود. از آن‌جایی‌که پلیمرهای مختلف و سایر مواد مانند کاغذ، رنگ‌دانه‌ها، فلزات و چسب‌ها به‌عنوان مواد بسته‌بندی پلاستیکی کاربرد دارند، این امر ضرورت فرایند بازیافت را نشان می‌دهد. اگرچه این روش بازیافتی بسیار دشوار است. از طرفی دارای مزایایی هم‌چون سادگی فرایند و کم هزینه‌بودن است. بازیافت ثانویه همان روش بازیافت مکانیکی است که در دهه ۱۹۷۰ تجاری شد. این روش با پردازش مجدد ضایعات PET به گرانول پس از جداسازی و شستشوی پلیمر از آلاینده‌ها، آسیاب و خردکردن انجام می‌شود. انتشار زباله‌های PET مسئله‌ی اصلی در بازیافت مکانیکی است، زیرا پیچیدگی و آلودگی این زباله‌ها انجام فرایند بازیافت مکانیکی را دشوار می‌کند. کاهش کیفیت محصول نیز عیب اصلی این فرایند محسوب می‌شود، چرا که گرمای هم‌جوشی باعث اکسایش نوری و تنش مکانیکی ناشی از واکنش معکوس می‌شود؛ بنابراین این روش بازیافتی برای تولید محصولاتی با استانداردهای کیفی بالا مناسب نیست. سومین روش بازیافت همان بازیافت شیمیایی است که به‌دلیل محدودیت‌های زیاد بازیافت مکانیکی زباله‌های PET، پتانسیل بالایی داشته و باعث بازیابی ترکیبات پتروشیمی زباله‌های PET می‌شود. استفاده از این روش به‌دلیل قیمت پایین مواد اولیه‌ی پتروشیمی در مقایسه با هزینه‌های فرایند تولید مونومرها یا الیگومرهای PET از ضایعات آن، مقرون‌به‌صرفه نبوده است. بازیافت مواد شیمیایی این مزیت را دارد که پلیمری‌شدن پلیمرهای پرانرژی انجام‌شده در حین ساخت اولیه‌ی PET را معکوس کند که از لحاظ ارزیابی چرخه‌ی عمر، عاملی کلیدی محسوب می‌شود. پلیمریشدن پسماندهای PET را می‌توان با آب‌کافت، متانولیز و گلیکولیز انجام داده و به رزین PET یا دیگر پلی‌استرهای غیراشباع تبدیل کرد. چهارمین روش بازیافت، روش بازیافت انرژی یا سوزاندان ضایعات PET است. با سوزاندن پسماند می‌توان به انرژی حرارتی ذخیره‌شده در ضایعات PET از طریق بهبود انرژی شیمیایی آن‌ها دست یافت. این روش به‌دلیل انتشار گازهای سمّی موجود باعث آلودگی هوا و خطرات جدی برای سلامتی جانداران می‌شود، چندان مطلوب نیست [۱۵].

در پژوهشی مورفولوژی در ترکیبات پلیمری پلی‌اتیلن‌ترفتالات/پلی‌اتیلن و تأثیر آن بر خواص مخلوط مورد مطالعه قرار گرفت. اختلاط و آماده‌سازی مخلوط فرایندی، عامل مهمی برای نوع مورفولوژی ترکیب به‌دست‌آمده و خواص ترکیب نهایی است؛ بنابراین از دو فرایند اختلاط مختلف استفاده شد. در روش اول همه اجزا با هم مخلوط می‌شوند و روش دوم شامل روش اختلاط دو مرحله‌ای با استفاده از دو نوع مستربچ مختلف است. مورفولوژی مخلوط‌های PET/HDPE با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد تا تأثیر فرایند اختلاط و ترکیبات مختلف بر شکل‌شناسی و برهم‌کنش‌های بین PET و HDPE مورد مطالعه قرار گیرد (شکل ۵). خواص سطح با اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس، اثر اکستروژن بر رفتار حرارتی نمونه‌ها با اندازه‌گیری‌های DSC و تعیین برهم‌کنش بین اجزای ترکیبی با استفاده از طیف‌سنجی FTIR بررسی شد. می‌توان نتیجه گرفت که نوع فرایند اختلاط و سازگارکننده، از عوامل مهم برای دست‌یابی به سازگاری بالا در مخلوط‌های PET/HDPE هستند [۱۶].

در تحقیقی دیگر مخلوط PET/HDPE از ترکیبات مختلف و با افزودن مستربچ PE-M (PET/HDPE به مقدار ۹۰/۱۰) و مستربچ E-M (EPDM/HDPE به مقدار ۹۰/۱۰) به روش اکستروژن تهیه شد. در این مطالعه از دو فرایند اختلاط مختلف استفاده شد. اولین مورد شامل مخلوط‌کردن همه اجزا با هم و روش دیگر اختلاط دو مرحله‌ای است که ابتدا مستربچ تهیه و در مرحله‌ی دوم با پلیمرها مخلوط می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت که نوع فرایند اختلاط تأثیر زیادی بر خواص مخلوط دارد و فرایند اختلاط دو مرحله‌ای باعث مورفولوژی یکنواخت‌تر و منظم‌تر می‌شود که درنهایت به خواص بهتر ترکیب کمک



شکل ۵ تصاویر SEM از مخلوط‌های خالص PET/HDPE ترکیب‌بندی‌های مختلف: ۳/۹۷، ۵/۹۵، ۱۰/۹۰، ۱۵/۸۵ و مخلوط‌های اکسترودشده با مستربچ PE-M و E-M [۱۷].

می‌کند. مورفولوژی‌های متنوعی در سراسر محدوده‌ی ترکیبی مخلوط‌های مورد مطالعه مشاهده می‌شود، از ساختارهای پراکنده گرفته تا ساختارهای به‌هم‌پیوسته و نقطه‌ی وارونگی فاز. علاوه‌براین، نتایج به‌دست‌آمده توسط FTIR نشان می‌دهد که برهم‌کنش فازها در مخلوط‌ها عمدتاً ماهیت فیزیکی و به‌ندرت شیمیایی دارند و برهم‌کنش فیزیکی به افزایش درجه‌ی بلورینگی کمک می‌کند و بر مورفولوژی مخلوط‌ها تأثیر می‌گذارد. بررسی انرژی آزاد سطح، روشی بسیار مناسب برای تعیین خواص سطحی پلیمرها است و به پیش‌بینی امتزاج‌پذیری آن‌ها در ترکیب کمک می‌کند. نتایج به‌دست‌آمده نشان‌دهنده‌ی چسبندگی خوب هر دو پلیمر PET و HDPE با سازگارکننده‌ی PE-M است که به‌عنوان عامل سازگارکننده خوب برای ترکیب PET/HDPE نشان می‌دهد [۱۷].

۴ افزودنی‌ها و فرایندهای دیگر به‌منظور افزایش کیفیت بازیافت

۴–۱ عوامل جفت‌کننده

عوامل جفت‌کننده، مولکول‌های واکنش‌پذیری هستند که با پرکننده، الیاف و بستر پلیمر واکنش شیمیایی می‌دهند که سبب افزایش چسبندگی اجزای مخلوط می‌شود. بعضی از سازگارکننده‌های واکنشی هم ممکن است چنین نقشی را داشته باشند. به‌طورکلی عوامل جفت‌کننده جرم مولکولی کمی دارند و واکنش‌پذیر هستند و عمدتاً به‌منظور افزایش چسبندگی پرکننده‌ی لاستیکی و چسبندگی پلیمر به الیاف شیشه استفاده می‌شوند؛ ازآنجایی‌که سازگارکننده‌ها از جنس پلیمرند و عمدتاً در مخلوط‌های پلیمری عمل می‌کنند. عوامل جفت‌کننده بازه‌ی وسیعی از ترکیبات شیمیایی هستند که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به اسیدهای چرب و نمک‌های آن‌ها (مانند کلسیم‌استئارات، سیلان‌های ارگانیک که به‌طور گسترده برای الیاف شیشه، تیتانیوم‌ها، زیرکونات‌ها و انیدریدها استفاده می‌شود) اشاره کرد، به‌عنوان مثال عوامل جفت‌کننده‌ی سیلانی استحکام کششی، ازدیاد طول و ضربه‌پذیری مخلوط PP/PET را افزایش می‌دهند. عوامل جفت‌کننده‌ی تیتانیومی می‌توانند ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست را افزایش دهند. هم‌چنین مقاومت ضربه‌ای را با اضافه‌کردن تنها ۱٪ از آن به مخلوط پلاستیک‌ها اندکی افزایش می‌دهد؛ درصورتی‌که برای رسیدن به همین مقدار مقاومت ضربه‌ای، از افزودن ۲۰–۱۰٪ از CPE به مخلوط پلاستیک استفاده می‌شود [۳].

۴–۲ بهبوددهنده‌های ضربه

این اصلاح‌کننده‌ها معمولاً از ترکیبات الاستومری بر پایه‌ی بوتادین هستند، مانند استایرن–بوتادین–استایرن (SBS)، استایرن–ایزوپرن–استایرن (SIS) یا کوپلیمرهای اتیلن–پروپیلن–دی‌ان (EPDM) که عمدتاً از ساختار سازگارکننده‌ها هستند. با افزودن این اصلاح‌کننده‌ها به مواد بازیافتی، مقاومت به ضربه و ازدیاد طول افزایش پیدا می‌کند، درحالی‌که مدول کاهش می‌یابد. انتخاب مناسب این اصلاح‌کننده‌ها به نوع پلیمری که قرار است چقرمه شود، بستگی دارد. بهبوددهنده‌های ضربه بیشتر برای PS، PP و پلاستیک‌های مهندسی مانند PBT، PA و PET کاربرد دارند [۳].

۴–۳ غیر فعال‌کننده‌های فلزی

یون‌های فلزی مانند یون‌های Al، Ti و Cu می‌توانند تخریب پلیمرها را تسریع کنند. این مسئله در مواردی که پلیمرها در تماس مستقیم با فلز هستند مانند سیم‌کشی‌ها و کابل‌ها، بسیار نگران‌کننده است. به‌طورکلی، کاتالیزورهای فلزی مورد استفاده برای تشکیل پلیمر ممکن است در طول تولید به‌سادگی در آن محصور شوند. این امر به‌طور معمول در مورد کاتالیزورهای زیگلر–ناتا در PP صادق است. در این موارد می‌توان غیرفعال‌کننده‌های فلزی را برای بهبود پایداری اضافه کرد [۱۸].

غیر فعال‌کننده‌های فلزی با یون‌های فلزی، تشکیل کمپلکس می‌دهند و تأثیرات منفی را که فلز بر روی پلیمر می‌گذارد، کاهش می‌دهند؛ مثل پایداری اکسیداسیون کاهش‌یافته. در نانوکامپوزیت LLDPE مشاهده شده است که با افزودن جاذب‌های UV هم‌چون بنزوتری‌آزول، بنزوفنون و هیدروکسی‌فنیل‌تریازین طول عمر فیلم نانوکامپوزیت بهبود پیدا کرده است.

۴-۴ تنظیم کننده‌های جریان مذاب

برای تنظیم جریان مذاب پلیمر با توجه به نوع فرایند، امکانات محدودی وجود دارد. به‌عنوان مثال در پلی‌پروپیلن برای افزایش جریان مذاب (گرانروی مذاب کم‌تر، وزن مولکولی کم‌تر)، از ایجادکننده‌های رادیکال مانند پراکسیدها، هیدروکسیل‌آمین‌استرها یا آزوآلکان‌ها و در پلیمرهایی مانند PET و PA که از روش تراکمی به‌دست می‌آیند، از شکست آب‌کافتی استفاده می‌شود. کمک‌فرایندها، روان‌کننده‌ها، واکس‌ها و افزودن الیگومرها ممکن است به بهبود فرایند کمک‌کنند، به‌طوری‌که باعث کاهش گرانروی مذاب و افزایش دبی خروجی می‌شوند. برای کاهش جریان مذاب (گرانروی مذاب بیش‌تر، وزن مولکولی بالاتر) نیز می‌توان در برخی موارد از جمله پلی‌آمیدها از مولکول‌های ترمیم‌کننده، ترکیبی از افزودنی فعال مانند دی‌اکسیران‌ها و یک افزودنی که اثر کاتالیزوری دارد، استفاده کرد [۴].

۴-۵ کاهش‌دهنده‌های بو

گاهی اوقات در فرایندهای پلیمری از مواد افزودنی مانند نرم‌کننده‌ها و بازدارنده‌های شعله استفاده می‌شود و بوی ناخواسته را در محصولات نهایی متصاعد می‌کنند که سبب محدودشدن کاربرد نهایی آن می‌شود. از این رو افزودنی ضدبو استفاده می‌شود. به‌عنوان مثال، ترکیبات استری در پلیمر اتیل‌بوتیلن‌استایرن یا کلر موجود در پلی‌وینیل‌کلرید در برخی از کاربردها نیازمند افزودنی ضدبو هستند. یک راه‌حل، استفاده از خوشبوکننده‌ی عطرهاست که راه‌حلی کوتاه‌مدت است، زیرا با از بین رفتن عطر، بوی بد آن برمی‌گردد. این روش می‌تواند در ایجاد جذابیت محصول نهایی مؤثر باشد. به‌عنوان مثال برخی از شرکت‌ها، برای کاربرد زیره‌ی کفش پلی‌یورتان از افزودنی‌های خوشبوکننده استفاده می‌کنند تا برای محصول نهایی جذابیت ایجاد کنند. در برخی از گریدهای پروفیل و صنایع ساختمانی که از پلی‌وینیل‌کلرید استفاده می‌کنند، استفاده از وانیل یا خوشبوکننده‌های ارزان برای حذف بوی ناخواسته‌ی آمیزه متداول است. راهکار دیگر استفاده از مواد جاذب بو است که با به دام انداختن یا کپسوله‌سازی مولکول‌های فرار، بوهای ناخواسته را جذب می‌کنند [۴].

۴-۶ پایدارکننده‌های نوری

نور به‌خصوص در محدوده‌ی UV می‌تواند سبب پدیده‌ی فوتواکسیداسیون شود که سبب تخریب و گسیختگی زنجیرهای پلیمری می‌شود. برای جلوگیری از وقوع چنین پدیده‌ای، از پایدارکننده‌های نوری استفاده می‌شود. جاذب‌های UV از جمله قدیمی‌ترین پایدارکننده‌های نوری هستند که پرتو مضر UV را جذب و آن را به انرژی گرمایی تبدیل می‌کنند. بدین صورت جاذب‌های UV از زنجیرهای پلیمری آسیب‌پذیر محافظت می‌کنند. قابل ذکر است که هیدروکسی‌بنزوفنون و هیدروکسی‌فنیل‌بنزوتری‌آزول جاذب‌های مناسبی برای نور UV هستند و در جاهایی استفاده می‌شوند که شفافیت و عدم تأثیرگذاری افزودنی بر خواص مطلوب دیگر مهم است [۲].

۴-۷ براق‌کننده‌های نوری

براق‌کننده‌های نوری که عامل براق‌کننده‌ی فلورسنت هم نامیده می‌شوند، به‌منظور کاهش زردی پلیمرها به‌خصوص پلیمرهای بازیافتی که ناشی از استفاده و پیرشدگی آن‌هاست، به‌کار برده می‌شوند. برخی از پلیمرها مانند PMMA، PS، PU، PE، PVC و کوپلیمرها به عوامل براق‌کننده نیاز دارند. نکته‌ی مهمی که باید در این ترکیبات براق‌کننده به آن توجه شود، این است که حتماً باید حلقه‌ی آروماتیک و یا حلقه‌ی هتروسیکل آروماتیک در آن حضور داشته باشد. هم‌چنین باندهای دوگانه، بدون هیچ‌گونه فاصله‌ای از هم به‌طور مزدوج در این ترکیبات حضور داشته باشند. بیش‌تر ترکیبات براق‌کننده از خانواده‌ی استیلن یا ۴،۴-دی‌آمینو استیلن، بی‌فنیل، هتروسیکل‌های پنج عضوی (تریازول‌ها، اگزازول‌ها، ایمیدازول‌ها و غیره) یا سامانه‌های هتروسیکلیک شش عضوی (کومارین‌ها، نفتالامیدها، تریازین‌ها و غیره) هستند [۱].

۴-۸ آنتی‌اکسیدانت‌ها

آنتی‌اکسیدانت‌ها می‌توانند از بین رفتن خواص مکانیکی ناشی از تخریب ترمومکانیکی را طی مراحل فرایند مجدد مواد بازیافتی، متوقف یا کند کنند؛ به عبارت دیگر، وجود آنتی‌اکسیدانت‌ها می‌تواند به‌شدت مقاومت در برابر اکسایش پلیمر را در طول فرایند مجدد بهبود بخشد؛ بنابراین نقش آنتی‌اکسیدانت‌ها جلوگیری از اکسایش اتمسفر در طول فرایند و مصرف محصول است. آنتی‌اکسیدانت‌های مورد استفاده در پلیمرها بیش‌تر به دو

دسته‌ی اولیه و ثانویه طبقه‌بندی می‌شوند. آنتی‌اکسیدانت‌های اولیه مانند فنول‌ها و آریل‌آمین‌ها با از بین بردن رادیکال‌های آزاد (مولکول‌های جداشده از زنجیر پلیمری)، از اکسایش پلیمرها جلوگیری می‌کنند و آنتی‌اکسیدانت‌های ثانویه از جمله ترکیبات فسفیت و گوگرد با تجزیه‌ی مولکول‌های رادیکالی اکسیژن‌دار منتشرشده، آن‌ها را به محصولات پایدار تبدیل می‌کنند. محققان آلمانی تأثیر آنتی‌اکسیدانت‌ها را بر بازیافت پلیمری ضایعاتی که از مجموعه‌ای جداگانه از بسته‌بندی‌ها به‌دست آمده است، مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که مدول الاستیک و استحکام کششی در حضور آنتی‌اکسیدانت، کمی بهبود یافته درحالی‌که ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است [۳].

۴-۹ مستربچ‌های رطوبت‌گیر

با توجه به مرحله‌ی شست‌وشو در مواد پلیمری بازیافتی، رطوبت بسیار زیادی در این مواد وجود دارد. هم‌چنین برخی از مواد خام پلیمری، پرکننده‌ها و رنگ‌دانه‌ها نیز به‌دلیل ماهیت قطبی ممکن است دارای رطوبت بالایی باشند. مستربچ رطوبت‌گیر به‌عنوان عامل خشک‌کننده و جاذب آب، برای حذف رطوبت در مواد خام پلیمری و بازیافتی از قبیل پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن (LDPE, LLDPE, HDPE) در فرایند تولید فیلم با روش دمشی یا بادی، فرایند قالب‌گیری تزریقی و قالب‌گیری بادی کاربرد دارد. مستربچ رطوبت‌گیر می‌تواند با مشکلات ناشی از رطوبت که در طول فرایند تولید محصولات پلاستیکی ایجاد می‌شوند، مقابله کند. مزایای استفاده از مستربچ رطوبت‌گیر شامل کاهش و حذف نقص چشم ماهی و حباب، کاهش کدری، افزایش سرعت تولید، افزایش استحکام محصول، کاهش خوردگی اکسترودر و افزایش خواص مکانیکی است [۴].

نتیجه‌گیری

مستربچ در صنعت بازیافت شدیداً مورد توجه قرار دارد و نقش مهمی در افزایش مقاومت پلیمرها و بهبود ویژگی‌های آن‌ها ایفا می‌کند، اما مواد مورد استفاده و ترکیبات مستربچ باید به‌طور دقیق‌تر در نظر گرفته شوند تا اثرات آن‌ها کاملاً مشخص شود. بازیافت صنعتی است که باید به آن پرداخته شود، زیرا منابع حیاتی انسان در کره زمین بسیار محدود بوده و انسان‌ها باید در مصرف آن‌ها بسیار محتاط باشند. از جمله پلیمرهایی که در صنعت بازیافت بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توان به PP، LDPE، HDPE و PET اشاره کرد. با استفاده از مقاوم‌سازی محصولات بازیافتی، می‌توان به افراد کمک کرد که برای مدت طولانی از آن استفاده کنند و این مسئله باعث می‌شود که منابع کمتری از بین بروند. این افزودنی‌ها ممکن است شامل عوامل جفت‌کننده (افزایش سازگاری مخلوط‌ها)، بهبوددهنده‌های ضربه (افزایش مقاومت ضربه‌ای پلیمر)، غیرفعال‌کننده‌های فلزی (جلوگیری از تخریب پلیمرها توسط یون‌های فلزی)، تنظیم‌کننده‌های جریان مذاب (افزایش جریان مذاب پلیمر)، آنتی‌اکسیدانت‌ها (جلوگیری از اکسیداسیون پلیمر)، مستربچ‌های رطوبت‌گیر (جاذب رطوبت حین فرایند)، کاهش‌دهنده‌های بو، پایدارکننده‌ها و براق‌کننده‌های نوری و غیره باشند. استفاده از این مواد معمولاً برای بهبود ویژگی‌های خاص پلیمرها استفاده می‌شود. هم‌چنین افزودنی‌های مستربچ ممکن است باعث بهبود مقاومت مکانیکی، مقاومت حرارتی، مقاومت در برابر UV، استحکام و غیره در پلیمرها شوند. این بهبودها ممکن است از طریق استفاده از مواد افزودنی خاص، ترکیبات شیمیایی مناسب یا حتی تراکم مناسب مواد در مستربچ انجام شود.

مراجع

1. https://insights.globalspec.com/article/14792/how-to-recycle-polymer.
2. Geyer R., Jambeck J.R., Law K. L. Production, Use, and Fate of all Plastics Ever Made., *Science Advances*, 3, e1700782, **2017**.
3. Pfaendner, R., Additives to Upgrade Mechanically Recycled Plastic Composites., In Management, Recycling and Reuse of Waste Composites, *Woodhead Publishing*, 253-280, **2010**.
4. Ding Q., Zhu H., The key to Solving Plastic Packaging Wastes: Design for Recycling and Recycling Technology., *Polymers*, 15, 1485, **2023**.
5. Akbari M., Zadhoush A., Haghighat M., PET/PP Blending by Using PP-g-MA Synthesized by Solid Phase., *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3986-3993, **2007**.
6. Geyer B., Lorenz G., Kandelbauer A. Recycling of Poly (Ehylene Terephthalate)–A Review Focusing on Chemical Methods., *Express Polymer Letters*, 10, 559-586, **2016**.
7. Strangl M., Ortner E., Buettner A., Evaluation of the Efficiency of Odor Removal from Recycled HDPE Using a Modified Recycling Process., Resources, *Conservation and Recycling*, 146, 89-97, **2019**.
8. Strangl M., Fell T., Schlummer M., Maeurer A., Buettner A., Characterization of Odorous Contaminants in Post-Consumer Plastic Packaging Waste Using Multidimensional Gas Chromatographic Separation Coupled with Olfactometric Resolution., *Journal of Separation Science*, 40, 1500-1507, **2017**.
9. Zdiri K., Elamri A., Hamdaoui M., Harzallah O., Khenouss N., Brendlé J., Reinforcement of Recycled PP Polymers by Nanoparticles Incorporation., *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11, 296-311, **2018**.
10. Latkin C.A., Dayton L., Yi G., Balaban A., The (Mis) Understanding of the Symbol Associated with Recycling on Plastic Containers in the US: A Brief Report., *Sustainability*, 14.15, 9636, **2022**.
11. https://www.plasticsforchange.org/blog/which-plastic-can-be-recycled.
12. Geyer B., Lorenz G., & Kandelbauer A., Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate)–A Review Focusing on Chemical Methods., *Express Polymer Letters*, 10, 559-586, **2016**.
13. Güçlü G., Yalçınyuva T., Özgümüş S., Orbay M., Hydrolysis of Waste Polyethylene Terephthalate and Characterization of Products by Differential Scanning Calorimetry., *Thermochimica Acta*, 404, 193-205, **2003**.
14. Geyer B., Lorenz G., Kandelbauer A., Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate)–A Review Focusing on Chemical Methods., *Express Polymer Letters*, 10, 559-586, **2016**.
15. Awaja F., Pavel D., Recycling of PET., *European Polymer Journal*, 41, 1453-1477, **2005**.
16. Kratofil Krehula L., Hrnjak-Murgić Z., Jelenčić, J., Study of masterbatch effect on Miscibility and Morphology in PET/HDPE Blends., *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29, 74-93, **2015**.
17. Clarke J., Clarke B., Freakley P.K., Sutherland I., Compatibilising Effect of Carbon Black on Morphology of NR–NBR Blends., Plastics, *Rubber and Composites*, 30, 39-44, **2001**.
18. Lindqvist K., Andersson M., Boss A., Oxfall H., Thermal and Mechanical Properties of Blends Containing PP and Recycled XLPE Cable Waste., *Journal of Polymers and the Environment*, 27, 386-394, **2019**.