

Reciklált polietilén-tereftalát újrahasznosítása kémiai habosítással

Konzulens: Dr. Dogossy Gábor egyetemi docens,
SZE-AHJK Anyagtudományi és Technológiai Tanszék

Napjainkban a csomagolótechnika területén egyre nagyobb mennyiségben használnak egy utas polimer alapanyagokat. Ezek az anyagok rövid életciklusuk után nagyon hamar hulladékba kerülnek, amely komoly környezetterhelést jelent. Azonban a PET jó műszaki műanyag, amelynek a másodlagos hasznosításáról gondoskodni kell. Kutatásunkban a reciklált polietilén-tereftalátot (rPET), mint ásványvizes palackok alapanyagának minőségnövelt újrafelhasználhatóságát vizsgáltuk.

1. BEVEZETÉS

Az 1950-es évektől robbanásszerűen megnőtt a fosszilis alapanyagok és energiahordozók felhasználása, amely magával vonzotta a műanyagipar rohamos fejlődését. 1970-ben megjelent a polietilén-tereftalát (továbbiakban PET), és csakhamar uralni kezdte a folyékony élelmiszerek csomagolásának piacát. A fogyasztói szokások megváltoztak. A PET alacsony előállítási költségének, csekély tömegének, jó optikai tulajdonságainak és gázzáró képességének köszönhetően felülmúlta az üveget.

A széleskörű felhasználás hatására előrejelzések szerint 2018-ra a PET meg fogja haladni az évi 29 millió tonnát. Mechanikai és kémiai tulajdonságai miatt vegyszerekkel, sugárzásokkal szembeni ellenállása kiemelkedő. Ez ugyanakkor magával vonzza, hogy természetes lebomlása több mint 450 év.²

Kutatásom során a hulladékká vált PET műszaki tulajdonságait mutatom be a másodlagos felhasználhatósági lehetőségek bővítése érdekében. Szeretném bebizonyítani, hogy a hulladékká vált PET nagyon jó műszaki műanyag, amely komoly szereplő lehet a jövő alapanyagai között.

A palackgyártás során az előgyártmányok egy nyújtó fúvó gépbe kerülnek, amely másodpercek alatt alakítható állapotba melegíti azokat. Egy rúddal

[1] Műszaki menedzser BSc szak, III. év.

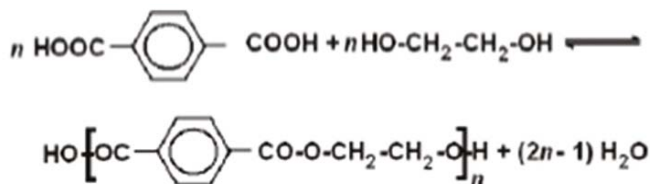
[2] BACH, CRISTINA – DAUCHY, XAVIER – CHAGNON, MARIE-CHRISTINE – SERGE, ETIENNE: *Chemical migration in drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy*, 2012, HAL, France.

hosszirányba megnyújtják, továbbá egyidejűleg nagy nyomáson levegőt fújnak be, amely a műanyagot a palackalakú fémforma falának nyomja. Hűtést követően megy végbe az alakadási folyamat. A palackok újrahasznosításakor a PET szerkezetében fellép a lánctördelődés. Elsődleges célunk a folyamat visszafordítása, hogy javítsuk a lánctördelődés következtében csökkenő mechanikai és fizikai tulajdonságok értékeit.³ Ehhez különböző természetes és mesterséges alapanyagokat fogok vizsgálni, hogy milyen hatásokkal alkalmazhatóak mint láncnövelők. Munkám során a választott előállítási technológia a fröccsöntés, paramétereinek hatását kívánom vizsgálni a termék belső struktúrájára. Célom, hogy egy alacsony sűrűségű, kedvező fajlagos mechanikai tulajdonságokkal rendelkező alapanyagot állítsak elő. Az így létrehozott alapanyag autóiipari hasznosíthatóságának vizsgálatát is el kívánom végezni, figyelembe véve a roncsautó irányelvet (ELV direktíva: 2000/53/EC). A kutatás célja részben a környezetvédelem, részben az innovatív műszaki alapanyaggyártás.

2. POLIETILÉN-TEREFTALÁT

A polietilén-tereftalát a tereftálsav és az etilenglikol polikondenzációs terméke. (1. ábra) Jelenleg a legnagyobb szálképzőként tartják számon. Nitrogén atmoszférában Zn-, Co-, Mn-acetát jelenlétében, etilenglikollal való dimetil-ftalát átészterezésével készül. A reakció során a polimer képződés elsősorban a fokozatos vízelvonásnak köszönhető.

1. ábra: A PET gyártási reakció egyenlete⁴



A PET nagy mechanikai szilárdsággal és magas hőállósággal rendelkezik, emiatt tipikusan szálképzésre alkalmazható kristályos műszaki műanyag. Ellenálló képessége nagyon magas, olaj-, zsír-, benzin- és vegyszerálló. A sugárzási ellenállósága és az időjárás-állósága is jó. Negatív tulajdonsága, hogy oldják a lúgok, fenol, krezol és származékai, és roncsolják a szerkezetét az oxidáló savak.⁵

[3] COCCORULLO, I. – MAIO, L. DI – MONTESANO, S. – INCARNATO, L.: *Theoretical and experimental study of foaming process with chain extended recycled PET*, 2009, Express Polymer Letters, Salerno, 84–96.

[4] FARKAS F.: *A műanyagok és a környezet*, 2004, Akadémiai Kiadó, Budapest.

[5] Uo.

3. PET REGRANULÁTUM GYÁRTÁSA

A szelektív hulladékgyűjtés legfőbb célja az újrahasznosítás. Az újrafeldolgozáshoz csak kis szennyezőanyag-tartalmú PET hulladék használható. Az újrafeldolgozáshoz a megfelelő alapanyag nyerése a szelektív hulladékgyűjtésnél kezdődik.

A nem tisztított és száraz palackok újrahasznosítása költséges. Fontos elvárás lenne, hogy már a gyermekekkel tudassuk, hogy mely palackok gyűjthetők vissza. Például savas közegben a PET molekulái nem degradálhatók, vagyis nem bonthatóak. A savak katalizálják a PET molekulák degradációját. Így a hulladékgyűjtőbe kerülő ecetes, illetve sósavas flakon a vele közvetlenül érintkező, többi flakon újrahasznosítását is megakadályozza. A PET darálék regenerációs lépésének egyike a mosás, vízzel való tisztítás. A víz mennyisége megfelelő szárítással csökkenthető, illetve szükséges is a csökkentése, mivel a víz jelenléte a hidrolitikus reakciók miatt csökkenti a polimer átlagos molekulatömegét.

A PET darálék feldolgozása kémiai és mechanikus úton történik. Kémiai úton víz, etilén-glikol és metanol hozzáadásával részleges vagy teljes depolimerizációt hajtanak végre.

- PET darálék + víz → etilén-glikol és tereftálsav
- PET darálék + etilén-glikol → bisz-(hidroxietil)-tereftalát
- PET darálék + metanol → dimetil-tereftalát – képződik.

Mechanikus úton való feldolgozásnál a darálékot tisztítják, szárítják, majd hőre lágyuló műanyagként, ömledék állapotban feldolgozzák.⁶

4. AZ RPET ALKALMAZHATÓSÁGA

A reciklált PET-ből történő jó minőségű alkatrészek fröccsöntését több tényező nehezíti. Az újrafeldolgozás során a termikus és a nyírás okozta igénybevétel jelentős degradációt okoz, amelyet tovább fokozhatnak az esetleges szennyeződések és a nedvességtartalom. A feldolgozhatóság a nedvességtartalom függvénye, ezért ezt 0,004% alatt kell tartani. Az újrafeldolgozás következtében komoly problémát jelent, hogy mechanikai tulajdonságai romlanak.⁷

Kutatásom a reciklált PET habosításával történő másodlagos alapanyag fejlesztésére irányul.

5. HABOSÍTÁS

A polimer hab fogalma alatt olyan kétfázisú rendszert értünk, amelyben statisztikus eloszlású, változó méretű gázbuborékok találhatók polimer mátrixba ágyazva. Megközelítőleg az összes hőre lágyuló polimer alkalmas habosított termék

[6] NAGY B.: *Újrahasznosítási ismeretek*, 2011, Szent István Egyetem, Gödöllő.

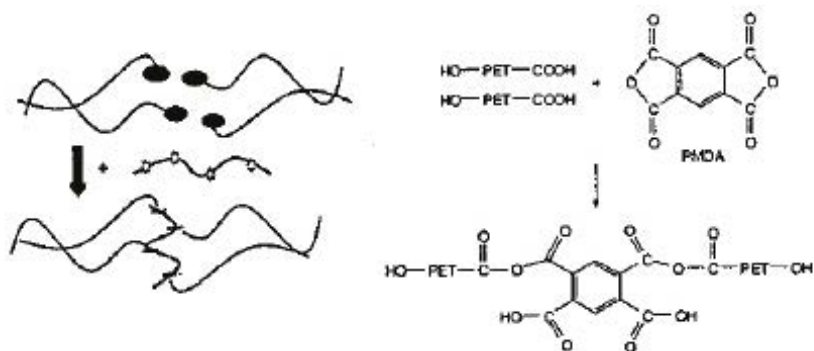
[7] CZVIKOVSKY T. – NAGY P. – GAÁL J.: *A polimertechnika alapjai*, 2000, Műegyetemi Kiadó, Budapest.

készítésére. A habosítási eljárásokat három fő csoportba sorolhatjuk: mechanikai, fizikai és kémiai.⁸ Kémiai habosítás során a habosító ágensből képződik gáz, amely habosítja a műanyag szerkezetét. A habosítószer mechanikus elkeverését követően elkezdődik a habképződés. A folyamatot hőközléssel segítik. A habszerkezet kialakítását az alakadás és a szilárdítás követi. A kémiai reakció során különböző bomlástermékek keletkeznek (pl. CO₂, ammónia, víz).⁹ A kémiai habosítószeres szerves vagy szervetlen szilárd vegyületek, amelyek elbomlanak a magas hőmérsékletű ömledékben. Szilárd bomlástermékeik göcképzőként hatnak. Rajtuk kívül nagymennyiségű gáz is keletkezik. A göcköknél kialakult gázbuborékok a lehűlő ömledékben kitágulnak és cellákat képeznek.

5.1. A PET habosítása

PET habosításakor kellő figyelmet kell fordítani az alapanyag szárítására, mert a hidrolízis miatt az ömledék belső viszkozitása csökken, ennek hatására nem alakul ki megfelelő nyomás a fúvóka előtt. Romlik az ömledékstabilitás, a buborékok eloszlása és mérete nem lesz megfelelő. A cellák nem tudják tartani a gömb alakot, a nagyobb átmérőjűek felszakadnak, ezek rossz felületi minőséget okoznak. Az rPET újrahasznosítása során is tapasztalható ez a jelenség, mely komoly problémát jelent, mivel az alapanyag és a késztermék minősége is romlik. A PET regranolátumot 12 órán keresztül szárítottam 140 °C-on, továbbá a kémiai habosítószeren felül lánchosszabbítót adagoltam az alapanyaghoz. Ez a feldolgozás során összeköti a láncokat és javítja a mechanikai tulajdonságait, növeli viszkozitását. (2. ábra)

2. ábra: A lánchosszabbító adalék elvi és tényleges működése¹⁰



[8] Uo.

[9] Dogossy G.: Porózus szerkezetek, in Zsoldos Ibolya (szerk.): *Fejezetek nemfémes anyagok legújabb járműipari kutatási területeiből*, 2015, Széchenyi István Egyetem, Győr, 212–265. o.

[10] Uo.

6. FRÖCCSÖNTÉS

Az egyik legtermelékenyebb feldolgozási technológia a fröccsöntés, ezzel az eljárással jellemzően vékony falú termékeket állítunk elő, a néhány millimétertől a több méteres darabokig.

Kémiai habosítós fröccsöntés esetén szerkezeti habot gyártunk, mert a termék héjfala, amely a temperált szerszám falával érintkezik, általában tömör.¹¹ Folyamatosan a mag felé haladva a termék belsejében nő a habosított részarány. A cellák mérete tekintetében megfigyelhető, hogy a cellaátmérők a termék közepén nagyobbak. A kémiailag habosított fröccsöntési folyamat során önzáró fúvókákat kell alkalmazni, illetve nagyobb torlónyomást, hogy a plasztikálás alatt ne habosodjon az alapanyag.

6.1. Lélegző-szerszám technológia

A megfelelő habosodási szint elérése érdekében a nyomáskülönbségek befolyásolhatóak a szerszámnyitási vagy lélegző-szerszám technikával. A folyamat során a habosítószerrel elkevert polimert befroccsöntik a szerszámüregbe, ahol kialakul a darab kompakt felületi rétege a lehűlés során. Ezt követően a szerszám minimális megnyitásával a tér nő, a nyomás csökken, ezáltal a belül még ömledékállapotú anyag felhabosodik. A szerszámnyitás a szerszámüreg és a fröccsöntőgép beállításának függvénye. Kísérleteim során 0,3 mm nagyságú szerszámnyitást alkalmazok a próbatetek előállítására.¹²

7. FELHASZNÁLT ANYAGOK, MÓDSZEREK

A kísérletek során a kereskedelmi forgalomban kapható, kék színű kristályosított PET regranulátumot (rPET) használtam. A kémiai habosítószer a Tracell IM 7200 volt. A fröccsöntés során 500 g rPET-hez 4%, tehát 20 g habosítószerrel kevertem. Az irodalomkutatás alapján a témában fellelhető adatok szerint ugyanis a 4%-os habosítószer produkálja a legjobb eredményeket. A CESA Extend láncnövelőszert 2%-os arányban kevertem az anyaghoz.

A fröccsöntéskor hagyományos hőre lágyuló polimer anyaghoz tartozó piskóta próbatestet, típust gyártottam. Az Arburg ALLROUNDER 420C Golden Edition fröccsöntőgépet használtam a próbatetek előállítására. A hagyományos fröccsöntési technológiát ötvöztem a lélegző-szerszám technikával. A megfelelő szerszámhőmérséklet elérése érdekében teszteltem a 25 °C, 35 °C és a 45 °C-ra temperált szerszám próbatesteit. A legyártott próbatetek habszerkezetét YXLON Y.CT Modular ipari CT berendezéssel vizsgáltam. Az ütéssel szembeni ellenállást CEAST

[11] FODOR O. – PÓR G.: *Roncsolásmentes és roncsolásos anyagdiagnosztikák*, 2013, TÁ-MOP-4.1.2. Dunaújváros.

[12] DOBROVSZKY K. – RONKAY F.: Minőség-növelt hulladékhasznosítás kétkomponensű fröccsöntés alkalmazásával, in *Műanyag és Gumi*, 49. évf., 2012/2, 48–51. o.

65-45.000 ütőművön MSZ EN ISO 179 szabvány alapján mértem. A próbatesteken szakítóvizsgálatot végeztem az INSTRON 5582 egytetemes szakítógépen, az MSZ EN ISO 527 szabvány alapján.

8. EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

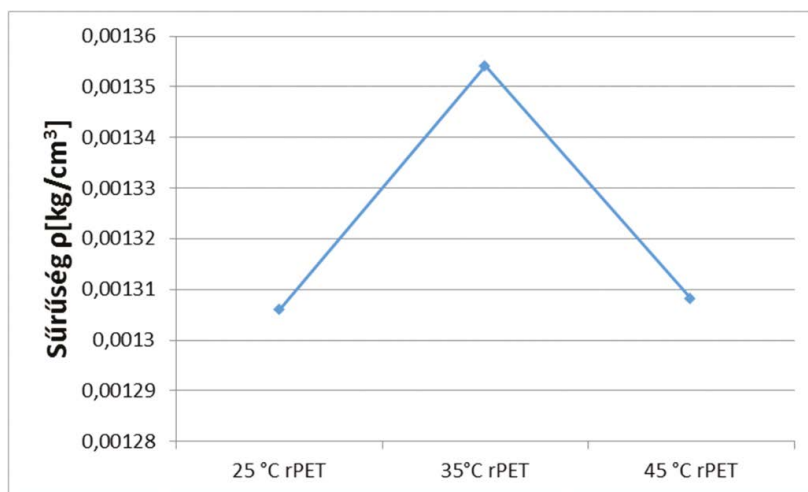
A laboratóriumi kutatómunka alkalmával megvizsgáltam a próbatestek habszerkezetét, sűrűségét, továbbá a mechanikai tulajdonságait.

8.1 Tömeg, térfogat, sűrűség mérés

A kutatás során megvizsgáltam, hogy a habosítatlan rPET sűrűségére milyen mértékben van hatással a szerszámhőmérséklet.

Az eredményekből kiderült, hogy a szerszámhőmérséklet, ha csak kis mértékben is, de hatással van a próbatest sűrűségére. A 35 °C fröccsöntés mellett készült próbatestek átlaga a 25 °C-osoknál 3,8%-kal, míg a 45 °C-osoknál 3,1%-kal nagyobb sűrűséget mutatott. Így az optimális cellaképződés elérése érdekében célszerű a szerszámot 35 °C-ra temperálni. (3. ábra). A habosítószer és a lélegzőszerszám technológia segítségével az anyag kitölti a szerszámüreget, ugyanakkor némi degradáció jelentkezik és a felületi minőségben is visszaesés mutatkozik.

3. ábra: A szerszámhőmérséklet hatása a sűrűségre

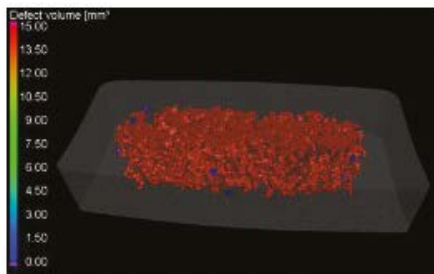


A habosítás egyik kedvező hatása a tömeg csökkenése. A kialakult cellastruktúra miatt a próbatestek sűrűsége lecsökken. Átlagosan 14,82%-al alacsonyabb a habosított rPET sűrűsége. A láncnövelőszerrel habosított rPET sűrűsége pedig 12,37%-al kevesebb, mint a habosítatlan rPET-é.

8.2. Habszerkezet

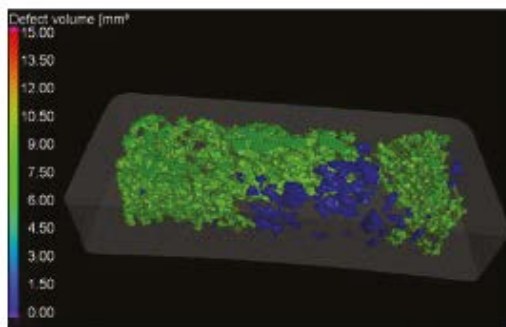
CT berendezéssel vizsgáltam meg a próbatestek habszerkezetét. A 4. ábrán az rPET és 4% habosítószer próbatest egy 3mm-es szakaszának 3D-s felvétele látható. A termék átlagos porozitása 15,05%. A héjfal átlagos nagysága 0,526 mm. A vizsgált darab cellasűrűsége átlagosan 12,67 db/ mm³. Az átlagos cellaátmérő 283µm.

4. ábra: rPET +4 % habosítószer CT felvétele



Az 5. ábrán az rPET, 4% habosítószer és 2% láncnövelőszerrel gyártott próbatest 3mm-es szakaszának 3D-s felvétele látható. Az átlagos porozitás számítása során alacsonyabb értéket kaptam, mint a láncnövelőszer nélküli próbatestek vizsgálatánál, ez az érték 12,42%. Ennek oka, hogy a teljes üreges térfogat vizsgálata esetén szintén alacsonyabb értékeket kaptunk, mind a cellaszám, mind a cellasűrűség csökkent a láncnövelőszer hatására. A cellasűrűség tekintetében 1,116 db/ mm³ a visszaesés mértéke. Nem csak a cellaszám, hanem a cellaátmérők is kisebbek lettek. A láncnövelőszerrel kevert termékben ugyanis átlagosan 273 µm átmérőjűek a cellák. Az átlagos cellaátmérő szórása ugyanakkor relatív magas, ennek oka, hogy a mag réteg is egyenletlenül habosodott a folyamat során.

5. ábra: rPET + 4% habosítószer +2% láncnövelő CT felvétele



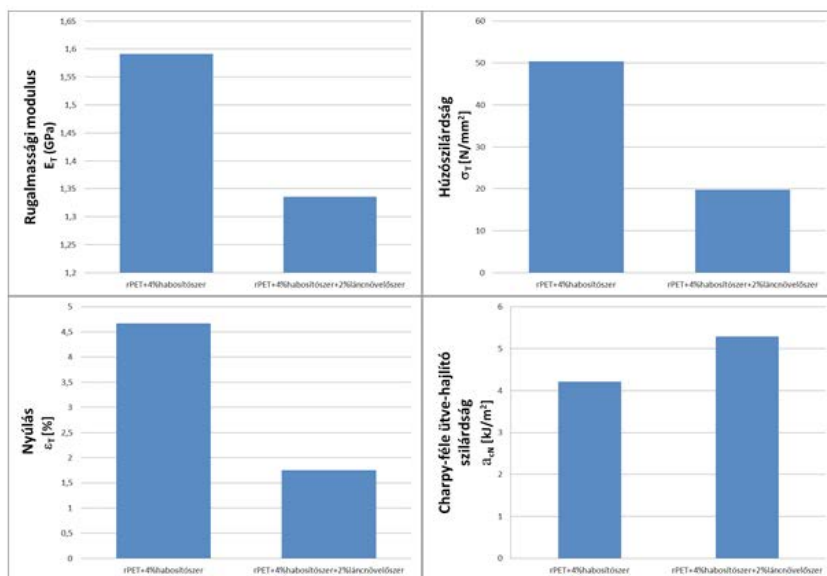
8.3. Mechanikai vizsgálatok

Megvizsgáltam, hogy a láncnövelőszer milyen hatással van a mechanikai tulajdonságokra. Az eredményeket a 6. ábra összesíti.

A Youngmodulusértékében 16,08%-os csökkenést mutatott a mért eredmények átlaga. Miután megszűnik a feszültség és az alakváltozás linearitása, a nyakképződés megkezdése előtt az rPET próbatestek instabillá válnak. Az alakváltozás a kisebb szilárdságú, rendezetlenebb szerkezetben folytatódna, de a cellák miatt instabillá vált anyag az állandósult folyás szakasz megkezdése előtt hirtelen törést szenved. A rendezetlen cellaképződés miatt a láncnövelővel kevert próbatest mutat alacsonyabb húzószilárdságot. Valódi nyúlást nem tapasztaltunk a habosított rPET vizsgálatánál, mert az hamar rideg törést szenvedett. Az adatokból következtethető, hogy ugyan csekély mértékben, de a láncnövelőszer hatására az egyenetlen cellaképződés miatt alacsonyabb nyúlás volt tapasztalható.

A Charpy-féle ütve-hajlító vizsgálat során a habosított rPET próbatestein nem végeztem bemetszést, mert a kristályos szerkezet és a cellastruktúra miatt anélkül is végbemegy a rideg törés. Megfigyelhető, hogy a 2% lánchosszabbító szer tartalmú darabok ütmunkával szembeni ellenállása nagyobb, mint a csupán habosítotté. Fontosnak tartom megjegyezni, hogy az egyenetlen cellaeloszlás következtében a vizsgálat során a láncnövelő tartalmú próbatestek több irányban megrepedtek és akár 4-5 darabra törtek.

6. ábra: A láncnövelőszer hatása a mechanikai tulajdonságokra



9. KONKLÚZIÓ

Kutatásom célja az egyre nagyobb mennyiségben megjelenő PET minőség-növelt újrahaznosítása kémiai habosítással. Laboratóriumi kísérleteim során megvizsgáltam a szerszámhőmérséklet hatását a fröccsöntött habosítatlan rPET tulajdonságaira. A vizsgálatok rámutattak, hogy a hőmérséklet módosításával megváltoznak az rPET mechanikai tulajdonságai, ha csak csekély mértékben is. A szerszám hőmérsékletének csökkentésével ridegebb, míg a hőmérséklet növelésével szívósabb műanyagot kaphatunk. A feldolgozás előtt kellően ki kell szárítani az alapanyagot, a megfelelő reológiai tulajdonságok elérése érdekében. Negatívum ugyan, hogy némi degradáció jelentkezik és a felületi minőségben is visszaesés mutatkozik, de a sűrűség és az anyagfelhasználás lehetőségeinek bővülése, valamint a tömeg tekintetében pozitív változás érhető el. A láncnövelőszerek alkalmazása nem hozta a kívánt eredményt. A kutatás jelen fázisában a próbatestek az elvárásnak részben felelnek meg, mivel a morfológiai és mechanikai tesztek során alulteljesítettek. További szándékom a mechanikai tulajdonságok optimalizálása.

Bízom benne, hogy a teljes kutatás lezárását követően egy olyan anyag pontos összetételét és előállítási lépéseit határozhatom meg, amely nem csak az innovatív ipari fejlesztések, hanem a környezetvédelem egyik mérföldköve is lesz.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- BACH, CRISTINA – DAUCHY, XAVIER – CHAGNON, MARIE-CHRISTINE – SERGE ETIENNE: *Chemical migration in drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy*, 2012, HAL, France.
- DOBROVSKY K. – RONKAY F.: Minőség-növelt hulladékhasznosítás kétkomponensű fröccsöntés alkalmazásával, in *Műanyag és Gumi*, 49. évf., 2012/2, 48–51. o.
- COCCORULLO, I. – MAIO, L. DI – MONTESANO, S. – INCARNATO, L.: *Theoretical and experimental study of foaming process with chain extended recycled PET*, 2009, Express Polymer Letters, Salerno, 84–96.
- CZVIKOVSKY T. – NAGY P. – GAÁL J.: *A polimertechnika alapjai*, 2000, Műegyetemi Kiadó, Budapest.
- DOGOSSY G.: Porózus szerkezetek, in Zsoldos Ibolya (szerk.): *Fejezetek nemfém anyagok legújabb járműipari kutatási területeiből*, 2015, Széchenyi István Egyetem, Győr, 212–265. o.
- FARKAS F.: *A műanyagok és a környezet*, 2004, Akadémiai Kiadó, Budapest.
- FODOR O. – PÓR G.: *Roncsolásmentes és roncsolásos anyagdiagnosztikák*, 2013, TÁMOP-4.1.2 Dunaújváros.
- NAGY B.: *Újrahaznosítási ismeretek*, 2011, Szent István Egyetem, Gödöllő.