

Újrahasznosított PET palack értéknövelése kémiai habosítással

Increasing Value of Recycled PET Bottle with Chemical Foaming

Dr. DOGOSSY Gábor, NAGY Viktor

Széchenyi István Egyetem, Anyagtudományi és Technológiai Tanszék,
9026 Győr, Egyetem tér 1., dogossy@sze.hu, http://att.sze.hu/

ABSTRACT

In this paper we presented enhanced recycling with chemical foaming of a large amount generated PET bottle waste. The goal was to produce a product with closed-cell integral foam structure. The foam structure, density distribution and mechanical properties were examined of the manufactured product using a variety of destructive and non-destructive methods.

ÖSSZEFOGLALÓ

Cikkünkben a nagy mennyiségben keletkező PET palack hulladékának értéknövelt újrahasznosítását mutatjuk be kémiai habosítással. A célunk zárt cellás integrál habszerkezetű termék előállítását volt. A gyártott termék habszerkezetét, sűrűség eloszlását valamint mechanikai tulajdonságait vizsgáltuk különböző roncsolásos és roncsolás-mentes eljárás segítségével.

Kulcsszavak: újrahasznosítás, rPET, kémiai habosítás

1. BEVEZETÉS

Az polimerek térnyerése óriási méreteket öltött az elmúlt évtizedekben, felhasználási mennyiségük évről-évre növekszik. Legnagyobb mértékben az élelmiszer és csomagolóipar alkalmazza őket [1]. Ezeknek a termékeknek az életciklusa rövid, nagyon hamar hulladékká válnak. Az egyre nagyobb mennyiségben keletkező hulladék PET palackok hasznosítása ezért egyre égetőbb probléma, főleg a kínai piac egyre csökkenő felfelvőképessége miatt.

A PET anyagában történő újrahasznosítására kémiai vagy fizikai lehetőségek vannak. A kémiai eljárások alatt különféle reagensek segítségével a poliésztert alkotóelemeire bontják, amelyek aztán monomerként szolgálhatnak PET, illetve egyéb polimerek előállításához [2]. Ezzel szemben a fizikai módszerek energiatakarékosabbnak mondhatók, ugyanis megőrzik az anyagba előzőleg befektetett energiát. Emellett azonban az újrahasznosított anyag degradálódik, tulajdonságai a használat során romlanak [3]. Ezt persze többféle módon meg lehet akadályozni. Egy lehetőség, ahogy Dobrovcsky [4-5] is tette, kétkomponensű fröccsöntés alkalmazása, amely során a külső rétegben gyári anyagot használt, a magban pedig reciklált vegyes hulladékot használt, így elérve a minőség-növelt újrahasznosítást. Másik lehetőség, a sokak által alkalmazott üvegszál erősítéses kompozit létrehozása. Ronkay és társa [6] az rPET törékenységét, és gyenge mechanikai tulajdonságait kívánta javítani, amelyet etilén-terpolimer és rövid üvegszál adalékolással el is értek. Az általuk fejlesztett anyag tulajdonságai a kereskedelmi forgalomban kapható anyagokkal összemérhető tartományba esett.

A polimer hab fogalma alatt olyan kétfázisú rendszert értünk, amelyben statisztikus eloszlású, változó méretű gázbuborékok találhatók polimer mátrixba ágyazva. Habosított termék készítésére szinte az összes hőre lágyuló, illetve számos térhálós polimer is alkalmas. A habosítási technológiák alapvetően három féle csoportba sorolhatók: mechanikai, fizikai és kémiai. A kémiai habosítás során gáz képezhető kémiai habosítószer adagolásával, amelyek a feldolgozási művelet során a hő hatására elbomlanak, miközben a típusuktól függő gázt termelnek (pl. CO, CO₂, N₂, NH₃) [7].

A PET az újrahasznosítás során lánc-törédelődést szenved, amely az ömledék viszkozitás csökkenésében is megnyilvánul. Ez részben a feldolgozás során okoz nehézségeket, részben a kémiai habosítás során. Ezért kutatók ún. lánc-növelő adalékok segítségével javították, az újrahasznosított PET habosíthatóságát [8]. Molnár [9] cikkében a technológiai paraméterek hatását vizsgálta a lánc-növelővel és habosítóval fröccsöntött rPET habszerkezetére. Megállapította, hogy a megfelelő minőségű habképződéshez nagy átkapcsolási pontot

kell alkalmazni (befröccsöntéskor több anyagot kell bejuttatni a szerszámba), amelyet kis utónyomásnak kell követni. A megfelelő esztétikai megjelenés eléréséhez közepes szerszám hőmérsékletet állapított meg.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK, MÓDSZEREK

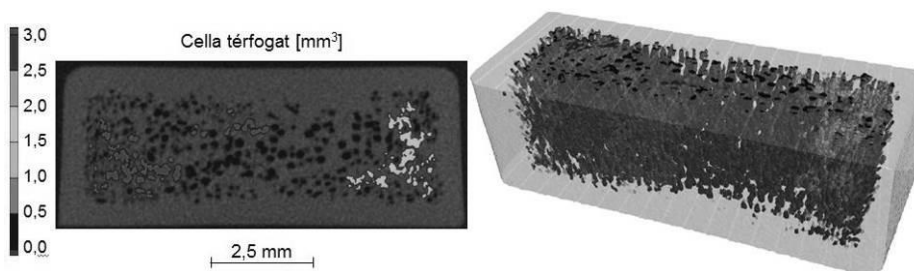
A kísérletek során a kereskedelmi forgalomban kapható, kék színű kristályosított PET regranulátumot (rPET) használtunk. A kémiai habosítást a Tramaco cég által gyártott Tracel IM 7200 endoterm reakciójú habosítószer 4% arányú adalékolásával (rPET+4% hab) érték el. A próbatesteket Arburg Allrounder 420C típusú fröccsöntőgépen, minimális fröccsnyomással, utónyomás nélkül, ún. „lélegző” szerszám technológiával gyártottuk. A technológia lényege, hogy a befröccsöntés, és plasztikálás után a szerszámot 0,1mm-re megnyitjük, ezzel csökkentve a belső nyomást, lehetőséget adva a habosodásra. A szerszámot 35°C-ra temperáltuk. A gyártott termékek habszerkezetét YXLON Y.CT Modular ipari CT berendezéssel vizsgáltuk, a kapott eredményeket saját fejlesztésű szoftverrel értékeltük ki. A darabok sűrűségét Archimédész törvénye alapján határoztuk meg. Az ütéssel szembeni ellenállást Ceast Resil Impactor Junior típusú ingás ütőművön MSZ EN ISO 179 szabvány alapján mértük. A kvázi-statisztikus mechanikai vizsgálatokat (húzás, hajlítás) Zwick Z020 típusú univerzális szakítógéppel állapítottuk meg, az MSZ EN ISO 527 valamint MSZ EN ISO 178 szabványok alapján.

3. EREDMÉNYEK, KIÉRTÉKELÉSÜK

A fröccsöntött próbatestek vizsgálati során kitértünk a habszerkezet jellemzésére, a termékek sűrűségére valamint mechanikai tulajdonságokra. A következő alfejezetekben ismertetjük a kapott eredményeket.

3.1. Habszerkezet vizsgálat

Az habosított darabok vizsgálatát ipari CT berendezéssel kezdtük meg. Az 1. ábrán egy 3mm-es szakasz 2D-s és 3D-s felvétele látható, a cella térfogatok feltüntetésével. A nyers adatok (RAW file-ok) további feldolgozását saját fejlesztésű szoftver segítségével hajtottuk végre, a kapott adatokat az 1. táblázatban összesítettük. A termék átlagos porozitása 9,15%-ra adódott, a nem habosodott héj réteg nagysága pedig 0,489mm lett. Érdekes adat, hogy a termékünk átlagos cella sűrűsége 12,22 db/mm³-re jött ki, amely már a jól habosodott termékekre jellemző. Az átlagos cella átmérő szórása viszonylag nagy, azonban ez annak a következménye, hogy a habosodás szempontjából három réteget tudunk megkülönböztetni, egy habosítatlan héj réteget, egy habosodott mag réteget (egyenletes, viszonylag nagy cella átmérők) és egy köztes ún. átmeneti réteget, ahol a cellák mérete egyenetlen eloszlású, és kisebb, mint a magban.



1. ábra

A fröccsöntött darabok vizsgált szakaszának CT felvételei

1. táblázat

A fröccsöntött darabok habszerkezetének tulajdonságai

Átlagos héj vastagság [mm]	0,489±0,042
Átlagos héj arány [%]	24,5±2,1
Átlagos porozitás [%]	9,15±0,97
Átlagos cella sűrűség [db/mm ³]	12,22±0,84
Átlagos cella átmérő [μm]	82,3±16,1

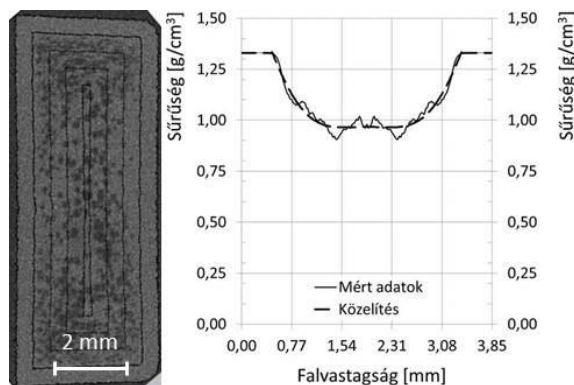
3.2. Sűrűség mérés

A próbatestek gyártása után az első ellenőrzésként tömegmérést végeztünk, amely alapján a habosított darabok tömegcsökkenése 2,58g-ra adódott (12,13g-ról 9,55g-ra), ami 21,3% csökkenést jelentett. Ez alapján arra számítottunk, hogy a termék sűrűsége is ennyivel fog csökkenni. A mérések alapján azonban a sűrűség csökkenés 0,27g/cm³-re adódott (1,33g/cm³-ről 1,06g/cm³-re), ami „csak” 20,3% csökkenést jelentett (2. táblázat). Ennek magyarázata valószínűleg az, hogy a habosítószer hatására a termék kristályos részaránya megváltozott, ami eredményezhet sűrűség változást, ennek feltárására DSC vizsgálatokra lesz szükség. A 2. ábrán a CT-felvételek alapján mért sűrűség eloszlása látható a keresztmetszet mentén, valamint a mérés alapjául szolgáló kép. Összehasonlítva a 2. táblázatban közölt mérési adatokkal megállapíthatjuk, hogy az általunk kifejlesztett szoftver megfelelő pontossággal ad információt a termék sűrűségére vonatkozóan. Az ábra alapján itt is megfigyelhető a korábban már említett 3 réteg. A héj nagysága 0,5mm körüli, az átmeneti réteg 0,8mm körüli (ez a kettő oldalanként megismétlődik), míg a mag réteg 1,4mm körülire adódik.

2. táblázat

A fröccsöntött darabok sűrűsége

	Sűrűség			
	egybe [g/cm ³]	héjban [g/cm ³]	átmenetben [g/cm ³]	magban [g/cm ³]
rPET	1,33±0,001	1,34±0,01	-	1,33±0,001
rPET+4%hab	1,06±0,01	1,29±0,03	1,00±0,02	0,95±0,02



2. ábra

A fröccsöntött darabok sűrűség eloszlása a keresztmetszet mentén, a CT felvételek alapján

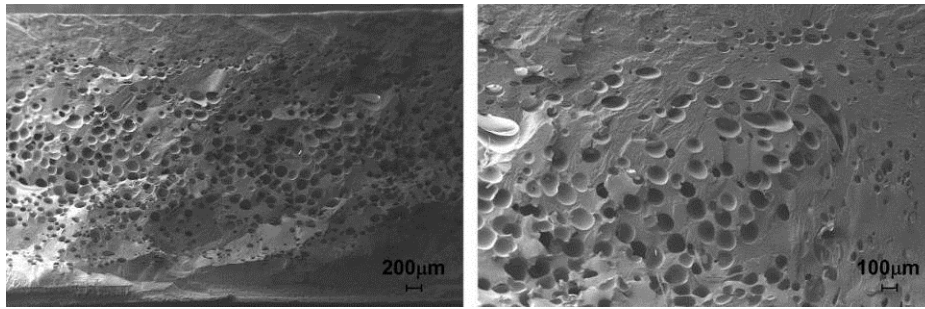
3.2. Mechanikai vizsgálatok

A habosított és habosítatlan próbatestek mechanikai tulajdonságait, az összehasonlíthatóság érdekében sűrűsége fajlagosítottan a 3. táblázatban foglaltuk össze. Ahogy az irodalom alapján várható volt, a húzó és üté tulajdonságok csökkenést mutatnak, a tömör anyaghoz képest, míg a hajlító tulajdonságoknál növekedést tapasztaltunk. Ez a jelenség a szendvicsszerkezetű kompozitoknál jól ismert, és alkalmazott eljárás a hajlító merevség növelése céljából. A hajlító vizsgálat során azt tapasztaltuk, hogy míg a tömör rPET szívós jellegű (nem tört el), addig a habosított rPET rideg jellegű töretet mutatott. Az összehasonlíthatóság érdekében ezért hajlító szilárdság helyett a 6% lehajláshoz (1,5h) tartozó határhajlító feszültséget határoztuk meg. A töretfelületről készített SEM felvételen (3. ábra) szintén megfigyelhető a 3 réteg, valamint az eltérő cellaméretek az átmeneti és mag rétegben.

3. táblázat

A fröccsöntött darabok sűrűsége fajlagosított mechanikai tulajdonságai

	Szakítás		Hajlítás		Ütés
	E [GPa·cm ³ /g]	σ [MPa·cm ³ /g]	E [GPa·cm ³ /g]	σ _{1,5h} [MPa·cm ³ /g]	a _{cN} [kJ·cm ³ /(g·m ²)]
rPET	2,17	44,51	0,538	34,64	1,70
rPET+4%hab	1,52	15,73	0,722	47,79	0,73
Változás [%]	-30	-65	34	38	-57



3. ábra

A hajlítással eltört habosított darabok SEM felvételei

3. KONKLÚZIÓ

Munkánk során célul tűztük ki, hogy az egyre nagyobb mennyiségben keletkező PET palack hulladékot kémiai habosítással újrahasznosítsuk, úgy, hogy ne romoljanak a későbbi reciklási tulajdonságai. A kutatás során sikerült zárt cellás integrál habszerkezetű terméket előállítani. Az újrahasznosított habosított próbatestek tömegcsökkenése és sűrűség csökkenése is 20% körüli lett. A fajlagos mechanikai tulajdonságai közül a hajlító merevsége és szilárdsága 30%-nál is nagyobb lett, mint a tömör rPET-nek, húzó és ütő tulajdonságai pedig sokkal rosszabbak lettek. További vizsgálatként a hangszigetelő képesség változásának mérését tartjuk még fontosnak.

4. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. A kutatás infrastruktúrája az Országos Tudományos Kutatási Alap által biztosított forrásból az OTKA K 109224 azonosító számú, „Csökkentett adaléktartalmú égésgátolt kompozitok fejlesztése reciklált PET értéknövelése érdekében” című projekt keretében valósult meg.

5. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] L. Buzási: A műanyag csomagolóanyag gyártás helyzete Magyarországon 2013/2014-ben, Műanyag és Gumi, 2014, 51/11, pp.401-407
- [2] F. P. La Mantia, M. Vinci: Recycling poly(ethylene terephthalate), Polymer Degradation and Stability, 1994, 45, pp. 121-125
- [3] J. M. Lusinchi, Y. Pietrasanta, J. J. Robin, B. Boutevin: Recycling of PET and PVC wastes. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69, pp. 657-665
- [4] K. Dobrowszky: Upcycling of polymer waste from automotive industry, Periodica Polytechnica – Mechanical Engineering, 2011, 55/2, pp. 73-77
- [5] K. Dobrowszky, F. Ronkay: Minőség-növelt hulladékhasznosítás kétkomponensű fröccsöntés alkalmazásával, Műanyag és Gumi, 2012, 49/2, pp. 48-51
- [6] F. Ronkay, D. Kasza: Reciklált PET műszaki alkalmazhatósága, Műanyag és Gumi, 2014, 51/3, pp. 88-9
- [7] T. Czvikovszky, P. Nagy, J. Gaál: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000
- [8] I. Coccorullo, L. Di Maio, S. Montesano, L. Incarnato: Theoretical and experimental study of foaming process with chain extended recycled PET, Express Polymer Letters, 2009, 2, pp. 84-96
- [9] B. Molnár: The Effect of Technological Parameters on the Foaming of Injection Molded, Recycled PET. Acta Technica Jaurinensis, 2014, 7/1, pp. 1-10