

Turfa E, Dogossy G, Ronkay F, *Anyagok Világa (Materials World)* 2 (2013) 50-58

Reciklált PET tulajdonságainak javítása reaktív extrúzióval

Turfa Eszter¹, Dogossy Gábor², Ronkay Ferenc¹

¹*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék; 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.; ronkay@pt.bme.hu*

²*Széchenyi István Egyetem, Anyagtudományi és Technológiai Tanszék, 9026 Győr, Egyetem tér 1.*

Absztrakt

Reciklált PET darálékból hoztunk létre minőségnövelt alapanyagot, multifunkciós molekula lánchossz-növelő adalékanyag felhasználásával. A reaktív extrúziót követően a regranulátum folyóképessége erőteljesen csökkent, ami a molekulatömeg növekedésére utal. Ez a változás befolyásolta az anyag termikus és mechanikai tulajdonságait, 2% lánchossz-növelő mesterkeverék tartalommal sikerült lényegesen emelni a reciklált PET ütőszilárdságát.

Kulcsszavak: PET, újrahasznosítás; polimer molekula lánchossz-növelés; reaktív extrúzió

Bevezetés

A magyarországi PET felhasználás – a világ többi részéhez hasonlóan – közel lineárisan, évi mintegy 7%-kal növekszik, s 2011-ben meghaladta a 66 ezer tonnát [1]. Az anyag elsődleges alkalmazási területe a csomagolóipar, ahol tipikusan palackokat gyártanak belőle, ezek viszont rövid élettartamuk miatt gyorsan a hulladékba kerülnek. A szelektív hulladékgyűjtés fejlesztésével egyre nagyobb mennyiségű PET választható le a lerakókba s égetőbe kerülő hulladékaramból, azonban az anyag fizikai újrahasznosításához számos problémát meg kell oldani.

A legnagyobb gondot az újrahasznosítás során fellépő degradáció, azaz molekulatömeg-csökkenés okozza, amit a nem megfelelő szárítás miatti nedvességtartalom és a szennyezők tovább fokozhatnak [2]. A rövidült molekulaláncok miatt drasztikusan lecsökken az anyag viszkozitása, ami nem csak feldolgozási nehézségeket okoz, hanem a másodlagos anyagból készült termékek tulajdonságaira is hatással lehet.

A lánchossz-növelő adalékok reaktív funkciók csoportjaik révén kémiai kapcsolatot teremtenek a degradálódott PET molekulák láncvégei között, ez által emelik az ömledékszilárdságot. Ennek köszönhetően a másodlagos anyag feldolgozása olyan technológiákkal is megvalósítható, amelyek a nagy folyóképesség következtében korábban nem jöhettek számításba, így például a profilextrudálás vagy a habosítással is megfelelő minőségű termékeket eredményezhet [3].

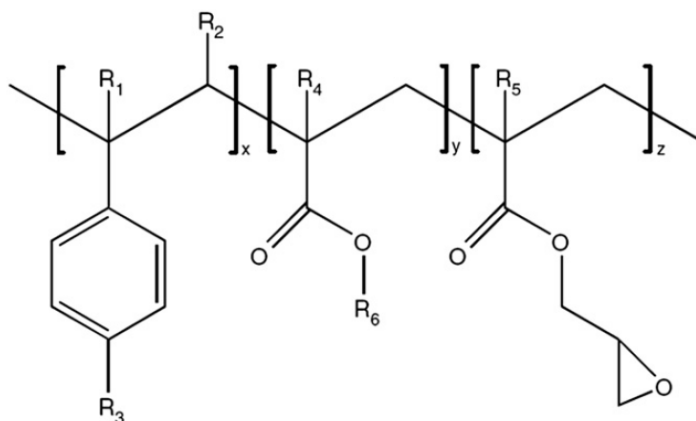
A szakirodalomban több eredmény található a polimerlánchossz-növelő adalékok reológiai hatásairól [4-5], azonban a reciklált PET kristályosodására és mechanikai

Turfa E, Dogossy G, Ronkay F, *Anyagok Világa (Materials World)* 2 (2013) 50-58

tulajdonságaira vonatkozó hatások még nem teljes körűen feltártak, így jelen kutatás célja ezen vizsgálatok elvégzése és értékelése.

Felhasznált anyagok és mérési módszerek

A kísérletekhez a Fe-Group Invest Zrt által válogatott, tisztított és darált PET palack hulladékot használtam (átlagos határviszkozitás $IV=0,8$ dl/g), az alkalmazott molekula lánchossz-növelő adalékanyag pedig CESA-extend NCA0025531-ZA volt (Clariant), ami Joncryl ADR 4368 (Johnson Polymers) típusú epoxi-bázisú sztirol-akril multifunkciós oligomer reagenst tartalmazott (1. ábra).

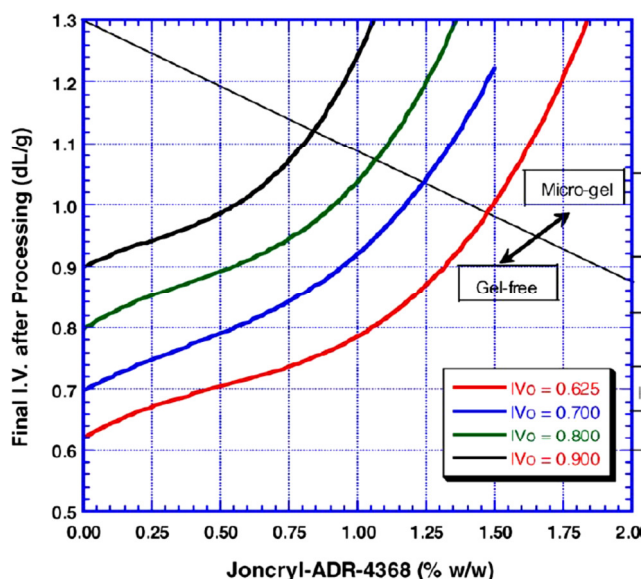


1. ábra. A Joncryl lánchossz-növelő adalékanyag kémiai szerkezete (R_1 - R_5 : H, CH_3 vagy hosszabb alkil-csoportok, vagy ezek kombinációi; R_6 : alkil csoport; x, y és z 1 és 20 közötti érték) [6]

A többfunkciós lánchossz-növelő adalék nagyobb arányú alkalmazása nem kívánt térhálósodást okozhat a reaktív extrúzió során, ami a feldolgozási tulajdonságok romlásához vezető gélesedést okozhat. Az általunk alkalmazott láncnövelő adalékanyag feldolgozási ablaka ilyen tekintetben szélesnek mondható, a felhasznált PET darálékból készített regranulátum esetében csak 1% fölötti aránynál lépne fel gélesedés. A felhasznált CESA-extend mesterkeverékben a lánchossz-növelő tartalom 50% alatti, így kísérleteink során 1 és 2% mesterkeverék tartalmú összetételeket vizsgáltunk, hogy a gélesedést elkerüljük.

A reaktív extrúzió Labtech Scientific LTE 26-44 típusú ikercsigás extruderrel történt (L/D arány: 40), a zónahőmérséklet a garattól a szerszámig: 230-235-240-245-250-255-260-265-270-265°C, a csiga fordulatszáma 100 rpm volt. A mesterkeveréket 1 és 2 m% arányban kevertük a PET darálékhoz. A regranulátumból Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 berendezéssel fröccsöntöttünk 10 mm x 4 mm keresztmetszetű „piskóta” próbatesteket, a zónahőmérséklet a garattól a fúvókáig: 260-265-270-275°C, a fröccsnyomás 1200 bar, a szerszámhőmérséklet 60°C, a hűlési idő pedig 30 s volt.

Turfa E, Dogossy G, Ronkay F, *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2013) 50-58*



2. ábra. Az extrudálás utáni határviskozitás változás a Joncryl lánchossz-növelő adalékanyag tartalom függvényében, valamint a gélesedési határ [6]

A folyóképesség méréseket CEAST 7027.000 típusú, számítógép-vezérlésű kapilláris plaztométerrel, 260°C-on 2,16 kg terheléssel végeztük a regranulátumon.

A DSC mérések során a próbatestekből kivágott mintákat vizsgáltuk TA Q2000 típusú berendezéssel, két felfűtési ciklust alkalmazva 10 fok/perc felfűtési és lehűtési sebességgel, 10-270°C hőmérséklettartományban. A kristályosság számolásánál lineáris alapvonal illesztést használtunk, a teljesen kristályos anyag olvadáshőjét a szakirodalomból vettem át: 140 J/g.

A DMA méréseket TA Q800 típusú berendezéssel, hárompontos-hajlító elrendezéssel mértük, 1 Hertz frekvenciát és 15 μ m amplitúdójú lehajlást alkalmazva, 20-80°C között.

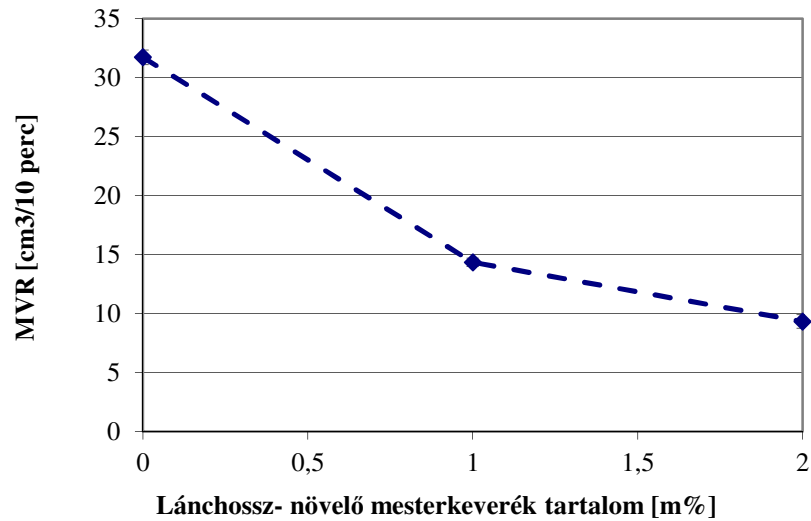
A szakítóvizsgálatok Zwick Z020 berendezésen 20 mm/perc szakítósebességgel, szobahőmérsékleten történtek, a Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatokhoz pedig Ceast Resil Impactor Junior típusú számítógép vezérlésű ütőművet használtunk, 2J energiájú kalapáccsal, szobahőmérsékleten. A mechanikai vizsgálatokhoz a fröccsöntött próbatesteket használtunk, a Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatában V-alakú bemetszést alkalmazva.

Eredmények

A folyóképesség mérések eredményeit a 3. ábra mutatja. Az adalékotlan regranulátum 32 cm³/10 perc értékét a molekula lánchossz-növelő mesterkeverék már 1% arányánál is 14-re csökkentette, 2% arányánál pedig ez 9-re módosult.

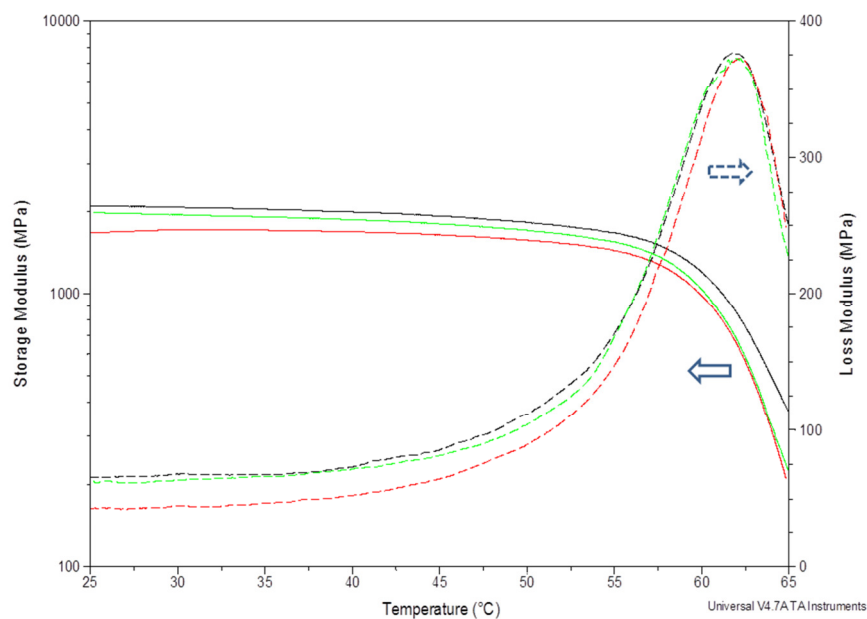
A folyóképesség csökkenés molekulatömeg-növekedésre utal. Feltételezhető, hogy 1% adalékanyag lényegesen megnöveli a polimerláncok hosszát, a 2% arány pedig valószínűleg a molekulaláncon belüli elágazások gyakoriságát növeli, köszönhetően a lánchnövelő adalék több-funkciós molekula-szerkezetének.

Turfa E, Dogossy G, Ronkay F, *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2013) 50-58*



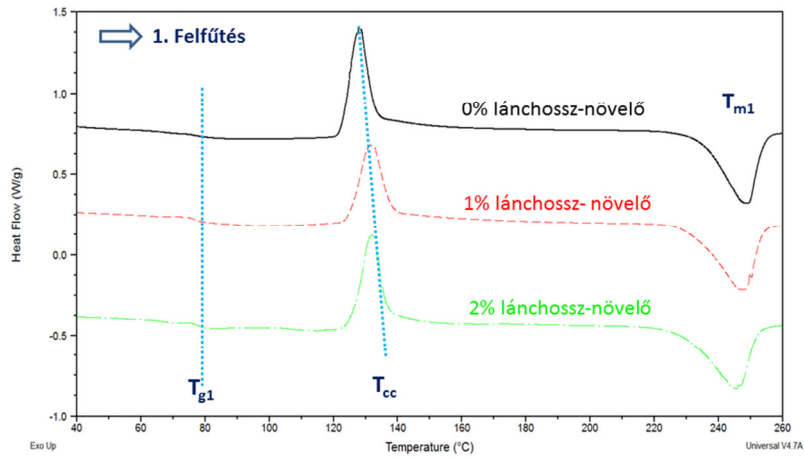
3. ábra. A lánchossz-növelő tartalom hatása a reciklált PET folyási indexére

A DMA vizsgálatok során megállapítottuk, hogy a molekula lánchossz-növelő adalék sem a reciklált PET tárolási modulusát, sem a veszteségi modulus maximumának helyét (ami az üveges átmeneti hőmérsékletre utal), nem befolyásolta lényegesen 4. ábra).

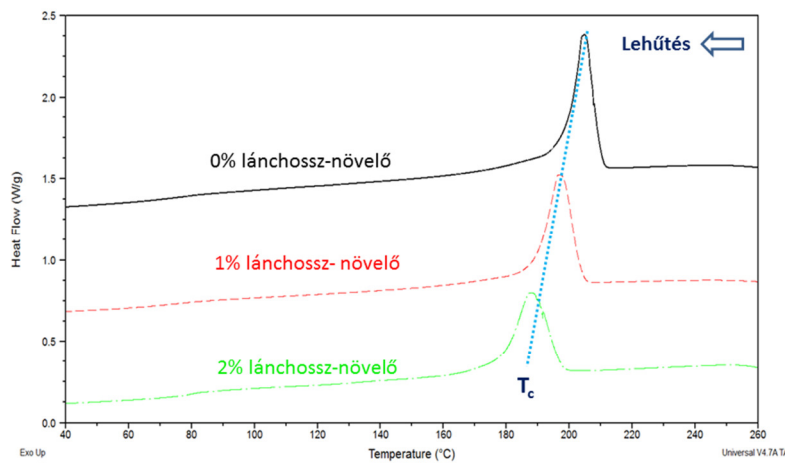


4. ábra. Reciklált PET DMA görbői (fekete vonal: 0% lánchossz-növelő; piros vonal: 1% lánchossz-növelő; zöld vonal: 2% lánchossz-növelő)

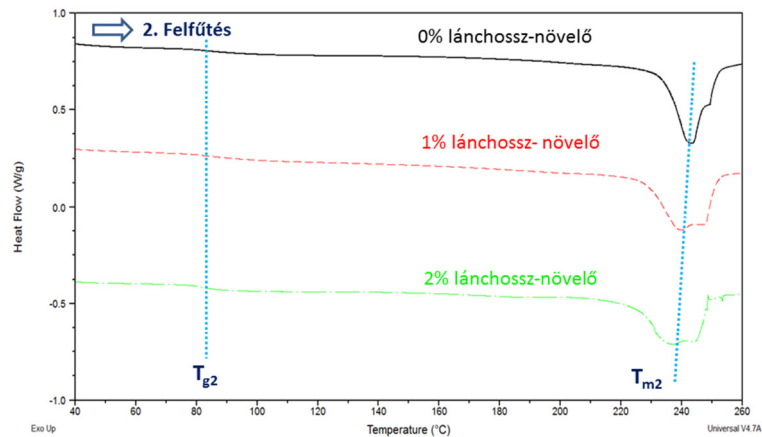
Turfa E, Dogossy G, Ronkay F, *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2013) 50-58*



a.)



b.)



c.)

5. ábra. Reciklált PET DSC görbéi **a.)** első felfűtéshez tartozó görbék; **b.)** lehűtéshez tartozó görbék **c.)** második felfűtéshez tartozó

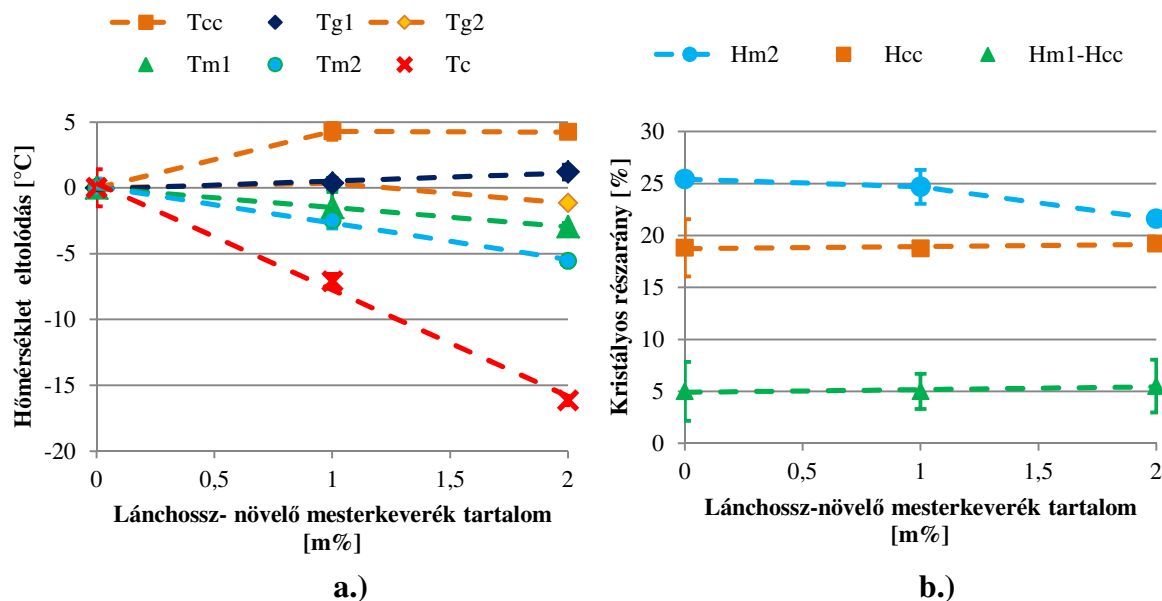
Turfa E, Dogossy G, Ronkay F, *Anyagok Világa (Materials World)* 2 (2013) 50-58

A DSC vizsgálatoknál két-felfűtéses módszer alkalmaztunk. Az első felfűtés során az üveges átmeneti hőmérsékleten (T_{g1}) és a kristályolvadáson (T_{m1}) kívül kristályosodási csúcsot is észleltünk (T_{cc} : cold crystallization), amely molekula láncnövelő alkalmazása esetében magasabb hőmérsékletre tolódott (5/a. ábra). A 5/b. ábra a lehűlés során jelentkező kristályosodást mutatja. Megállapítható, hogy a láncnövelő adalékanyag tartalom növekedésével a kristályosodási hőmérséklet (T_c) lefelé tolódott, a kialakuló kristályos részarány (ami a csúcs alatti területtel arányos) pedig csökkent. A második felfűtés során kristályosodás nem történt, köszönhetően a megelőző kisebb hűtési sebességnek (5/c. ábra).

A DSC vizsgálatokból meghatározható eredményeket az 6. ábra foglalja össze. Az 6/a. ábra a jellegzetes átmeneti hőmérsékletek változását mutatja, s az adalékolatlan PET-hez képesti eltolódásokat mutatja. A legnagyobb változás a lehűlés során kialakuló kristályosodás hőmérsékletében volt tapasztalható, a láncnövelő tartalom ezt közel lineárisan csökkentette, 2% aránynál -16°C -os eltolódást okozva. Szintén lineáris, ám kisebb mértékű csökkenés volt tapasztalható az első és második felfűtés során kapott kristályolvadási hőmérsékletben. A DSC mérésekből meghatározható kristályos átmeneti hőmérséklet nem változott lényegesen sem az első, sem a második felfűtés során, ami egybevág a DMA mérések során tapasztaltakkal. Az 1. felfűtés során történő kristályosodási hőmérsékletet a lánchossz-növelő tartalom mindkét aránynál hasonlóan, 4°C -kal növelte.

Az 6/b. ábra a kristályosodási, illetve olvadási csúcsok területéből meghatározható kristályos részarányokat mutatja. A H_{cc} az első felfűtés során történő kristályosodás mértékére utal, ez a lánchossz-növelő adalék arányának függvényében nem változik szignifikánsan. A $H_{m1}-H_{cc}$ a minták kezdeti kristályosságára utal (a teljes olvadási entalpiából kivontuk a felfűtés során történő kristályosodási entalpiát), ez szintén nem változott lényegesen az adaléktartalom növelésével. A H_{m2} a lehűtés során kialakuló kristályos részarányt jelzi, ez az érték 1% lánchossz-növelő tartalomnál nem változik lényegesen, ám 2% aránynál csökkenést mutat, ami szintén lehet a molekulaláncokon belüli növekvő számú elágazások következménye, amik gátolják a rendezett kristályos szerkezet kialakulását. Ez a jelenség az első felfűtés során valószínűsíthetően azért nem jelentkezik, mivel a megelőző gyors hűlés során a kialakuló kristályos részarány nagyon alacsony, s az ezen belüli különbségek nem jelentősek.

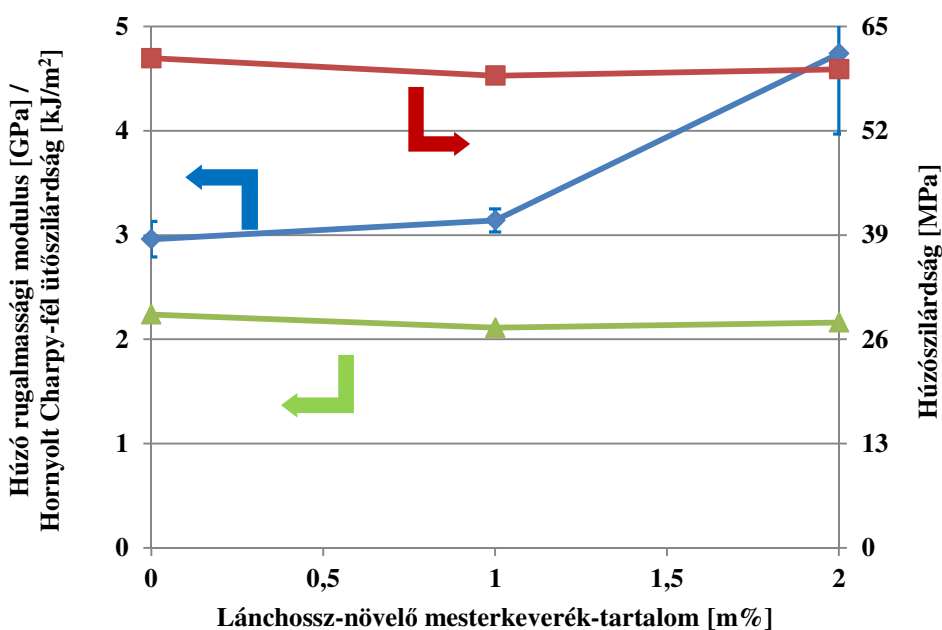
Turfa E, Dogossy G, Ronkay F, *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2013) 50-58*



6. ábra. A lánchossz-növelő tartalom hatása a reciklált PET termikus tulajdonságaira a.) hőmérséklet eltolódások; b.) kristályos részarány változások (Tcc: hideg-kristályosodási hőmérséklet; Tg1: az első felfűtésnél mért üveges átmeneti hőmérséklet; Tg2: a második felfűtésnél mért üveges átmeneti hőmérséklet; Tm1: az első felfűtésnél mért kristályolvadási hőmérséklet; Tm2: a második felfűtésnél mért kristályolvadási hőmérséklet; Tc: a lehűtésnél mért kristályosodási hőmérséklet; Hm2: a második felfűtésnél mért olvadási csúcsból számolt kristályos részarány; Hcc: az első felfűtésnél mért hideg-kristályosodási csúcsból számolt kristályos részarány; Hm1-Hcc: a minták kezdeti kristályos részaránya)

A mechanikai vizsgálatokkal meghatározott jellemzőket a 7. ábrában foglaltuk össze. A szakítóvizsgálatok során mért húzószilárdság és húzó rugalmassági modulus a molekula lánchossz-növelő mesterkeverék hatására kismértékű csökkenést mutatott, a hornyolt Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat során mért ütőszilárdságban azonban lényeges emelkedést tapasztaltunk 2% adalékanyag tartalomnál. A morfológiai vizsgálatok alapján ez a változás a molekulaláncokban található megnövekedett számú elágazásoknak köszönhető.

Turfa E, Dogossy G, Ronkay F, *Anyagok Világa (Materials World) 2* (2013) 50-58



7. ábra. A lánchossz-növelő tartalom hatása a reciklált PET mechanikai tulajdonságaira (piros vonal: húzószilárdság; kék vonal: ütőszilárdság; zöld vonal: húzó rugalmassági modulus)

Összefoglalás

Kísérleteink során multifunkciós molekula lánchossz-növelő adalékanyag hatásait vizsgáltuk a reciklált PET tulajdonságaira. A morfológiai vizsgálatok során arra a következtetésre jutottunk, hogy a lánchossz-növelő adalék növekvő alkalmazása esetén a molekuláncoknak nem csak a tömege, hanem a bennük található elágazások száma is egyre nagyobb mértékben emelkedik, amely a kialakuló kristályos részarányt csökkenti, ám a hornyolt ütőszilárdságot lényegesen emeli. Az adalékanyag az alkalmazott arányoknál az üveges átmeneti hőmérsékletet, a húzószilárdságot és a moduluszt nem befolyásolta lényegesen.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt által nyújtott személyi támogatással valósult meg. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Turfa E, Dogossy G, Ronkay F, *Anyagok Világa (Materials World)* 2 (2013) 50-58

A kutatáshoz a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0029 azonosító számú "Járműipari anyagfejlesztések: célzott alapkutatás az alakíthatóság, hőkezelés és hegeszthetőség témaköreiben" projekt is hozzájárult az infrastruktúra támogatásával.

Irodalomjegyzék

- [1] L. Buzási: Műanyag-feldolgozás Magyarországon 2011-ben. 49 (2012), 241-249
- [2] F. Awaja, D. Pavel: Recycling of PET. *European Polymer Journal* 41 (2005) 1453–1477
- [3] Clariant CESA masterbatch cleared for food contact. *Additives for Polymers, Volume 7* (2005), 9
- [4] L. Incarnato, P. Scarfato, L. Di Maio, D. Acierno: Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer*; 41 (2000) 6825-6831
- [5] F. Daver, R. Gupta, E. Kosior: Rheological characterisation of recycled poly(ethylene terephthalate) modified by reactive extrusion. *Journal of Materials Processing Technology* 204 (2008) 297-402
- [6] M. Villalobos, A. Awojulu, T. Greeley, G. Turco, G. Deeter: Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. *Energy* 31 (2006) 3227–3234