
Reciklált PET költséghatékony gócképzési lehetőségei

NEW COST-EFFECTIVE NUCLEATION METHODS FOR RECYCLED PET

GERE Dániel¹, IVÁN Georgina¹, MOLNÁR Béla¹, Dr. RONKAY Ferenc¹

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimerteknika Tanszék, 1111. Budapest, Műegyetem rkp. 3., tel. : 06-1-463-2003, fax: 06-1-463-1527, e-mail: pt@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu

ABSTRACT

In the research, compounds were made from recycled PET by extrusion. Powder of coarse-grained and fine-grained brick powder and montmorillonit were applied as nucleation agents. Based on the result, it can be concluded that, the widely used montmorillonit could be replaced by cost-effective nucleation agents.

ÖSSZEFOGLALÓ

A kutatás során reciklált PET-hez kevertünk különböző szemcseméret-tartományú téglaport, illetve montmorillonitot gócképzőként. Az elvégzett kísérletek eredményei alapján kijelenthető, hogy az általánosan alkalmazott montmorillonit, mint gócképző adott esetben kiváltható más, költséghatékony, akár hulladékból származó gócképző anyagokkal.

Kulcsszavak: PET, újrahasznosítás, gócképző, izoterm kristályosítás, nem izoterm kristályosítás

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a polietilén-tereftalát (PET) csomagolóanyagok gyártása és felhasználása nagymértékű növekedést mutat. Ezzel arányosan a keletkező hulladék mennyisége is egyre nagyobb, amit újrahasznosítva főként szál formájában használnak fel, azonban egyre jelentősebb az újbóli csomagoló anyagként való, illetve műszaki célú felhasználása is. A műszaki célú felhasználás elterjedését gátolja a reciklált anyag mechanikai tulajdonságainak romlása az újrahasznosítás során, ami elsősorban az anyag morfológiai szerkezetétől (pl.: kristályos részarány, kristályos részek mérete) függ [1].

Az újrahasznosított PET mechanikai tulajdonságai és szerkezete tehát szorosan összefügg. Általánosan elmondható, hogy a kristályos részek arányának növekedésével az ütőszilárdság csökken, míg az anyag szilárdsága is nő. A kristályosodási tulajdonságok egy lehetséges vizsgálati módja a differenciális pásztázó kalorimetria (DSC), ahol a kristályosítás elvégezhető izoterm (állandó hőmérsékleten történő) vagy nem izoterm (állandó sebességű hűtés) módon. A kristályosság mértéke függ a hőmérséklettől: PET-nél a legmagasabb kristályossági arányt izoterm kristályosítás során 180 °C-on mérték, elérhető legnagyobb kristályossága kb. 60% [2, 3].

A PET kristályosságának aránya függ az anyagban kialakult góckok mennyiségétől és/vagy sűrűségétől, amelyet különböző adalékok (gócképzők) hozzáadásával lehet befolyásolni. Az újrahasznosítás során fellépő degradáció tehát bizonyos mértékben ellensúlyozható gócképzők hozzáadásával, aminek következtében növekszik a kristályos részarány és javulnak az anyag szilárdsági tulajdonságai [4].

Az PET tulajdonságainak javításához elterjedt gócképzők (pl.: montmorillonit) alkalmazása mellett egyre többet kísérleteznek alternatív anyagokkal is. Antoniadis és társai [5] kutatásuk során finom szemcsés szilícium-dioxidot használtak, amely kísérleteik alapján lánchosszabbító és gócképző hatással volt a PET-re. Gao és társai [6] PET/CaCO₃ anyagmintákat vizsgáltak, amelyekben kimutatták, hogy 8% adalékanyag hozzáadásával mintegy 6%-al nagyobb kristályos részarányt értek el, mint az eredeti, adalékmentes PET-nél.

A szakirodalom áttekintése alapján kutatásunk célja a kereskedelmi forgalomban lévő gócképzők lehetséges kiváltása alternatív (pl.: költséghatékony, könnyen előállítható/nagy mennyiségben rendelkezésre álló) adalékanyaggal. A téglagyártás során keletkező nagymennyiségű téglaporra esett a választásunk, amely mellett referenciaként montmorillonit (MMT) adalékanyagot adtunk a reciklált PET-hez, majd vizsgáltuk az anyagok szerkezetét. A kísérleteket elvégeztük eredeti, adalékoltatlan PET-en is, hogy meggyőződjünk arról, hogy az eredeti PET kiváltható-e másodlagos nyersanyagokból készült kompaundokkal.

2. VIZSGÁLATOK

2.1. Felhasznált anyagok

A kísérlet során a NeoGroup (Litvánia) által forgalmazott NeoPET 80 eredeti PET alapanyagot és kereskedelmi forgalomban kapható PET darálékot (RPET) használtunk. Gócképző adalékanyagként Closite 116 típusú felületkezelés nélküli MMT-t, illetve 125-250 μm és 250-500 μm szemcseméret-tartományú téglaport alkalmaztunk. Az RPET-hez a 3 különböző adalékanyagot 4%-ban adagoltuk, a kompaundokat Labtech Scientific LTE 26-44 típusú ikercsigás extruderen ($L/D = 44$, csigaátmérő: 26 mm) állítottuk elő. A csigákat 30 1/perc fordulatszámon üzemeltettük, a beállított hőmérséklet 280 °C volt. Gyártás előtt az RPET-et UT 20 típusú levegőcirkulációs szárítószekrényben 160 °C-on, 4 órán át, az adalékanyagokat 80 °C-on, 4 órán át szárítottuk.

2.2. Mérési paraméterek

A DSC méréseket TA Universal Q2000 DSC készüléken 4-8 mg tömegű mintákat használva végeztük. A minták izotermikus kristályosodását 200, 205, 210, 215, 220 °C hőmérsékleten végeztük, a nem izotermikus kristályosodásnál 4, 8, 16, 32 °C/perc hűtési sebességet alkalmaztunk.

2.3. Mérési módszerek, mérések kiértékelése

Az izotermikus kristályosodási eredmények értékeléséhez az (1) Avrami-összefüggést használtuk [4]:

$$X_t = 1 - e^{-K_t t^n}, \quad (1)$$

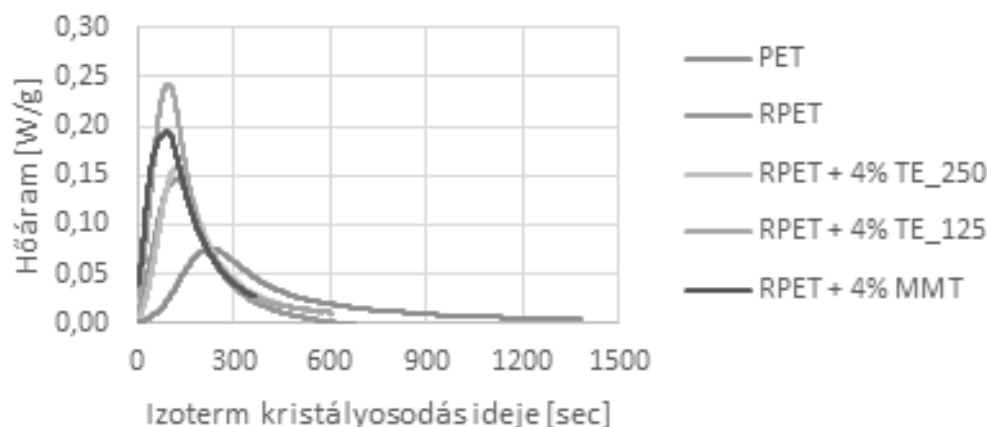
ahol X_t a relatív kristályosság a kristályosítási idő függvényében, K_t a kristályosodás sebességi állandó, t a kristályosodás ideje, n az Avrami-kitevő.

A kristályosodási félidőt a (2) összefüggéssel határoztuk meg [4]:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K_t} \right)^{1/n}, \quad (2)$$

ahol $t_{1/2}$ a kristályosodási félidő, K_t a kristályosodás sebességi állandó, n az Avrami-kitevő.

Az 1. ábrán a vizsgált minták izoterm kristályosodási görbéi láthatók.



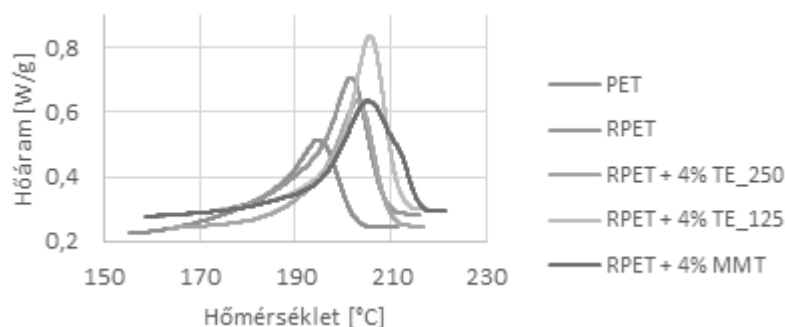
1 ábra: A vizsgált minták izoterm kristályosodási görbéi

A nem izoterm kristályosodás vizsgálata során a mintákat 280 °C-ról 4, 8, 16 és 32 °C/perc sebességgel hűtöttük 20 °C-ig. Az eredmények értékeléséhez a (3) Ozawa-összefüggést használtuk [4]:

$$X_t = 1 - e^{-\frac{K_t}{\Phi^m}}, \quad (3)$$

ahol X_t a relatív kristályosság a kristályosítási idő függvényében, K_t a kristályosodás sebességi állandó, Φ a hűtési sebesség, m az Ozawa kitevő.

A 3. ábrán a minták nem izoterm kristályosodási görbéi láthatók.

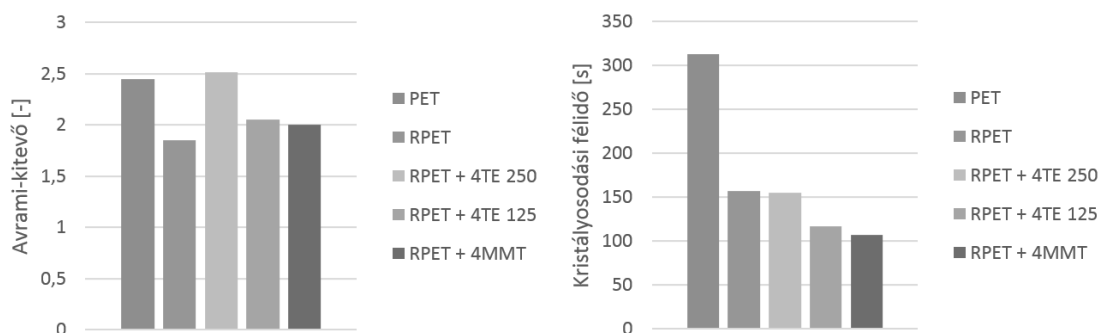


2. ábra: A vizsgált minták nem izoterm kristályosodási görbéi

3. EREDMÉNYEK

3.1. Izoterm kristályosítás

A 2/a. ábrán PET, RPET és 4% arányban adalékolt gócképzők esetén számolt Avrami-kitevők láthatók. Az eredeti alapanyag (PET) Avrami-kitevője 2,5 körüli érték, ami összhangban van a szakirodalmi [4, 7] mért értékekkel. Ez az érték a szakirodalmi hivatkozások alapján háromdimenziós kristálynövekedésre utal homogén gócképződéssel [7], azonban lehetséges kétdimenziós, korongalakú növekedés heterogén gócképződéssel is [8]. A reciklált alapanyag (RPET) Avrami-kitevője 1,8 körüli érték. Ez jelentősen alacsonyabb az eredeti PET-hez képest, és kétdimenziós kristálynövekedésre utal homogén gócképződés mellett (polimerek-nél az egydimenziós kristálynövekedés nem jellemző, hanem többnyire két- vagy háromdimenziós [8]). Gócképzők hatására minden esetben növekszik az Avrami-kitevő, amire az eredeti PET-hez hasonlóan kétféle magyarázat lehetséges: a gócképződés homogén jellege heterogénné kezd alakulni, illetve homogén gócképződés esetén a kristálynövekedés kétdimenziós jellege háromdimenzióssá kezd alakulni. A gócképződés típusának változása esetén heterogénről homogén jellegűre változik a folyamat, ami azt jelenti, hogy a gócok egyidőben jelennek meg, amit az okozhat, hogy a reciklált anyag molekulaláncai rövidebbek, ezért egyidejűen több góc tud keletkezni (több láncon egyszerre). Az eredményekre legnagyobb hatással a nagy szemcseméretű téglapor volt, a kis szemcseméretű téglapor és a montmorillonit hatása kisebb mértékű volt.

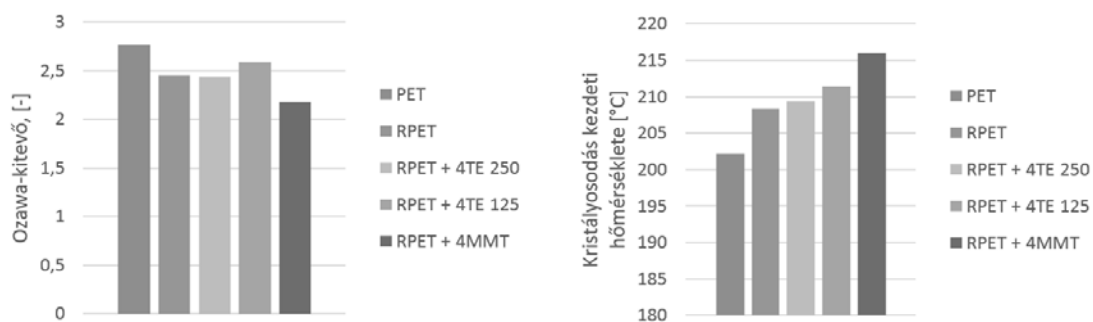


3. ábra: 220 °C-on a különböző keverékek (a) Avrami-kitevői és (b) kristályosodási félidői

A 2/b. ábrán PET, RPET és 4% arányban adalékolt gócképzők esetén számolt kristályosodási félidők láthatók. Az adalékolatlan RPET és a különböző gócképzők hatására a kristályosodási félidő jelentős mértékben (felére, illetve harmadára) csökkent a PET-hez képest. Montmorillonit és kis szemcseméretű téglapor hatására a kristályosodási félidő csökkent (kb. 30%-kal) az adalékolatlan RPET-hez képest is, amíg nagy szemcseméretű téglapor esetén az adalékolatlan mintához képest nem változott. Reciklált minták esetén a kisebb molekulahossz gyorsabb kristályosodást eredményez, mert a láncok könnyebben rendeződnek kristályos részecskévé (kevésbé gátoltak a mozgásukban).

3.2. Nem izoterm kristályosítás

A 4/a. ábrán PET, RPET és 4% arányban adalékolt gócképzők esetén számolt Ozawa-kitevők láthatók. PET esetén az Ozawa-kitevő 2,7 körüli érték, RPET esetén pedig 2,5. Mindkét eredmény háromdimenziós kristályosodásra utal. A különböző méretű téglapokok esetén az Ozawa-kitevő nem változik jelentősen, MMT esetén kis mértékben csökken, 2,2 körüli értékre, ami arra utal, hogy a kristályosodás kétdimenziós jellegű.



4. ábra: Különböző keverékek (a) Ozawa-kitevői és (b) a kristályosodás kezdeti hőmérsékletei

A 4/b. ábrán PET, RPET és 4% arányban adalékolt gócképzők esetén a kristályosodási hőmérséklet kezdeti értékei láthatók (8 °C/perces hűtési sebesség esetén). A különböző típusú adalékok jelentősen növelik a kristályosodás kezdeti hőmérsékletét: a kis szemcseméretű téglapor 1 °C-kal, a nagy szemcseméretű téglapor 3 °C-kal, a montmorillonit 8 °C-kal. Az eredeti PET-hez képest minden minta magasabb hőmérsékleten kezd el kristályosodni, ami szintén a reciklált PET kisebb molekulatömegére vezethető vissza.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatás során reciklált PET morfológiájának kontrolálhatóságát tanulmányoztuk. Munkánk során nagy és kis szemcseméret-tartományú téglaport, illetve montmorillonitot alkalmaztunk. Az eredmények alapján a kis szemcseméretű téglapor gócképző tulajdonságai hasonlítottak legjobban a montmorillonitra. Az elvégzett kísérletek eredményei alapján kijelenthető, hogy az általánosan alkalmazott montmorillonit, mint gócképző adott esetben helyettesíthető/kiváltható más, költséghatékony, akár hulladékból származó gócképző anyagokkal.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] B. Molnár, F. Ronkay: Fröccsöntés során kialakuló szerkezet hatása eredeti és reciklált PET mechanikai tulajdonságaira, Polimerek, 2015, 1, 124-128.
- [2] B. Demirel et al.: Crystallization Behavior of PET Materials 2011.
- [3] L.I. Lisheng: Morphology and structure of Polypropylene Terephthalate spherulites, Polymer Communication, 1984, 2.
- [4] X.L. Jiang et al.: Effect of nucleating agents on crystallization kinetics of PET, Express Polymer Letters, 2007, 4, 245-251.
- [5] G. Antoniadis, K.M. Paraskevopoulos, D. Bikiaris, K. Chrissafis: Non-isothermal crystallization kinetic of poly(ethylene terephthalate)/fumed silica (SiO₂) prepared by in situ polymerization, Thermochimica Acta, 2010, 510, 103-112.
- [6] G. Wei, M. Xiaoyu, L. Yan, W. Zichen, Z. Yanchao: Effect of calcium carbonate on PET physical properties and thermal stability, Powder Technology, 2013, 244, 45–51.
- [7] D. Garcia: Heterogeneous nucleation of poly(ethylene terephthalate), Journal of Applied Polymer Science, 1987, 34, 85-96.
- [8] G. Bodor: A polimerek szerkezete, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982.