

Újrahasznosított PET építőipari alkalmazása¹

Szabó Veronika Anna
Széchenyi István Egyetem, Győr

A PET felhasználásának növekedése legnagyobb mértékben a csomagolóiparban várható, tulajdonságainak köszönhetően. Kis sűrűsége, átlátszósága, ütésállósága és a szén-dioxiddal szembeni gázzáró képessége tette lehetővé, hogy a csomagolóipar egészének legjelentősebb alapanyagává válhasson. Az egyutas csomagolóanyagok ugyanakkor nagyon hamar hulladékká válnak és komoly környezetterhelő hatásuk van. A PET természetes lebomlása meghaladja a félezer évet. Ezért a PET hulladékok újrahasznosítása iránti igény folyamatosan növekszik. Kutatásomban a kémiai habosítást vizsgáltam, amelynek következtében kisebb tömegű, jobb fajlagos tulajdonságú, és teljes mértékben újrahasznosítható terméket hoztam létre. Vizsgálatom során különböző összetételű, láncnövelő és habosító adalékkal gyártott reciklált PET (rPET) próbatestek szerkezetét és mechanikai tulajdonságait elemeztem. Jelen kísérleteimben az rPET habstruktúrájának építőipari alkalmazhatóságát vizsgálom. A reciklált PET habszerkezetét, mint burkolatot kívánom alkalmazni. Kísérleteimben égésgátló adalékanyag hozzáadásával kívánom elérni az építőiparban elvárt tulajdonságokat.

1. Bevezetés

Hatalmas problémát jelent a folyamatosan növekvő erőforrás-felhasználás a modern társadalmakban, ahol az erőforrások felhasználásával gyártott termékek gyakran az első életciklus után hulladékká válnak. A túlfogyasztás globálisan is veszélyezteti a véges erőforrásokat.

A PET alkalmazási területei közé tartoznak a csomagolások, textilek és alumínium bevonatú fényvisszaverő anyagok. Számos tanulmány készült a PET újrahasznosításáról. Európában az üvegházhatást okozó PET-palackok összegyűjtött mennyisége az 1998. évi 0,2 Mt-ról 2008-ban 1,26 Mt-ra emelkedett, éves növekedési üteme 19% volt (Shen 2010).

2016-ban 9,6 Mt-ra emelkedett a hulladék PET száma. A jelenlegi visszajelzések szerint 2021-re csak a PET palackok 11,6 Mt- hulladékot jelentenek majd világszerte (Kriston 2018).

A kémiai eljárások alatt különféle reagensek segítségével a poliésztert alkotóelemeire bontják, amelyek azt követően monomerként szolgálhatnak PET, illetve egyéb polimerek előállításához (La Mantia 1994). 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 (Lusinci 1998).

A kémiai habosítás során gáz képezhető kémiai habosítószerkelet adagolásával, amelyek a feldolgozási művelet során a hő hatására elbomlanak, miközben a típusuktól függő gázt termelnek (Pál 2006). A kémiai habosítószerkelet szerves vagy szervetlen szilárd vegyületek, amelyek elbomlanak a magas hőmérsékletű ömledékben. Szilárd bomlástermékeik gócképzőként hatnak. A góckoknál kialakult gázbuborékok a lehűlő ömledékben kitágulnak és cellákat képeznek. Az üregek jól elkülönülnek egymástól, nincsenek összeköttetésben, a felületük tömör, a mag felé növekszik a cellasűrűség, azaz szerkezeti hab állítható velük elő (Dogossy 2015; Czvikovszky 2000).

¹ A kutatás a Magyar Állam hozzájárulásával, az  az Emberi Erőforrások Minisztériuma ÚNKP-18-2 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának támogatásával készült.

A PET az újrahasznosítás során lánc-tördelődést szenved, amely az ömledék viszkozitás csökkenésében is megnyilvánul. A kémiai habosítás előtt mindenképpen szükséges visszaállítani az alapanyag eredeti szerkezetét. Molnár cikkében (Molnár 2014) a technológiai paraméterek hatását vizsgálta, a láncnövelővel és habosítóval fröccsöntött rPET habszerkezetére. A kísérletek során kapott eredmények azt mutatták, hogy a nyomás és az átkapcsolási pont jelentősen befolyásolja a habosított szerkezetet és tulajdonságait. Megállapította, ha a nyomás csökken, a habosodási részarány növekszik, a cellaátmérők csökkennek.

A lánc-hosszabító adalékok hatásával több kutatás is foglalkozik. Turfa és társai a láncnövelő-mesterkeverék hatását vizsgálták a PET folyási indexére. A mesterkeveréket 1%-ban, illetve 2%-ban adták az alapanyaghoz. Végeredményként megállapították, hogy az 1% adalékanyag lényegesen megnöveli a polimerláncok hosszát, míg a 2% a molekulaláncon belüli elágazások gyakoriságát növeli, köszönhetően a láncnövelő adalék több-funkciós molekula-szerkezetének (Turfa 2013).

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. A PET szárításánál fontos figyelembe venni, hogy T_g -je 70–75 °C, ha a felé emeljük a hőközlést az anyag meglágyul, ezzel szemben kristályosodni csak a 110–150 °C között fog. Fontos, hogy a hőközlés során a granulátumok meglágyulhatnak és összetapadhatnak. A PET megfelelő nedvességtartalmának eléréséhez 135–165 °C szükséges. Az összetapadás megakadályozása érdekében az átkristályosodás folyamán állandó keverés szükséges (Negoro 2016).

Ronkay és társa a Du-Pont Elovaloy PTW típusú ütésállóságnövelő mesterkeverék alkalmazását tesztelték a reciklált PET esetében. Az ütésállóságnövelő összetételét tekintve 63% etilén 31% butil-akrilát 6% gricidil-metakrilát. A 5 funkciócsoportot tesztelték az ütésállóságnövelő alkalmazhatóságának tesztelése érdekében. Kutatásukból kiderült, hogy a szakítóvizsgálat eredményeit gyengíti az ütésállóságnövelő alkalmazása, ezzel szemben a Charpy- féle ütőszilárdságot nagymértékben javítja. A 10%-os adagolás mellett arányos eltérést látunk a két mért érték között. Az ütőszilárdság növekedéséhez nem járul drasztikus csökkenés a húzószilárdság és a húzórugalmassági modulus tekintetében. Megállapítható, hogy a legfontosabb mechanikai tulajdonságok alapján a PET újrahasznosítása során létrehozott ütésállóságnövelő mesterkeverékkel javított anyag alkalmas lehet ipari alkalmazásra (Ronkay 2014).

A műanyagok térhódítása folyamatosan növekszik a különböző területeken, mint például a közlekedés, elektromos berendezések, lakásfelszerelések stb. Minél több hagyományos anyag helyettesítésére használjuk ezeket a polimereket, annál inkább figyelniük kell arra, hogy a gyulladás és a lángterjedési sebesség visszaszorítható legyen.

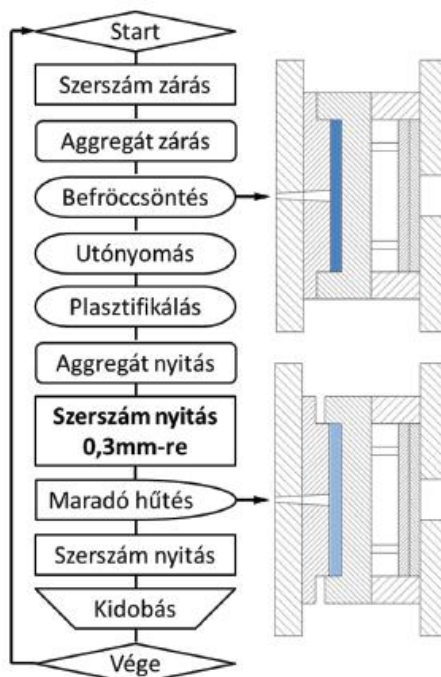
2. Felhasznált anyagok és módszerek

A kísérletek során a kereskedelmi forgalomban kapható, kék színű kristályosított PET regranulátumot (rPET) használtam. Kémiai habosítószer a Tracell IM 7200 volt, amelyet 4%-ban kevertem az alapanyaghoz. Kísérletem során, ennek elérése érdekében DEGA 2500 típusú szárítókamrában víztelenítettem az alapanyagot. Az extrudálást megelőzően a reciklált PET-et 24 órán keresztül szárítottam a szárítókamrában, 100°C-on. A meleg levegős szárítókamrában a keveréket, az extrudálást követően 12 órán keresztül szárítottam, 100°C-on. A kísérletek során láncnövelőszerként CESA Extend-et használtam. Ütésállóság növelő adalékként Du-Pont Elovaloy PTW adalékot használtam fel. Különböző próbatesteket készítettem ICH 01904 típusú adagolása mellett. A legyártott keverékek pontos összetételét és jelölését az 1. sz. táblázat tartalmazza.

	rPET %	Calriant láncnövelő %	Du-Pont Elovaloy PTW ütésállóságnövelő %	Tracell IM 7200 %	Égégsgátló adalék %
rPET	100	0	0	0	0
rPET2LN10UN4H5EG	100	2	10	4	5
rPET2LN10UN4H10EG	100	2	10	4	10
rPET2LN10UN4H20EG	100	2	10	4	20

1. sz. táblázat: A fröccsöntött darabok összetétele

A próbatetek előállítására Arburg ALLROUNDER 420C Golden Edition fröccsöntőgépet használtam. A megfelelő habosodási szint elérése érdekében a nyomáskülönbségek befolyásolhatóak a lélegző-szerszám technikával. A folyamat során a habosítószerrel elkevert polimert befröccsöntöttem a szerszámüregbe, ahol kialakult a darab kompakt felületi rétege a lehülés során. Ezt követően a szerszám minimális megnyitásával a tér megnőtt, a nyomás csökkent, ezáltal a belül még ömledékállapotú anyag felhabosodott. A ciklus során 0,3 mm nagyságú szerszámnyitást alkalmaztam (1. sz. ábra).



1. sz. ábra: Az alkalmazott fröccsöntési technológia (Szabó 2018)

A szerszámhőmérséklet megválasztását követően, 35°C-ra temperált szerszám próbatesteket gyártottam (2. sz. táblázat). A legyártott próbatetek habszerkezetét YXLON Y.CT Modular ipari CT berendezéssel vizsgáltam. Az ütéssel szembeni ellenállást CEAST 65-45.000 ütőművön 4J-os kalapáccsal, 62mm-es alátámasztással, EN ISO 179 szabvány alapján mértem. A szakítóvizsgálatot INSTRON 5582 egytetemes szakítógépen, A100 mm-es befogási hosszal rendelkező darabokat, a vizsgálat elején 1mm/min értékkel kezdtem húzni. A rugalmassági modulus meghatározása érdekében, amikor elérte a nyúlás az 1%-os értéket, akkor átváltottam 5 mm/min sebességre. A méréseket az EN ISO 527 szabvány alapján hajtottam végre. Minden vizsgálat folytán 5 párhuzamos merést végeztem, amelyek átlagát és szórását határoztam meg. A vizsgálatokat szobahőmérsékleten, 50%-os relatív páratartalom mellett hajtottam végre. A hajlítási vizsgálatokat szintén az INSTRON 5582 egytetemes

szakítógépen végeztem, az EN ISO 178 szabvány alapján. A vizsgálat során a 100 mm-es próbatesteket 10 mm/min sebességgel hajlítottam. FMVSS 302 tesztet végeztem a különböző próbatesteken, ez alapján elvégeztem az UL94-es besorolását a vizsgált anyagoknak.

		Piskóta próbatest	Négyzetes próbatest
Szerszámnyitás	mm	0,5	0,3
Szárítási hőmérséklet	°C	80	80
Szárítási idő	h	16	16
Záróerő	kN	150	500
Szerszámhőmérséklet	°C	25	-
Fúvókahőmérséklet	°C	255	255
Adagtérfogat	ccm/s	35	65
Csigaforgás	m/min	25	25
Torlónyomás	bar	5	5
Fröccsebesség 1	ccm/s	30	35
Fröccsnyomás 1	bar	750	1000
Átkapcsolási pont	ccm	5	10
Utónyomástérfogat	ccm/s	30	20
Utónyomás p1	bar	150	550
Utónyomás p2	bar	50	400
Utónyomás t2	s	2	4,9
Utónyomás p3	bar	25	25
Utónyomás t3	s	1	0,1
Maradó hűtés	s	20	30
Ciklusidő	s	35,27	47,12

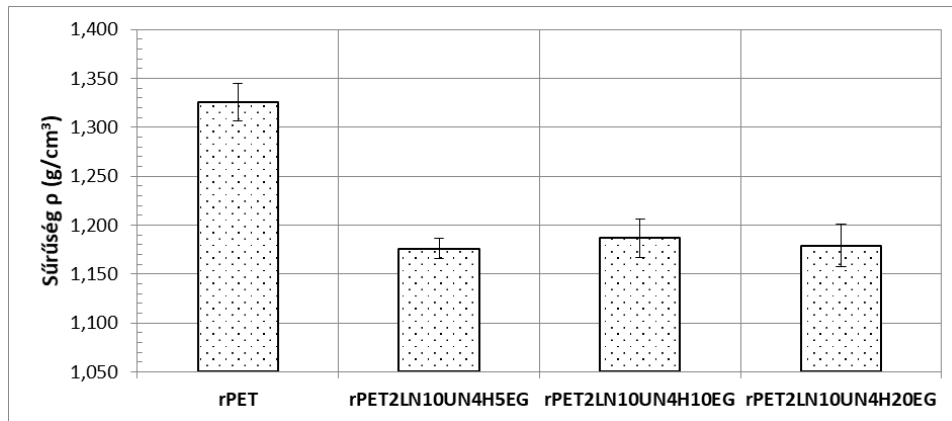
2. sz. táblázat: A fröccsöntési paraméterek

3. Eredmények

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

3.1. Sűrűség

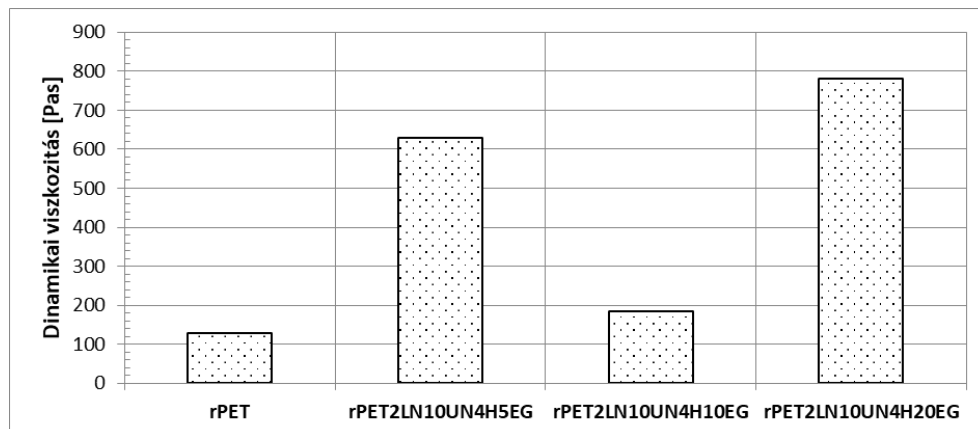
A habosítás egyik kedvező hatása a tömeg csökkenése. A kialakult cellastruktúra miatt a próbatestek sűrűsége lecsökken (2. sz. ábra). Az 5% égésgátlószert tartalmazó próbatesteknél 11,38%-os, a 10%-os esetében 10,51%, a 20%-osnál 11,10%-os sűrűségcsökkenést tapasztaltam. A mérés eredményei szerint az 5 és 20%-os égésgátlószert tartalmazó minták rendezettebb habszerkezettel rendelkeznek, ez eredményezheti a nagyobb sűrűségcsökkenést. Összességében elmondható, hogy az égésgátló adalék alkalmazása nem gátolta meg a habképződést.



2. sz. ábra: A próbatestek sűrűsége

3.2. Dinamikai viszkozitás

A 3. sz. ábrán látható, hogy a vizsgált anyagok közül a tiszta reciklált PET-nek a legkisebb a viszkozitása. Az égésgátlószerek hozzáadása növelte a keverékek viszkozitását. Az 5%-os égésgátló alkalmazása mellett a viszkozitás közel hatszorosára nőtt. Nagymértékű visszaesést tapasztalhatunk a 10% égésgátló tartalmú anyag viszkozitásában, itt 42,69%-os volt a javulás mértéke, ugyanakkor az értékek jóval elmaradnak az 5 vagy 20%-os égésgátlótartalmú mintákhoz képest. Ennek az lehet az oka, hogy a benne található alkotóelemek szerkezete sérült a homogenizálás és a szárítás következtében. Feltételezhető, hogy a 10%-ban adagolt égésgátló tartalmú alapanyag a szárítás vagy a homogenizálás során degradálódott, amely negatív hatással volt a habszerkezet kialakulására.

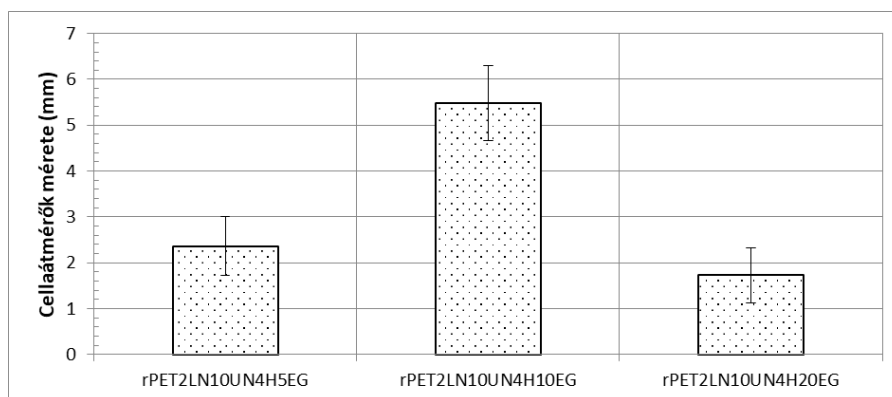


3. sz. ábra: A keverékek dinamikai viszkozitása

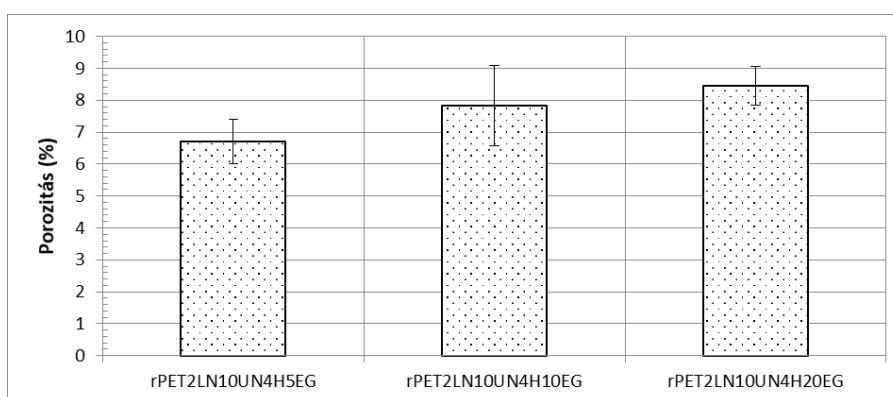
3.3. Morfológia

A vizsgálat során minden próbatest középső keresztmetszetét elemeztem. Egy próbatesten több mérési felület adta az eredmények átlagát. Vizsgálataim során 1280 kép/360°-os beállítással készítettem felvételeket.

A porozitás és a cellaátmérő vizsgálat eredményekből látható, hogy a legnagyobb cellaátmérők a 10% égésgátlószert tartalmazó mintáknál volt tapasztalható (4. sz. ábra). Ennek oka a rendezetlen cellaszerkezet és a sérült héjfalak. A vizsgált minta szélső területén a cellák összenyíltak, ezzel sérült a zártcellás habszerkezet. A legkisebb cellaátmérők a 20% égésgátlót tartalmazó próbatesteknél jöttek létre. Ha a kapott értéket összevetjük a porozitási százalékkal (5. sz. ábra) azt mondhatjuk, hogy sok apró cella jött létre, amelyek elkülönülnek egymástól.



4. sz. ábra: Égésgátlószer hatása a cellaátmérők méretére a négyzet alakú próbatesteknél



5. sz. ábra: Égésgátlószer hatása a porozításra a négyzet alakú próbatesteknél

3.3. Mechanikai tulajdonságok

Megvizsgáltam, hogy az égésgátló aránya milyen hatással vannak a mechanikai tulajdonságokra. Az eredményeket az 3. sz. táblázatban összesítettem.

A szakítóvizsgálat eredményei alapján egyértelműen látható, hogy a habosodott szerkezet tulajdonságai jóval rosszabbak a nem habosodott rPET-hez képest. Ráadásul ezt a romló tendenciát csak erősítette növekedő égésgátló mennyisége.

A hajlítóvizsgálat során meghatározott hajlító rugalmassági modulus valamint a határhajlító feszültség esetén is csökkenő tendencia figyelhető meg az égésgátló növelésével.

A Charpy-féle ütőszilárdság esetén a növekvő égésgátló hatására javul az anyag dinamikus igénybevétellel szembeni ellenállása, de még így is elmarad a habosítatlan, égésgátolt anyag értékétől.

	E_T [GPa]	σ_T [MPa]	E_F [GPa]	$\sigma_{1,5h}$ [MPa]	a_{CN} [kJ/m ²]
rPET	4,58±0,03	50,03±1,48	7,47±0,61	67,14±0,65	64,73±7,67
rPET2LN10UN4H5EG	1,26±0,02	29,32±4,45	2,57±0,71	33,10±0,32	18,94±1,82
rPET2LN10UN4H10EG	1,17±0,02	26,68±1,63	2,26±0,04	30,79±0,72	29,38±3,54
rPET2LN10UN4H20EG	1,13±0,05	22,31±5,57	1,87±0,25	29,44±1,35	34,97±5,72

3. sz. táblázat: A fröccsöntött darabok mechanikai tulajdonságai

4. FMVSS 302 teszt

Vizsgálatomban az öntási folyamat mérésére tettem kísérletet, az égésgátló adalék reakcióba lépése során. A teszt során azt az időt mértem, amíg a teljes égési folyamat le nem záródik és elérjük a kioltási pontot. Az égési folyamat megszűnéséig, a 60 másodperces előzetes hőközlést követően az 6 táblázatban látható idő telt el.

Az eredményekből azt láthatjuk, hogy az égésgátló arányának növelésével nem minden esetben csökken a kioltódási idő. A 10% égésgátlószert tartalmazó próbatesteknél sérült a zártcellás habszerkezet, a héjfalak elvékonyodtak és a cellák összenyíltak, ezt mutatta ki az anyag CT vizsgálata. Az égési teszt pedig megerősítette a feltételezést, hogy a 10% égésgátló tartalmú minták lassabban képesek lezárni az égési folyamatot. A habosítás tehát csak akkor van pozitív hatással az égésgátlásra, ha biztosítani tudjuk a zártcellás habszerkezetet. Az 5% égésgátlószert tartalmazó próbatestek kioltási ideje így alacsonyabb lett, mint a 10%-osé. A legjobb eredményt a 20% égésgátlószert tartalmazó minták adták. Ahol gyakorlatilag a hőközlés megszűnését követően azonnal lezárult az égési folyamat.

Megnevezés	Kioltódási idő [s]
rPET2LN10UN4H5EG	25,84
rPET2LN10UN4H10EG	39,05
rPET2LN10UN4H20EG	1,03

4. sz. táblázat: Égésgátló hatása a kioltódásra

Összességében elmondható, hogy a jobb habszerkezet kialakításában fontos szerepe volt az égésgátlószert használatának. A későbbi rendezett cellastruktúra pedig hozzájárult az égésgátlási tulajdonság javulásához. 20%-os alkalmazás mellett a minta kielégíti a V-0-ás éghetőségi osztályba tartozó követelményeket. Ha a gyakorlati alkalmazást tekintjük, az építészetben történő alkalmazás esetén az égésgátlóval kevert szigetelőblokkok képesek lehetnek visszaszorítani a tűz terjedést. Egy tűzoltási eset során az oltási idő visszaeshet, ezzel mind az anyagi, mind a személyi kár visszaszorítható.

5. Összegezés

Az elvégzett mérések és a termékgyártást követően megállapítottam, hogy a rendelkezésre álló kristályosított kék színű palack regranulátum alkalmas zárt cellás habszerkezet kialakítására, az égésgátló adalék alkalmazása mellett is. A különböző mesterkeverékek alkalmazásával az anyag mechanikai igénybevételekkel szembeni ellenállása javult a sima habhoz képest. Az égésgátló adalékanyag megfelelő használatát követően javítani tudjuk a kialakult cellaszerkezetet. Ezzel visszafordítható az ütészállásnövelő mesterkeverék negatív hatása a habstruktúrára.

Irodalom

- Czvikovszky T.–Nagy P.–Gaál J. 2000. *A polimertechnika alapjai*. Budapest: Műegyetemi Kiadó.
- Dogossy G. 2015. Polimer habok. In: I. Zsoldos (szerk.): *Fejezetek nemfémes anyagok legújabb járműipari kutatási területeiből*, Győr: Universitas, 212–265.
- Kriston L. 2010. Belefulladás a műanyag hulladékba. *Piac&Profit* 5: 38–42.
- La Mantia F. P.–Vinci M. 1994. Recycling poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* 45(1): 121–125.
- Lusinci J. M.–Pietrasanta Y.–Robin J. J.–Boutevin B. 1998. Recycling of PET and PVC wastes. *Journal of Applied Polymer Science* 69(4): 657–665.
- Molnár B. 2014. The Effect of Technological Parameters on the Foaming of Injection Molded. *Recycled PET. Acta Technica Jaurinensis* 7(1): 1–10.
- Negoro T.–Thodsaratpreeyakul W.–Takada Y.–Thumsorn S.–Inoya H.–Hamada H. 2016. Role of Crystallinity on Moisture Absorption and Mechanical Performance of Recycled PET Compounds. *Energy Procedia* 89(1): 323–327.
- Pál K. 2006. Műanyag habok. *Műanyagipari Szemle* 6: 47–56.
- Raffa P.–Coltelli M.–Savi S.–Bianchi S.–Castelvetto V. 2012. Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study. *Reactive and Functional Polymers* 72(1): 50–60.
- Ronkay F.–Kasza D. 2014. Reciklált PET műszaki alkalmazhatósága. *Műanyag és Gumi* 51(3): 88–91.
- Shen L.–Worrell E.–Patela M. K. 2010. Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling, Resources. *Conservation and Recycling* 55(1): 34–52.
- Szabó V. A.–Dogossy G. 2018. Structure and properties of closed-cell foam prepared from rPET. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 426(1): 8.
- Turfa E.–Dogossy G.–Ronkay F. 2013. Reciklált PET tulajdonságainak javítása reaktív extrúzióval. *Anyagok Világa* 2(1): 50–58.