

Poli(etilén-tereftalát) (PET) újrafeldolgozása a tulajdonságok javításával

Tárgyszavak: PET; újrafeldolgozás; kémiai bontás; molekulatömeg; lánc-hosszabbítás; reaktív extrúzió; adalékok; kristályosság; DMA; DSC; TMA.

A PET mint műszaki műanyag jelentősége

A poli(etilén-tereftalát) (PET) az egyik legfontosabb műszaki műanyaggá vált, különösen mióta nagy mennyiségben használják palackok gyártására. PET-et több cég gyárt különböző márkaneveken, a kereskedelmi forgalomban levő PET típusok belső viszkozitása $[\eta]$ általában a 0,45–1,2 dl/g tartományban van, a polidiszperzitási index 2 körüli. A friss PET néhány fontosabb fizikai jellemzőjét az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

A PET néhány fontosabb jellemzője

Tulajdonság	Egység, (módszer)	Érték
Az ismétlődő egység molekulatömege	g/mol	192
Mark-Houwink k-érték	ml/g	$3,72 \times 10^{-2}$
Mark-Houwink a-érték	–	0,73
Tömegátlag-molekulatömeg	g/mol	30 000–80 000
Sűrűség	g/cm ³	1,41
Üvegesedési hőmérséklet	°C (DSC)	69–115
Olvadáspont	°C (DSC)	265
Olvadáshő	J/g	166
Szakítószilárdság	MPa	50
Young modulus	MPa	1700
Nyúlás a folyáshatáron	%	4
Ütésállóság	J/m (ASTM D256-86)	90
Vízfelvétel (24 óra után)	%	0,5

A friss PET-et több lépésben, észterezési és polimerizációs reakciókban állítják elő, amelyekben változó hőmérsékleten és nyomáson próbálják növelni a polimerizációfokot és ezzel együtt a molekulatömeget. A legnagyobb követelményeknek eleget tevő PET típusokat, többek között a palackgyártásra alkalmas típusokat ún. szilárd fázisú polimerizációval (solid state polymerisation, SSP) állítják elő. *Mivel a tiszta PET homopolimer viszonylag rideg, és lassú kristályosodása miatt nem mindig könnyen kezelhető, palackgyártásra gyakran használnak kopolimereket (pl. naftalin-dikarbonsavat vagy izoftálsavat tartalmazó kopolimereket).*

A PET feldolgozásához különböző módszereket használnak: extrúziót, fröccsöntést és fúvást. Az extrúzióon belül alkalmaznak szálhúzást, lemezextrúziót, habosított extrúziót. A fröccsöntött PET önmagában nem túl hasznos anyag, mert a gyors hűlés miatt nincs idő a kristályosodásra. Ezt vagy utólagos hőkezeléssel, vagy gócképzők (pl. 1,5-pentándiol vagy 1,8-oktándiol) hozzáadásával segítik elő. A palackgyártásban leggyakrabban a fúvást alkalmazzák, ahol előformát extrudálnak, és azt fújják bele a hideg szerszámba.

A használt PET palackok újrafeldolgozása

Ahogy nőtt a gyártott PET palackok mennyisége, úgy erősödött az igény az újrafeldolgozásra. Ennek egyik oka az, hogy a PET nagyon lassan bomlik le természetes környezetben, ill. ahhoz, hogy a bontóenzimek számára hozzáférhető legyen, drága előkészítő eljárásoknak kell alávetni. A másik ok az, hogy a frissen gyártott PET elég drága, ezért az ipar is igény tart az olcsóbb regranulátumra. Az ömledékformában végzett újrafeldolgozáshoz csak meghatározott tulajdonságokkal rendelkező PET hulladék használható. A legfőbb feltételeket a 2. táblázat foglalja össze. A feldolgozhatóság legfontosabb feltétele a kis szennyezőanyag-tartalom. A legnagyobb kárt a különböző savak okozzák [ecetsav – a poli(vinil-acetát) bomlásából; gyantasavak és abietinsav – a ragasztókból, sósav – a PVC degradációjából], mert a savak katalizálják a PET molekulák degradációját. A víz ugyancsak hátrányos, mivel a hidrolitikus reakciók miatt csökkenti a polimer átlagos molekulatömegét. A víz leginkább a darálék mosásából marad vissza, de mennyiségét megfelelő szárítással csökkenteni lehet. A színezett palackok vagy a címkéken levő színezékek ugyancsak nem kívánatos elszíneződést okozhatnak. Ez ellen a válogatás hatásfokának javításával vagy a mosás intenzitásának növelésével lehet védekezni. A PET degradációjának melléktermékeként acetaldehid is jelen lehet a reciklált PET-ben, amely élelmiszerekkel érintkező termékek csomagolóanyagában nem fordulhat elő. Ugyanígy kerülni kell a PET palackok használatát más (mérgező) anyagok tárolására (pl. mosószerek, rovarirtó stb.), ill. az ilyen anyagokkal szennyezett palackok visszajuttatását az újra feldolgozandó palackokat gyűjtő konténerekbe.

Az újrafeldolgozandó PET-darálék hasznosítására két fő út áll rendelkezésre: a kémiai és a mechanikus feldolgozás. A *kémiai bontás során* részleges vagy teljes depolimerizációt hajtanak végre víz, metanol vagy etilén-glikol segítségével. Víz használatakor etilén-glikol és tereftálsav képződik, metanol esetében dimetil-tereftalát, etilén-glikol esetében pedig bisz-(hidroxietil)-tereftalát.

2. táblázat

Az ömledékformájú újrafeldolgozáshoz használható PET hulladék tulajdonságai

Tulajdonság	Érték
Belső viszkozitás, $[\eta]$	>0,7dl/g
Olvadáspont, T_m	>240 °C
Nedvességtartalom	<0,02 %
Szemcseméret	0,4 mm < D < 8 mm
Színezéktartalom	<10 ppm
Fém-tartalom	<3 ppm
PVC-tartalom	<50 ppm
Poliolefintartalom	<10 ppm
Sárgulási index	<20

A *mechanikus újrafeldolgozás során* a darálékot először megtisztítják a szennyeződésektől, majd szárítják, végül hőre lágyuló műanyagként ömledék-állapotban feldolgozzák. A *válogatási, aprítási és tisztítási lépésből álló eljárásnak nagyon fontos része a szennyeződések eltávolítása*. A válogatás első lépése az, hogy a PET palackoktól elkülönítik a PVC, poliolefin és egyéb műanyag palackokat. A PVC kb. 90%-át manuálisan (vizuális, ill. érzékszervi megkülönböztetés alapján) el lehet távolítani, ennél jobb elválasztási hatásokhoz azonban további, automatizált eljárásokra van szükség, amelyek a PC és a PET közötti kémiai/fizikai különbségekre épülnek. Az eljárás határfoka és ára között egészséges egyensúlyt kell keresni. Ahogy a kézi munka ára folyamatosan nő, egyre nagyobb az érdeklődés a teljesen automatizált őrlési/válogatási folyamatok iránt. A mosást vagy vizes közegben végzik (2% NaOH + mosószer 80 °C-on, majd hideg víz), vagy szerves oldószerekkel (tetraklór-etilén). A szárítás ugyancsak kritikus lépés a víz hidrolitikus hatása miatt (ld. fentebb). A szárítás hőmérséklete általában 140–170 °C, időtartama 3–7 óra, annak figyelembevételével, hogy a maradék víztartalom 50 ppm-nél több nem lehet. Az újrafeldolgozást szokásos granuláló extruderben végzik 280 °C körüli hőmérsékleten. Ez a módszer elég egyszerű és környezetbarát, de az elkerülhetetlen maradék szennyeződések miatt a molekulatömeg (valamint az ezzel együtt változó ömledékviszkozitás és belső viszkozitás) jelentősen csökken.

A molekulatömeg csökkenésének megakadályozása az újrafeldolgozás során

A molekulatömeg csökkenése részben kémiai, részben termikus degradáció következménye. A hidrolitikus degradáció során karboxil- és hidroxilcsoportok, termikus degradáció során a fentiek mellett vinil végcsoportok is képződnek. A lineáris fragmentumok (bomlástermékek) mellett makrociklusok (gyűrűs oligomerek) is képződnek. A képződő termékek egy része illékony, és kigázosítással eltávolítható az extruderből. A lineáris és gyűrűs oligomerek mennyisége az újrafeldolgozás előtt tipikusan 0,9 % (m/m), utána viszont 1,8–3,0 % (m/m) közötti. A kis molekulatömegű fragmentumok jelenléte csökkenti a $[\eta]$ belső viszkozitást. A karboxil végcsoportok csökkentik a PET termikus stabilitását, és katalizátorként szolgálhatnak a további bomláshoz. A molekulatömeg csökkenését számos eljárással próbálták meg ellensúlyozni.

- *Vákuumban végzett feldolgozás.* Az összes illékony komponens (többek között víz) eltávolítása feldolgozás közben, ami csökkenti a hidrolitikus hajlamot, és eltávolítja a viszkozitáscsökkentő oligomerek egy részét, illékonyaságuktól függően.
- *Stabilizátorok alkalmazása.* A stabilizátorok (butil-ón-merkaptid, anti-mon-merkaptid, ólom-ftalát) elsősorban a jelen levő PVC-szennyezés hatásának kivédésére szolgálnak. Szerves foszfátstabilizátorokkal a képződő hidroperoxid-csoportokat semlegesítik, ezzel csökkentik a láncördelődést. Egyéb szterikusán gátolt fenol antioxidánsok hasonlóan csökkentik a degradációt, a sárgulást és az acetaldehid képződését. A stabilizátorok alkalmazása azonban jelentős költségnövekedést jelent.
- *Szilárd fázisú polimerizáció.* Az eljárásban az újrafeldolgozott PET hulladékot üvegesedési hőmérséklet fölötti, de olvadáspont alatti hőmérsékletre (200–240 °C) hevítik, ahol a kondenzációs reakciók végbe mennek, de a termikus degradáció nem jelentős. Az egyensúlyt azzal is a kondenzáció irányába tolják, hogy a képződő illékony melléktermékeket vákuumban eltávolítják. Az eljárás működik, de túl lassú és energiaigényes ahhoz, hogy ipari szinten alkalmazzák.
- *Lánchosszabbítás.* Az eljárás lényege az, hogy di- vagy polifunkciós reagensek segítségével „összefűzik” a PET oligomerek –OH és/vagy –COOH láncvégeit, így növelve az átlagos molekulatömeget. Az egyik lehetséges lánchosszabbító a 2,2'-bisz(2-oxazolin), amely blokkolhatja a reaktív végcsoportokat vagy összekapcsolhatja a láncvégeket. A blokkolási reakció lényegében a lánckapcsolódás bevezető lépése. A folyamat nem tisztán láncnövekedést eredményez, némi elágazódás és térhálósodás is fellép.

Lánchosszabbítás reaktív extrúzióval

A reaktív extrúzió vonzó, a szilárd fázisú polimerizációnál olcsóbb eljárás, amelyet mind kisebb molekulatömegű új PET, mind újrafeldolgozott PET molekulatömegének növelésére sikeresen használnak. A karboxil végcsoportok számának növekedése együtt jár a PET termikus és hidrolitikus degradációjával, és a karboxilcsoportok koncentrációjának növekedése gyorsítja magát a degradációt, ezért ha ezeknek a csoportok mennyiségét csökkenteni tudják, azzal javítják az újrafeldolgozott anyag stabilitását. A karboxilcsoportok száma fogy, ha kondenzációs reakcióban reagálnak a glikol végcsoporttal észterképződés mellett. Amennyire lehet, az elágazást és a térhálóképződést el kell kerülni, mert az megváltoztatja az anyag reológiáját (a térhálós terméket a gélpont fölött már nem is lehet megömlesztetni). Térhálósodás felléphet nemcsak polifunkciós lánchosszabbítók alkalmazása esetén, hanem spontán is, pl. gyökös reakciók hatására.

Ami a számításba jövő lánchosszabbítókat illeti, több anyagot is sikerrel kipróbáltak. A legjobbak azok az addíciós vegyületek, amelyek melléktermék képződése nélkül reagálnak a végcsoportokkal. Ilyenek pl. a diepoxidok, bisz-oxazolin származékok stb. A lánchosszabbítók aszerint is osztályozhatók, hogy milyen típusú végcsoporttal tudnak reagálni. *A karboxil végcsoporttal reagáló vegyületek nemcsak azért hasznosak, mert lánckapcsolódás révén növelik a molekulatömeget, hanem azért is, mert a karboxilkoncentráció csökkentése javítja a termikus és oxidatív stabilitást, amely legalábbis a molekulatömeg (és a viszkozitás) állandóságát eredményezi.* Ebbe a csoportba tartozó vegyületek: a 2,2'-bisz(2-oxazolin), a 2,2'-bisz(5,6-dihidro-4h-1,3-oxazin) és az N,N'-hexametilén-bisz(2-karbonil-1,2-oxazolin).

Vannak olyan lánchosszabbítók is, amelyek a hidroxilcsoportokkal tudnak reagálni. Ezek különösen a kisebb molekulatömegű, frissen gyártott PET-típusok molekulatömeg-növelésére alkalmasak, mert ezekben az –OH koncentráció általában nagyobb a –COOH koncentrációnál. Ide tartoznak pl. a bisz-benzoxazin-on származékok. Diizocianátokat is hatékonyan lehet lánchosszabbításra használni, de ezek rendszerint elszíneződést eredményeznek a termékben. A diepoxidok, diizocianátok és biciklusos anhidridek (pl. piro-mellitanhidrid, PDMA) alkalmazása esetén szinte elkerülhetetlenek a térhálósodási folyamatok, amelyeket azonban nem szabad úgy vezetni, hogy a rendszer elérje a gélpontot. A kismértékű térhálósodás növeli a molekulatömeget és javítja a termikus stabilitást, de a gélpont fölött az anyag már nem dolgozható fel ömledékben, és beégések is jelentkezhetnek. A PDMA előnye, hogy négyfunkciós (elágazást elősegítő), olcsó, gazdaságos, nincs mellékterméke, de 0,2–0,3%-nál többet nem célszerű használni belőle a térhálósodás veszélye miatt.

A Ciba Specialty Chemicals Irgamod RA 20 néven fejlesztett ki egy lánchosszabbító adalékot, amelynek hatására javul a reciklált PET-ből készült

palackok nyomásállósága és ütésállósága, javul a gázzáró képesség és a hőstabilitás. Ezek a tulajdonságok mind azzal vannak kapcsolatban, hogy megnő a reciklált termék átlagos molekulatömege. Egy olyan esetben, ahol az eredetileg 0,76 dl/g belső viszkozitású PET $[\eta]$ értéke 0,70 dl/g-ra csökkent a reciklálás után, az Irgamod RA 20 adalék hatására a csökkenés 0,06 dl/g helyett mindössze 0,01 dl/g lett.

A holland multinacionális cég, a DSM által kifejlesztett Allinco márkanévű karbonil-bisz-kaprolaktám (CBC) ugyancsak jól használható lánchosszabbításként, méghozzá nem csak tiszta PET esetében, hanem olyan palackok újrafeldolgozásánál is, amelyekben poliamid típusú gázzáró réteget használtak. Ez a vegyület egyszerre kompatibilizálja a két polikondenzációs polimert és növeli a lánc hosszát. A német IKV (Institut für Kunststoff-Verarbeitung) kidolgozott egy eljárást, amellyel ilyen kevert anyagú palackhulladékból – ha új palackot nem is, de – kiváló minőségű műanyag pántolószalagot lehet készíteni, amire nagy a piaci igény.

A lánchosszabbítást befolyásoló feldolgozási körülmények

Részletesen vizsgálták a lánchosszabbítók koncentrációjának és a reakcióidőnek a hatását friss és reciklált PET lánchosszabbítására. A térhálósító mennyiségét elméletileg számolták a végcsoport-koncentráció ismeretében, ideális sztöchiometriát feltételezve. Ennél több lánchosszabbítót használva erős térhálósodás (gélesedés) lépett fel. Ha a reakcióidő hosszú, egyes lánchosszabbítók nemcsak lánchosszabbítási, hanem elágazási és térhálósodási folyamatokat is eredményeznek. 0,6–0,7 dl/g $[\eta]$ értékkel indulva reaktív extrúzióval 1 dl/g érték fölé lehetett növelni a belső viszkozitást. A lánchosszabbító típusának, koncentrációjának és a reakcióidőnek a helyes megválasztásával a térhálósodás és az elágazottság mértéke elég jól beállítható. A legtöbb publikált vizsgálat friss PET-re és laboratóriumi körülményekre vonatkozott. A rövid reakcióidő és az alacsony nedvességtartalom kedvez a lánchosszabbítási reakcióknak.

A hagyományos ömledékes újrafeldolgozás során is mind lánccbomlási, mind lánchosszabbítási reakciók zajlanak le, és ha pl. nitrogéngázzal öblítik át a rendszert, az egyensúly a lánchnövekedés irányába tolható el. Az eljárás mégsem alkalmas ipari bevezetésre, mert bonyolult és drága a gáz alkalmazása.

Lánchosszabbítási reakciókhoz sokféle feldolgozóberendezést használnak: egycsigás és kétcsigás extrudert, gyúrókamrát stb., amelyek közül ipari eljárásnak legalkalmasabbnak a kétcsigás extruder bizonyult. A legtöbb zavart a feldolgozási körülmények ingadozása okozza, ami instabilitást eredményez a termék paramétereiben is, és ezért ügyelni kell a jó szabályozásra és az állandó feldolgozási paraméterekre. Az egycsigás extruderek olcsóbbak és egy-

szerűbben üzemeltethetők, a kétcsigásak viszont jobb keverőhatást mutatnak. A kétcsigás extruderek esetében lehetnek nem, részben vagy teljesen átfedő menetek, a csigák foroghatnak egy irányban vagy ellentétes irányban. Kétcsigás extruderekkel számos laboratóriumi kísérletet végeztek a PET-újrafeldolgozás területén, sőt most már ipari méretekben is. Az áramlási viszonyok a kétcsigás extruderekben meglehetősen bonyolultak, és sok paraméter hatásával kell számolni. A reaktív extrúzió problémát szokott okozni a torlónyomás és a szerszámnyomás ingadozása, amit a csiga megfelelő tervezésével lehet csökkenteni. A vákuum alkalmazása sajnos sokszor növeli a kétcsigás extruderek működésének instabilitását. A kétcsigás extruderekben külön feladatot jelent a tartózkodási idő eloszlásának pontos feltérképezése.

A működési instabilitások három csoportba oszthatók: a termikus, a hidrodinamikai és a kémiai instabilitások csoportjába. A termikus instabilitást a köpenyfűtés instabilitása okozza, ami ingadozást eredményez a reakcióhőmérsékletben, és ez ismét negatív visszahatást gyakorol a köpenyhőmérsékletre. A hidrodinamikai instabilitás a szerszámnyomás ingadozásával van kapcsolatban, ez hatással van az ömledékviszkózitásra, és visszahat a reakció konverziójára, ami ismét negatív módon hat vissza az ömledékviszkózitásra és a szerszámnyomásra. Kémiai instabilitásról akkor beszélnek, ha a reakció bizonyos pontokon „megszalad”, ami a viszkózitás helyi megnövekedéséhez vezet, ez pedig hozzájárul a hidrodinamikai instabilitás kialakulásához. A PET újrafeldolgozásakor a lánchosszabbítók inhomogén kezdeti eloszlása is kiválthatja a kémiai instabilitást. Noha a reaktív extrúzióval megvalósított lánchosszabbítás esetén nem várható el teljes stabilitás, gyakorlati szempontból stabilnak tekintik a folyamatot, ha a paraméterek ingadozása a működtethetőség határain belül marad, és nem lép fel veszélyesen nagy hőmérséklet és nyomás.

A lánchosszabbítási reakció hatása a PET kristályosságára és termikus átmeneteire

Az új és reciklált, valamint a reaktív extrúzióval módosított PET kristályosságának és kristályos átmeneteinek követésére leggyakrabban a DSC-módszert (differenciális pásztázó kalorimetriát) alkalmazzák (beleértve annak termikusan modulált változatát is, TMDSC), de rendelkezésre áll a dinamikus mechanikai analízis (DMA) és a kvázisztatikus termomechanikai analízis (TMA) is. A TMDSC esetében a lineárisan változó hőmérsékleti programra szuperponálnak egy szinuszosan változó hőáramot, amivel lehetővé teszik a hőkapacitás változásának, a kristályos oladásnak, kristályosodásnak és a kémiai hőeffektusoknak egymástól független követését. Ezzel jobb felbontás érhető el azonos érzékenység mellett, és részletesebb információt kapnak az egyes folyamatok dinamikájáról. A reverzibilis és az irreverzibilis hőeffektusok elkülöníthetők, és függetlenül tanulmányozhatók.

A láncnövelési reakciók hatására a frissen készült PET-hez képest általában csökken a kristályosság, a kristályos olvadáspont (T_m), a kristályosodási hőmérséklet (T_c), adott esetben az üvegesedési hőmérséklet (T_g) is. A pontos értékek függenek a lánc hosszabbító mennyiségétől és a reakció körülményektől is. Általánosságban az várható, hogy a reakció nagyobb hatással lesz a kristályos átmenetekre (a rendezettség mértékének változása miatt), mint az üvegesedési hőmérsékletre. Mivel a PET kristályossága erősen befolyásolja a használati jellemzőket, fontos kérdésről van szó. Az elágazottság és a térhálósodás általában csökkenti a kristályosságot és kristályhibák szaporodása révén az olvadáspontot is, mert nehezebbé válik a láncok hajtogatódása a kristályokban. Az is igaz viszont, hogy a bevitt adalékok egy része göcképzőként funkcionálhat, ami gyorsítja a kristályosodás folyamatát.

A PET minták esetében gyakran figyelnek meg többszörös olvadási csúcsokat, amit általában azzal magyaráznak, hogy a kevésbé tökéletes kristályok megolvadnak, átkristályosodnak, majd magasabb hőmérsékleten ismét megolvadnak. Mások inkább a kristályos lamellaméret eloszlásával magyarázzák az olvadáspontok eloszlását. Ismét mások a primer és szekunder kristályok eltérő tulajdonságainak tulajdonítják a jelenséget.

Dr. Bánhegyi György

Awaja, F.; Pavel, D.: Recycling of PET. = European Polymer Journal, 41. k. 7. sz. 2005. p. 1453–1477.

Simon, D.: Additives to improve PET performance = PETplanet (internet), 10. sz. 2004.

PET bottle waste finds a strapping application. = PRW.com (Plastics and Rubber Weekly, internetes hírek), www.prw.com/main/newsdetails.asp?id=2564, 2004. márc. 16.

IKV has developed a method to recycle PET bottles with PA barrier. = Plastinfo (Internetes hírek), www.plastinfo.net/information/news/page36/626_17.03.2004.

Röviden...

Levegőszívó cső termoplasztikus vulkanizátumból

A *Predator* (Ragadozó) elnevezésű terepjáró az első ilyen típusú gépjármű, amelynek levegőszívó csövét hőre lágyuló és térhálósítható elasztomerből, ún. termoplasztikus vulkanizátumból, nevezetesen *Santoprene TPV*-ből gyártják. Azért esett a választás erre a polimerre, mert rugalmassága és merevsége optimális egyensúlyban van ehhez az alkalmazáshoz, és hosszú élettartama is kielégítő a tervezett igénybevételhez.

(*Modern Plastics International*, 34. k. 3. sz. 2004. p. 69.)