



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

IVÁN GEORGINA, GERE DÁNIEL

TDK DOLGOZAT

PET DEGRADÁCIÓJÁNAK NYOMON KÖVETÉSE AZ
ÚJRAHASZNOSÍTÁS SORÁN

Témavezető:

Dr. Ronkay Ferenc György

egyetemi docens

Konzulens:

Molnár Béla

PhD hallgató

BUDAPEST, 2014

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönjük témavezetőnknek, Dr. Ronkay Ferenc egyetemi docensnek és konzulensünknek, Molnár Béla doktorandusznak a munkánk során nyújtott segítséget. Ezúton szeretnénk köszönetet mondani a Jász-Plasztik Kft.-nek, hogy kutatásainkhoz a laboratóriumi háttérrel biztosították.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	2
Jelölések jegyzéke	5
1. Bevezetés	8
2. Szakirodalmi áttekintés.....	10
2.1. A PET tulajdonságai és felhasználása	10
2.2. PET palackok begyűjtése	12
2.3. PET újrahasznosításának lehetőségei	13
2.3.1. Szál- és szalaggyártás	13
2.3.2. Többrétegű lemezek, rétegelt csomagolások.....	14
2.3.3. PET palackból újra palack.....	15
2.3.4. A PET újrahasznosítás ipari lehetőségei/megvalósításai	19
2.3.5. PET palack, mint kiindulási anyag a palackból palack újrahasznosítás.....	23
2.4. A PET degradációja	25
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések	31
3.1. Felhasznált alapanyagok	31
3.2. Előkészítő lépések	31
3.2.1. Szárítás.....	31
3.2.2. Extrudálás	31
3.2.3. Fröccsöntés	33
3.3. Mérési eljárások	34
3.3.1. Nedvességmérés	34
3.3.2. Folyásindex mérés.....	35
3.3.3. IV mérés.....	36
3.3.4. DSC mérés.....	37
3.3.5. Charpy-féle ütővizsgálat	38
3.3.6. Szakítóvizsgálat	39
4. Kísérleti rész	40
4.1. A szárítási idő és a maradék nedvességtartalom vizsgálata	40
4.1.1. Nedvességmérés eredményei.....	40
4.1.2. IV mérés eredményei	41

4.1.3.	<i>Folyásindex mérés eredményei</i>	43
4.1.4.	<i>Folyásindex és a nedvességtartalom kapcsolata.....</i>	44
4.1.5.	<i>Nedvességtartalom és az IV kapcsolata</i>	45
4.1.6.	<i>Folyásindex és az IV kapcsolata</i>	46
4.2.	Eredeti és újrahasznosított anyag összehasonlítása.....	46
5.	Összefoglalás	51
6.	Summary.....	52
7.	A mérési eredmények ipari hasznosulása	53
8.	További megoldásra váró feladatok.....	54
9.	Felhasznált források	55
10.	Mellékletek	58

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

A jegyzék a dolgozatban előforduló jelölések magyar és angol nyelvű elnevezését, valamint fizikai mennyiségek esetén azok mértékegységét tartalmazza. Az egyes mennyiségek jelölése – ahol lehetséges – megegyezik a hazai és a nemzetközi szakirodalomban elfogadott jelölésekkel.

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
a_c	Charpy-féle ütőszilárdság (Charpy impact strength)	kJ/m^2
a	próbatest vastagsága (thickness of the specimen)	mm
b	próbatest szélessége (width of the specimen)	mm
E	húzó rugalmassági modulus (modulus of elasticity)	MPa
$F_{\max}$	maximális húzóerő (maximum of tensile force)	N
ΔH_{cc}	hideg-kristályosodási entalpia (cold-crystallization enthalpy)	J/g
ΔH_f	100%-ban kristályos minta olvadáshője (melting enthalpy of a fully crystalline sample)	J/g
ΔH_m	olvadáshő (melting enthalpy)	J/g
$\bar{M}_v$	viszkozitás szerinti átlagos molekulatömeg (viscosity average molecular weight)	g/mol
$\bar{M}_w$	tömeg szerinti átlagos molekulatömeg (mass average molecular weight)	g/mol
MFI	tömegre vonatkoztatott folyási mutatószám (melt flow index)	g/10 perc
MVR	térfogatra vonatkoztatott folyási mutatószám (melt volume rate)	$\text{cm}^3/10 \text{ perc}$
X	minta kristályos részaránya (value of the crystalline fraction)	%

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
η	IV, határviszkozitás (Intrinsic Viscosity)	dl/g
$\sigma_{\max}$	húzószilárdság (tensile strength)	MPa

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
EFSA	Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság (European Food Safety Authority)
FDA	Amerikai Gyógyszer- és Élelmiszerellenőrző Hatóság (Food and Drug Administration)
FIFO	az elsőként bekerülő távozik elsőként a rendszerből (First in, first out)
HDPE	nagy sűrűségű polietilén (High Density Polyethylene)
PCR	fogyasztás után újrahasznosított (Post-Consumer Recycled)
PET	polietilén-tereftalát (Polyethylene-Terephthalate)
PVC	polivinilklorid (Polyvinyl Chloride)
SSP	szilárd állapotú polikondenzáció (Solid State Polycondensation)

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a polietilén-tereftalát (PET) csomagolóanyag nagyon elterjedt a világon, főként palackok, fóliák formájában. Az ipar fejlődésével, és az egyre növekvő palackozott üdítők és vizek fogyasztásával a PET felhasználásának mennyisége is nő. Népszerűségét törhetetlenségének, gázzáró-képességének és ütésállóságának, valamint kis sűrűségének és falvastagságának köszönheti. A gyártási folyamat során az előgyártmány fröccsöntése után a palackokat készre fújják, ez a folyamat alig egy percet vesz igénybe, így a tömeggyártásban kiválóan helyt áll.

Csomagolóipari felhasználásuk miatt a palackok élettartama nagyon rövid, így gyakorlatilag a teljes felhasznált mennyiség még az adott évben hulladékként jelentkezik. Így a nagy mennyiségű palackozott italok fogyasztása rohamosan növeli a PET hulladék mennyiségét is. A szelektív hulladékgyűjtő szigetekken a PET palackok számára külön konténer található, hiszen ha megfelelően visszagyűjtik a palackokat, azokat újrahasznosíthatják, és így az emberek védhetik a környezetüket. A visszagyűjtés után különböző eljárások után a PET-et akár az élelmiszeripar egyes szegmenseiben is újrahasznosíthatják, ezáltal kevesebb újonnan előállított PET-et felhasználva. Egyik példa erre az újrahasznosított műanyag tojástartó, melynél az újrahasznosított rétegre egy pár mikron vastagságú eredeti anyagból készült fóliát visznek fel. Másik jó példa a részben reciklált anyagból készült PET palack.

A PET palackokat már bizonyos helyeken részben újrahasznosított PET felhasználásával állítják elő. Ebben az esetben körülbelül 30-35% reciklált PET-ről van szó. A cél az, hogy ezt az újrahasznosított mennyiséget növeljék, így visszaforgatva a felhasználás után visszagyűjtött anyagot új palackok, termékek gyártásába. Ez a fejlesztés újabb, alaposabb technológiákat igényel, hiszen nem egyszerű megállapítani az egyszer már használt palackról, hogy mit tároltak benne, mennyire szennyezett, vagy éppen tartalmazott-e káros vegyszert az első felhasználás során.

A PET higroszkopikus polimer, ezért nagy jelentősége van a szárításnak, mint előkészítő lépésnek, hiszen ez hatással van az anyag reológiai tulajdonságaira, a későbbiekben pedig az ebből készült termékek jellemzőire. A maradék nedvességtartalom hidrolitikus degradációt okoz az anyagban, minél nagyobb a nedvességtartalom annál jelentősebb ez a hatás, ezért fontos az alapanyag szárítása.

Mindezek alapján dolgozatunk célja feltérképezni a vonatkozó szakirodalomban található technológiai megoldásokat. Emellett vizsgálni a szárítás hatását az eredeti PET anyag

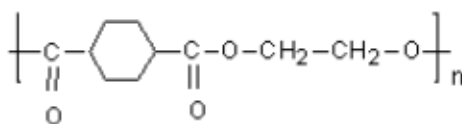
reológiai tulajdonságaira. Munkánk során egyszeri - szárítás nélküli - extrudálással reciklált anyagot állítottunk elő. Az újrahasznosított és eredeti anyag összehasonlításához próbatesteket fröccsöntöttünk, melyeken morfológiai és mechanikai méréseket végeztünk, közvetlenül a gyártás után és két hónap elteltével.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A szakirodalmi áttekintésben átfogóan ismertetjük a PET újrahasznosításának folyamatait. Ebben a részben kitérünk még az eddig elért kutatási eredményekre a palackból újra palackot előállító technológia területén, valamint a mostanáig elért újrahasznosított anyag felhasználásának arányaira. Megvizsgáljuk a különböző szennyezők és a maradék nedvességtartalom hatását az anyag reológiai, morfológia és mechanikai tulajdonságaira. Ismertetjük az újrahasznosítás során felmerülő problémákat, lehetséges megoldási javaslatokat.

2.1. A PET tulajdonságai és felhasználása

Az ezredfordulón egyre nagyobb mennyiségben felhasznált PET (**1. ábra**) a kristályos, hőre lágyuló polimerek közé tartozik [1].



1. ábra PET ismétlődő eleme [1]

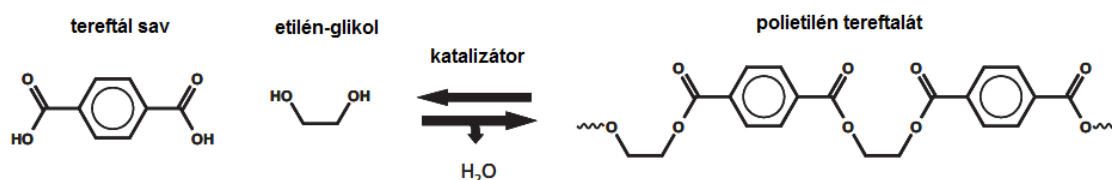
A polikondenzációval előállított hőre lágyuló (telített, lineáris) poliészterek karrierje a műszáliparban indult, az 1950-es években. A fröccsönthető – s így a fröccs – fúvással gyártott palacktípusok megjelenését a 70-es években az tette lehetővé, hogy megtalálták azokat a gócképző adalékokat, amelyek gyors mikrokristály-képződést tesznek lehetővé a részben kristályos, de így módon mégis átlátszó, üvegszerűen tiszta termékek gyártása során [1].

A PET technikai fejlődését az ásványvizes és üdítő palackok elterjedése rendkívüli mértékben meggyorsította [1]. Ez vezetett oda napjainkra, hogy komoly problémát jelent a már egyszer használt PET palackok visszagyűjtése és újrahasznosítása.

Az eredeti PET polimerizációs folyamatánál monomerekből indultak ki: etilén-glikol és tereftál sav vagy tereftálsav metil-észter. Első lépésben a monomerek reagálnak úgynevezett PET pre-polimerré. A pre-polimer viszkozitása azonban túl alacsony a csomagolások, szálak és más termékek előállításához. Ezért a PET polimer viszkozitását növelni kell további kondenzációs reakciókkal, például a PET hőmérsékletének 280°C-ra emelésével, ömledék fázisban. Az észterezési folyamat végtermékei (víz vagy metanol), és a nagy mennyiségű monomerek (etilén-glikol) a vákuumozás során kikerülnek az anyagból. A polimerizáció

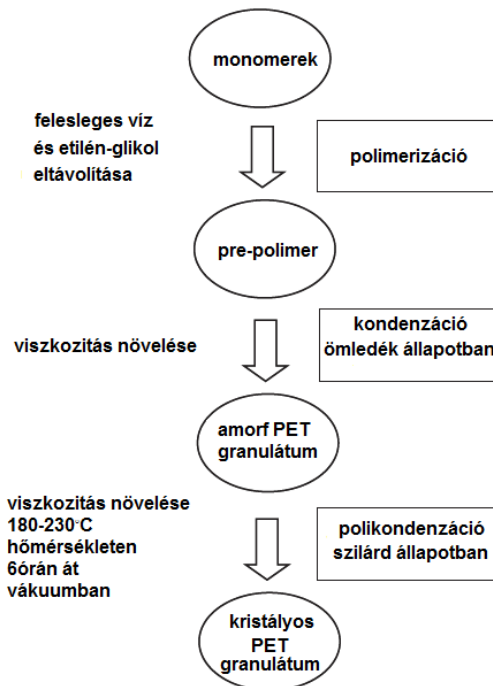
végén az anyagot granulálják. Ennek a granulátumnak a viszkozitása még mindig alacsony a PET csomagolás alkalmazásához.

Ezért további kondenzációs reakció következik, mely tipikusan szilárd állapotban megy végbe. Ennek végterméke a kikristályosított granulátum (**2. ábra**).



2. ábra A polimerizációs folyamat fő reakcióegyenlete [2]

Polimerizációs katalizátorként jellemzően antimon-trioxidot (Sb₂O₃), vagy antimon-trioxid és etilén-glikol reakció termékét alkalmazzák. Egyes esetekben, germánium- és titán-oxidokat használnak (**3. ábra**). Általánosságban elmondható, hogy átészterezéssel a reakciók reverzibilisek, amely azt jelenti, hogy a reakciópartnerek mindkét irányba képesek reagálni, és a folyamat képes az egyensúly elérésére. Annak érdekében, hogy a reakcióban elmozduljon az egyensúlyi állapot a monomer oldaláról a polimer oldalára, a reakcióban keletkezett melléktermékeket, a vizet vagy metanolt, valamint az etilén-glikolt el kell távolítani a reakcióegyenletből [3]. Ez általában magas hőmérsékleten, vákuum használatával történik a polimerizációs, valamint a szilárd állapotú polikondenzációs (SSP) reakcióban [2].



3. ábra A PET polimerizációs rendszer folyamatábrája [2]

2.2. PET palackok begyűjtése

Európában jelenleg hozzávetőlegesen 3,5 millió tonna PET-et dolgoznak fel évente, míg Magyarországon ez a mennyiség 70 ezer tonna/év körül alakul [4].

Számos országban a begyűjtési kategóriákat, rendszereket a felhasználás utáni PET palackok, és más anyagok (papír és karton, fém dobozok, üveg, műanyag csomagolás) hozták létre. A PET italos palackok visszagyűjtése kétféle módon történhet: szelektív gyűjtés és betétdíjas rendszer útján. A szelektív gyűjtés esetén a PET palackok gyűjtése együtt történik más műanyag csomagolóanyagokéval is. A PET palackokat gyűjtés után válogatják automatikusan és/vagy emberi erővel a feldolgozó üzemekben. A szelektív gyűjtés biztosítja általában a bemeneti anyagot az újrahasznosító eljárásoknál, ami élelmiszeripari és nem élelmiszeripari PET palackot is tartalmaz. A betétdíjas rendszerben a vásárló viszi vissza a PET palackot az értékesítő helyre, ahol betétdíj ellenében leadja azt. Az élelmiszeripari kritériumok szempontjából a betétdíjas rendszer hatalmas előnye, hogy a begyűjtött PET palackok általában 100%-ban italos palackok [2].

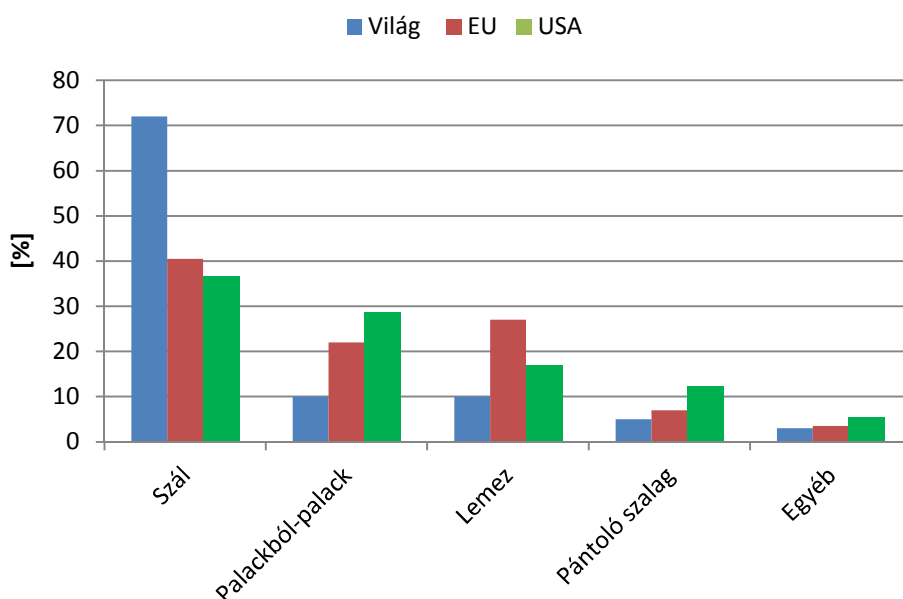
Európában a begyűjtött PET palackok mennyisége jelentős növekedést mutat az elmúlt tíz év folyamán. A növekedési ütem évente 10-20%. A legnagyobb mennyiségű felhasználás utáni PET palackot Európában Németország, Olaszország, Franciaország, Spanyolország és az Egyesült Királyság gyűjti össze. Ez az öt ország gyűjtötte be az Európában keletkező PET

palackok 68%-át 2009-ben. A visszagyűjtési arány a világon körülbelül 30%, Európába ~50%, az USA-ban pedig 30%-körül tart, erősen növekvő tendenciát mutatva mindegyik régióban [2]. Az európai országok közül kiemelkedik Németország, ahol a visszagyűjtési arány csaknem 100%. Az itthoni arány 25% körülire tehető.

2.3. PET újrahasznosításának lehetőségei

A visszagyűjtött PET palackok az újrahasznosítási eljárások után felhasználásra kerülnek az ipar különböző területein. A reciklált PET, kezdve a szálgyártástól, a textil iparban, a műszaki és élelmiszeripari cikkek alapanyagául is szolgál, így egyre nagyobb teret hódítva magának.

A visszagyűjtött palackokból készített tipikus termékcsaládok arányait a **4. ábra** mutatja [2, 5]. Világszerte a legfőbb felvevőpiac még mindig a szálgyártás, azonban Európában és az Amerikai Egyesült Államokban a palackból-palack technológia és a lemezgyártás (szintén elsősorban csomagolótechnikai célokra) az utóbbi 10 évben több mint 10%-kal növelte a részesedését. Magyarországon a palackból-palack technológia és a lemezgyártás területén az utóbbi években szintén erőteljesen bővült, illetve bővül a termelési kapacitás.



4. ábra Reciklált PET megoszlási arányai a végfelhasználás területek között [2, 5]

2.3.1. Szál- és szalaggyártás

A szál- és szalaggyártás során a tisztított PET darálékot extrudálják. Az extruder végére a megfelelő szerszámot szerelve szálát vagy szalagot kapnak az újrahasznosított anyagból.

A legnagyobb mennyiségű polimer szálát a textiliparban használják fel. Ennél a felhasználási módnál az anyag minőségével szemben nem állítanak olyan szigorú feltételeket, mint az élelmiszeriparban.

A szálakat beton szerkezetek erősítésére is használják. Eleinte húzószilárdságát kívánták növelni, de jelentősége inkább a repedéseknél van. Késlelteti a repedés keletkezését valamint terjedését, ezzel rugalmasabbá téve az anyagot [6].

A reciklált anyagból készült pántoló szalagot a csomagolótechnikában használják. Ebben az esetben az anyag kiváló húzószilárdságát használják ki.

2.3.2. Többrétegű lemezek, rétegelt csomagolások

Az újrahasznosított PET granulátumból lemezt is készítenek, melyre koextrúzióval egy réteg eredeti PET-et helyeznek azért, hogy a reciklált anyagból készült részt elválassza az élelmiszerektől, vagy más anyagoktól. Ebben a többrétegű lemezben a reciklált anyagból készült rész a számottevő, 100 mikron nagyságrendű, míg az eredeti anyag csupán néhány 10 mikron.

Az eredeti réteg funkcionális gátként viselkedik, csökkenti a fogyasztás után újrafeldolgozott réteg szennyeződéseinek bejutását az élelmiszerekbe [2].

Ez az eljárás első pillantásra jó módszernek tűnik, hiszen a fogyasztás után újrahasznosított csomagolóanyag nem érintkezik közvetlenül az élelmiszerekkel. Ezért az újrahasznosított csomagolások közül elsőként a többrétegű palackok vagy lemezek jelentek meg a piacon. Azonban a funkcionális gátak általános problémája, hogy az élelmiszerekkel érintkező eredeti réteg szennyeződhet a fogyasztás utáni anyagban lévő szennyeződésekkel az előforma gyártás alatt. Mivel a PET-et magas hőmérsékleten lehet ömledék állapotba hozni, a szennyezések diffúziós együtthatói nagyon magasak, így a fogyasztás utáni újrahasznosított anyag szennyeződései gyorsan átjuthatnak az eredeti, élelmiszerekkel érintkező rétegbe. Ezért a fogyasztás utáni PET-ben lévő szennyezőanyag mennyisége befolyásolja az eredeti réteg vastagságát a többrétegű PET palack gyártásakor [7]. A funkcionális gátak használata a többrétegű PET palackoknál manapság egyre kevésbé használt, mert az előforma gyártás túl drága és lassú lenne a mai modern eljárásokhoz képest. A többrétegű PET lemezeket, amelyeknek maganyaguk hagyományosan újrahasznosított PET, széles körben használják [2].

Ezekből a lemezekből az élelmiszeripar részére például tojástartót (**5. ábra**) állítanak elő, vákuumformázással.



5. ábra Reciklált PET-ből készült tojástartó [8]

2.3.3. *PET palackból újra palack*

Ebben a részben a PET polimerizációs folyamatairól és újrahasznosítási eljárásairól lesz szó [2].

– Depolimerizációs folyamatok:

A PET polimerizációs reakció fordítottja a hidrolízis vagy metanolízis, amelyet arra használnak, hogy monomerekké depolimerizálják a fogyasztás utáni PET-et, etilén-glikolt és tereftálsavat, vagy a tereftálsav-metil-észtert. A monomereket később tisztítják, például desztillációval vagy kristályosítással, majd ezeket a tisztított monomereket vezetik be újra az eredeti poliészter polimerizációs folyamatába. Ezek miatt a monomer tisztítási lépések miatt lehetővé vált a fogyasztás utáni vegyületek hatékony eltávolítása. Ezek a tisztítási eljárások igen nagy hatékonysággal eltávolítják a fogyasztás utáni szennyeződések, ezért ezeknél a folyamatoknál nem kell tesztelni a tisztítási hatékonyságot [2].

– Hagyományos tisztítási eljárás, a szuper-tiszta PET újrahasznosítással összehasonlítva:

Minden hagyományos újrahasznosítási eljárásban a fogyasztás utáni PET tisztítására vízalapú mosást használnak, hogy csökkentsék a felületi szennyeződések, és lemosák a port, címkét és ragasztót. A palackok darálása az első lépés a hagyományos újrahasznosítási folyamatban. Mosási adalékanyagként általában nátronlúgot, 2-3%-os koncentrációban, valamint mosó- és tisztítószereket használnak. A nátronlúg egy agresszív vegyszer, mely erősen tisztítja a PET felületét. Az alkalmazott hőmérséklet és nátronlúg koncentráció nem elég magas ahhoz, hogy depolimerizálja a poliésztert. Így a nátronlúggal való mosás csak a fogyasztás utáni PET felülettisztítására elég. A legtöbb esetben a mosási lépést kombinálják elválasztási lépéssel, ahol a nem PET anyagokat, mint például poliolefíneket eltávolítják a PET-től, melyet a különböző sűrűségek miatt tudnak megtenni [2].

A tisztítás hatékonysága függ a PET darálék mosási folyamatban lévő tartózkodási idejétől, attól, hogy meleg vagy hideg víz alapú, vagy, hogy mennyi adalékanyagot használnak az eljárás során. A hagyományos mosási eljárások a szennyeződések el tudják távolítani a polimer felületéről, azonban a szerves anyagokat nem képesek, amelyek bediffundáltak a polimerbe. A fogyasztás utáni vegyületek, mint például aromás anyagok az üdítőkből (pl.: limonén), még mindig kimutathatók a hagyományosan újrahasznosított PET anyagokban. Ezért a mosott PET darálék tisztasága nem megfelelő a közvetlen élelmiszerrel való érintkezés céljára felhasznált újrahasznosított anyagban való alkalmazásra. Egy egyszerű újra olvasztás vagy újra extrudálás a mosott darálékot tovább tisztítja, de általában még ez a tisztaság sem elegendő az élelmiszeripari újra felhasználáshoz. A hagyományos PET újrahasznosítási eljárások fontos szerepet játszanak a palackból újra palackot előállító folyamatban, mivel minden esetben a szuper-tiszta újrahasznosítási folyamatoknál az első lépés a hagyományos PET újrahasznosítás lépése [9].

– A PET szuper-tiszta újrahasznosításának technológiája:

Az úgynevezett szuper-tiszta eljárást a PET palackból palackot előállító újrahasznosításban használják további nagy hatékonyságú tisztító lépésként, hogy a hagyományosan újrahasznosított PET darálékból közel eredeti PET minőségű legyen. Ennek az eljárásnak a következő lépéseit azért fejlesztették ki, hogy csökkentsék a polimerben lévő nem kívánatos anyagok koncentrációját [2]:

- magas hőmérsékletű kezelés,
- vákuummal vagy inert gázzal való kezelés,
- felületi kezelés, veszélytelen vegyi anyagokkal.

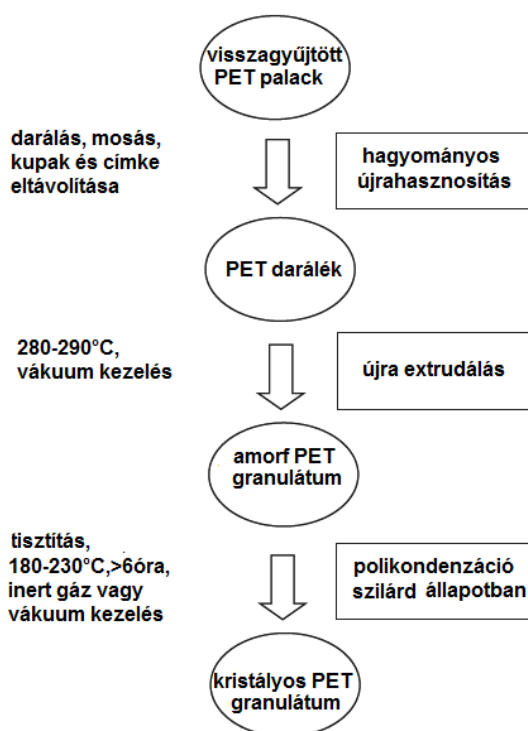
Általános elv, hogy fogyasztás után visszagyűjtött anyag szennyeződéseinek eltávolításához mozgékony állapotba kell hozni a PET molekulaláncait, hogy a szennyeződések diffundáljanak a PET darálék vagy granulátum felszínére, melyet például 200°C fölé melegítéssel lehet elérni. Mikor a szennyeződések elérhetővé válnak a PET granulátum vagy darálék felszínén, el kell távolítani őket, vákuumos vagy inert gázos kezeléssel. A használt vegyi anyagok (pl.: nátronlúg) eltávolítják a PET felszínének egy kis részét is [2].

Az elmúlt két évtizedben több újrahasznosító technológiát fejlesztettek ki a reciklált PET palackok tisztítására. A fejlesztések fő szempontja a nagy hatékonyságú szuper-tiszta újrahasznosítás, hogy ezek a tisztított, fogyasztás után újrahasznosított anyagok ismét használhatók legyenek közvetlen élelmiszerrel való érintkezéssel járó alkalmazásra is. Az első

folyamat nagyon hasonló az eredeti PET ömledék állapotban lévő polimerizációs folyamatához, amelynek alapja PET darálék. Ezt követően további optimalizálásokat, valamint új eljárési lehetőségeket fejlesztettek ki és vezettek be a piacra. A következő részben a PET szuper-tiszta újrahasznosítási eljárásról lesz szó [2].

– Granulátum alapú szuper-tiszta újrahasznosító eljárás:

A PET-et újrahasznosító eljárás alapjaként használt granulátum tisztítása, az eredeti PET feldolgozásnál az utolsó lépés (6. ábra), az SSP.



6. ábra A granulátum alapú szuper-tiszta újrahasznosítási eljárás folyamatábrája [2]

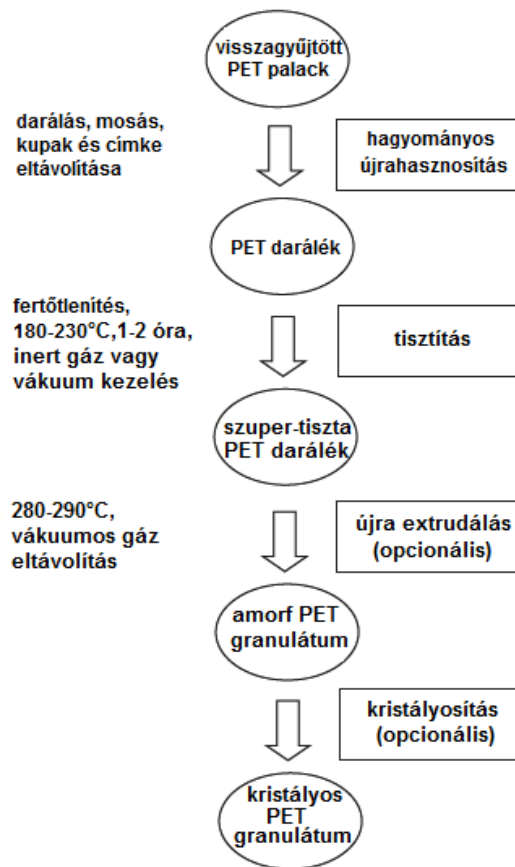
A granulátumot ezután további nagy hatékonyságú tisztító lépéseknek vetik alá, amelyre SSP technológiát használnak. Az SSP reakció akár szakaszos, akár folyamatos előállításban is jelen lehet. Az eljárás paraméterei, mint például a tartózkodási idő, hőmérséklet, vákuumban vagy inert gázban, minden esetben nagyon hasonlóak. Általában a tartózkodási idő szilárd állapotú reakciókban 6 és 20 óra közötti, amely függ az alkalmazott hőmérséklettől és a PET kívánt viszkozitásától. A hőmérséklet tartománya körülbelül 180°C és 220°C. A tény, hogy az újrahasznosítási folyamatok a szuper-tiszta újrahasznosításban hasonlóak az eredeti eljáráshoz és hogy ugyanazok a berendezések használhatók mindkét eljárásban, az egyik fő oka annak,

hogy a granulátum alapú szuper-tiszta eljárás az első mechanikai vagy „másodlagos” újrahasznosítási eljárás, ami a piacra került [2].

A granulátum alapú szuper-tiszta PET újrahasznosításnak a következők az előnyei: az újra granulálástól a PET homogén szemcseméretű lesz, és a felhasználás utáni szennyeződések homogénebben fognak eloszlani a polimerben. A PET mátrix is homogenizálódik. Ezért a polimer tulajdonságai könnyen befolyásolhatóak lesznek. A távolságok azonban, amelyeket a lehetséges szennyezőknek meg kell tenniük a PET granulátum felszínére való jutáshoz viszonylag nagyok. Ezért a tartózkodási idők ezekben a tisztítási lépésekben is aránylag hosszúak lesznek. A PET granulátum tartózkodási ideje az SSP reakcióban, szobahőmérsékleten hosszabb a polimerben lévő szennyező anyagok diffúziós ideje miatt. Minél magasabb a hőmérséklet, annál rövidebb a minimális tartózkodási idő a szilárd halmazállapotú eljárásnál. Másrészt a nedvesség a PET belsejéből is eltűnik a hosszú tartózkodási idő, vákuum és magas hőmérséklet miatt. A PET egyensúlyi reakciója is a nagyobb molekulatömegű vegyületek irányába tolódik el. Ennek eredményeként a PET polimer viszkozitását jellemzően növeli az SSP reakció. Az ezen alapuló újrahasznosítási folyamatokat azokban az esetekben használják, amikor a fogyasztás után újrahasznosított (PCR) PET viszkozitásának növelésére van szükség [10, 11].

– Darálék alapú szuper-tiszta újrahasznosító eljárás:

Általában a hagyományosan újrahasznosított PET darálékot először tisztítják, majd újra extrudálják granulátummá (**7. ábra**). Ebben az eljárásban a tisztítására szolgáló tartózkodási idő jellemzően csak 1-2 óra, ami lényegesen alacsonyabb, mint a PET granulátum SSP reakció esetében. Ez azért lehetséges, mert a darálék fajlagos felülete jóval nagyobb, mint a granulátumé, így a szennyeződéseknek kisebb utat kell megtenniük a felszínig. A tisztítási folyamat tartózkodási idejét nagyban meghatározza a szennyeződések diffúziós együtthatója. Ennek egyik fő oka, hogy az első használat után keletkezett szennyeződések a PET darálék felszínének közelébe vannak, ami azt jelenti, hogy a szennyező anyag és a felszín közti távolság meglehetősen kicsi. Elmondható, hogy minél kisebb a darálék mérete, annál rövidebb a tisztítási eljárásokban lévő tartózkodási ideje. Azonban a legtöbb szuper-tiszta újrahasznosító eljárásban a hagyományosan újrahasznosított PET darálék méretét használják [12].



7. ábra A PET darálék fertőtlenítésére alapuló szuper-tiszta újrahasznosító eljárás folyamatábrája [2]

A darálékon alapuló szuper-tiszta újrahasznosító eljárás rövid idejű tisztítása előny a granulátum alapúval szemben, mert energiát takarít meg, amelyet a másik technológiánál az anyag melegítésére használnának fel. Azonban hátránya, hogy a polimer viszkozitása jelentősen nem növelhető [2].

Ezért a tipikus tartózkodási idő, amit jellemzően alkalmaznak a darálék tisztítására túl rövid ahhoz, hogy a PET viszkozitását jelentősen megnöveljék. A magas hőmérsékletű tisztítás és hosszú tartózkodási idő képes megnövelni a szuper-tiszta PET darálék viszkozitását. A darálék alapú PET szuper-tiszta újrahasznosítási eljárást a legtöbb esetben akkor alkalmazzák, amikor a polimer viszkozitásának növelése nem szükséges az újrahasznosított termék mechanikai tulajdonságai közül [2].

2.3.4. A PET újrahasznosítás ipari lehetőségei/megvalósításai

A következő fejezetben bemutatunk két európai PET újrahasznosító gyártót, akik gépeiket azért fejlesztették ki, hogy a már egyszer felhasznált anyagok megfelelő mosási és szárítási lépések után a legkisebb mértékben degradálódjanak.

– Starlinger

A Starlinger Group egy osztrák családi tulajdonban lévő vállalat, amit 1835-ben alapítottak. A Starlinger & Co. GmbH székhelye Bécsben található. Profilja: szőtt zsák előállítására alkalmas gépek és újrahasznosító gépsorok gyártása [13].

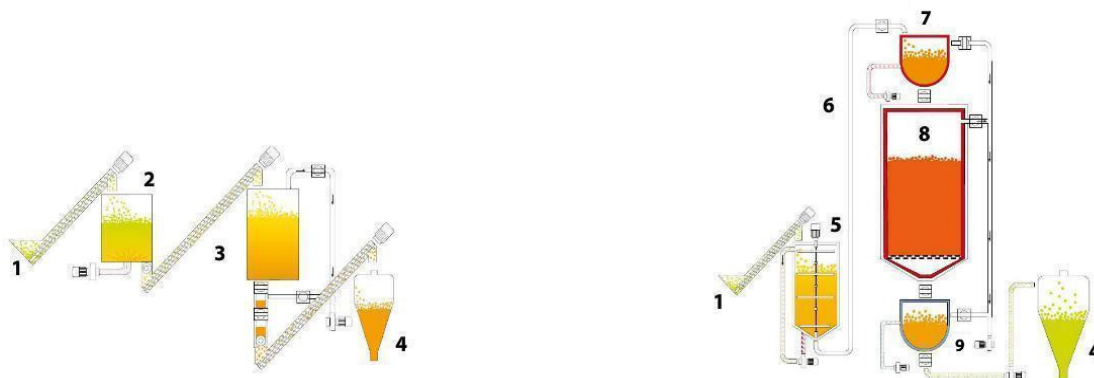
A Starlinger által gyártott recoSTAR PET Starlinger iV+ technológia PET palackok újrahasznosítását teszi lehetővé, darálék alapanyagból kiindulva egészen a határviszkozitás (IV) növelt regranulátumig. Fő előnyei [13]:

- darálék gondos kezelése, elkerülve a port, a magas IV veszteséget és a degradációt,
- az elsőként bekerülő távozik elsőként a rendszerből (FIFO) elv biztosítja a darálék és a granulátum meghatározott tartózkodási idejét,
- nagy hatékonyság, gáz, gőz vagy az előző folyamatból visszamaradt hő használatával, így optimalizálva az elektromos energia használatot,
- az IV növelés beállítható (az eredeti alapanyaghoz hasonló változtatási arány).

A Starlinger újrahasznosító gépein gyártott, rPET (újrahasznosított PET), akár 100%-ban felhasználható közvetlen élelmiszeripari csomagolás gyártására. A technológia különböző konfigurációkban hozzáférhető, a végtermék minősége, illetve felhasználása alapján [13].

– Darálékból darálék:

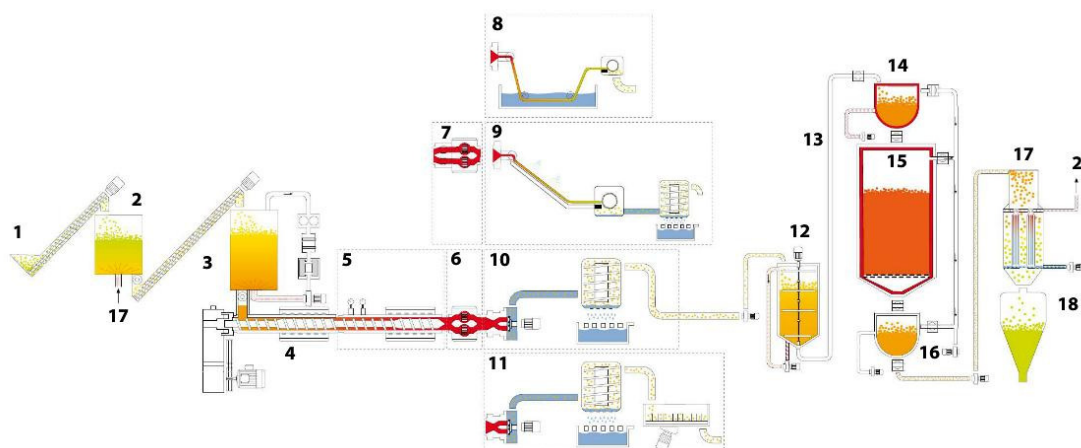
A termelő extruder elé beépíthető az SSP vákuum reaktor, egy hagyományos szárító helyett. Az SSP egység a közvetlen élelmiszeripari csomagolóanyagoknak szánt, mosott és tisztított pehely IV növelésére szolgál. A reaktor biztosítja a FIFO elv alapú áramlást és az alapanyag megegyező kezelési idejét a reaktorban. A nagy felületű darálék gyors IV növekedést (0,01-0,03 dl/g/h) és hatékony tisztítást tesz lehetővé. A korszerű technológia garantálja a nagyfokú hatékonyságot, a gyors termékváltást és az alacsony karbantartást. Élelmiszeripari felhasználásra használható, de palackból palack technológiára nem [13]. A berendezés elvi vázlatát a **8. ábra** mutatja.



8. ábra A berendezés elvi vázlata: 1) szállítócsiga 2) meleglevegős szárító 3) vákuum alatti előszárító egység 4) tároló siló 5) kristályosító/utókristályosító egység 6) vákuumos szállító 7) előmelegítő egység 8) SSP reaktor 9) hűtőegység/vákuum zsilip [13]

– Darálékból granulátum:

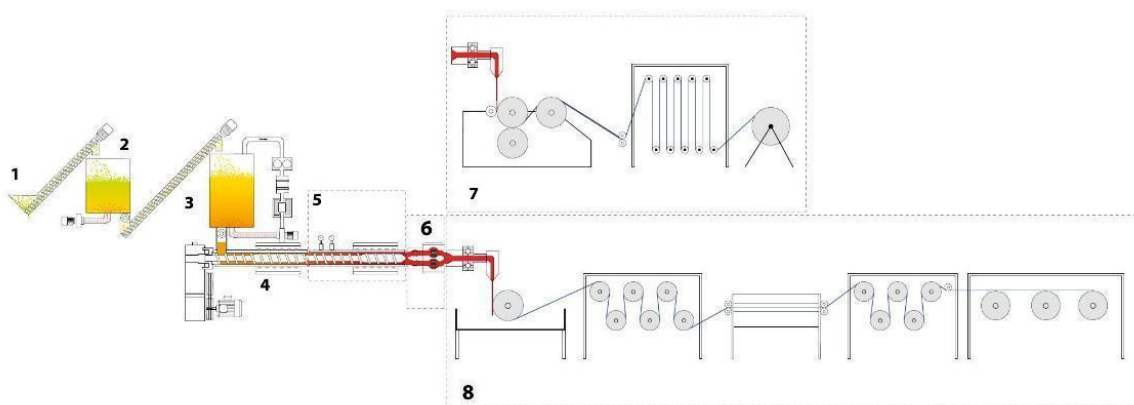
A tisztítás és az IV növelés végrehajtható az újrahasznosító extruder előtt és/vagy után. Minden anyagrész ugyanazt a kezelést kapja, ami biztosítja a beállítható IV növelést és a biztonságot. Az acetaldehid mennyisége 1ppm alá csökkenthető, az eredeti PET alapanyag szintjére. Ez a technológia már használható palackból palack technológiára is [13]. A berendezés elvi vázlatát a **9. ábra** mutatja.



9. ábra A berendezés elvi vázlata: 1) szállítócsiga 2) meleglevegős szárító 3) előszárító egység 4) extruder 5) nagy vákuumú gáztalanító extruder 6) ellenáramú tisztítás nélküli ömledékszűrő 7) ömledékszűrő ellenáramú tisztítással 8) szálgranuláló 9) automata szálgranuláló 10) víz alatti granuláló 11) víz alatti granuláló kristályosítással 12) kristályosító/utókristályosító egység 13) vákuumos szállító 14) előmelegítő egység 15) SSP reaktor 16) hűtőegység/vákuum zsilip 17) energia visszanyerő rendszer 18) tároló siló [13]

– Darálékból termék:

A darálékot két lépésben felhevítik és szárítják az újrahasznosító extruder előtt, első lépésként meleg levegővel, majd száraz levegővel vagy vákuummal. Ebben a lépésben a darálék tisztul és az IV-je növekszik. Az ömledéket szűrés után közvetlenül fel tudják dolgozni, például hőformázható lemez vagy pántolószalag gyártására. Élelmiszeripari termékek előállítása is lehetséges a gyártósoron, viszont palackból palack technológiára nem alkalmas [13]. A berendezés elvi vázlatát a **10. ábra** mutatja.



10. ábra A berendezés elvi vázlata: 1) szállítócsiga 2) meleglevegős szárító 3) előszárító egység 4) extruder 5) nagy vákuumú gáztalanító extruder 6) ömledékszűrő ellenáramú tisztítással 7) hőformázható lemez gyártás 8) pántolószalag gyártás [13]

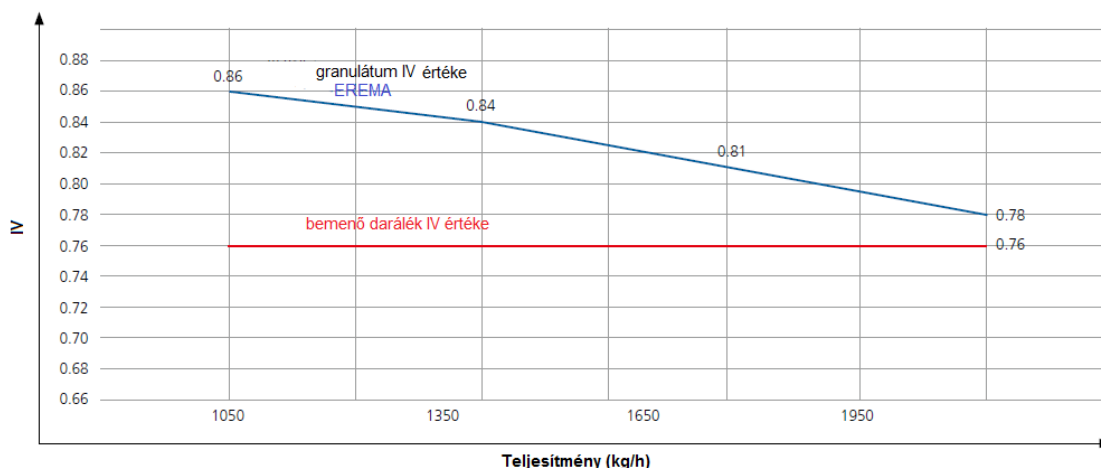
– Erema

Az EREMA műanyag újrahasznosító berendezéseket és alkatrészeket gyárt. A céget 1983-ban Georg Wendelin, Helmut Bacher és Helmuth Schulz alapította, Ausztriában. A vállalat székhelye Ansfelden-ben található [14].

Az EREMA újrahasznosító gépsora a fogyasztás utáni PET, PET palack, háztartási PET hulladék és HDPE palackok újrahasznosítására is felhasználható. A berendezés előnyei között említhető [14]:

- újrahasznosítás során szem előtt tartják az FDA és ESFA irányelveit,
- rugalmasan igazodik a különböző bemeneti anyagokhoz (sűrűségük $250-850 \text{ kg/m}^3$),
- a vákuumos kezelésnek köszönhetően IV stabilitás lehetséges, tehát magas és/vagy különböző nedvességtartalmú alapanyagok újrahasznosítása során 6-10% IV növekedés érhető el a bemeneti anyaghoz képest (**11. ábra**),
- alacsony hőterhelés, amit a kis tartózkodási idő eredményez,

- nagy hatékonyságú ömledékszűrés 32 μ m-es szűrővel, kis nyomáson.



11. ábra Az IV változása az EREMA gépeinél [14]

2.3.5. PET palack, mint kiindulási anyag a palackból palack újrahasznosítás

A PET sok szempontból ideális alapanyag a palackból palackot létrehozó újrahasznosítási folyamathoz a következők miatt [2]:

- A PET palackok világszerte jelen vannak a piacon, jelentős mennyiségben. Ezen kívül begyűjtési rendszereket hoztak már létre a PET palackokra vonatkozóan több országban, amely garantálja a visszagyűjtés nagyobb arányát más (műanyag) csomagolóanyagokéhoz képest. Ezért nagy mennyiségű fogyasztás utáni PET palack elérhető újrahasznosítás céljából az egész világon. Így vált jelentős anyaggá a PET az újrahasznosításban. Ennek következtében, az újrahasznosító vállalatok és a gépek gyártói kifejlesztettek egy újrahasznosító és tisztítási eljárást a fogyasztás utáni PET palackok feldolgozására.
- A PET palackok könnyen elválaszthatók automatikusan vagy emberi erővel a visszagyűjtött ömlesztett polimer hulladékból. Ezért jó minőségű, közel tiszta PET darálék hozható létre az újrahasznosítás alapjaként.
- A kupakok és címkék a PET palackon javarészt nem PET anyagúak (pl.: poliolefin). Ezek az anyagok könnyen eltávolíthatók a sűrűség különbség kihasználásával.
- A PET palackok elsősorban átlátszóak (színezék nélküliek), de előfordul a halványkék, zöld és barna színű is. A színezett palackokat egyszerűen

kiválogatják szín szerinti elválasztó rendszerrel és négy különálló folyamatban hasznosítják újra az anyagokat a színek szerint.

- A PET-nek nincs szüksége adalékanyagokra, mint antioxidánsra, lágyítóra vagy csúsztató közegre. Az adalékanyagok vizsgálatára a PET újrahasznosítása során ezért nincs szükség. Másrészt a polimerizációs katalizátorok, mint például antimon-trioxid vagy antimon glikolát még jelen vannak a folyamatban, aktív formájukban. Ez nagyon fontos, mert a poliészter polimer láncok, ezért tudnak újjáépülni hosszabb szálú poliészter molekulákká. Ennek következtében a PET viszkozitása növekedhet az eredeti PET viszkozitásához képest, amelynek segítségével SSP vagy hasonló reakció jöhet létre.
- Minden PET nyersanyag használható élelmiszer és nem élelmiszer csomagolásra, amelyből az élelmiszeripari PET-nek teljesítenie kell az Európai és Amerikai csomagolásra vonatkozó törvények előírásait (vagy egyes országokban az ott vonatkozó törvények előírásait).
- A PET egy közömbös polimer, amelynek rendkívül alacsony az abszorpciók vegyületek mennyisége az első felhasználás után.

A nem élelmiszeripari PET palackok valószínűleg nagyobb szennyezettséggel rendelkeznek, mint az élelmiszeripari társaik, mivel ki vannak téve bizonyos agresszív vegyszereknek első felhasználásuk során. Ezek az anyagok megköthetnek ipari vegyi anyagokat, például oldószereket vagy ásványi olajokat. Az elmúlt évtizeden belül a válogató technológia nagy lépést tett előre, de még mindig nagyon nehéz megkülönböztetni ezeket az erősen szennyezett anyagokat a visszagyűjtési folyamatban. Tehát a tisztítás hatékonyságának a szuper-tiszta újrahasznosítás folyamatában elég magasnak kell lennie ahhoz, hogy eltávolítsa az ilyen szennyeződések olyannyira, hogy ne legyenek kimutathatóak a későbbiekben. A minimálisan szükséges tisztítási hatékonyság attól függ, hogy mekkora a nem élelmiszeri palackok mennyisége az újrahasznosítás folyamában. Magasabb tisztítási hatásfok érhető el a szuper-tiszta eljárással, ha nagyobb mennyiségű nem élelmiszeri PET kerül a bemenő anyagáramba. Higiénikus szempontból azonban a palackból palackot előállító újrahasznosítás bemenő anyaga kizárólag olyan palack vagy tartály lehet, ami élelmiszer közeli felhasználásban volt előzőleg [15].

2.4. A PET degradációja

A PET újrahasznosítása során az anyag tulajdonságai romlanak: csökken a viszkozitás, rövidülnek a molekulaláncok, csökken a molekulatömeg, a kristályosság és a mechanikai tulajdonságok megváltoznak, például az anyag ridegebbé válik. Ezeket az elváltozásokat fogjuk bemutatni a következő fejezetben.

A feldolgozhatóság legfontosabb feltétele a kis szennyezőanyag-tartalom. A legnagyobb kárt a különböző savak okozzák, mert katalizálják a PET molekulák degradációját [16].

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 [16].

– Az újrafeldolgozáshoz használható PET tulajdonságai:

A PET újrahasznosítása során a feldolgozhatóság érdekében az anyagnak az **1. táblázatban** összefoglalt kritériumoknak kell megfelelnie [16].

Tulajdonság	Érték
Határ viszkozitás, $[\eta]$	$>0,7 \text{ dl/g}$
Olvadáspont, T_m	$>240^\circ\text{C}$
Nedvességtartalom	$<0,02\%$
Színezéktartalom	$<10 \text{ ppm}$
Fém tartalom	$<3 \text{ ppm}$
PVC-tartalom	$<50 \text{ ppm}$
Poliolfintartalom	$<10 \text{ ppm}$

1. táblázat Az ömledékformájú újrafeldolgozáshoz használható PET hulladék tulajdonságai [16]

– Molekulatömeg, ömledék- és határviszkozitás csökkenése:

Az eredeti PET fröccsöntés utáni IV és $\bar{M}_w$ csökkenése csekély, amíg az újrahasznosított PET fröccsöntési után erős csökkenést mutat ezekben az értékekben [17].

Torres, és társai [17] háromféle alapanyagot használtak a tanulmányuk során. Az első az eredeti PET (PETV) 0,76 dl/g IV-jű palack alapanyag, a PETRb, kék színű visszagyűjtött palackokból álló homogén PET hulladék, ami kevesebb, mint 20 ppm PVC-t tartalmaz, a PETRc, különböző színű visszagyűjtött palackokból álló heterogén PET hulladék, ami 6000 ppm PVC-t tartalmaz. Azt tapasztalták, hogy az $\bar{M}_w$ PETRb esetében 44 900-ról 37900 g/mol-ra, PETRc esetén pedig 47 600-ról 31 300 g/mol-ra csökkent.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az újrahasznosított PET az eredeténél sokkal érzékenyebb a termikus és hidrolízises degradációra. Ezt olyan szennyezők, mint a PVC, ragasztó, illetve a maradék nedvesség –, ami abból származik, hogy a daráléknak nagyobb a fajlagos felülete, mint a granulátumnak – együttes jelenléte okozhatja. Ezek a szennyezők a feldolgozás során savas vegyületeket hoznak létre [18, 19] (sósav, ecetsav), amik katalizálják a hidrolitikus bomlását az észter csoportoknak [20-23]. Következésképpen a kismértékű nedvesség és a szennyezőanyagok lánc szakadási folyamatot okoznak/indítanak, ami IV és $\bar{M}_w$ csökkenéséhez vezet [17].

A víz ugyancsak degradációt okozhat, mivel a hidrolitikus reakciók miatt csökkenti a polimer $\bar{M}_w$ -jét. A víz leginkább a darálék mosásából marad vissza, de mennyiségét megfelelő szárítással csökkenteni lehet [16].

A molekulatömeg csökkenését számos eljárással próbálták meg ellensúlyozni [16]:

- Vákuumban végzett feldolgozás. Az összes illékony komponens (többek között víz) eltávolítása feldolgozás közben, ami csökkenti a hidrolitikus hajlamot, és eltávolítja a viszkozitást csökkentő oligomerek egy részét, illékonyaságuktól függően.
- Stabilizátorok alkalmazása. A stabilizátorok (butil-ón-merkaptid, antimon-merkaptid, ólom-ftalát) elsősorban a jelen levő PVC-szennyezés hatásának kivédésére szolgálnak. Szerves foszfátstabilizátorokkal a képződő hidroperoxid-csoportokat semlegesítik, ezzel csökkentik a lánc-tördelődést. 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 végbemennek, de a termikus degradáció nem jelentős. Az egyensúlyt azzal is a kondenzáció irányába tolják, hogy a képződő illékony melléktermékeket vákuumban eltávolítják.
- Lánc-hosszabbítás. 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 lánc-hosszabbító 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.

Annak következtében, hogy a PET polimerizációs folyamatában az átészterezési reakció reverzibilis a poliészterek lebomolhatnak az újrahasznosítási eljárás alatt, például extrudálásnál, vagy palack gyártásánál, nedvesség hatására. A bomlás során a polimer főlánc töredezik, és a megmaradó polimer láncok rövidebbek lesznek. Elvileg a gyártásban a nedvesség jelenléte a lánc hosszok csökkenéséhez vezet és ezért a polimer viszkozitásának csökkenéséhez is. Amiatt, hogy a nedvesség jelenléte teljes mértékben nem zárható ki, a PET feldolgozása és újrahasznosítása során is minden esetben hidrolízis történik. A palackból palackot előállító eljárásban fontos, hogy a viszkozitás ne csökkenjen nagymértékben, különben nem lehetne bevezetni a reciklált PET-et a csomagolóanyagok piacára. Ezért a speciális újrahasznosítás alaplépéseként bevezetésre került a magas hőmérséklet és vákuumos kezelés, annak érdekében, hogy növekedjen a viszkozitás az anyagban [2].

– Kristályosság változása:

A reciklált PET-ben lévő szennyezők, illetve az újrahasznosított és az eredeti PET különböző termikus és mechanikus tulajdonságai kristályosságbeli különbséget okoznak. A kristályos részarány, a kristályos képződmények mérete és a részben kristályos polimerek (pl. PET) molekulatömege, hatással van az anyag mechanikai tulajdonságaira. A kikristályosodás általában drasztikusan korlátozza a mozgékonyságot, emiatt az anyag törékeny lesz [17].

– Mechanikai tulajdonságok változása:

A reciklált PET mechanikai tulajdonságainak változásait az eredeti anyagéhoz szokták hasonlítani.

Pattabiraman és társai [24] az eredeti és reciklált PET, valamint ezek keverékének mechanikai tulajdonságait vizsgálták. A kísérletekhez három különböző minőségű PET-et használtak:

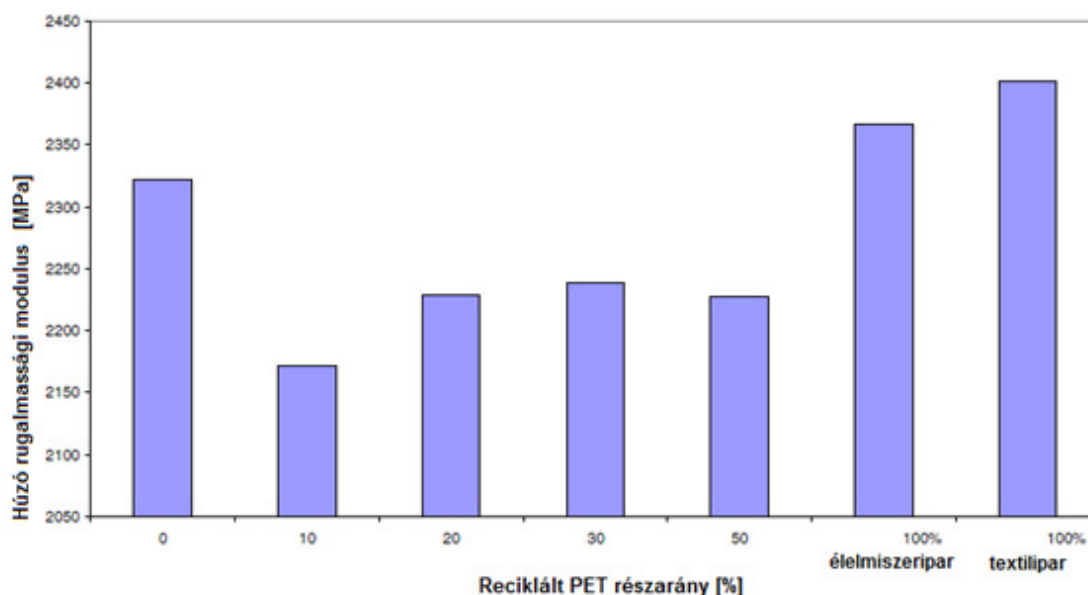
100% eredeti (BK3180), 100%-ban újrahasznosított élelmiszer minőségű, és 100%-ban újrahasznosított PET. Az eredeti és az újrahasznosított élelmiszer minőségű PET-ből állították össze a következő tömegarányokat: 90-10, 80-20, 70-30, 50-50 eredeti és újrahasznosított anyag. A különböző minőségű kiindulási anyagokat vákuum szekrényben szárították, 170°C-

os hőmérsékleten 4 órán keresztül. A mechanikai tesztekre készült munkadarabokat a **2. táblázat** szerinti beállításokkal készítették [24].

Behúzó zóna hőmérséklete	Kompressziós zóna hőmérséklete	Homogenizáló zóna hőmérséklete	Fúvóka hőmérséklete	Maradék hűtési idő	Szerszám hőmérséklet
25 [°C]	290 [°C]	285 [°C]	285 [°C]	13 [s]	[°C]

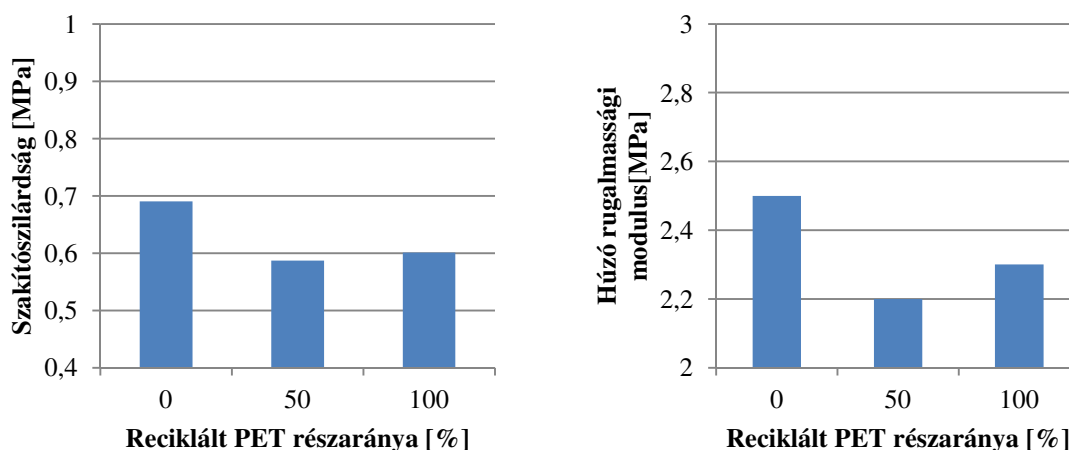
2. táblázat Gépheállítások [24]

A vizsgálatokat környezeti és emelt (110°C-os) hőmérsékleteken végezték el, 5-5 munkadarabon. A szakítóvizsgálat eredményei azt mutatták, hogy a környezeti körülmények között a keverékek húzószilárdsága szinte megegyezik az eredeti PET húzószilárdságával. Ennek oka, a kutatók szerint, hogy az újrahasznosított PET-ben a kristályos részarány nagyobb, mint az eredeti anyagban. A **12. ábra** mutatja, hogy az eredeti és az újrahasznosított PET húzó rugalmassági modulusa hasonló volt. A szakítószilárdsági méréseket a PET üvegesedési hőmérséklete felett végezték el. A munkadarabok gumyszerű állapotba kerültek, mely a kutatók szerint magyarázza, hogy miért sokkal kisebb az anyagok húzószilárdsága ebben a hőmérséklettartományban, a környezetihez képest [24].



12. ábra PET keverékek húzó rugalmassági modulusa környezeti hőmérsékleten [24]

A **13. ábra** azt mutatja, hogy magas hőmérsékleten az újrahasznosított PET szakítószilárdsága és a húzó rugalmassági modulusa kisebb, mint az eredeti PET-é, azonban szobahőmérsékleten ezek közel azonos értéket mutatnak [24].



13. ábra PET keverékek szakítószilárdsága és húzó rugalmassági modulusa 110°C-on [24 alapján]

Gianotta [25, 25] rávilágított arra, hogy a PVC szennyezés is tudja növelni a nem kívánatos ciklikus és lineáris oligomerek képződését a PET-ben, az ömledék feldolgozása során. Ezek az oligomerek hatással lehetnek az anyag mechanikai tulajdonságaira [27].

280°C-on fröccsöntötték az eredeti és újrahasznosított PET-et, hogy összehasonlítsák a mechanikai tulajdonságaikat (**3. táblázat**) és az IV és $\bar{M}_w$ változásokat (**4. táblázat**). Az eredeti PET próbatestek átlátszóak voltak, míg az újrahasznosítottak átlátszatlanok. A reciklált PET próbatestekben a szferolitos kristályosodás megjelenése nem befolyásolja a húzó rugalmassági modulust (≈ 2 GPa), de erősen csökkenti a szakadási nyúlást (270%-ról 5%-ra) ami az ütőszilárdság csökkenéséhez vezet (3-ról 2 kJ/m²-re). Az eredményeik összhangban vannak Akkapeddi [28] eredményeivel, aki azt mutatta ki, hogy az amorf PET nagyobb, mint 100%-os szakadási nyúlással rendelkezik, míg a kristályos PET szakadási nyúlás kisebb, mint 10% [17].

	$\bar{M}_w$ [g/mol]	Húzó rugalmassági modulus [MPa]	Szakadási nyúlás [%]	Charpy-féle ütvehajlító szilárdság (bemetszett, 20°C) [kJ/m ²]	A próbatest fényáteresztő képessége
PETV	42200	2140 (±206)	270 (±57)	3,0 (±0,2)	átlátszó
PETRb	37900	2170 (±184)	5,4 (±0,6)	2,4 (±0,5)	átlátszatlan
PETRc	31300	1996 (±210)	3,0 (±0,4)	1,8 (±0,3)	átlátszatlan

3. táblázat Fröccsöntött eredeti és újrahasznosított PET mechanikai tulajdonságai [17]

	$[\eta]$ [dl/g]	$\bar{M}_w$ [g/mol]
PETV granulátum	0,76	44000
Fröccsöntött PETV	0,74	42200
PETRb darálék	0,77	44900
Fröccsöntött PETRb	0,69	37900
PETRc darálék	0,80	47600
Fröccsöntött PETRc	0,61	31300

4. táblázat Eredeti és újrahasznosított PET $[\eta]$ -je és $\bar{M}_w$ -e fröccsöntés előtt és után [17]

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

A dolgozatnak ebben a részében bemutatjuk a mérésekhez felhasznált alapanyagokat, az előkészítő lépéseket, valamint a mérési eljárásokat.

3.1. Felhasznált alapanyagok

A kísérletekhez a Jász-Plasztik Kft. által használt, palackgyártásra alkalmas Neo PET 80 (Neo Group, Litvania) granulátumot alkalmaztuk [29]. Az eredeti granulátumot szárítás nélkül egyszer extrudáltuk, így rövidebb molekulaláncú, degradált alapanyagot kaptunk, amit a továbbiakban RPET-nek nevezünk. Ezt a két anyagot felhasználva vizsgáltuk az eredeti és reciklált anyagok közti különbségeket.

3.2. Előkészítő lépések

3.2.1. Szárítás

A szárításhoz Heraeus UT20 laboratóriumi levegőcirkulációs szárítószekrényt használtunk.

A szárító szekrény főbb jellemzői:

- Hőmérséklet: 25-250°C,
- Hőntartási pontosság: $\pm 2^\circ\text{C}$,
- Belső méret: 580 mm x 670 mm x 500 mm.

A kísérlet során alkalmazott szárítási hőmérsékletek:

- 120, illetve 160°C.

3.2.2. Extrudálás

Az extrudáláshoz Labtech Scientific LTE 26-44 moduláris ikercsigás extrudert, Labtech LW-100/L hűtőkádat és Labtech LZ-120/VS granulálót használtunk (**14. ábra**).

Az extruder főbb jellemzői:

- Henger hossza: 40 L/D,
- Maximális extrúziós hőmérséklet: 400°C,
- Csiga maximális fordulatszáma: 800 1/perc,
- Csigaátmérő: 26 mm,
- Volumetrikus garatadagoló,
- Osztott házzal és egyirányban forgó felfűzhető csigákkal,
- Vákuumos gáztalanító egység.

A kísérlet során alkalmazott paraméterek:

- Zóna hőmérsékletek rendre (a behúzó zónától kezdve a szerszám felé): 240-245-250-255-260-265-270-280-280-275-270°C,
- Csigák forgási sebessége 30-40 ford/perc,
- Adagoló etetési sebessége 15-20 ford/perc,
- A szerszámból kilépő ömledéket vizes hűtőkádban hűtöttük, majd a lehűlt szálát 3 mm hosszúra granuláltuk.



14. ábra Labtech Scientific LTE 26-44 moduláris ikercsigás extruder, Labtech LW-100/L hűtőkád és Labtech LZ-120/VS granuláló

3.2.3. Fröccsöntés

A kísérlet során felhasznált próbatestek fröccsöntéséhez az Arburg 370S típusú fröccsöntő gépet használtuk (**15. ábra**).



15. ábra Arburg 370S típusú fröccsöntő gép

A fröccsöntő gép főbb jellemzői:

- Maximális fröccsnyomás: 2500 bar,
- Záróerő: 700 kN,
- Maximális adagsúly (PS): 97 g,
- Csigaátmérő: 30 mm.

A próbatestek készítéséhez használt paraméterek:

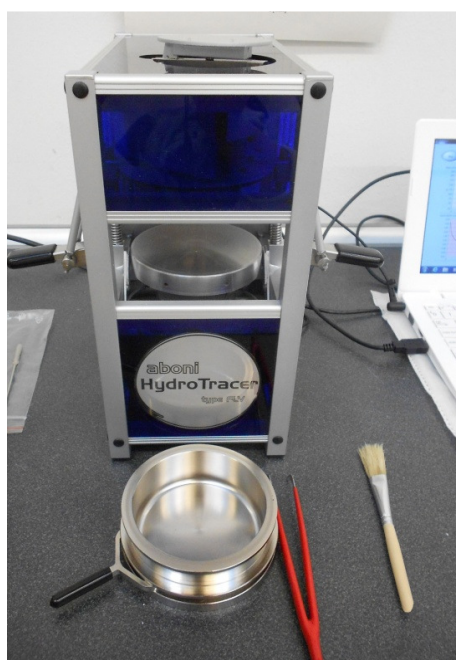
- Beállított maximális fröccsnyomás: 1200 bar,
- Utónyomás: 800 bar,
- Zónahőmérsékletek: 285-280-275-270-250°C,
- Szerszámhőmérsékletek: 30 és 60°C,
- Fröccssebesség: 30 és 80 cm³/s,
- Maradék hűtési idő: 20 s.

3.3. Mérési eljárások

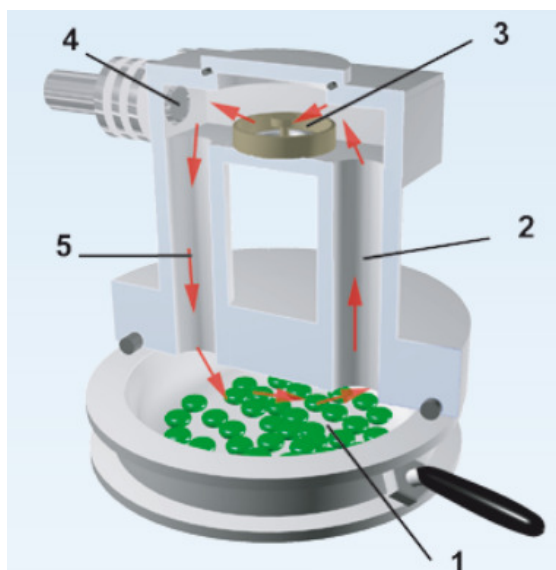
Ebben a fejezetben bemutatjuk a vizsgálataink során alkalmazott mérési módszereket.

3.3.1. Nedvességmérés

Méréseinket aboni HydroTracer FLV típusú mobil nedvességmérő műszerrel (**16. ábra**) végeztük. Ezzel a berendezéssel pontos méréseket lehet végezni, kis víztartalmú PET mintákon is. Ez a módszer lehetővé teszi, hogy néhány ppm pontossággal legyen végrehajtható a mérés. A műszerrel különböző porok, granulátumok és filmek nedvességtartalma is meghatározható. A berendezés a mintaanyag abszolút víztartalmát kémiai módszerrel méri (**17. ábra**): elsőként 10 g PET-et kell a mintatálcába helyezni, majd a gép felmelegíti az anyagot 200°C-ra. Hő hatására a víz elpárolog. A gáz halmazállapotú víz hűtött területen reakcióba lép a porszerű reagenssel – kalcium hidriddel –, amely a gép reaktorában található. A víz átalakul hidrogénné, a gázérzékelő pedig érzékeli a hidrogén koncentráció változását. A környezeti levegő nedvességét, amely a mérés elején a reaktorban található, külön érzékelőkkel méri, és a berendezés ezzel kompenzálja a minta víztartalmát.



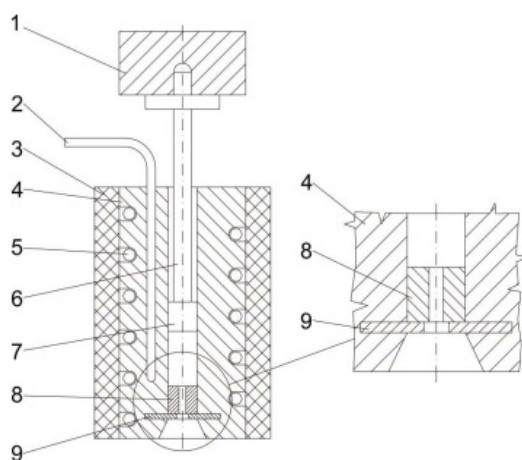
16. ábra aboni HydroTracer



17. ábra A reaktor elvi vázlata: 1) PET felmelegítése a mintatálcában, nedvesség elpárolgása, 2) Forró párás gáz emelkedése, 3) A reagens a vizet hidrogénné alakítja, 4) Az érzékelő méri a hidrogén koncentrációját, 5) A lehűtött gáz leereszkedik, és ismét felveszi a vizet. [30]

3.3.2. Folyásindex mérés

A folyókéesség gyakorlati jellemzésére a könnyen és egyértelműen meghatározható, szabványos folyási mutatószám használatos. Jele MFI (Melt Flow Index, [g/10 perc]) vagy MFR (Melt Flow Rate, [g/10 perc]). Az MFI mellett gyakran használatos az MVR (Melt Volume Rate [cm³/10 perc]), amely esetében nem a kifolyt polimerömladék tömegét, hanem térfogatát adjuk meg. A folyási mutatószám meghatározására szolgáló készülék a kapilláris plasztométer, elvi vázlata a **18. ábrán** látható [31].



18. ábra A kapilláris plasztométer elvi vázlata 1) terhelő súly 2) hőelem 3) hőszigetelés 4) acélhenger 5) elektromos fűtés 6) dugattyúrúd 7) dugattyú 8) kapilláris 9) tartólap [31]

A (7) dugattyú a (4) fűtött acélhengerben lévő megömlesztett anyagra nyomást gyakorol, és azt a (8) szabványos kapillárison át kisajtolja. A henger az (5) fűtőtesttel fűthető. A hőmérséklet a (2) hőelemmel mérhető és hőfokszabályozóval a kívánt értékre beállítható. A szükséges nyomást az (1) súllyal lehet biztosítani. A dugattyú magasságát egy szenzor érzékeli, és egy beépített kés pontosan a kapilláris kifolyónyílásánál vágja el a kifolyó polimerömléket, amikor a dugattyú a beállított kezdő- és végmagasságokat eléri [31].

Az általunk használt mérőberendezés (**19. ábra**) CEASt 7027.000 típusú, számítógép-vezérlésű kapilláris plasztométer. A berendezés hőmérséklet tartománya: 50-360°C, terhelési tartománya: 12-210 N. A berendezés egyéb paraméterei: kapilláris hossza 8 mm, kapilláris sugara 1 mm, dugattyú átmérője 9 mm.

A kísérlet során alkalmazott paraméterek:

- Beállított hőmérséklet: 260°C,
- Beállított terhelés: 2,16 kg.



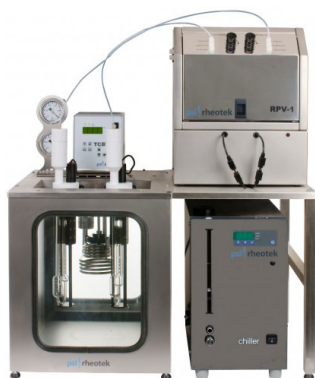
19. ábra CEASt 7027.000 típusú plasztométer

3.3.3. IV mérés

A PET esetében az IV mérést a molekulaláncok degradációjának nyomon követése érdekében alkalmaztuk.

A méréseket PSL rheoek RPV-1 berendezésen az ASTM D4603-as szabvány szerint 30°C-on, 0,5 dl/g töménységű oldatokon végeztük, ahol az oldószerként fenol - 1, 1, 2, 2 - tetraklóretán 60-40%-os elegyét használtuk. A mérő berendezés a **20. ábrán** látható.

A mérés során gép felszívja egy tartályba az oldatot, majd kapillárison engedi le, miközben méri az eltelt időt. A mérést addig ismételi, míg 5%-os hibahatáron belül nem esik az eredmény. A gép kiértékeli ezeket, majd automatikusan tisztítja magát, így a folyamat végén készen áll az új mérésre.



20. ábra PSL rheotek RPV-1 berendezés [32]

A mért IV eredményekből a Mark-Houwink egyenlet (1) segítségével kiszámoltuk a viszkozitás szerinti átlagos molekulatömeget ($\bar{M}_v$). Az $\bar{M}_v$ értéke a szám szerinti átlagos molekulatömeg $\bar{M}_n$ és a tömeg szerinti átlagos molekulatömeg $\bar{M}_w$ értéke között helyezkedik el, de sokkal közelebb az utóbbihoz [33].

$$\bar{M}_v = K * [\eta]^\alpha, \quad (1)$$

ahol az $\bar{M}_v$ tömeg szerinti átlagos molekulatömeg [g/mol], $[\eta]$ IV, határviszkozitás [dl/g], K [ml/g] és α [-] függ az oldószertől, hőmérséklettől és a polimertől.

Romão és társai szintén az ASTM D4603-as szabvány szerint mérték különböző PET minták IV értékeit, majd kiszámolták a molekulatömeget az (1)-es egyenlet segítségével. Mi is az általuk használt konstansokkal számoltunk [34].

Esetünkben $K = 6,58 * 10^4$, $\alpha = 1,54$ [34].

3.3.4. DSC mérés

A méréseket TA Instruments DSC Q2000 típusú differenciális pásztázó kaloriméterrel végeztük (21. ábra). A termoanalízis célja a fröccsöntéssel gyártott próbatestek anyagszerkezetének megismerése volt.

A berendezésbe két mintatartót helyezünk, egy üreset, ami a referencia, és a mérendő mintát tartalmazót. A mintatartókat külön-külön vezérelt rendszer egyforma hőmérsékletűre fűti, vagy hűti. Ha az egyik minta hőmérséklete különbözik a másiktól, akkor azt a berendezés

kompenzálja és az ehhez szükséges hőenergia különbséget regisztrálja. A berendezéshez tartozó számítógépen látható görbén az exoterm csúcsok a kristályosodáshoz, míg az endoterm csúcsok az olvadáshoz tartoznak.

A kristályos részarány számítását az (2) összefüggéssel végeztük:

$$X = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f} \cdot 100, \quad (2)$$

ahol X [%] a minta kristályos részaránya, ΔH_m [J/g] az olvadáshő, ΔH_{cc} [J/g] a hideg-kristályosodási entalpia, ΔH_f [J/g] a 100%-ban kristályos minta olvadáshője. PET esetén ez 140 J/g [35].

A kísérlet során alkalmazott paraméterek:

- 1 felfűtés,
- Fűtési sebesség: 2°C/perc,
- Hőmérséklet tartomány: 20-280°C.



21. ábra TA Instruments DSC Q2000 berendezés

3.3.5. Charpy-féle ütővizsgálat

A méréseket a Ceast Resil Impactor Junior berendezéssel végeztük (**22. ábra**). Ezzel a vizsgálattal az anyagok ütésállóságát tanulmányoztuk. A mérés során a hornyolt próbatestet hárompontos hajlításnak megfelelő elrendezésben megfelelően a két végén megtámasztjuk.

A kísérlet során használt paraméterek:

- Kalapács: 2 J,
- Alátámasztási távolság: 80 mm,
- Szobahőmérsékleten.



22. ábra Ceast Resil Impactor Junior berendezés

3.3.6. Szakítóvizsgálat

A méréseket Zwick Z020 szakítógépen (**23. ábra**), 4 mm x 10 mm keresztmetszetű szabványos szakító próbatesteken végeztük. A húzószilárdság a maximális erő és a kezdeti keresztmetszet hányadosaként határozható meg. A 0,05% és 0,25% relatív nyúlásértékhez tartozó görbepontokon átmenő egyenesnek a meredekségét tekintettük az anyag húzó rugalmassági modulusának.

A kísérlet során használt paraméterek:

- Szakítási sebesség: 10 mm/perc,
- Befogási hossz: 40 mm,
- Szobahőmérséklet.



23. ábra Zwick Z020 szakítógép

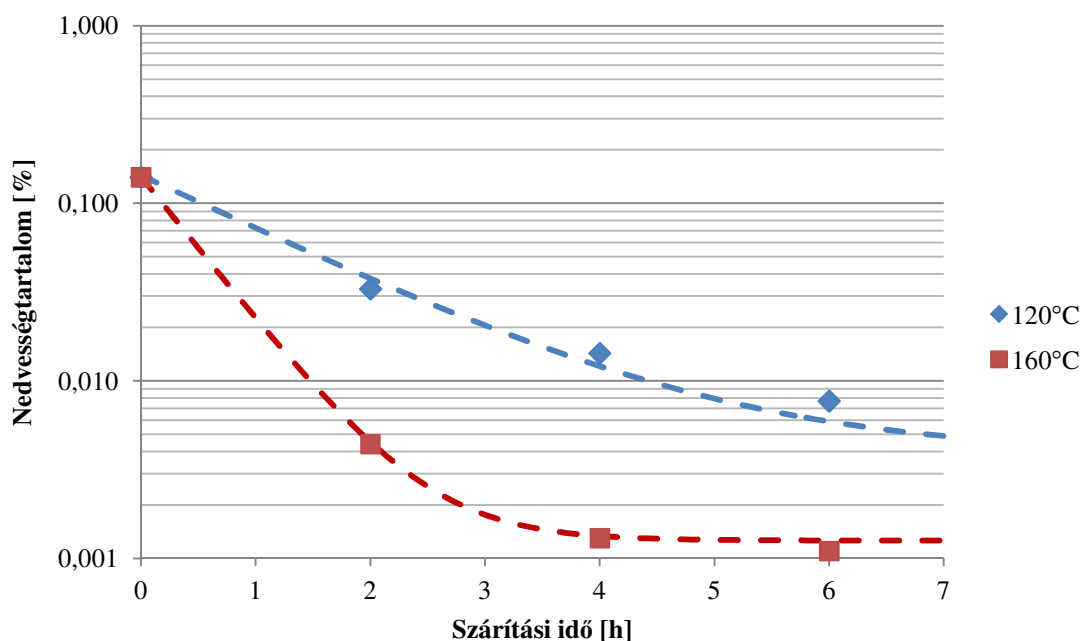
4. KÍSÉRLETI RÉSZ

Ebben a fejezetben ismertetjük a kutatásunk során végzett mérések eredményeit. Minden diagramon ábrázolt érték a mellékletben, táblázatos formában is megtalálható. Először a szárítási idő függvényében vizsgáltuk a nedvességtartalom, illetve a folyásindex és az IV változását, majd a nedvességtartalom, a folyás index és az IV közötti összefüggéseket tártuk fel. Végül két különböző molekulatömegű anyagot választottunk, amelyekből próbatesteket fröccsöntöttünk, hogy összehasonlítsuk az eredeti és az újrahasznosított PET morfológiai és mechanikai tulajdonságait, és vizsgáljuk ezek változásait az időben.

4.1. A szárítási idő és a maradék nedvességtartalom vizsgálata

4.1.1. Nedvességmérés eredményei

A nedvességmérés eredményei a **24. ábrán** láthatóak. A granulátumot 120°C és 160°C-on szárítottuk, majd szárítás előtt, illetve 2, 4, és 6 óra elteltével mértük az anyagok nedvességtartalmát.



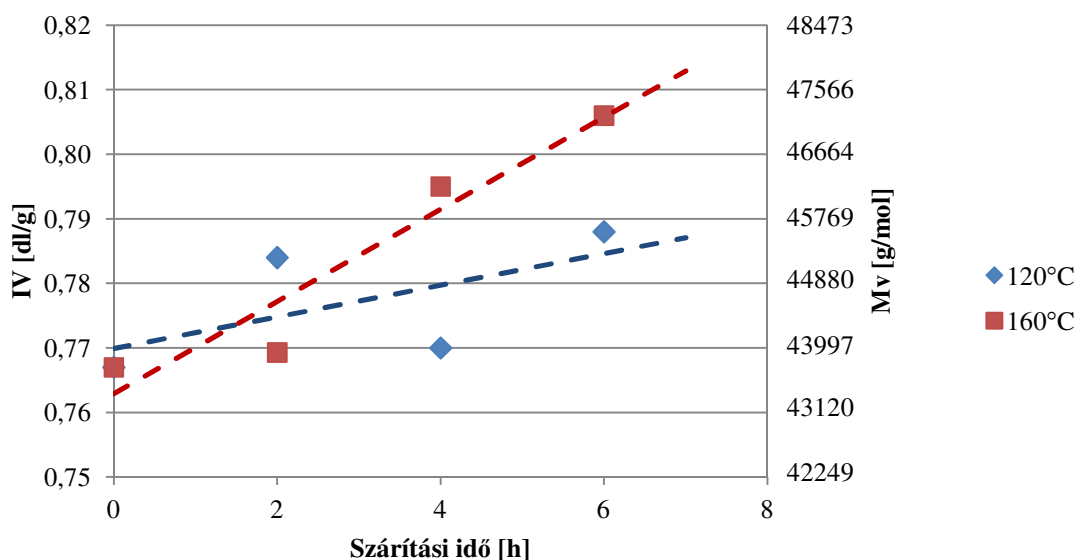
24. ábra Nedvességtartalom a szárítási idő függvényében

Megállapítható, hogy az anyagok nedvességtartalma a szárítási idő növekedésével mindkét anyag esetében csökkenő trendet mutat. Magasabb hőmérsékletű szárítás esetén a gyorsabb párolgásnak köszönhetően az anyag nedvességtartalma gyorsabban csökken. Négy óra 160°C-os szárítás után az anyag nedvességtartalma megközelíti a 0,001%-ot (10 ppm). A 120°C-on

szárított anyag ezzel ellentétben négy óra után is veszít nedvességtartalmából, hat óra szárítás után ~0,008% (80 ppm) a nedvességtartalma.

4.1.2. IV mérés eredményei

A molekulatömeg csökkenésre az IV mérések eredményeiből következtettünk az (1) összefüggés alapján, amelyet a szárítási idő függvényében ábrázoltunk. A **25. ábrán** a szárítás után mért IV, illetve a számolt molekulatömeg értékek láthatóak.



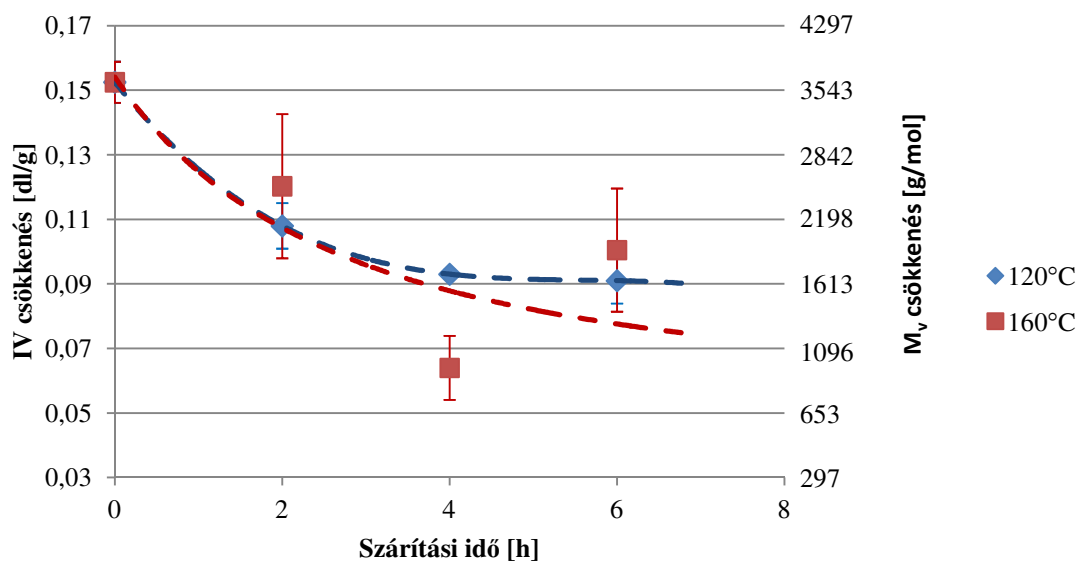
25. ábra IV mérés eredményei, illetve a számolt $\bar{M}_v$ értékek szárítás után

A mérés előtt feltételezhető volt, hogy az IV nem változik, esetleg a termikus degradáció miatt csökken a szárítási időtartam növelésével. Ezzel szemben a mérési eredményeink, a 0-6 órás intervallumban azt mutatják, hogy a szárítási időtartam növelésével az IV is változik, mégis pozitív irányba. Ez a jelenség az SSP (szilárd állapotú polikondenzáció), amelynek során rövid molekulaláncok láncvégi összekapcsolódásával hosszabb molekulaláncok jönnek létre, melléktermék (tipikusan víz) keletkezése mellett, amit vákuummal vagy inert gázzal távolítanak el. Az SSP reakció során az üvegesedési és az olvadási hőmérséklet között érhető el jelentős molekulatömeg növekedés. A tartózkodási idő szilárd állapotú reakciókban általában 6 és 20 óra közötti, amely függ az alkalmazott hőmérséklettől és az elérni kívánt viszkozitásától [36].

A 160°C-hoz tartozó IV görbe meredekebben emelkedik, mint a 120°C-os. A Mark-Houwink egyenlettel számolt $\bar{M}_v$ értékek olvashatóak le a diagram jobb oldali függőleges

tengelyéről. A tengelyen az osztásköz nem lineáris mert az (1) összefüggésben – ami alapján kiszámoltuk $\bar{M}_v$ -t – egy hatványkitevő található.

Az anyag extrudálása után ugyanilyen paraméterekkel elvégeztük ismét az IV mérést, annak céljából, hogy megvizsgáljuk mekkora IV csökkenés tapasztalható az extrudálás során. Ennek eredményeit a **26. ábra** szemlélteti.

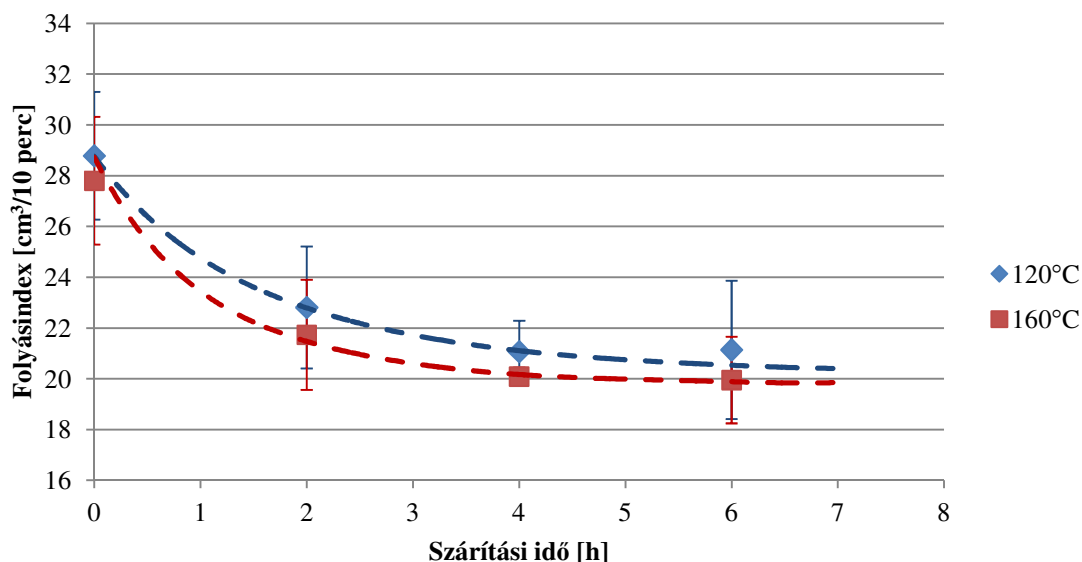


26. ábra IV és átlagos molekulatömeg csökkenés az extrudálás során

Látható, hogy a szárítás nélküli esetben a legnagyobb az IV csökkenés. Mindkét szárítási hőmérsékleten a szárítási idő növelésével az IV csökkenés exponenciális jelleget mutat. Nagyobb hőmérsékletű szárítás esetén rövidebb idejű szárítással kisebb mértékű IV csökkenés érhető el az extrudálás során. A 160°C-os szárításhoz tartozó görbe kiugró pontja azzal magyarázható, hogy az extrudálási sebességet csökkenteni kellett, mert a 6 órát szárított anyagnak nagyobb volt a viszkozitása, ezáltal túl nagyra nőtt az ömledéknomás. A megváltozott paraméterek másfajta degradációs folyamatot okoztak. A jobb oldali függőleges tengelyen ábrázoltuk az IV csökkenéshez tartozó, számolt $\bar{M}_v$ értéket. A tengelyen az osztásköz nem lineáris mert az (1) összefüggésben – ami alapján kiszámoltuk $\bar{M}_v$ -t – egy hatványkitevő található.

4.1.3. Folyásindex mérés eredményei

Az extrudálás után vizsgáltuk az anyag MVR értékét is, a szárítási idő függvényében, amelyet a **27. ábra** mutat.



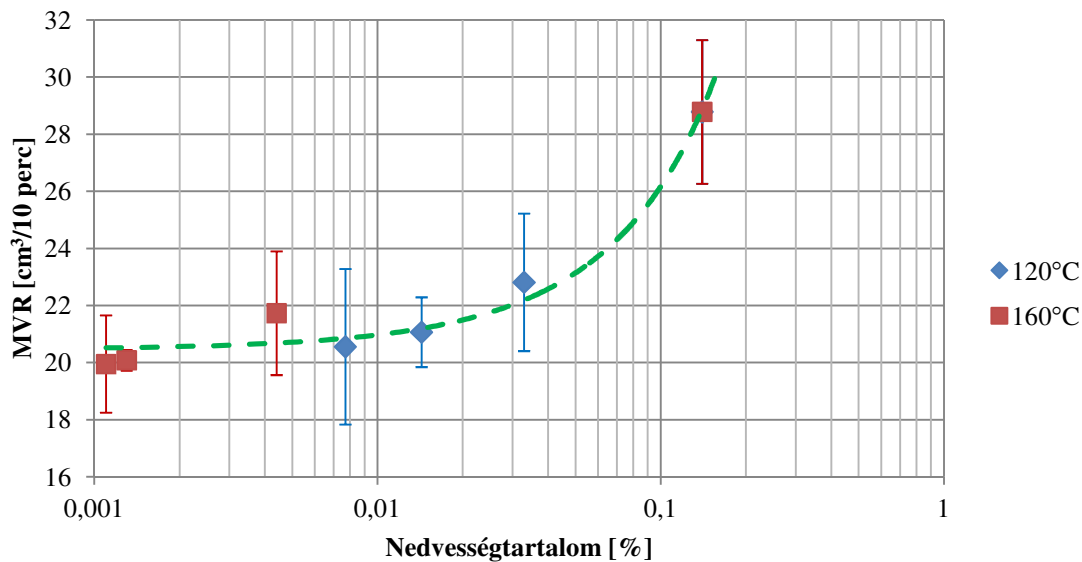
27. ábra Folyásindex mérés eredményei a szárítási idő függvényében

A mérés során a hőmérséklet és a nedvességtartalom hatására az anyag degradálódik. A szárítási idő növelésével az MVR exponenciális jelleg szerint csökken. Minél jobban csökken a nedvességtartalom, annál jobban csökken a degradáció mértéke, ezáltal az anyag folyóképessége is. A 120°C-os szárítás kevésbé csökkenti az MVR-t a 160°C-os szárításhoz képest. Megfigyelhető, hogy mindkét esetben 4 órányi szárítás után az MVR már csak nagyon kis mértékben változik.

A következőkben megvizsgáljuk a kapcsolatot a folyásindex, a nedvességtartalom és az IV között. A diagramokon a különböző hőmérsékleteken szárított anyagokat együtt ábrázoljuk, mert a továbbiakban a maradék nedvességtartalom függvényében vizsgáljuk a folyásindexet és az IV-t.

4.1.4. Folyásindex és a nedvességtartalom kapcsolata

A **28. ábrán** látható az extrudálás után mért folyásindex és a maradék nedvességtartalom közötti összefüggés.

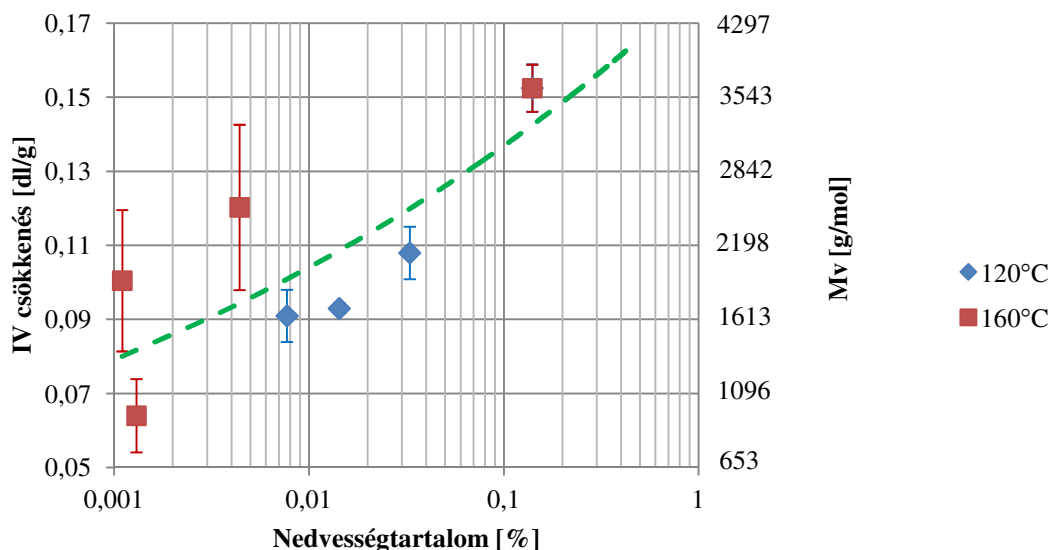


28. ábra Extrudálás után mért folyásindex és a maradék nedvességtartalom kapcsolata

A mérési intervallumban az MVR és a nedvességtartalom között lineáris kapcsolat van. A nedvességtartalom növekedésével az anyag molekulaláncai a feldolgozás során valószínűsíthetően tördelődnek, ezáltal az MVR csökken, az alapanyagnak csökken a viszkozitása. A nedvesség hidrolitikus degradációt okoz az anyagban, minél nagyobb a nedvességtartalom annál jelentősebb ez a hatás, ezért fontos az alapanyag szárítása.

4.1.5. Nedvességtartalom és az IV kapcsolata

A **29. ábra** a maradék nedvességtartalom és az extrudálás utáni IV, valamint $\bar{M}_v$ csökkenés közötti kapcsolatot ábrázolja.

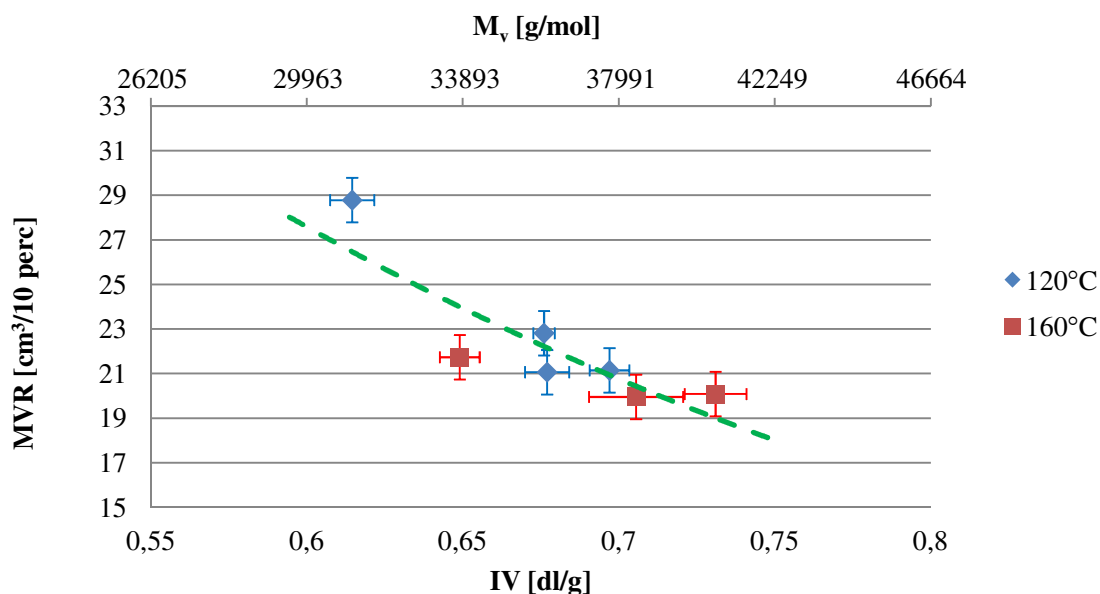


29. ábra A maradék nedvességtartalom hatása az extrudálás során fellépő IV és átlagos molekulatömeg csökkenésre

Az általunk vizsgált tartományban a maradék nedvességtartalom és az IV között hatványtörvény-szerű kapcsolat figyelhető meg. A diagramon ábrázoltuk a számolt $\bar{M}_v$ értékeket is. Az IV csökkenés csak a maradék nedvességtartalomtól függ, lényegtelen, hogy a maradék nedvességtartalmat milyen szárítási paraméterekkel érik el. Látható, hogy minél kisebb a nedvességtartalom annál kisebb az IV csökkenés is. Ezért törekedni kell a lehető legkisebb nedvességtartalom elérésére, azonban az iparban fontos jelentősége van az alkalmazott szárítási időtartamnak és a szárítási hőmérsékletnek is, mert ott a folyamat gazdaságosságát is figyelembe kell venni.

4.1.6. Folyásindex és az IV kapcsolata

Az extrudálás után mért folyásindex és IV kapcsolatát mutatja a **30. ábra**.



30. ábra Extrudálás után mért folyásindex és IV kapcsolata

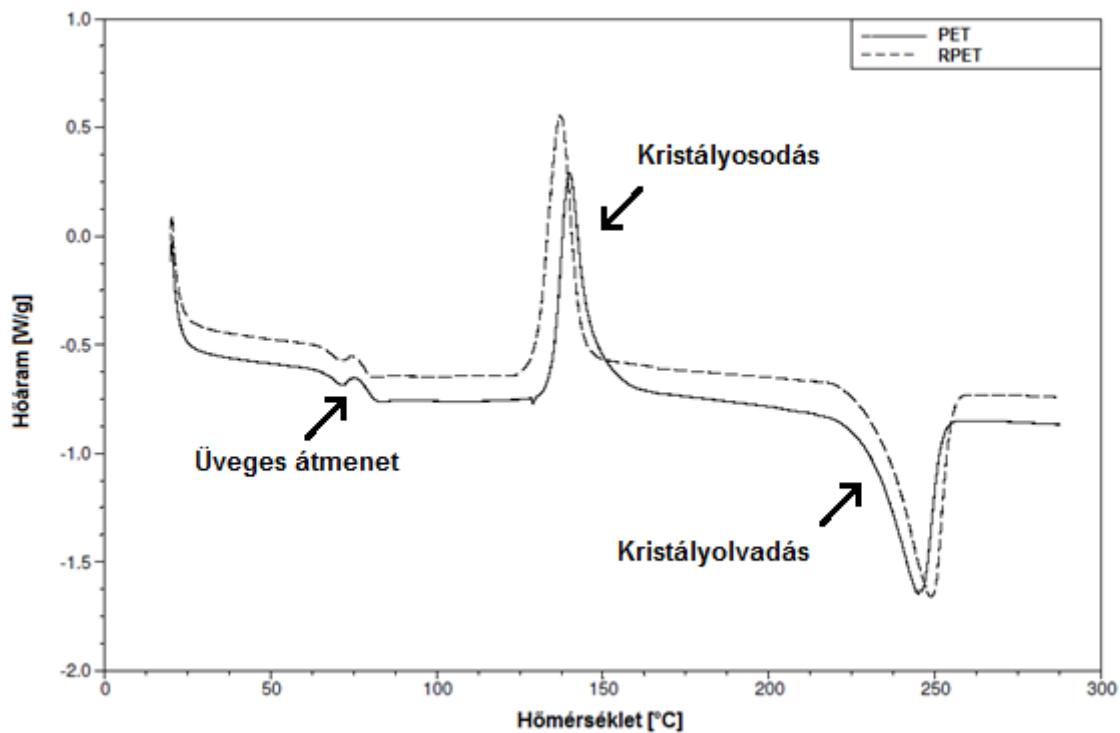
A mérési tartományban az MVR és az IV között hatványtörvény-szerű kapcsolat áll fent. A **28. és 29. ábrán** megfigyelhető, hogy a nagy IV-khez kis MVR tartozik, a kis IV-khez nagy MVR. Ez az összefüggés a molekulaláncok hosszával áll kapcsolatban.

Miután a reológiai mérések alapján meghatároztuk a mérési tartományunkban a kapcsolatot az MVR és az IV között, kiválasztottunk egy nagy, illetve egy kis IV-jű anyagot az időfüggő mechanikai és morfológiai vizsgálatok céljára.

4.2. Eredeti és újrahasznosított anyag összehasonlítása

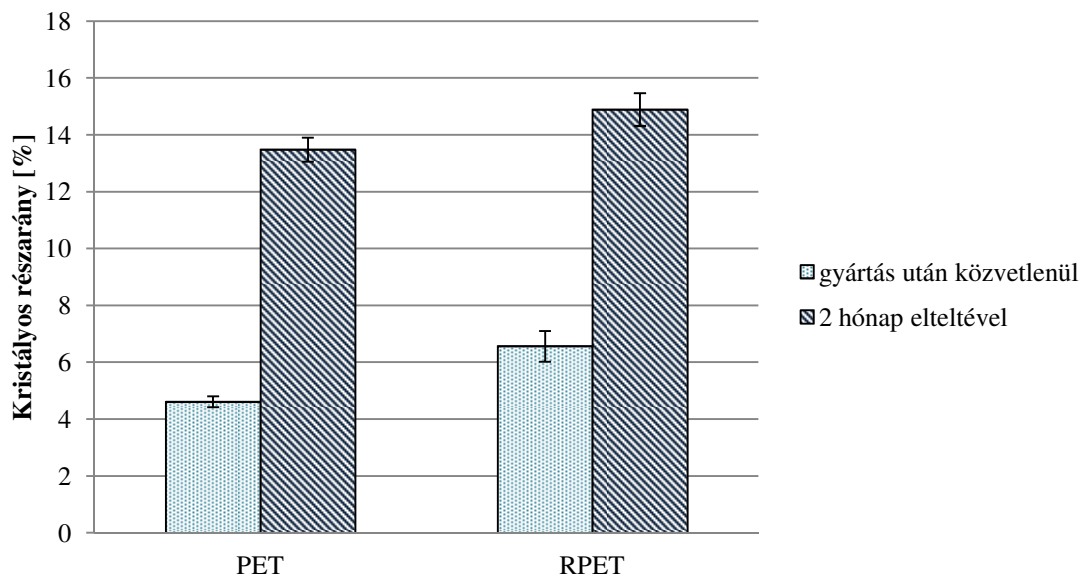
A kutatás során azt állapítottuk meg, hogy az eredeti anyag szárítatlan extrudálásával megfelelően degradált anyagot kapunk ahhoz, hogy az újrahasznosított anyagot modellezni tudjuk vele. A további vizsgálatokhoz ezért ebből és eredeti anyagból fröccsöntöttünk próbatesteket. Mivel a degradációt (és ezáltal a termék tulajdonságait) nem csak a nedvességtartalom befolyásolja, hanem a feldolgozás során alkalmazott technológiai paraméterektől is függ, illetve az anyag öregedése miatt időfüggő tulajdonságokat is mutathat, ezért ezeken a mintadarabokon morfológiai és mechanikai méréseket végeztünk közvetlenül a gyártás után, és 2 hónap elteltével.

A minták kristályos részarányát DSC méréssel határoztuk meg. A **31. ábrán** a PET és RPET jellegzetes DSC görbéje látható.



31. ábra PET és RPET jellegzetes DSC görbéje

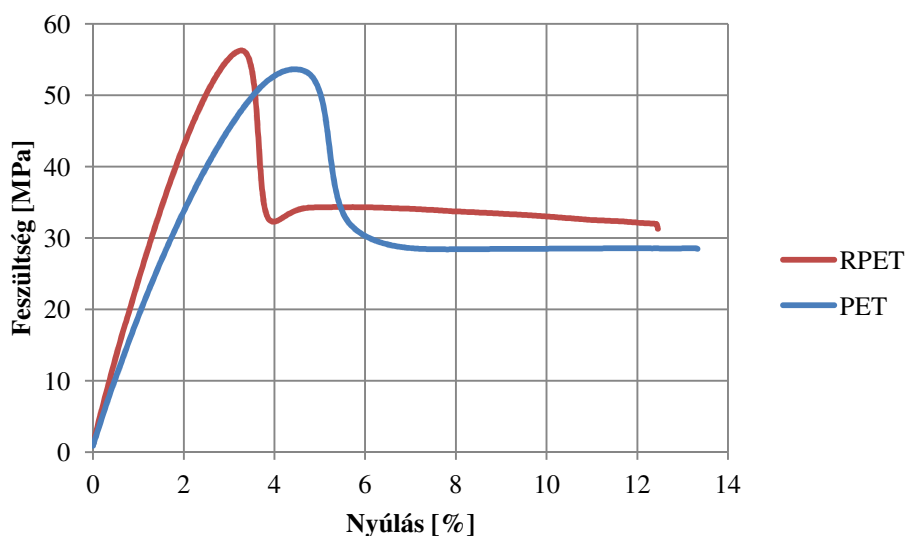
Az ábrán látható az anyag üvegesedési átmenete, a kristályosodása és a kristályolvadása. A mérési eredményeket a **32. ábra** mutatja.



32. ábra Kristályos részarány változása az eredeti és reciklált anyag esetében

A gyártás után közvetlenül vizsgált kristályos részarány a reciklált anyag esetében ~2%-kal nagyobb az eredeti anyagnál. Az újrahasznosítás hatására az anyag molekulaláncai rövidebbek lettek, ezért ezek könnyebben rendeződnek, ez magyarázhatja a nagyobb kristályos részarányt. A kristályos részarány 2 hónap elteltével több, mint kétszeresére nőtt mindkét anyag esetében az utókristályosodás jelenségének köszönhetően.

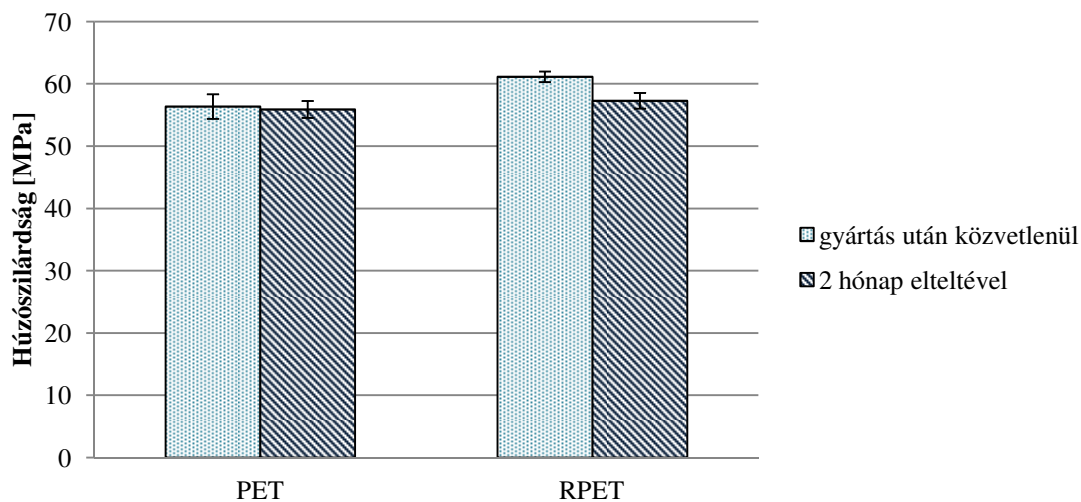
A **33. ábrán** eredeti és reciklált PET szakítódíagramja látható.



33. ábra Eredeti és reciklált PET szakítódíagramja

A szakító görbék között minimális különbség látható a maximális feszültségben és a modulusban.

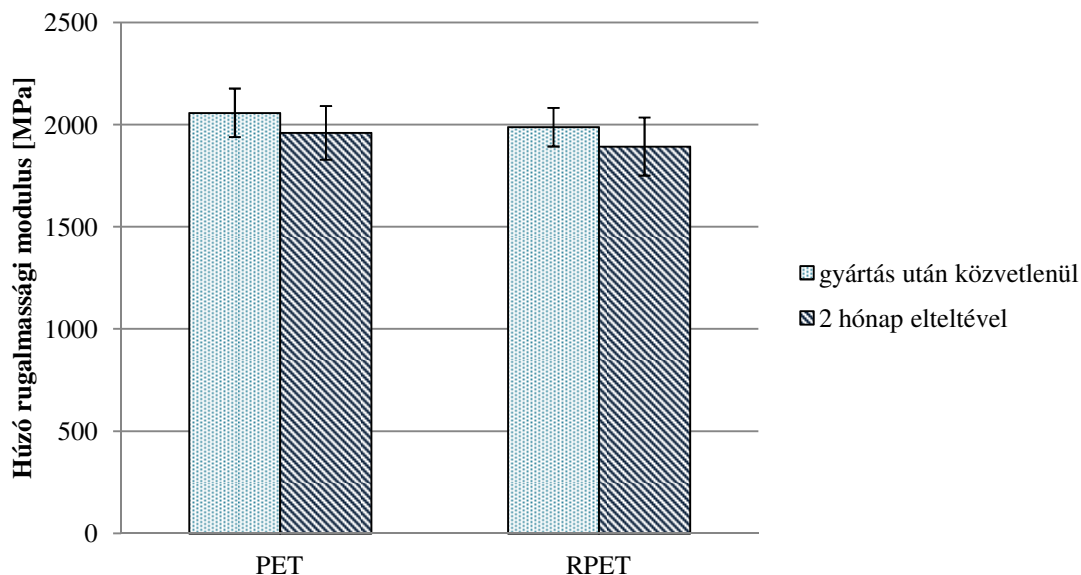
A számszerű értékelés alapján meghatározott húzószilárdságok a **34. ábrán** láthatóak.



34. ábra PET és RPET húzószilárdsága gyártás után közvetlenül, ill. két hónap elteltével

A húzószilárdság a reciklált PET-nél nagyobb volt a fröccsöntés után közvetlenül. A 2 hónap elteltével vizsgált próbatestek húzószilárdsága viszont mind a két anyagnál csökkent, a reciklált anyagnál nagyobb mértékben. Az eltérés az újrahasznosított anyagnál 6%.

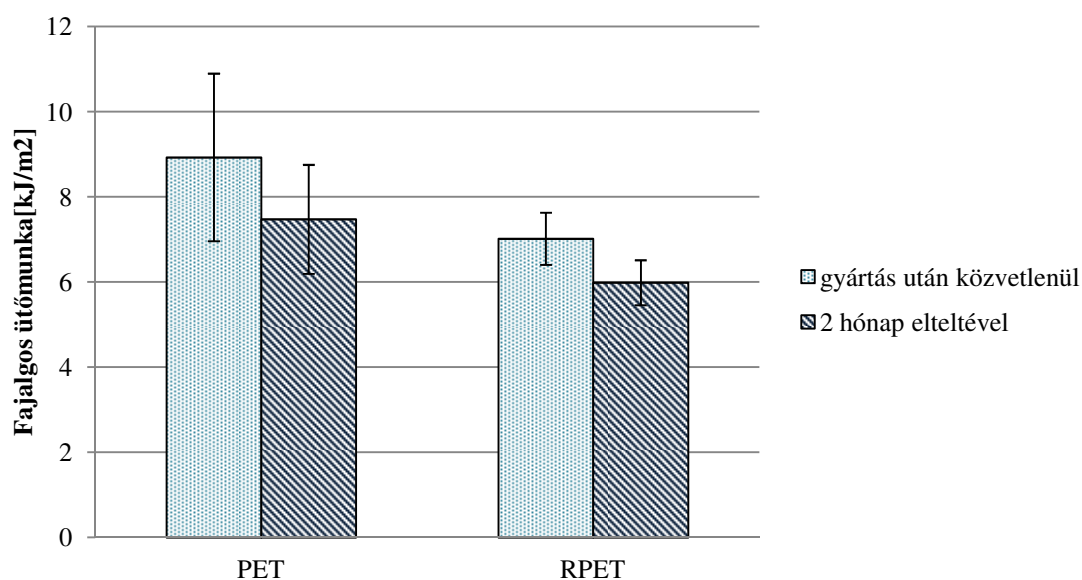
A húzó rugalmassági modulus értékeket a **35. ábra** mutatja.



35. ábra PET és RPET húzó rugalmassági modulusa gyártás után közvetlenül, ill. két hónap elteltével

A húzó rugalmassági modulus értékek az eredeti és a reciklált anyagnál közel azonosak a gyártás után közvetlenül, minimális különbség látszik. Két hónap elteltével ez a tulajdonság minimális csökkenést mutat.

Az anyagok törékenységének megállapításához Charpy-féle ütővizsgálatot végeztünk, melynek eredményeit a **36. ábra** szemlélteti.



36. ábra PET és RPET fajlagos ütőmunkája gyártás után közvetlenül, ill. két hónap elteltével

Az eredeti anyagnak $\sim 2 \text{ kJ/m}^2$ -rel nagyobb a fajlagos ütőmunkája, mint a reciklálté a gyártás után közvetlenül. Az ütőmunkák mindkét anyagnál hasonlóan, körülbelül 20%-al csökkentek a gyártás utáni hónapokban. A relatív szórások átfedése nagy, ennek ellenére ezen a diagramon is jól látható a változások trendje, a fajlagos ütőmunka csökkenését a kristályos részarány növekedése magyarázhatja.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatunkban a szárítás hatását vizsgáltuk a PET reológiai tulajdonságaira, valamint tanulmányoztuk az eredeti és a – szárítás nélküli extrudálással előállított – reciklált anyagból fröccsöntött próbatestek morfológiai és mechanikai tulajdonságainak változását az idő függvényében.

Az anyag hat órás 160°C-os szárításával 0,0011%-os (11 ppm) nedvességtartalom érhető el, míg ugyanennyi idejű 120°C-os szárítás után 0,0077% (77 ppm). Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy 160°C-os szárítás esetén egy adott nedvességtartalom, pl.: 0,005% (50 ppm) rövidebb idő alatt (~2 óra) érhető el, mint azonos idejű 120°C-os szárításnál (> 6 óra).

Az anyag feldolgozása során jelentősen degradálódik a nedvesség, a nyírás és a hő hatására. Az MVR mérések eredményei alapján az állapítható meg, hogy minél nagyobb az anyag szárítási ideje, annál jobban csökken a hidrolitikus degradáció, ezáltal csökken az anyag folyóképessége is. Szárítással a hidrolitikus degradációt mérsékelni tudjuk. Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy a szárítás nélkül extrudált anyag IV-je 20%-kal csökkent, míg ez az érték a 4 órán át 120°C-on szárított anyag esetében már csak 12%.

A DSC mérés eredményei azt mutatják, hogy a kristályos részarány a reciklált anyag esetében ~2%-kal nagyobb, mint az eredetié. A reciklált és az eredeti anyag kristályossága a két hónap elteltével több, mint kétszeresére nőtt.

A szakítóvizsgálat eredményei alapján megállapítható, hogy az anyagok húzószilárdsága és húzó rugalmassági modulusa nem változott jelentősen az idő elteltével.

A fajlagos ütmunka viszont jelentősen csökkent mindkét anyag esetében: PET-nél 16%-kal, a reciklált anyagnál 15%-kal. A reciklált anyag fajlagos ütmunkája a gyártás után kisebb volt, mint az eredeti anyagé 2 hónap után, ezt a kristályos részarány növekedése magyarázhatja.

A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy PET esetében nagy jelentősége van a szárításnak, mint előkészítő lépéseknek, hiszen ez hatással van az anyag reológiai tulajdonságaira, a későbbiekben pedig az ebből készült termék jellemzőire. Emellett a PET reciklálás során jelentősen degradálódik, molekulaláncai tördelődnek, amely nagymértékben befolyásolja az anyag újrahasznosíthatóságát. A RPET-ből készített termékek mechanikai tulajdonságai az idő elteltével gyengébbek lesznek, ezt az anyag újrafeldolgozása során szem előtt kell tartani.

6. SUMMARY

In this work the effect of moisture content on the rheological properties of polyethylene terephthalate (PET) was analyzed. In addition the mechanical and morphological properties of the virgin and recycled PET were compared.

Our experiments revealed that the higher drying temperature (160°C) result in lesser moisture content than the lower one (120°C). It is extremely important in the industry before the processing.

PET can be degraded during processing under the moisture content, the shearing and the temperature. The results of the MVR test showed that the longer drying time is, the lower moisture content it has.

If the intrinsic viscosity of the material is studied, it can be concluded that in case of recycled PET a larger (20%, without drying), while in case of original PET a smaller (12%, drying 4 hours in 120°C) intrinsic viscosity drop can be observed.

After investigating the effect of the moisture content, and the rheological properties, recycled PET was made by extrusion of the undried original PET. Specimens were injection moulded for investigating morphological and mechanical properties.

The DSC test results showed that the crystalline ratio is more in case of the recycled PET than the virgin material by ~2%. The crystalline ratio is double the size it was, after two months.

Tensile strength and modulus of elasticity do not change significantly in case of the original and recycled material neither.

The Charpy impact test results showed that the impact strenght had dropped in case of virgin PET by 16%, while in case of recycled PET by 15%. The impact strenght of the recycled PET is smaller right after the production than the virgin material has after two month. Supposedly it caused by the increase of the crystalline ratio.

The effect of the moisture content is significant in case of PET, because it affects the rheological properties. The material is degrading during the processing, it affects of the recycling. The mechanical properties of the product, which made by PET or RPET, is reduce during the progress of time.

7. A MÉRÉSI EREDMÉNYEK IPARI HASZNOSULÁSA

Mérési eredményeinket a Jász-Plasztik Kft. már a gyakorlatban is alkalmazza a PET feldolgozó technológiáknál, többek között az idén októberben telepítésre került fröccsfúvó berendezésnél is (**37. ábra**).



37. ábra A Jász-Plasztik Kft.-nél telepített fröccsfúvó berendezés

8. TOVÁBBI MEGOLDÁSRA VÁRÓ FELADATOK

Vizsgálataink során több olyan problémával találkoztunk, amelyek megoldása további kutatómunkát igényel, ilyen például:

- A fröccsöntési paraméterek hatásának vizsgálata az anyag időfüggő tulajdonságaira,
- Az anyag kristálméreteinek feltárása röntgendiffrakciós vizsgálattal, illetve háromfázisú morfológiai modell alkalmazása,
- A szárítási idő és hőmérséklet további optimalizálása.

9. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

1. Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai. Budapest: Műegyetemi Kiadó, 2006. ISBN 963 420 855 X
2. Welle F.: Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview. Resources, Conservation and Recycling, September 2011, vol. 55, p. 865-875.
3. Duh B.: Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethyleneterephthalate). Polymer, 2002, vol. 43, p. 3147-3154.
4. Búzási Lné.: Műanyagfeldolgozás Magyarországon 2012-ben. Műanyag és Gumi, 2013, vol. 50, p. 241-249.
5. Shena L., Worrellb E., Pate M. K.: Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling. Resources, Conservation and Recycling, 2010, vol. 55, p. 34-52.
6. Foti D.: Use of recycled waste pet bottles fibers for the reinforcement of concrete. Composite Structures, February 2013, vol. 96, p. 396-404.
7. Welle F., Franz R.: Recycled plastics and chemical migration from food contact materials. in 'Chemical migration and food contact materials' (szerk.: Barnes K. A., Sinclair C. R., Watson D. H.). Cambridge: Woodhead Publishing, 2007, p. 205-227.
8. <http://www.ovotherm.com/english/content/Environment+friendly+R-PET> (2014.09.14.)
9. Franz R., Mauer A., Welle F.: European survey on post-consumer poly(ethylene terephthalate) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET. Food Additives and Contaminants, 2004, vol. 21, p. 265-286.
10. Franz R., Huber M., Welle F.: Recycling of post-consumer poly(ethylene terephthalate) for direct food contact application—a feasibility study using a simplified challenge test. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1998, vol. 94, p. 303-308.
11. Franz R., Welle F.: Post-consumer poly(ethylene terephthalate) for direct food contact applications—final proof of food law compliance. Deutsche Lebensmittel Rundschau, 1999, vol. 95, p. 424-427.

12. Franz R., Welle F.: Recycled poly(ethylene terephthalate) for direct food contact applications: challenge test of an inline recycling process. *Food Additives and Contaminant*, 2002, vol. 19, p. 502-511.
13. <http://www.starlinger.com> (2014.03.18.)
14. <http://www.erema.at/> (2014.03.18.)
15. Blanchard F., Christel A., Gorski G., Welle F.: Drinks from the detergent bottle. *Plastic Europe*, 2003, vol. 93, p. 42-45.
16. Bánhegyi Gy.: Poli(etilén-tereftalát) (PET) újrafeldolgozása a tulajdonságok javításával. *Műanyagipari Szemle*, May 2005, vol. 2, p. 85-92.
17. Torres N., Robin J.J., Boutevin B.: Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding. *European Polymer Journal*, October 2000, vol. 36, p. 2075-2080.
18. Milgrom J.: Polyethylene terephthalate. in 'Plastic recycling' (szerk.: Ehrig R. J.). Munich: Hanser, 1992, p. 45-72.
19. Eastmond G. C., Ledwith A., Russo S., Sigwalt P.: Polymer reactions. in 'Comprehensive polymer science' (szerk.: Bevington J. C.). Oxford: Pergamon Press, 1989, p. 664-683.
20. Shah T. H., Gamlen G. A., Dollimore D., Bhatti J. I.: Aspects of the chemistry of poly(ethylene terephthalate). IV. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) in the melt phase. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 1985, vol. 22, p. 1545-1555.
21. Seo K. S., Cloyd J. D.: Kinetics of hydrolysis and thermal degradation of polyester melts. *Journal of Applied Polymer Science*, February 1991, vol. 42, p. 845-850.
22. Grassie N.: *Developments in polymer degradation*. Barking: Applied Science, 1984.
23. Campanelli J. R., Kamal M. R., Cooper D. G.: A kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, April 1993, vol. 48, p. 443-451.
24. <http://www.burchamintl.com/papers/petpapers/63.pdf> (2014.03.11.)
25. Giannotta G., Po R., Cardi N., Occhiello E., Garbassi F.: Characterization of reprocessed polyethylene terephthalate bottle scraps. in 'Proceedings of an International Recycling Congress. Switzerland: Geneva, 1993, p. 124-132.

26. Giannotta G., Locatelli L., Po R., Cardi N., Occhiello E., Garbassi F.: The effect of drying cycles on the processing of recycled PET from bottles scraps. Ninth Annual Meeting of the Polymer Processing Society. Manchester: The Polymer Processing Society, 1993.
27. Dulio V., Po R., Borrelli R., Guarini A., Santini C.: Characterization of low-molecular-weight oligomers in recycled poly(ethylene terephthalate). *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, February 1995, vol. 225, p. 109-122.
28. Akkapeddi M. K., Van Buskirk B.: On the compatibilization of PET-polyolefin blends. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1992, vol. 67, p. 317-318.
29. <http://neogroup.eu/wp-content/uploads/2013/11/TDS-NEOPET-80-Rev-01-2013-11-06-EN.pdf> (2014.04.18.)
30. <http://www.aboni.de/HydroTracer E.pdf> (2014.04.18.)
31. Mészáros L.: „Polimerek anyagszerkezetana és technológiája” című kurzus MFI laborleirat. BME, BSc Képzés 2014.
32. <http://www.psl-rheotek.com/default/polymer-viscometers/rpv-1-polymer-viscometer-system.html> (2014.10.04.)
33. Martínez J. M., Eguiazábal J. I., Nazábal J.: Influence of reprocessing and molecular weight on the properties of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Macromolecular Science: Part B - Physics*, 1995 vol. 34, p. 171-176.
34. Romao W., Franco M. F., Bueno M. I. M.S., De Paoli M-A.: Distinguish between virgin and post-consumption bottle-grade poly(ethylene-terephthalate) using thermal properties. *Polymer Testing*, 2010 vol. 29, p. 879-885.
35. Badia J. D., Strömberg E., Karlsson S., Ribes-Greus A.: The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET). *Polymer Degradation and Stability*, January 2012, vol. 97, p. 98-107.
36. Vouyiouka S. N., Karakatsani E. K., Papaspyrides C. D.: Solid state polymerization. *Progress in Polymer Science*, January 2005, vol. 30, p. 10-37.

10. MELLÉKLETEK

Szárítási idő [h]	Nedvességtartalom [%]	
	120°C	160°C
0	0,1400	0,1400
2	0,0329	0,0044
4	0,0143	0,0013
6	0,0077	0,0011

M1. táblázat Nedvességtartalom mérés eredményei

Szárítás	MVR ₁ [cm ³ /10 perc]	MVR ₂ [cm ³ /10 perc]	MVR ₃ [cm ³ /10 perc]	MVR ₄ [cm ³ /10 perc]	MVR _{átlag} [cm ³ /10 perc]	MVR _{szórás} [cm ³ /10 perc]
nincs	25,54	25,74	29,51	30,39	27,80	2,52
120°C, 2h	21,93	21,11	26,43	24,27	23,44	2,40
120°C, 4h	21,45	22,66	20,36	19,93	21,10	1,22
120°C, 6h	17,82	18,96	21,53	23,91	20,56	2,72
160°C, 2h	28,66	30,79	26,19	26,39	28,01	2,17
160°C, 4h	20,19	20,23	20,36	19,55	20,08	0,36
160°C, 6h	19,64	21,57	17,76	18,26	19,31	1,71

M2. táblázat Ömledék index mérés eredményei az extrudálás után

Szárítás	IV [dl/g]
nincs	0,767
120°C, 2h	0,784
120°C, 4h	0,770
120°C, 6h	0,788
160°C, 2h	0,769
160°C, 4h	0,795
160°C, 6h	0,806

M3. táblázat IV mérés eredményei szárítás után

Szárítás	IV ₁ [dl/g]	IV ₂ [dl/g]	IV _{átlag} [dl/g]	IV _{szórás} [dl/g]
nincs	0,610	0,619	0,615	0,0064
120°C, 2h	0,671	0,681	0,676	0,0071
120°C, 4h	0,676	0,678	0,677	0,0014
120°C, 6h	0,692	0,702	0,697	0,0071
160°C, 2h	0,633	0,665	0,649	0,0223
160°C, 4h	0,724	0,738	0,731	0,0099
160°C, 6h	0,692	0,719	0,706	0,0191

M4. táblázat IV mérés eredményei extrudálás után

Szárítás	IV csökkenés ₁ [dl/g]	IV csökkenés ₂ [dl/g]	IV csökkenés _{átlag} [dl/g]	IV csökkenés _{szórás} [dl/g]
nincs	0,157	0,148	0,153	0,0064
120°C, 2h	0,113	0,103	0,108	0,0071
120°C, 4h	0,094	0,092	0,093	0,0014
120°C, 6h	0,096	0,086	0,091	0,0071
160°C, 2h	0,136	0,105	0,120	0,0223
160°C, 4h	0,071	0,057	0,064	0,0099
160°C, 6h	0,114	0,087	0,101	0,0191

M5. táblázat IV csökkenés eredményei extrudálás után

Szárítás	$\bar{M}_v$ [g/mol]
nincs	43730
120°C, 2h	45230
120°C, 4h	44000
120°C, 6h	45590
160°C, 2h	43940
160°C, 4h	46220
160°C, 6h	47200

M6. táblázat Becsült $\bar{M}_v$ értékei szárítás után

Száritás	$\bar{M}_v$ csökkenés ₁ [g/mol]	$\bar{M}_v$ csökkenés ₂ [g/mol]	$\bar{M}_v$ csökkenés _{átlag} [g/mol]	$\bar{M}_v$ csökkenés _{szórás} [g/mol]
nincs	3800	3470	3640	230
120°C, 2h	2290	1990	2140	220
120°C, 4h	1730	1670	1700	40
120°C, 6h	1780	1500	1640	196
160°C, 2h	3050	2030	2540	720
160°C, 4h	1120	800	960	230
160°C, 6h	2320	1530	1930	560

M7. táblázat Becsült $\bar{M}_v$ csökkenés értékei extrudálás után

Száritás	$\bar{M}_{v1}$ [g/mol]	$\bar{M}_{v2}$ [g/mol]	$\bar{M}_{v\text{átlag}}$ [g/mol]	$\bar{M}_{v\text{szórás}}$ [g/mol]
nincs	30740	31400	31100	500
120°C, 2h	35600	36400	36000	580
120°C, 4h	36000	36200	36100	120
120°C, 6h	37320	38200	37700	590
160°C, 2h	32600	35100	33800	1790
160°C, 4h	40000	41200	40600	850
160°C, 6h	37300	39600	38500	1600

M8. táblázat Becsült $\bar{M}_v$ értékei extrudálás után

Minta	Kristályos részarány (gyártás után közvetlenül)[%]			
	1. mérés	2. mérés	átlag	szórás
PET	4,48	4,75	4,61	0,19
RPET	6,95	6,18	6,56	0,54

M9. táblázat Kristályos részarány közvetlenül a gyártás után

Minta	Kristályos részarány (gyártás után 2 hónappal)[%]			
	1. mérés	2. mérés	átlag	szórás
PET	13,18	13,78	13,48	0,42
RPET	15,30	14,48	14,89	0,58

M10. táblázat Kristályos részarány a gyártás után 2 hónappal

Minta	Mért tulajdonság	Mérés sorszáma (gyártás után közvetlenül)					
		1.	2.	3.	4.	átlag	szórás
PET	$F_{\max}$ [N]	605,58	725,93	626,50	678,73	659	46,8
	$\sigma_{\max}$ [MPa]	55,33	59,49	56,50	54,18	56,4	2,0
	E [MPa]	2198	1941	2154	1941	2059	118
RPET	$F_{\max}$ [N]	817,71	787,50	818,92	801,47	806	12,9
	$\sigma_{\max}$ [MPa]	60,50	61,68	60,15	62,25	61,1	0,9
	E [MPa]	1880	2085	1909	2080	1988	95

M11. táblázat Húzószilárdság és húzó rugalmassági modulus közvetlenül a gyártás után

Minta	Mért tulajdonság	Mérés sorszáma (gyártás után 2 hónappal)						
		1.	2.	3.	4.	5.	átlag	szórás
PET	$F_{\max}$ [N]	729,80	786,27	846,97	720,20	797,88	776	52,1
	$\sigma_{\max}$ [MPa]	55,92	56,16	57,80	53,96	55,71	56	1,4
	E [MPa]	2118	1910	1839	2083	1851	1960	132
RPET	$F_{\max}$ [N]	819,27	932,41	809,53	923,81	882,52	874	57,3
	$\sigma_{\max}$ [MPa]	56,42	57,82	55,53	58,56	58,12	57	1,3
	E [MPa]	2015	1816	1955	1681	1998	1893	142

M12. táblázat Húzószilárdság és húzó rugalmassági modulus a gyártás után 2 hónappal

Sorszám	PET (gyártás után közvetlenül)			
	a [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _c [kJ/m ²]
1.	8,19	1,14	0,104	11,14
2.	8,13	1,27	nem tört el	-
3.	8,37	1,21	nem tört el	-
4.	8,39	1,28	0,086	8,01
5.	7,7	1,19	nem tört el	-
6.	8,25	1,20	nem tört el	-
7.	8,06	1,29	0,114	10,96
8.	8,52	1,20	0,075	7,34
9.	8,63	1,26	0,78	7,17
10.	8,12	1,23	nem tört el	-
átlag				8,92
szórás				1,97

M13. táblázat PET fajlagos ütmunkája közvetlenül a gyártás után

Sorszám	RPET (gyártás után közvetlenül)			
	a [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _c [kJ/m ²]
1.	8,56	1,40	0,082	6,84
2.	8,71	1,44	0,090	7,18
3.	8,83	1,31	0,086	7,43
4.	8,58	1,35	0,067	5,78
5.	8,61	1,40	0,082	6,80
6.	8,43	1,40	0,089	7,54
7.	8,22	1,33	0,086	7,87
8.	8,51	1,36	0,082	7,09
9.	8,99	1,37	0,081	6,58
átlag				7,01
szórás				0,61

M14. táblázat RPET fajlagos ütmunkája közvetlenül a gyártás után

Sorszám	PET (gyártás után 2 hónappal)			
	a [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _c [kJ/m ²]
1.	1,12	9,83	0,096	8,72
2.	1,26	9,36	nem tört el	-
3.	1,26	10,03	0,084	6,65
4.	1,22	10,13	0,074	5,99
5.	1,20	10,14	nem tört el	-
6.	1,23	9,94	0,114	9,32
7.	1,21	9,04	0,078	7,13
8.	1,20	8,80	0,074	7,01
átlag				7,47
szórás				1,28

M15. táblázat PET fajlagos ütőmunkája a gyártás után 2 hónappal

Sorszám	RPET (gyártás után 2 hónappal)			
	a [mm]	b [mm]	E _c [J]	a _c [kJ/m ²]
1.	1,24	10,16	0,076	6,03
2.	1,35	10,20	0,071	5,16
3.	1,26	10,18	0,081	6,31
4.	1,40	10,04	nem tört el	-
5.	1,34	9,43	0,080	6,33
6.	1,35	10,12	0,089	6,51
7.	1,28	9,03	0,064	5,54
8.	1,31	10,36	nem tört el	-
átlag				5,98
szórás				0,53

M16. táblázat RPET fajlagos ütőmunkája a gyártás után 2 hónappal