

Szárítási paraméterek vizsgálata PET feldolgozása esetén
Gere Dániel, Ronkay Ferenc György

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2017

DOI:

Szárítási paraméterek vizsgálata PET feldolgozása során

Gere Dániel¹, Ronkay Ferenc György²

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, Budapest

²Jász-Plasztik Kft., Jászberény

A kutatás a PET feldolgozása során fellépő hidrolitikus degradációt befolyásoló tényezőket vizsgálja. A cikkben bemutatásra kerül a szárítási paraméterek maradék nedvességtartalomra gyakorolt hatása. A határviszkozitás változása alapján megbecsülhető a molekulatömeg-csökkenés, ezáltal a degradáció mértéke is.

1. BEVEZETÉS

Napjainkban, a nemzetközi trendeknek megfelelően, a legtöbb műanyagot (36%) a csomagolóipar dolgozza fel. 2015-ben, Magyarországon a csomagolóipar legnagyobb mennyiségben (közel 100 ezer tonna) PET alapanyagot használt fel [1].

A PET a feldolgozása során jelentősen degradálódhat nedvesség, nyírás és hő hatására. Duarte és társai [2] a feldolgozási paraméterek degradációra gyakorolt hatását, illetve molekula-láncnövelők (chain extender) hatékonyságát vizsgálták. Azt tapasztalták, hogy adalékok nélkül 15–22%-kal csökken a molekulatömeg a feldolgozás során, azonban a különböző csigaforgási sebességeknek (30–120/perc) nem volt jelentős hatása a degradáció mértékére. Epoxi-bázisú multifunkciós oligomer láncnövelő segítségével kompenzálni tudták a degradációt, sőt 40%-kal (120/perc), illetve 70%-kal (30/perc) növelni tudták a molekulatömeget. Kimutatták, hogy a fordulatszám növelésével adalékoltalan esetben kismértékben, adalékolásnál nagyobb mértékben nő a hőmérséklet a feldolgozás során [2].

Torres és társai [3] háromféle PET alapanyag (eredeti, kék színű palackdaralék, ami kevesebb, mint 20 ppm PVC-t tartalmaz, illetve vegyes színű palackdaralék, ami kevesebb, mint 6000 ppm PVC-t tartalmaz) esetén vizsgálták a fröccsöntés során bekövetkező degradáció mértékét. A kutatás során azt tapasztalták, hogy a molekulatömeg 4,1%-kal (eredeti), 15,6%-kal (kék színű palackdaralék), illetve 34,2%-kal (vegyes színű palackdaralék) csökkent. A határviszkozitás pedig 2,6%-kal (eredeti), 10,4%-kal (kék színű palackdaralék), illetve 23,8%-kal (vegyes színű palackdaralék) lett kisebb. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az újrahasznosított PET az eredetinel sokkal hajlamosabb a termikus és hidrolízises degradációra. Ezt olyan szennyezők, mint a PVC, a ragasztó, illetve a maradék nedvesség együttes jelenléte okozhatja. Ezek a szennyezők a feldolgozás során savas vegyületeket hoznak létre (sósav, ecetsav), amik katalizálják az észter csoportok hidrolitikus bomlását. Következésképpen, a kismértékű nedvesség és a szennyezőanyagok láncszakadási folyamatot okoznak/indítanak, amit az IV és M_w értékek csökkenése jelez [3].

Az IV mérés előnye, hogy nagyon pontos eredményt ad és szinte teljesen automatizálható. Azonban hátránya, hogy

a berendezés, illetve a méréshez szükséges vegyszerek költségesek, szakképzett munkaerő kell a kezeléséhez, emellett az oldószer a környezetre ártalmas. Kapillaris plasztométert az iparban is sok helyen használnak. Ennek előnye, hogy olcsón, könnyen meghatározható a folyásindex (MFI, MVR), hátránya, hogy a mérések pontossága, szórása korlátozott.

Sanchez és társai [4] különböző módszerekkel határozták meg kétféle eredeti (palackgyártására, illetve szálgyártásra ajánlott) és egy újrahasznosított PET palackdaralék IV-jét és molekulatömegét, majd a kapott eredményeket összehasonlították. Az MFI mérési hőmérséklet 285 °C volt, a méréseket három különböző hőntartási idővel (120, 240, 360 s) is elvégezték. Az így kapott MFI értékeket ezután összevetették a berendezés belső kalibrációs görbéjével, és ebből határozták meg az IV-t. Azt állapították meg, hogy az összes vizsgált PET minta esetében a 120 s hőntartási idővel meghatározott határviszkozitás értékek nem különböznek nagymértékben a 30 °C-on, oldatos technikával mért értékektől (ASTM D4603, illetve ASTM D2857). A 240 és 360 s hőntartási idővel mért értékek esetében csökkenés figyelhető meg az IV-kben, ez valószínűsíthetően a hosszabb tartózkodási idő miatt bekövetkező degradációnak köszönhető [4].

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. PET újrahasznosítása során a daralék mosásából jelentős víz maradhat vissza, de mennyiségét megfelelő szárítással csökkenteni lehet. Az anyagban lévő nedvességtartalom degradációt okozhat a feldolgozás során, mivel a hidrolitikus reakciók miatt csökkenti a polimer molekulatömegét [3]. Annak következtében, hogy a PET polimerizációs folyamatában az átészterezési reakció reverzibilis, a poliészterek lebomolhatnak nedvesség hatására az újrahasznosítási eljárás alatt, például extrudálásnál vagy palack gyártásánál. A bomlás során a polimer főlánc töredezik, ezáltal a polimer viszkozitása csökken [2, 4].

A szakirodalmat áttekintve nagyon sokféle szárítási paramétert lehet találni PET alapanyagra: 160 °C, 6 óra, majd

30 °C, 16 óra vákuumban [2]; 107 °C, 8 óra [5]; 80 °C, 24 óra vákuumban [6]; 110 °C, 16 óra [7]; 100 °C, 3 óra [8]; 120 °C, illetve egész éjszaka [9]. Azonban az elérhető maradék nedvességtartalom a szárítási paramétereken (hőmérséklet, idő) kívül függ a szárító típusától (meleglevegős, szárazlevegős) és a szárítandó anyag geometriájától (felület/térfogat aránya) is. Ezért célszerűbb a maradék nedvességtartalom degradációra gyakorolt hatását vizsgálni. Azonban a szárítási paraméterek optimalizálásával csökkenthető az energiafelhasználás, ezáltal pedig a termék költsége.

A szakirodalom áttekintése alapján a cikk célja, hogy megvizsgálja a szárítási paraméterek maradék nedvességtartalomra gyakorolt hatását. Emellett célja az extrudálás során bekövetkező degradáció feltérképezése, valamint mértékének becslése a határviszkozitás és a molakulatömeg változás alapján.

2. VIZSGÁLATOK

2.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A kísérlet során a NEOGROUP (Litvánia) által forgalmazott *NeoPET 80* típusú eredeti PET alapanyagot használtuk. Extrudálás előtt a PET-et HERAEUS *UT20* típusú levegőcirkulációs szárítószekrényben két különböző hőmérsékleten (120 és 160 °C) és három különböző időtartamon keresztül (2, 4 és 6 óra) szárítottuk.

A szárítatlan és a különböző paraméterekkel szárított eredeti alapanyagokból LABTECH *Scientific LTE 26-44* típusú ikercsigás extruder ($L/D = 44$, csigaátmérő: 26 mm) segítségével regranulátumokat készítettünk. A csigákat 30/perc fordulatszámra üzemeltettük, a beállított hőmérséklet 280 °C volt. Az extrudálást vákuum használata mellett (0,9 bar) és anélkül is elvégeztük.

2.2. MÉRÉSI MÓDSZEREK, MÉRÉSEK KIÉRTÉKELÉSE

A szárítás előtti, illetve utáni nedvességtartalmat ABONI *Hydro Tracer FLV* típusú mobil nedvességmérő műszerrel határoztuk meg. A berendezés a minta abszolút víztartalmát kémiai módszerrel méri. A mintát 200 °C-ra melegítve, az elpárolgó gáz halmazállapotú víz hűtött területen, a gép reaktorában található por reagenssel (kalcium-hidrid) reakcióba lép. A reakció során hidrogén keletkezik, egy szenzor pedig érzékeli a hidrogén koncentráció változását.

A határviszkozitás méréseket PSL RHETOEK *RPV-1* berendezésen, az ASTM D4603-as szabvány [10] szerint 30 °C-on, 0,5 dl/g töménységű oldatokon végeztük. Oldószerként fenol – 1, 1, 2, 2 – tetraklóretán 60–40%-os elegyét alkalmaztuk. A mért IV eredményekből a Mark-Houwink egyenlet (1) segítségével kiszámítható a viszkozitás szerinti átlagos molekulatömeg (M_v) [11]. Az M_v értéke a szám szerinti átlagos molekulatömeg (M_n) és a tömeg szerinti átlagos molekulatömeg (M_w) értéke között helyezkedik el, de sokkal közelebb az utóbbihoz [6].

$$M_v = K \cdot \eta^\alpha \quad (1)$$

ahol M_v a viszkozitás szerinti átlagos molekulatömeg [g/mol], η a határviszkozitás (IV) [dl/g], K [ml/g] és α [-] konstansok,

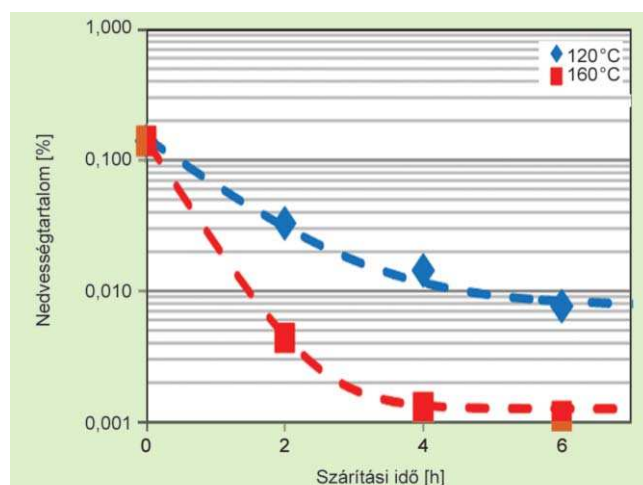
amelyek függenek az oldószertől, a hőmérséklettől és a polimertől.

Romão és társai [12] szintén az ASTM D4603-as szabvány szerint mérték különböző PET minták IV értékeit, majd meghatározták a molekulatömeget az (1) egyenlet segítségével. Az általuk használt konstansokat használtuk fel az M_v meghatározása során ($K = 6,58 \cdot 10^4$, $\alpha = 1,54$) [12].

A folyásindex (melt volume rate, MVR) méréseket CEAST 7027.000 típusú, számítógép-vezérlésű kapilláris plasztométer segítségével, az ISO 1133-as szabvány szerint végeztük. A kísérletek során alkalmazott hőmérséklet 260 °C, a beállított terhelés 2,16 kg volt.

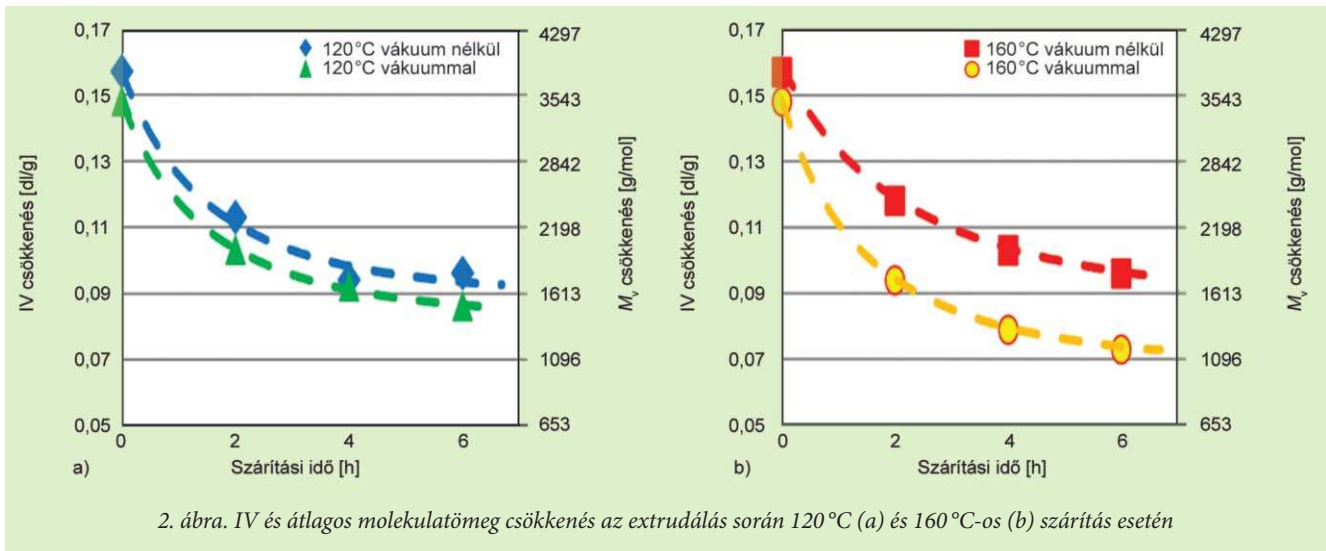
3. EREDMÉNYEK

A nedvességmérés eredményei láthatóak az 1. ábrán. Megállapítható, hogy az anyagok nedvességtartalma a szárítási idő növekedésével mindkét szárítási hőmérséklet 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.

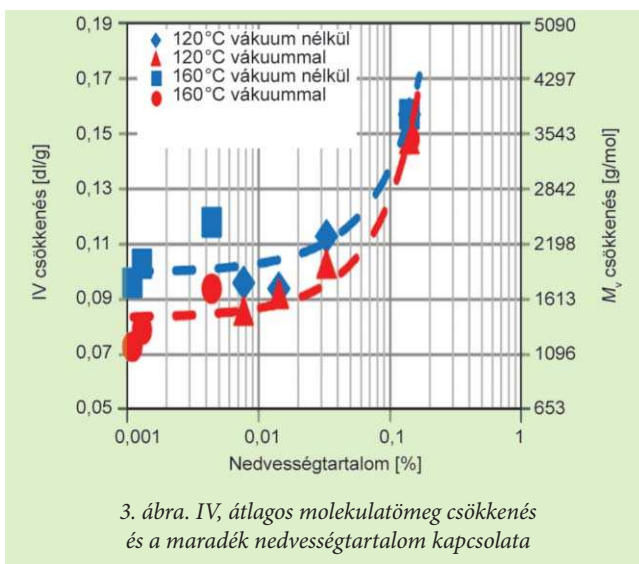


1. ábra. Nedvességtartalom a szárítási idő függvényében

A 2. ábrán az extrudálás során bekövetkező IV és M_v csökkenés látható, amely az extrudálás előtt, illetve után mért értékek különbségéből adódik. A kísérlet során az extrudáláskor alkalmazott vákuum degradációra gyakorolt hatása is elemzésre került. Látható, hogy a szárítás nélküli esetekben a legnagyobb az IV csökkenés. Mind a négy esetben a szárítási idő növelésével az IV csökkenés exponenciális jelleget mutat. Megfigyelhető, hogy az extrudálás során vákuum használata mellett kisebb mértékű IV csökkenés érhető el. Ez azzal magyarázható, hogy az extrudáláskor a maradék nedvességtartalomról vízgőz keletkezik, amit a vákuum eltávolít, ezáltal is csökkentve a hidrolitikus degradációt. Továbbá látható, hogy nagyobb hőmérséklet esetén rövidebb idejű szárítással kisebb mértékű IV csökkenés érhető el az extrudálás során. A jobb

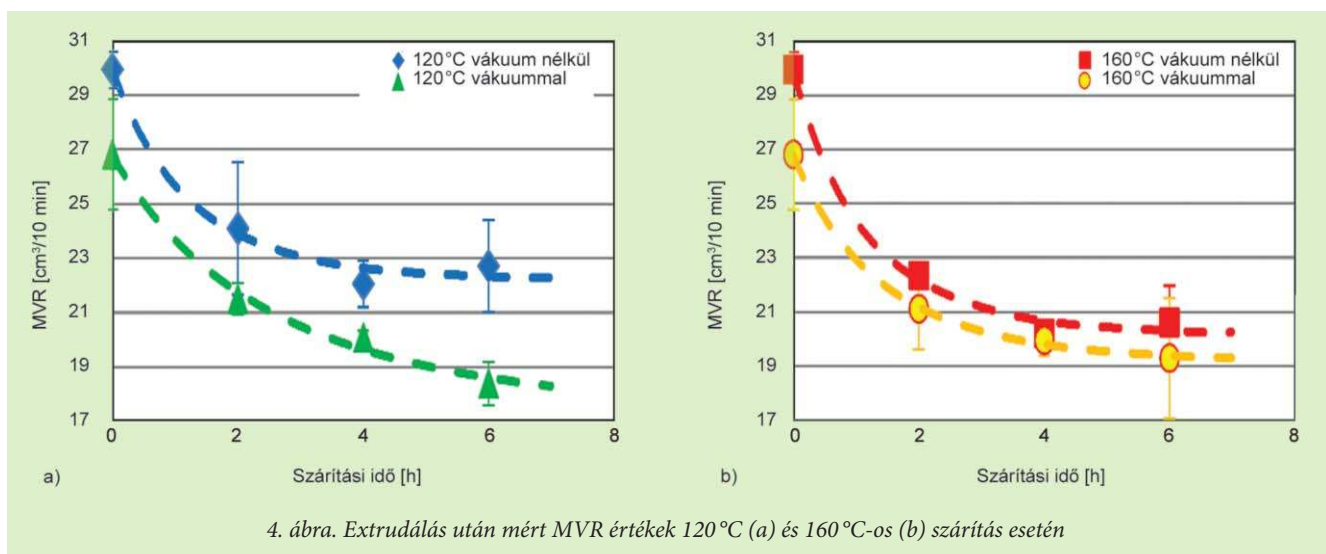


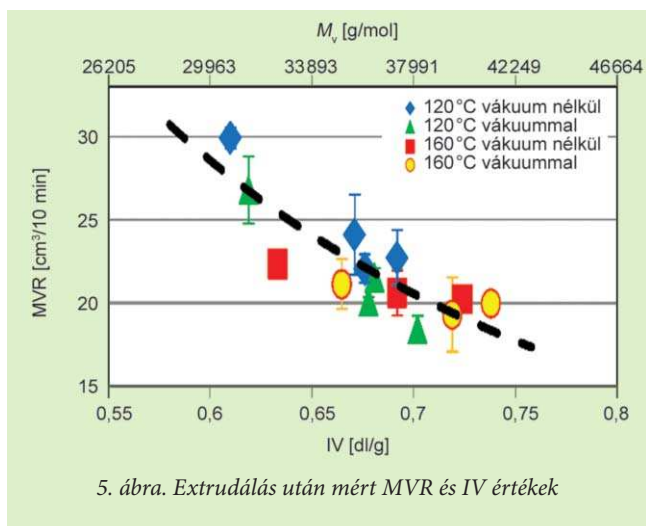
oldali függőleges tengelyen az IV csökkenéshez tartozó, számolt M_v értékek láthatók. A tengelyen az osztásköz nem lineáris, mert az (1) összefüggésben – ami alapján számoltuk ki az M_v -t – egy hatványkitevő található.



A 3. ábra a maradék nedvességtartalom és az extrudálás utáni IV, valamint M_v csökkenés közötti kapcsolatot ábrázolja. A vizsgált tartományban a maradék nedvességtartalom és az IV csökkenés között dupla-exponenciális kapcsolat figyelhető meg. Látható, hogy nagy nedvességtartalom esetén az IV csökkenésre nincs nagy hatással az extrudálás során alkalmazott vákuum. Azonban, ahogy csökken a nedvességtartalom, úgy válik jelentősebbé a vákuum hatása. Megfigyelhető, hogy vákuum alkalmazásával kisebb IV csökkenés érhető el, ugyanakkora nedvességtartalomnál.

A PET ($C_{10}H_8O_4$) monomer molekulatömege 192 g/mol. A viszkozitás szerinti átlagos molekulatömeget vagy molekulatömeg-csökkenést elosztva a monomer molekulatömegével meghatározható, hogy átlagosan hány egységből épül fel egy polimer, illetve hány egységgel csökkent. Extrudálás előtt, szárítatlan esetben átlagosan 230, míg 160 °C-on 6 órát szárítva körülbelül 250 egységből épült fel egy polimerlánc. Az alapanyagot szárítatlanul extrudálva átlagosan 20 egységgel rövidültek a láncok, míg 160 °C-on 6 órás szárítás esetén, az extrudálás során vákuum alkalmazása mellett, csak 6 ismétlődő egységgel csökkent a polimerlánc.





5. ábra. Extrudálás után mért MVR és IV értékek

A molekulatömeg csökkenésével a folyásindex nő, ezért a továbbiakban a maradék nedvességtartalom folyásindexre gyakorolt hatását, valamint az MVR és az IV kapcsolatát mutatjuk be.

A szárítási idő függvényében, az extrudálás után mért MVR értékek láthatók a 4. ábrán. Mindkét szárítási hőmérséklet esetén, 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. Az extrudálás során alkalmazott vákuum minden esetben tovább csökkentette az MVR értékét. Látható, hogy 160°C-os szárítás esetén a szórásmezők összeérnek, a vákuumnak nincs jelentős hatása az MVR értékekre. Továbbá az is megfigyelhető, hogy 160°C-on 4 órás szárítás után a folyásindex mindkét esetben már csak kismértékben változott a mérési tartományban.

Az extrudálás után mért folyásindex és határviszkozitás kapcsolatát mutatja az 5. ábra. A mérési tartományban az IV és MVR között hatványtörvény függvénykapcsolat áll fent, az összefüggés keresése közben eltekintettünk a minták „előéletől”, kizárólag a mért IV és MVR értékeket vettük figyelembe. Megfigyelhető, hogy a nagy IV-khez kis MVR, a kis IV-khez nagy MVR tartozik, ami a molekulaláncok hosszával áll kapcsolatban.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunkban a maradék nedvességtartalom degradációra gyakorolt hatását vizsgáltuk. Az extrudálásnál alkalmazott vákuum csökkentette a degradáció mértékét. A vizsgált tartományban a maradék nedvességtartalom és az IV csökkenés között dupla-exponenciális kapcsolat figyelhető meg. Látható, hogy minél kisebb a nedvességtartalom, annál kisebb az IV és a molekulatömeg-csökkenés is. Azonban meg kell jegyezni, hogy 0,01% maradék nedvességtartalom alatt az IV csökkenés mértéke jelentősen már nem csökkenthető tovább. Megállapítható, hogy az IV csökkenés csak a maradék nedvességtartalomtól függ, nem befolyásolja, hogy a maradék

nedvességtartalmat milyen szárítási paraméterekkel érik el. Azonban az iparban fontos jelentősége van az alkalmazott szárítási időtartamnak és hőmérsékletnek is, mert ott a folyamat gazdaságosságát is figyelembe kell venni.

A molekulatömeg csökkenésével a folyásindex nő, ezért a maradék nedvességtartalom folyásindexre gyakorolt hatását, valamint az MVR és az IV kapcsolatát is megvizsgáltuk. Megállapítható, hogy mindkét szárítási hőmérséklet esetén, a szárítási idő növelésével az MVR exponenciális jelleg szerint csökken. Az eredmények alapján a mérési tartományban az IV és MVR között hatványtörvény-szerű kapcsolat áll fent.

A szerzők köszönettel tartoznak a Jász-Plasztik Kft.-nek a mérések elvégzéséhez biztosított laboratóriumi háttérért.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Buzási, Lné: Magyarország műanyagipara 2015-ben, Polimer, 2, 200–209 (2016).
- [2] Duarte, I. S.; Tavares, A. A.; Lima, P. S.; Andrade, D. L. A. C. S.; Carvalho, L. H.; Canedo, E. L.; Silva, S. M. L.: Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing, Polymer Degradation and Stability, 124, 26–34 (2016).
- [3] 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, 36, 2075–2080 (2000).
- [4] Sanches, N. B.; Dias, M. L.; Pacheco, E. B. A. V.: Comparative techniques for molecular weight evaluation of poly(ethylene terephthalate) (PET), Polymer Testing, 24, 688–693 (2005).
- [5] Bánhegyi, Gy.: Poli(etilén-tereftalát) (PET) újrafeldolgozása a tulajdonságok javításával, Műanyagipari Szemle, 2, 85–92 (2005).
- [6] Welle, F.: Twenty years of PET bottle to bottle recycling – An overview, Resources, Conservation and Recycling, 55, 865–875 (2011).
- [7] McLauchlin, A. R.; Ghita, O. R.: Studies on the thermal and mechanical behavior of PLA-PET blends, Journal of Applied Polymer Science, 44147 (2016).
- [8] Martinez, J. M.; Eguiazabal, J. I.; Nazabal, J.: Influence of reprocessing and molecular weight on the properties of poly(ethylene terephthalate), Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics, 34, 171–176 (1995).
- [9] La Mantia, F. P.; Vinci, M.: Recycling poly(ethylene terephthalate), Polymer Degradation and Stability, 45, 121–125 (1994).
- [10] La Mantia, F. P.; Botta, L.; Morreale, M.; Scarfaro, R.: Effect of small amounts of poly(lactic acid) on the recycling of poly(ethylene terephthalate) bottles, Polymer Degradation and Stability, 97, 21–24 (2012).
- [11] ASTM D4603: Standard test method for determining inherent viscosity of poly(ethylene terephthalate) (PET) by glass capillary viscometer (2011).
- [12] Bodor, G.; Vas, L. M.: Polimer Anyagszerkezetan, Műegyetemi Kiadó, Budapest (2005).
- [13] Romão, W.; Marco, 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, 29, 879–885 (2010).