



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2
BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR DOKTORI TANÁCSA
DOKTORI TÉZISFÜZETEI

Írta:

Ronkay Ferenc György

PET PALACKOK ANYAGÁNAK FIZIKAI
ÚJRAHASZNOSÍTÁSA

című témakörből,
amellyel a PhD fokozat elnyerésére pályázik

Budapest

2006

*Az értekezés bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetők*

1. Bevezetés, az értekezés célja

A világon gyártott műanyagok legnagyobb hányadát az építőiparban, az autógyártásban, az elektromos- és elektronikai iparban, a mezőgazdaságban, valamint a csomagolás területén használják fel. Az utóbbi alkalmazás kiemelkedik a többi közül, közel 40 százalékos részesedésével. A csomagolóanyagok közül a polietilén (PE), a polipropilén (PP) és a polivinilklorid (PVC) mellett a polietilén-tereftalát (PET) felhasználása a legjelentősebb. A PET csomagolóipari célra való felhasználása 1993 óta egyre nagyobb mértékben nő. 2002-ben a világtermelés már elérte a nyolcmillió-, 2005 végére pedig meghaladta az évi 11 millió tonnát. Magyarországon 2005-ben 40 ezer tonna PET-et használtak fel szinte kizárólag palackfűvés céljára. A felhasználás nagymértékű növekedése elsősorban a PET azon tulajdonságaival magyarázható, amelyek kiválóan alkalmassá teszik az anyagot csomagolási termékek gyártására, mint pl. kis sűrűsége, átlátszósága, szén-dioxidra nézve jó gázzáró tulajdonsága és ütésállósága. Az PET-ből készült termékek nagyarányú térnyerése az alapanyagár jelentős csökkenését okozta.

A PET csomagolóanyagok legnagyobb hányadából palack készül ásványvíz és egyéb élelmiszerek forgalmazására, ez az arány 2001-ben 80% volt. A palackok rövid élelciklusukból adódóan nagyon gyorsan hulladékká válnak. Megkülönböztetünk egyszer használatos (a köznyelvben helytelenül eldobhatónak nevezett) és visszaváltható palacktípusokat, amelyek közül az első csoportba tartozók rögtön az első használat után hulladékká válnak, az utóbbiak pedig 8-10 újratöltési ciklus után jutnak erre a sorsra. A palackhulladék kisebb hányadát hazánkban is szelektíven gyűjtik, és többnyire Távol-Keletre exportálják, ahol szívesen gyártanak belőle, döntő többségét azonban más hulladékanyagokkal együtt városi szemétként elégetik vagy lerakják. Magyarországon 2005 első félévében 2188 tonna PET hulladék hasznosítására került sor, ami a feldolgozott anyagnak csupán mintegy 10 százalékát jelenti.

A környezetvédelem szempontjából fontos az a tény, hogy a palackok rövid életútjuk során anyagukban viszonylag keveset károsodnak, és megőrzik nemcsak az előállításuk befektetett energia értékét, hanem műszaki tulajdonságaik jó részét is, így a belőlük képződő hulladék kiváló nyersanyagként szolgálhat további termékek előállításához. Olyan lehetőségeket kell tehát keresni, amelyek ennek a jó minőségű hulladéknak - az eddigi elterjedt, ámde pazarlásnak minősülő módszerek helyett - biztosítják a korszerű és gazdaságos hasznosítását. Kézenfekvő lenne a palackhulladékból ismét palackokat gyártani, ez a

technológia azonban nagyon szigorú élelmiszerhigiéniai szabályozáshoz van kötve, amely hazánkban jelenleg gyakorlatilag kizárja ezt az alkalmazást.

Jó megoldás lehet a reciklált PET műszaki felhasználásra alkalmas anyaggá alakítása, kompozit mátrix, sőt akár erősítőanyag formájában. Ez lehet az az út, amely az újrahasznosítással gyakran együtt járó minőségromlás helyett még minőségnövekedést is hozhat az újrahasznosítás során (up-cycling). A vázolt lehetőségeket figyelembe véve a csomagolástechnika mellett az autóipar lehet a másik nagy és új terület, amely piacot biztosíthat az újrahasznosított PET termékeknek.

Mindez összhangban van az Európai Unió „Csomagolásról és csomagolási hulladékról” szóló 2004/12 számú irányelvével, amely kimondja, hogy a csomagolási hulladéknak legalább 60 tömegszázalékát hasznosítani kell. Az általános visszagyűjtési és hasznosítási célkitűzésen belül a csomagolási hulladékban található csomagolóanyagok legalább 55 tömegszázalékát szükséges visszaforgatni; a műanyag csomagolóanyagok esetében a visszaforgatott anyag aránya legalább 22,5 tömegszázalékot kell, hogy elérjen.

A PhD értekezésem célkitűzései, pontokba foglalva:

1. A PET reciklálás során bekövetkező anyagszerkezet- és tulajdonságmódosulások elemzése, különös tekintettel a feszültség-oszcillációs jelenség kutatására.
2. Rövidszál erősítésű PET kompozitok fejlesztése, az üveg- és bazaltszál erősítő hatásának összehasonlítása.
3. Reciklált PET anyagú termékek gyártástechnológiájának fejlesztése, a fröccsszerszám hőmérsékletének az anyag tulajdonságaira gyakorolt hatásának tanulmányozása.
4. PET anyagú önerősített kompozitok fejlesztése; és a létrehozott kompozitok vizsgálata az előállítási hőmérséklet és a száltartalom függvényében.

2. A témához tartozó szakirodalom kritikai elemzése

Az irodalom széleskörűen foglalkozik a PET reciklálás közben történő tulajdonság változásaival. Többen kimutatták, hogy az ismételt feldolgozás során a molekulatömeg csökken, a kristályosság, a hajlító- és a rugalmassági modulusz jelentősen nő, egyidejűleg az ütésállóság csökken. A reciklálásra vonatkozó irodalmi rész összefoglalásaként elmondható, hogy az anyag mechanikai tulajdonságaira hatással van a kristályos részhányad nagysága, a szferolitok mérete, és a molekulatömeg. A kristályosság általában drasztikusan korlátozza a

láncok mozgását és az anyagot rideggé teszi. A tulajdonságromlás elsődleges forrása a degradáció, amelynek változását pl. a határviszkozitás jellemzi.

A PET húzása során esetenként fellépő ritka jelenség a feszültség-oszcilláció, amelyet eddig csupán vékony fólia próbatesteken tanulmányoztak. Ez az oszcillációs viselkedés az eredeti és a reciklált PET-ből készült termékek gyártását erősen befolyásolhatja, megfigyelték például a palackok előformából történő nyújtva-fúvásánál, de a szálgyártásban is komoly szerepet kaphat. A feszültség-oszcillációs jelenségre a nemzetközi irodalomban többféle magyarázat található. Ilyenek az orientációs nyújtás okozta helyi felmelegedés és az adiabatikus hő-indukált orientációs kristályosodás, ám ezek közül egyik sem általánosan elfogadott. A jelenséget eddig csupán néhány mikrométer vastag fólia próbatesteken tanulmányozták, ezeken - szemben a vastagabb fröccsöntött próbatestekkel - az anyag változásai nehezen követhetőek figyelemmel.

Többen kísérleteztek üvegszálerősítéssel javítani a PET reciklátum tulajdonságait, ám az üvegszálnál sokkal olcsóbb, és nem sokkal rosszabb mechanikai tulajdonságú bazaltszál erősítésre még nem volt példa. A bazaltszálakat számos kiváló tulajdonság jellemzi: nagy rugalmassági moduluszuk és kiváló hőállóságuk mellett a belőlük készült szál hő- és hangszigetelő képessége, továbbá rezgéscsillapító tulajdonsága is kiemelkedő. A bazaltszálakat a folyamatos üvegszálhúzáshoz hasonló technológiával, vagy a bazaltkő megolvasztásával és szálazásával állítják elő, olyan módon, hogy az 1500 °C hőmérsékleten képződő olvadékból centrifugális fúvó eljárással 6-10 µm átmérőjű, 60-100 mm hosszú szálakat képeznek. A bazaltszál a reciklált PET mechanikai tulajdonságait nagymértékben javíthatja.

Az ütőszilárdság javítására adalékanyagokat, elsősorban elasztomereket és polikarbonátot használnak. Ezen polimerek 20-50%-os adalékolásával a reciklált PET szívósságát többszörösére növelték. A fröccsszerszám-temperálást az irodalomban 20 és 170 °C között vizsgálták és megállapították, hogy a magasabb szerszámhőmérséklet a kialakuló nagyobb kristályos részhányad következtében nagyobb húzó-, és hajlító szilárdságot, ill. moduluszt biztosít az anyagnak. Az alacsonyabb szerszámhőmérséklet csökkenti az anyag ridegségét, 20 °C-nál alacsonyabb szerszámhőmérséklet hatását a fröccsöntött termékek mechanikai tulajdonságaira azonban eddig nem vizsgálták.

Az egyre inkább elterjedőben lévő önerősített kompozitok alapanyaga eddig főként polipropilén és polietilén volt, ám kimutatták, hogy az orientált és feszítve hőkezelt PET szál olvadáspontja 10 °C-kal megnő a mátrixanyaghoz képest, így lehetőség nyílik a rendkívül olcsón létrehozható PET szállal erősített PET kompozit fejlesztésére is.

3. A vizsgált anyagok és a vizsgálati körülményeinek bemutatása

Méréseimhez a Coca-Cola Beverages Kft. által használt eredeti PET granulátumból és a Lamba Kft. által begyűjtött és tisztított palackok darálékából állítottam elő próbatesteket. Kísérleteim során a „reciklált próbatesteket” végig ugyanabból az összetételű darálékból készítettem, így kizárva az összetétel vagy az adalékanyagok/stabilizátorok megváltozásából származó mérési eltéréseket. Rövidszálas erősítőanyagként üvegszálat (Vetrotex Ltd.) és Junkers technológiával előállított bazaltszálat (Toplan Kft.) használtam. Az extrudálást Brabender Plasti-Corder PL2100 típusú ikercsigás extruderen végeztem, ezután ARBURG Allrounder 320C típusú fröccsöntőgéppel szabványos próbatesteket fröccsöntöttem. Az extrudálás és a fröccsöntés előtt az anyagot 12 óráig 110 °C-on szárítottam.

Az önerősített kompozitok mátrixa az Eastman Chemical Co. által gyártott PETG 6763 típusú extrudált fólia volt. Szálerősítéshez a Trevira AG által gyártott S03679 jelölésű nagy szilárdságú poliészter szálat alkalmaztam. A rendelkezésemre álló poliészter szálakból paplant állítottam elő kártolással és tűnemezeléssel. Az önerősített polimer kompozit lapokat film-stacking eljárással készítettem.

A próbatestek mechanikai tulajdonságainak (szilárdság, rugalmassági modulusz) meghatározásához MSZ EN ISO 527-5:1997 szabvány szerinti szakítóvizsgálatot végeztem, Zwick Z020 univerzális szakítógéppel, szobahőmérsékleten, különböző szakítósebességek alkalmazásával. A 105 mm befogási hossz mellett végzett piskóta próbatestek szakításakor felvett erő-elmozdulás görbékből szakítószilárdságot és húzó rugalmassági moduluszt számoltam. A hárompontos hajlítóvizsgálatokat az MSZ EN ISO 178 számú szabvány szerint Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem. Az erő-lehajlás görbékből határhajlítószilárdságot és hajlító rugalmassági moduluszt számoltam. A vizsgált anyagok energiaelnyelő-képességének meghatározásához dinamikus mechanikai vizsgálatokat végeztem Charpy-féle ütvehajlító mérőberendezés segítségével. A méréseket CEAST Resil Impactor Junior típusú ingás ütőművön végeztem, hárompontos dinamikus hajlítás üzemmódban. A vizsgálatoknál 15 J-os kalapácsot alkalmaztam, 3,3 m/s sebességgel, az MSZ EN ISO 179 számú szabvány előírása szerinti.

Az ömledék folyóképesség értékeit különböző hőmérsékleten, 21,6 kg terhelés mellett, CEAST Modular Melt Flow 7027.000 típusú készüléken, MSZ EN ISO 1133 szabványnak megfelelően mértem. Az entalpiaváltozást Perkin-Elmer DSC-2 típusú DSC készülékkel mértem 20 °C/perc felfűtési sebességgel, a kristályosság számolásánál lineáris alapvonal

illesztést használtam. A teljesen kristályos anyag olvadáshőjét a szakirodalomból vettem át: 140 J/g. Az üvegesedési hőmérsékletet Perkin Elmer DMA 7E berendezéssel mértem.

A feszültség-oszcilláció vizsgálatánál a húzó vizsgálattal szinkronban akusztikus emissziós (AE) méréseket végeztem a károsodási folyamat nyomon követéséhez. Méréseimhez SENSOPHONE AED-40/12 típusú berendezést használtam. Az anyagban lévő üregekről és mikrorepedésekről Philips XL-30 és JEOL JSM-6380LA típusú elektronmikroszkóppal készítettem felvételeket. A mintákat vizsgálat előtt JEOL JFC-1200 Fine Coater aranyozó berendezéssel készítettem elő. A próbatest hőmérsékletváltozását Raytek TI 30 típusú hőkamerával követtem nyomon.

A szálakat fenol és 1,1,2,2-tetraklóretán 60:40 tömegszázalékos oldatában oldottam ki a kompozitokból. A szálak hosszúságát és keresztmetszetét Olympus BX51 típusú optikai mikroszkóp segítségével határoztam meg. A szálhossz-eloszlást 600, a szál-keresztmetszetet pedig 100 szál méréséből határoztam meg. A szál-szakítóvizsgálatokat 25 mm befogási hossz és 20 mm/perc szakítási sebesség mellett végeztem. A cseppléghúzó vizsgálatokhoz a mátrixból mikrocseppeket helyeztem el a szál felszínén, amelyeket szobahőmérsékleten, 0,1 mm/perc sebességgel húztam le egy Zwick Z005 típusú nagy pontosságú szakítógép és egy – a Polimertechnika Tanszék által kifejlesztett - speciális cseppléghúzó pofa segítségével. A szálorientáció és a konszolidáció vizsgálatához szükséges csiszolatokat Struers LaboPol-5 típusú készülékkel állítottam elő.

4. Új tudományos eredmények

Az értekezésben, az alábbi tézisekben megfogalmazott eredmények születtek [1-17]:

1. Tézis Kimutattam, hogy az eredeti és reciklált PET-ből készült fröccsöntött próbatesteken 35-135 mm/perc szakító-sebességtartományban, szobahőmérsékleten feszültség-oszcilláció lép fel, amely a próbatestek jelentős üregesedésével jár együtt. Mérésekkel igazoltam, hogy az üregek keletkezése a feszültség-oszcillációval szinkronban, szakaszosan történik, a feszültségcsúcsok elérése előtt. Rámutattam, hogy a kialakult üregek hatására az anyag hőszigetelési képessége jelentősen növekszik, a deformációs zóna hőmérséklete ugrásszerűen emelkedik, ez pedig merevségcsökkenést és megnyúlást okoz. A nyak terjedése során azonban az anyag hűl, valamint molekuláris orientáció alakul ki, ezáltal a merevség ismét nő, így a folyamat periodikussá válik. Eredményeimet pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel, akusztikus emissziós mérésekkel és feszültségoptikai vizsgálatokkal igazoltam.

2. Tézis A PET húzóvizsgálata során fellépő feszültség-oszcilláció leírására matematikai modellt alkottam. A modellezés során az amorf molekulaláncokat a kételemes Maxwell modellhez csatlakozó, hullámos szálakat tartalmazó speciális szálkötegeknek feleltettem meg, így megoldottam a periodikus lokális átalakulásoknak, valamint a próbatestek viszkoelasztikus sebességfüggő viselkedésnek leírását. A mérésekből meghatározott paramétereket használva a modellt összehasonlítottam a mért szakítógörbék jellegével, és megállapítottam, hogy a kifejlesztett egyszerű modell jól használható a jelenség leírására. A modellt leíró feszültség-nyúlás kapcsolat az oszcilláció $(n+1)$ intervallumában $(t_n < t \leq t_{(n+1)})$:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-(t-t_n)/\tau_n} + E_n \dot{\epsilon}_n \tau_n \left(1 - e^{-(t-t_n)/\tau_n} \right),$$

ahol $\sigma(t_n+0) = \sigma_0$; t az idő; E_n a Hook törvényt követő rugó modellparamétere, η_n a Newton törvényt követő viszkózus elem modellparamétere; τ_n az időállandó ($\tau_n = \frac{\eta_n}{E_n}$); $\dot{\epsilon}_n$ pedig a nyúlássebesség.

3. Tézis Megállapítottam, hogy a kompozitban lévő szálak hosszeloszlásának ismeretében az egyirányban erősített rövidszálas kompozitok szakítása során keletkező töretfelületből kiálló szálak matematikailag számított, és mért szálhosszeloszlás, illetve mért átlagos szálhossz (l_{p1}) összevetéséből a $l_c = 2l_s$ kritikus szálhossz meghatározható a következő összefüggés segítségével:

$$\bar{l}_{p1} = \frac{\int_{l_1}^{l_s} x dS_m(x)}{S_m(l_s) - S_m(l_1)},$$

ahol \bar{l}_{p1} a töretfelületből kiálló, egy adott l_1 küszöbértéknél hosszabb szálak átlagos hossza; $S_m(x)$ pedig az aktív szakállhossz eloszlásfüggvénye.

Az általam alkalmazott új mérési és kiértékelési módszer segítségével meghatározott kritikus szálhossz üvegszálerősítéses PET esetében nagyobbak mutatkoztak a csepplehúzásból számolt kritikus szálhossznál. Ezzel és egy egyszerű szimulációs számítással bebizonyítottam, hogy a lokális típusú csepplehúzó vizsgálatnál a kompoziton belüli valódi szál-mátrix kapcsolatnál kedvezőbb körülmények állnak fenn, illetve a vizsgált kompozitban a kritikus szálhossz értéke nem állandó. Igazoltam, hogy ebben az esetben l_1 küszöbérték választásától függően a kompozitra jellemző eredő kritikus szálhossz változik. E változások az általam kidolgozott módszerrel feltárhatóak és nyomon követhetők.

4. Tézis Bebizonyítottam, hogy a reciklált PET mechanikai tulajdonságainak javítása, illetve szinten tartása nemcsak az irodalomban javasolt különböző adalékanyagokkal (pl.: elasztomerek és polikarbonát hozzáadásával) lehetséges, hanem a feldolgozás technológiai paramétereinek változtatásával is. Rámutattam, hogy a fröccsöntőszerszám hőmérséklete az általam vizsgált 7-65 °C intervallumban, amely az anyag üvegesedési pontja alatt van, exponenciális kapcsolatban van a reciklált PET ütészilárdságával az alábbi összefüggés szerint:

$$a_{cN} = 41,186 \frac{kJ}{m^2} \cdot e^{-0,007 \frac{1}{K} T},$$

ahol a_{cN} az ütészilárdság; T pedig a szerszámhőmérséklet jelenti.

Az alacsony szerszámhőmérséklet segítségével elért ütészilárdság növekedés a fröccsöntött termék mag-héj szerkezetében bekövetkezett változásokkal magyarázható: a mag-rész kristályossága csökken, az amorf héj-rész térfogataránya pedig növekszik.

5. Tézis Meghatároztam a mechanikai tulajdonságok alakulása szempontjából optimális, „film-stacking” eljárással készülő önerősített PET kompozit technológiai paramétereit. Mérésekkel igazoltam, hogy a PET szálakkal erősített polietilén-tereftalát-glikol kopolimer mátrixú önerősített kompozitok számára a 190-220 °C feldolgozási hőmérséklet és 45-50 tömeg%-os száltartalom biztosít ideális tulajdonságokat. Kimutattam, hogy alacsonyabb hőmérsékleten, vagy magasabb száltartalom mellett a konszolidáció nem megfelelő, ami a mechanikai tulajdonságok romlásához vezet.

5. Az értekezés témaköréből készült közlemények jegyzéke

5.1. Idegen nyelvű lektorált cikkek

- [1] T. Bárány, **F. Ronkay**, J. Karger-Kocsis, T. Czigány: In-plane and out-of-plane fracture toughness of physically aged polyesters as assessed by the essential work of fracture (EWF) method. *Internationale Journal of Fracture*, 135 (2005), 251-265. (IF=0,705)
- [2] **F. Ronkay**, T. Czigány: Cavity formation and stress-oscillation during the tensile test of injection molded specimens made of PET. *Polymer Bulletin*, 57 (2006), 989-998. (IF=0,904; 2005)
- [3] **F. Ronkay**, T. Czigány: Development of composites with recycled PET matrix. *Polymers for Advanced Technologies*, 17 (2006), 830-834. (IF=0,962; 2005)

- [4] L. M. Vas, **F. Ronkay**, T. Czigány: Modelling the tensile force oscillation during tensile test of PET specimens, Plastic Rubbers and Composites. (IF=0,439; 2005) /BENYÚJTVA 2006. 02. 09./
- [5] L. M. Vas, **F. Ronkay**, T. Czigány: Active fiber length distribution and application to determining the critical fiber length. Internationale Journale of Fracture, (IF=0,705; 2005) /BENYÚJTVA 2006. 06. 23./

5.2. Lektorált konferencia kiadványban idegen nyelven megjelent cikkek

- [6] **F. Ronkay**, T. Bárány, T. Czigány: Investigation the effects on environmental interaction at the PET bottles. Proceedings of the third conference on mechanical engineering, BME, 2002. máj. 30-31., Vol. 1., 416-420.
- [7] **F. Ronkay**, T. Czigány: Properties modifying of recycled PET with additives. Proceedings of the fourth conference on mechanical engineering, BME, 2004. máj. 27-28., Vol. 1., 170-174.
- [8] T. Bárány, **F. Ronkay**: Development of self-reinforced polyester composites. Proceedings of the fifth conference on mechanical engineering, BME, 2006. máj. 25-26., CD proceeding
- [9] **F. Ronkay**, T. Czigány: The effect of mold cooling on the properties of injection molded, recycled PET. Proceedings of the fifth conference on mechanical engineering. BME, 2006. máj. 25-26., CD proceeding
- [10] **F. Ronkay**: Wiederverwendung der Polyethylenterephthalat-Flaschen. Wissenschaftliche Mitteilungen der 16. Frühlingsakademie, München – Wildbad Kreuth, Deutschland, 2004. máj. 19-23., 100-103

5.3. Magyar nyelvű folyóiratcikkek

- [11] **F. Ronkay**, T. Czigány: Visszaváltható PET palackok tönkremeneteli okainak elemzése. Műanyag és Gumi, 42 (2005), 239-242.
- [12] **F. Ronkay**, T. Czigány: Poli(etilén-tereftalát) próbatestek húzó igénybevételénél fellépő oszcilláció. Műanyag és Gumi, 43 (2006), 198-202.

5.4. Konferencia előadások

- [13] **F. Ronkay**, T. Czigány: Investigation of one- and multiple way PET bottles and their possibility of recycling. 20th Danubia-Adria Symposium on Experimental Methods in Solid Mechanics, Győr, 2003. szept. 24-27., 38-39.
- [14] **F. Ronkay**, T. Czigány: Reciklált PET húzó igénybevétele során fellépő periodikus viselkedésének elemzése. Mechanoplast 2005, XIV. Műanyagok műszaki alkalmazása és feldolgozás-technológiája konferencia, Gyula, 2005. márc. 8-10,
- [15] **F. Ronkay**, T. Czigány: Development of basalt fiber reinforced recycled PET. Polymers for Advanced Technologies, International Symposium on Polymers for Advanced Technologies, Budapest, 2005. szept. 13-16.
- [16] **F. Ronkay**, T. Czigány: Polimer anyagok tulajdonságainak periodikus változása állandó sebességgel történő húzás esetén. MTA Anyagtudományi Nap, Magyar Tudományos Akadémia, 2006. máj. 12.
- [17] **F. Ronkay**, T. Czigány: PET palack feldolgozása és a kapcsolódó mérések. Újrahasznosított műanyagok feldolgozása és mérés technikája, BME, 2006. jún. 14.