

Eredeti és reciklált polietilén-tereftalát tulajdonságváltozásának összehasonlítása mesterséges öregítés során

Property change comparison of original and recycled polyethylene terephthalate during artificial aging

Ronkay Ferenc*, Czigány Tibor**

Kulcsszavak: polimérek mestersége öregítése, mechanikai vizsgálatok

Keywords: artificial aging of polymers, mechanical examinations

Abstract

Our measurements revealed that the mechanical properties of original and additiveless recycled PET change similarly during irradiation. Stiffness does not modify considerably, however tensile elongation and impact strength decreases drastically. Tensile strength does not change significantly in case of the original material but in case of the recycled one it does. If the crystallinity of the surface of the material is studied, it can be concluded that in case of recycled PET a smaller, while in case of original PET a larger crystalline ratio increase can be observed.

1. Bevezetés

A polimerek öregedése azt jelenti, hogy az anyag tulajdonságai megváltoznak egy bizonyos idő elteltével. A változások kimutathatóak a mechanikai tulajdonságokban, mint a szilárdság és a szívósság; a fizikai tulajdonságokban, mint például a sűrűség és a kémiai tulajdonságokban, mint például a vegyszerállóság változása.

Fizikai öregedés következik be, ha a polimer nem egyensúlyi állapotban van. Ennek oka a molekula relaxáció, amely arra törekszik, hogy az anyagot közelítse az egyensúlyi állapothoz [1]. A jelenség igen általános és összekapcsolódik a termoplasztikus polimerek feldolgozásával, amelynek során a magas feldolgozási hőmérsékletéről hirtelen hűtés történik az alakadás után, így nem egyensúlyi állapot alakul ki.

Amorf polimerek esetében az üvegesedési hőmérséklet (T_g) alatt a molekuláris relaxáció túl lassú ahhoz, hogy a gyors hűlés során a termodinamikai egyensúly változását kövesse, így amikor az anyag a környezeti hőmérsékletet eléri, nem kerül termodinamikai egyensúlyba. * Dr. egyetemi adjunktus,

Ennek egyik tünete az anyag sűrűségének változása, amely a térfogat csökkenése során valósul meg. Részben kristályos polimerek esetében a kristályos fázis relatív inert az öregedés szempontjából, ez a szomszédos amorf területekre korlátozza a relaxációs folyamatokat. Az öregedésnek két elsődleges forrása van: másodlagos kristályosodás történhet, amely növeli az anyag teljes kristályosságát, ill. az amorf fázisban a molekulák átrendeződhetnek.

Az időjárás hatására bekövetkező öregedés okai között szerepel a napsugárzás, a víz, a szennyezőanyagok, a hőmérséklet, és a hőmérséklet-ingadozás. A tulajdonságok változásának fő oka a foto-oxidáció, amelyet az UV sugárzás vált [1]. Ennek hatására többféle laboratóriumi berendezést fejlesztettek ki, amelyekkel vizsgálható az anyagok időjárás-állósága, és használt stabilizálószer hatékonysága. Számos típusú mesterséges UV-fényforrást használnak, amelyek közül a legelterjedtebbek a xenon lámpák és a UV-A-B fluoreszcens fénycsövek. A hullámhossz spektrális eloszlása szűrőkkel szabályozható, ezek segítségével reprodukálható az adott területet érő napsugárzás. A sugárzás hatására termális- és fotodegradációhoz hasonlóan oxidációs reakciók sorozata játszódik le, amelyek láncszakadást és térhálósodást idézhetnek elő. A reakciók végbemeneteléhez oxigénre van szükség, amely a felületről diffundál az anyagba. Mivel a diffúzió lassú folyamat, a degradáció nagyobb része a felülethez közeli viszony-

* BME Polimertechnika Tanszék, ronkay@pt.bme.hu

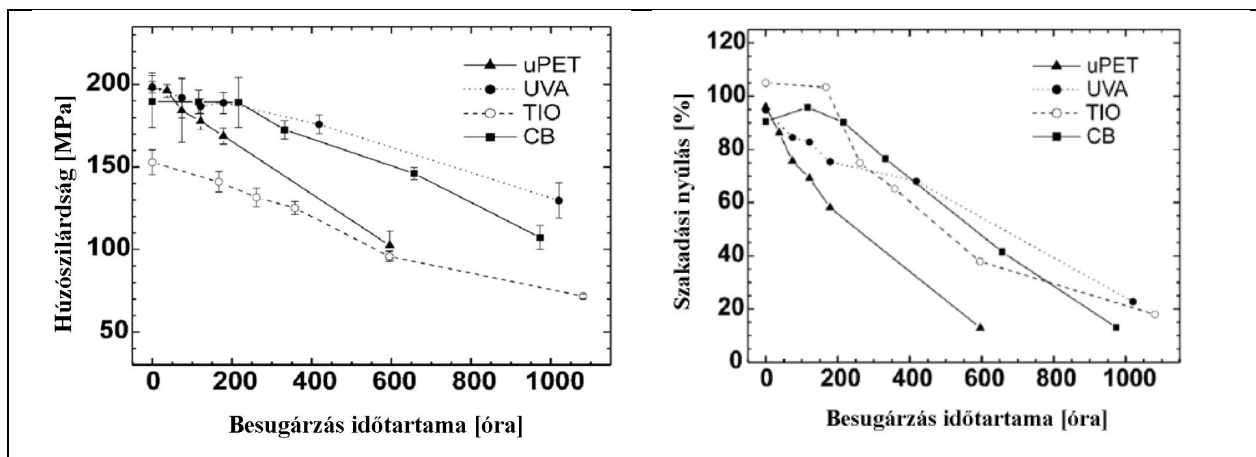
** Dr. egyetemi tanár, BME Polimertechnika Tanszék

lag vékony rétegben alakul ki, amely rideggé válik és könnyen törik [2]. Szívós polimerek esetében a húzó igénybevétel hatására a rideg felületi rétegben repedések jelennek meg, amelyek a belső (relatív) nem öregedett részt elérve az anyag gyorsabb tönkremenetelét okozhatják. Az öregítés idejét jelentősen megemelve az tapasztalható, hogy a degradálódott réteg annyira törékeny, ill. olyan csekély az adhéziója az alatta lévő anyaggal, hogy a benne kialakuló repedések nem képesek tovább terjedni a belső részbe [3]. Ebben az állapotban a szilárdság egy részének visszanyerése figyelhető meg [4].

A részben kristályos polimereknél megfigyelhető másodlagos kristályosodás szintén elsősorban a felületi rétegben történik. A jelenség folyamán a sűrűség nő, mivel a molekulák rendezettsége fokozódik az amorf területhez képest. Ennek hatására felületi réteg nagyobb mértékben zsugorodik, mint a belső területek, ami további járulékos feszültségek kialakulásához vezet [5].

Az agresszív környezeti tényezőknek kitett polimerek tulajdonságváltozását jelentősen lehet módosítani különböző adalékanyagok (UV abszorberrek, kvencserek, stb.) segítségével.

Arvidsson és társai [6] a PET fóliák UV stabilitását kutatták, három különböző adalékanyag (korom; titanium-dioxid és bárium-szulfát keverék; és Tinuvin 1577- UV abszorber) alkalmazásával. A vizsgálatok során UV-B fluoreszcens fénycsövet használtak, amely a napsugárzáshoz hasonló spektrális eloszlású sugárzást bocsátott ki a 280-390 nm-es sávban. A sugárzás intenzitása a minták felületén $3,2 \text{ W/m}^2$ volt. A mechanikai tulajdonságok elemzése során megállapították, hogy az adalékolatlan PET húzószilárdsága és nyúlása jelentősen csökkent az öregítés idejének függvényében. A titanium-dioxid alapú adalék jelentősen rontotta az anyag szilárdságát már az öregítést megelőzően is, a korom és az UV abszorber azonban mindkét tulajdonságot jelentősen javította (1. ábra).



1. ábra Adalékolatlan és különböző típusú adalékot tartalmazó PET próbatestek mechanikai tulajdonságainak változása az öregítés idejének függvényében.

a: a húzószilárdság változása

b: a nyúlás változása [6]

Figure 1 Change in the mechanical properties of PET specimens without additives and containing different additives as

a function aging time a: change in tensile strength

b: change in elongation

A kutatásunk célja az volt, hogy összehasonlítsuk a palack alapanyagul szolgáló PET granulátumból, és a PET palackok reciklálásából származó darálékból fröccsöntött próbatestek öregedését, elsősorban a mechanikai tulajdonságok változása alapján.

2. Vizsgált anyagok és vizsgálati módszerek

Méréseinkhez a Coca-Cola Beverages Kft. által használt eredeti PET granulátumból és a Lamba

Kft. által begyűjtött és tisztított palackok darálékából állítottam elő próbatesteket. Sem az eredeti, sem a reciklált anyagot nem módosítottuk semmilyen adalékkal. Kísérleteink során a „reciklált próbatesteket” végig ugyanabból az összetételű darálékból készítettük, így küszöbölve ki az összetétel vagy az adalékanyagok/stabilizátorok megváltozásából származó mérési eltéréseket. A reciklált próbatest előállítás első lépése a darálék extrudálása és granulálása volt, hogy az anyagot

előkészítjük a fröccsöntésre. Az extrudálás és a fröccsöntés előtt az anyagot 12 óráig 110 °C-on szárítottuk. Az extrudálást Brabender Plasti-Corder PL2100 típusú ikercsigás extruderen végeztük, a zóna hőmérsékletek a garattól az extruder szerzőszámig rendre: 244, 248, 244 és 242 °C voltak. A granulátumból Arburg Allrounder 270C típusú fröccsöntőgéppel állítottuk elő piskóta próbatesteket. A fröccsöntőgép zónahőmérsékletei: 235/240/245/250/255 °C, a fröccsnyomás 500 bar volt. A szerszámhűtés 23 °C on történt 15 s-ig.

Magyarországon a legnagyobb sugárzásnak kitett területen a globálsugárzás (290-2500 nm) átlagos értéke 4000-5000 MJ/m² között változik [7]. Ennek az UV tartományba (300-400 nm) eső része kb. 4% (180 MJ/m²), a látható fény (400-800 nm) tartományba eső része pedig 55% (2300 MJ/m²), a kettő összesen mintegy 2480 MJ/m². A rendelkezésemre álló Suntest CPS+ berendezés 300-800 nm között sugároz, 250-765 W/m² választható intenzitással. Tekintve, hogy egy átlagos derült nyári napon a sugárzás intenzitása elérheti az 1000 W/m²-t és ennek az UV, ill. a látható tartományba eső része 622 W/m², a berendezés intenzitását ennek a maximális értéknek a közelébe célszerű beállítani, az ISO 4892-2 szabvány is figyelembe véve: 545 W/m²-re. Az 545 W/m² a 300-800 nm-en 60 W/m²-nek felel meg 300-400 nm-re, ami jó közelítéssel adja az ISO 4892-2 szabványban előírt besugárzási értéket. Ezzel az intenzitással mintegy 6 hét alatt lehet az egy éves magyarországi nap-

fénysugárzást modellezni. A vizsgálati hőmérséklet 55 °C volt.

A próbatestek mechanikai tulajdonságainak (szilárdság, merevség, nyúlás) meghatározásához MSZ EN ISO 527-5:1997 szabvány szerinti szakítóvizsgálatot végeztünk, Zwick Z020 univerzális szakítógéppel, szobahőmérsékleten, 20 mm/perc szakítósebességek alkalmazásával. A vizsgált anyagok energiaelnyelő-képességének meghatározásához dinamikus mechanikai vizsgálatokat végeztünk Charpy-féle ütvehajlító mérőberendezés segítségével. A méréseket CEAST Resil Impactor Junior típusú ingás ütőművön végeztük, hárompontos dinamikus hajlítás üzemmódban. A vizsgálatoknál 15 J-os kalapácsot alkalmaztunk, 3,3 m/s sebességgel, az MSZ EN ISO 179 számú szabvány előírása szerinti.

Az entalpiaváltozást Perkin-Elmer DSC-2 típusú DSC készülékkel mértük 20 °C/perc felfűtési sebességgel, a kristályosság számolásánál lineáris alapvonal illesztést használtam. A teljesen kristályos anyag olvadáshőjét a szakirodalomból vettem át: 140 J/g [8].

3. Vizsgálati eredmények és értékelés

A vizsgálatok eredményeit az 1. táblázat foglalja össze, a továbbiakban, csak a besugárzatlan anyaghoz képest fajlagosított változásokat értékeljük.

1. táblázat A mérési eredmények abszolút értéke

Table 1 Absolute values of the measurement results

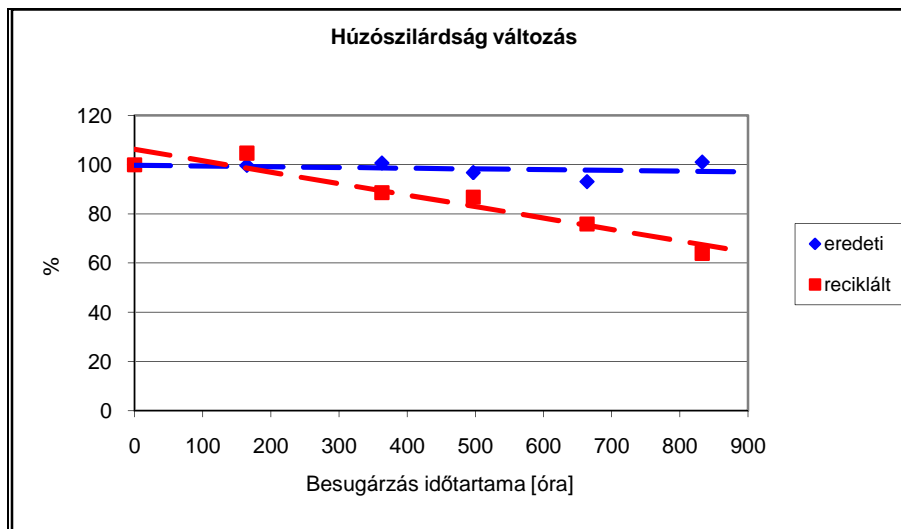
Besugárzás időtartama [óra]		0	165	363	497	664	833
Besugárzás mértéke [MJ/m ²]		0,00	316,60	697,55	953,99	1274,54	1600,00
Ütőszilárdság [J/mm ²]	eredeti	116,70	32,03	15,37	21,11	9,11	8,46
	reciklált	89,35	21,55	14,60	9,96	5,59	6,29
Húzószilárdság [MPa]	eredeti	70,02	69,83	70,50	67,80	65,18	70,82
	reciklált	70,98	74,38	62,94	61,65	53,89	45,42
Húzómerevség [MPa]	eredeti	2,05	2,27	2,26	2,18	2,38	2,23
	reciklált	2,30	2,42	2,35	2,25	2,54	2,32
Nyúlás [%]	eredeti	181,80	98,87	113,94	4,29	3,19	15,76
	reciklált	24,30	17,50	3,31	3,39	2,34	2,12
Kristályosság [%]	eredeti	7,40	11,51	15,13	16,95	20,12	24,91
	reciklált	18,790	20,51	24,89	26,50	32,11	33,49

A szakítóvizsgálatok alapján a maximális erőnél értelmezhető húzószilárdság változását összehasonlítva eredeti és reciklált PET esetében megál-

lapítható, hogy az eredeti anyag húzószilárdsága a besugárzási idő függvényében nem változik szignifikánsan, reciklált PET esetében azonban közel li-

neárisan csökken (2. ábra). Ennek oka a reciklált anyag degradációja, vagyis molekulaláncainak nagyobb fokú tördelődése, illetve az ebből adódó el-

térő morfológia lehet. A szilárdságcsökkenés azonban a 833 órás besugárzást követően a másodlagos anyagnál sem haladja meg a 40%-ot

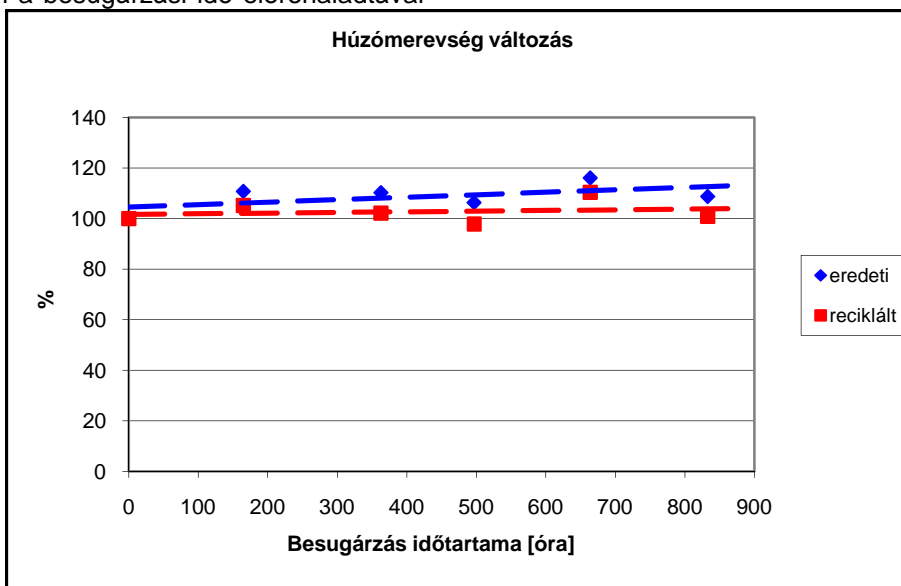


2. ábra Eredeti és reciklált PET húzószilárdságának változása a besugárzási idő függvényében

Figure 2 Change in the tensile strength of original and recycled PET as a function of irradiation time

A húzómerevség eredeti anyagnál kis mértékben növekedett, míg reciklált anyagnál nem változott lényegesen a besugárzási idő előrehaladtával

(3. ábra). Az eredeti anyag növekménye csupán 10-15% volt a 833 órás besugárzásnál.

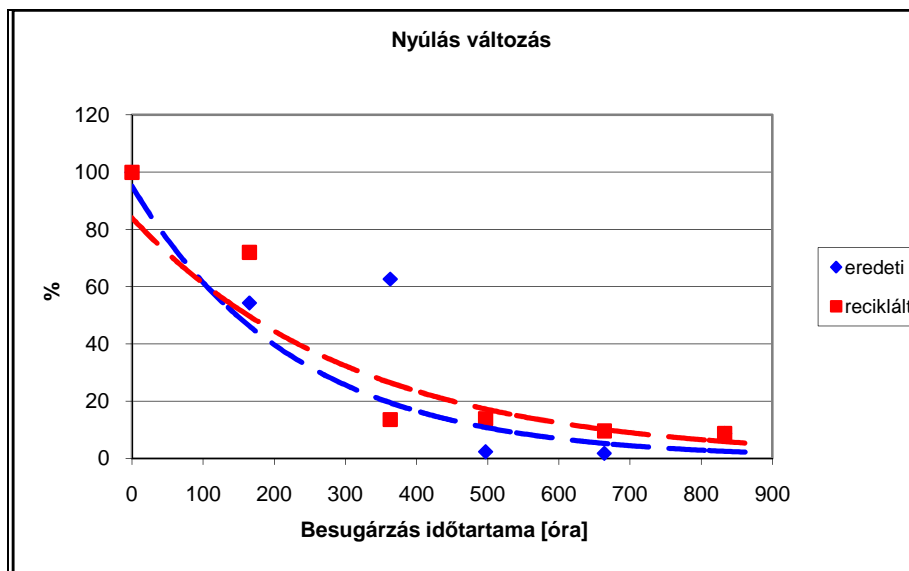


3. ábra Eredeti és reciklált PET húzómerevségének változása a besugárzási idő függvényében

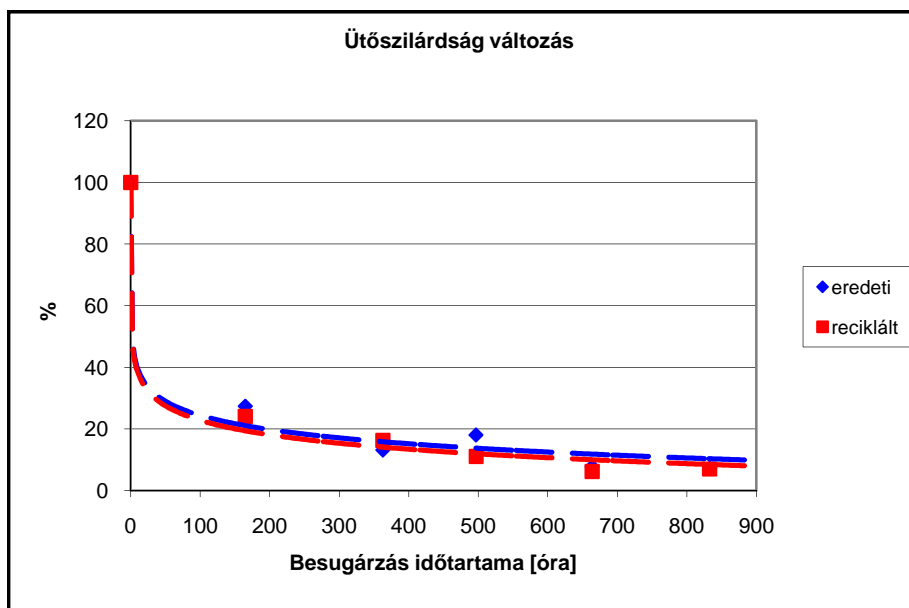
Figure 3 Change in the tensile stiffness of original and recycled PET as a function of irradiation time

Szembetűnő változás mutatkozott viszont a próbatestek szakadási nyúlásának változásában. Mind az eredeti, mind a reciklált anyag nyúlása ex-

ponenciálisan csökkent, és mindkét esetben már 500 óra besugárzás után 80%-os esés volt tapasztalható a besugárzatlan anyaghoz képest.



4. ábra Eredeti és reciklált PET szakadási nyúlásának változása a besugárzási idő függvényében
Figure 4 Change in the tensile elongation of original and recycled PET as a function of irradiation time



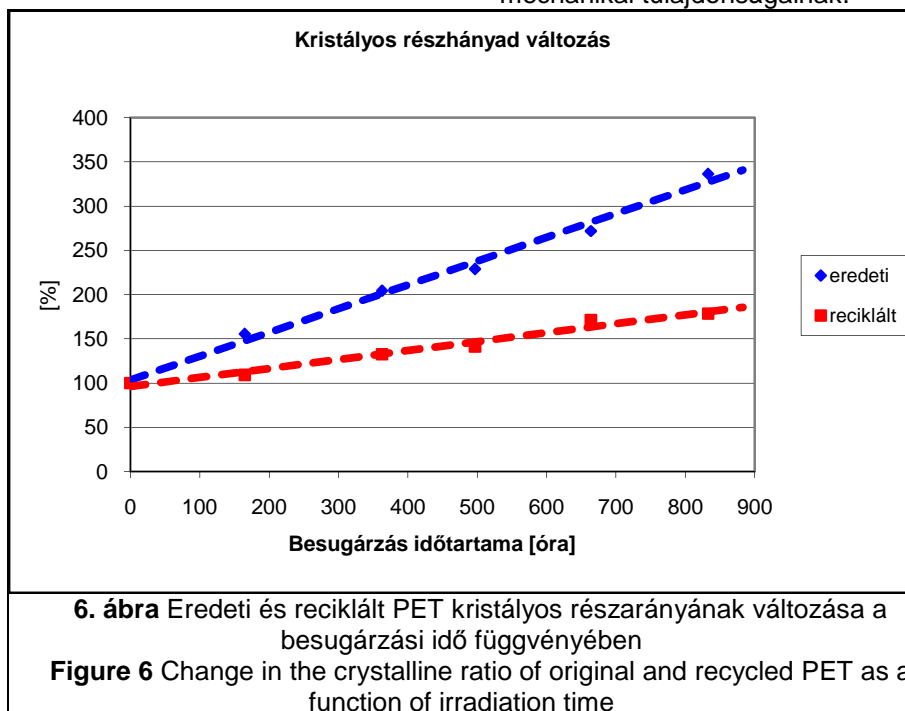
5. ábra Eredeti és reciklált PET ütőszilárdságának változása a besugárzási idő függvényében
Figure 5 Change in the impact strength of original and recycled PET as a function of irradiation time

Az ütővizsgálat eredményei szintén drasztikus változást mutatnak. Az eredeti és a reciklált anyag ütőszilárdság-változása egymáshoz nagyon hasonló módon logaritmikus esést mutat. Már az első mérési pontban (165 óra besugárzásnál) 70%-os csökkenés figyelhető meg, amely a besugárzási idő növekedtével további csökkenést mutat. A 833 óra besugárzást követően a próbatestek csupán a besugárzatlan anyag ütőszilárdságának 10 százalékaival rendelkeztek.

A mechanikai tulajdonságokat elemezve megállapítható, hogy az eredeti és a reciklált anyag tulajdonságai a besugárzás során hasonlóan változ-

nak, csupán a húzószilárdság változásában tapasztaltunk eltérő viselkedést.

A próbatestek felszínéből kivágott mintákon vizsgáltuk a kristályos részarány változását. A 6. ábrán megfigyelhető, hogy a bár mindkét fajta anyag kristályossága közel lineárisan növekedett a besugárzási idő függvényében, az emelkedés üteme az eredeti anyagnál lényegesen nagyobb volt, mint a reciklált anyagnál. A húzószilárdság eltérő változására lehetséges magyarázat, hogy az eredeti anyag nagyobb fokú kristályos részarány változása kompenzálta a szilárdságcsökkenést, köszönhetően a rendezett, kristályos részek jobb mechanikai tulajdonságainak.



4. Összefoglalás

Méréseink során kimutattuk, hogy az eredeti, és az adalékoltatlan reciklált PET mechanikai tulajdonságai a besugárzás során hasonlóan változnak. A merevség nem változik szignifikánsan, a szakadási nyúlás és az ütőszilárdság azonban drasztikusan lecsökken. A húzószilárdság az eredeti anyagnál nem változik lényegesen, a reciklált anyagnál csökken. Az anyag felületének kristályosságát vizsgálva megállapítható, hogy a reciklált PET-nél kisebb- az eredeti PET-nél pedig nagy fokú kristályosság részarány növekedés figyelhető meg.

5. Irodalomjegyzék

- [1] J. R. While: Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect. C. R. Chimie 9 (2006), 1396-1408
- [2] T. J. Turton, J. R. White: Observation of different photo-degradation behaviour in two similar polypropylenes. Journal of Materials Science 36 (2001), 4617-4624
- [3] J. R. Li Tong, J. R. White: Photo-oxidation of thermoplastics in bending and in uniaxial compression. Polymer Degradation and Stability 53 (1996), 381-386
- [4] M. S. Rabello, J. R. White: The role of physical structure and morphology in the

photodegradation behaviour of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 56 (1997), 55-73

- [5] G. J. M. Fachine, M. S. Rabello, R. M. Souto-Maior: The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* 75 (2002), 153-159
- [6] A. Arvidsson, J. R. White: Densification of polystyrene under ultraviolet irradiation. *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001), 2089-2090
- [7] Országos Meteorológiai Szolgálat

- [8] N. Torres, J.J. Robin, B. Boutevin: Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding. *European Polymer Journal*, 36 (2000), 2075-2080.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani az Atlas, illetve az Atestor cégnek a rendelkezésemre bocsátott mérőberendezésért. A cikk megjelenését az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA PD 72722; OTKA NI 62729), a Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal (TÉT PL-9/2008) és a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíja támogatta.