

Új, palackfúvásra alkalmas kopoliészter típus fejlesztése

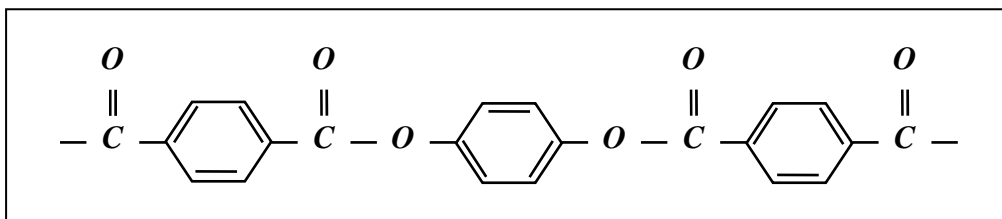
A világ vezető alapanyag-gyártói folyamatosan fejlesztik típusaikat. Ennek során nem csak adalékolással, hanem a molekulák összetételének megváltoztatásával is kísérleteznek. Az alábbiakban a palackgyártás legnépszerűbb anyaga, a PET összetételének módosítását mutatjuk be. Mindezen fejlesztések célja a tulajdonságok javítása és/vagy a költségek csökkentése.

Tárgyszavak: poli(etilén-tereftalát)-PET; palackfúvás; előforma; fejlesztés; fröccsöntés; szerkezeti és mechanikai tulajdonságok.

Több évtizede használják fúvott palackok, tartályok gyártására a poli(etilén-tereftalát)-ot (PET) az alábbi tulajdonságai alapján:

- jó záróképesség oxigénnel és szén-dioxiddal szemben,
- élelmiszerbiztonsági alkalmasság,
- átlátszóság,
- jó mechanikai tulajdonságok (modulus, nyújthatóság, szilárdság),
- alkalmasság a nyújtva-fúvási technológiára,
- kiépített újrafeldolgozó kapacitások.

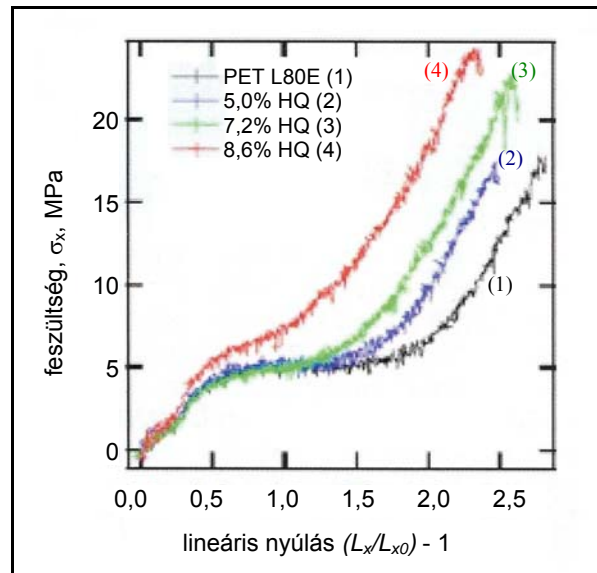
A tulajdonságok további javítására különböző módszerek ismeretesek: többrétegű szerkezet, adalékanyagok, polimerszerkezet módosítása kopolimerizációval. Ez utóbbi módszert használva fejlesztett új kopoliésztert a **Dow Chemical Co.** (USA). Hidrokinon-diacetát hozzáadásával elérték, hogy para-fenilénészter egységek épüljenek be a polimervázba (1. ábra).



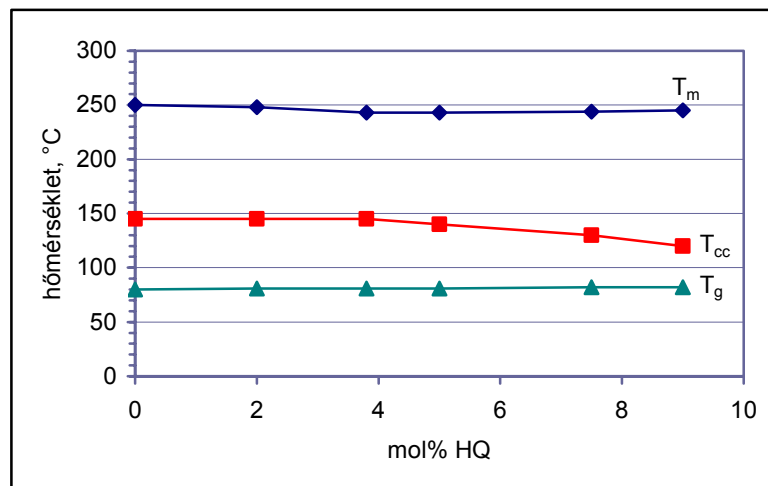
1. ábra Mezogén szerkezet a hidrokinon-diacetáttal módosított kopoliészterben

Az előkísérletekben a hidrokinon-diacetát mennyiségének hatását vizsgálták a kopolimerek (HQ-PET) szerkezeti tulajdonságaira. Az anyagokból amorf szerkezetű 0,9 mm vastag lemezeket állítottak elő, amelyeket azután a következő lépésben nyújtásnak vetettek alá. A 2. ábrán látható nyújtási görbékről leolvasható, hogy viszonylag

kevés komonomer adagolása is jelentősen megváltoztathatja a keményedés (hardening) lefutását: a komonomer arányának növelése csökkenti azt a nyúlás értéket, amely mellett a feszültség növekedése, a „keményedés” megindul. A DSC vizsgálatokban a komonomerarány hatására az előzőekhez hasonló eredményeket kaptak (3. ábra). Míg az üvegesedési (T_g) és az olvadási hőmérséklet (T_m) a HQ tartalom növekedésével nem változik, a kristályosodási hőmérséklet (T_{cc}) 5% HQ tartalomtól kezdve jelentősen csökken.



2. ábra Két irányban nyújtott fólia nyújtási görbéi standard PET és különböző HQ tartalmú kopoliészter esetén (105 °C, 100%/s nyújtási sebesség)

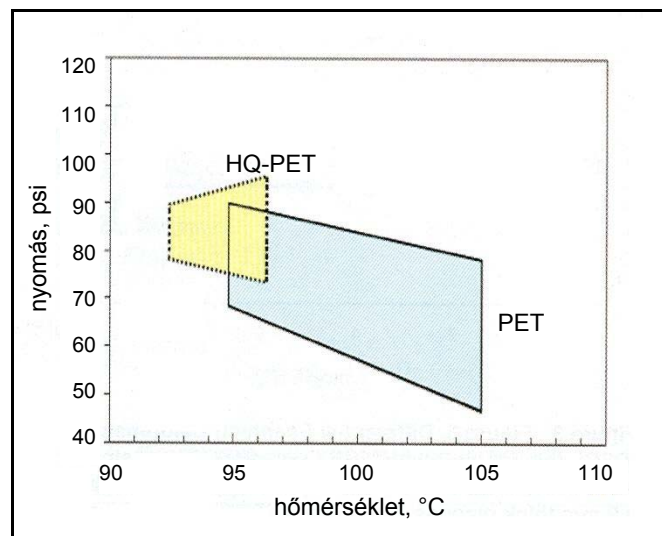


3. ábra Különböző HQ tartalmú polimerek DSC vizsgálattal meghatározott jellemzői

A bemutatott tulajdonságváltozások természetesen befolyásolják az anyag feldolgozhatóságát fűvaskor. Ennek a hatásnak a számszerűsítésére átfogó technológiai

kísérletet végeztek. A 7,5% HQ tartalmú kopoliésztert a cég egyik standard poliészterével, az *XZR-75E* típusal hasonlították össze egy kísérleti berendezésen. A kísérleti kopoliészter enyhén borostyánszínű a gyártás alatt a polimerben maradt kb. 70 ppm mennyiségű vas miatt.

Először „szabad” fúvással végeztek kísérletet. A szabad fúvás folyamatában a kondicionált előformát teljesen szabadon fújják fel. Ezzel a technikával jól meghatározható az anyag természetes nyújtási aránya (NSR – natural stretch ratio). Egy anyag ugyanis addig fújható (hasonlóan egy közönséges ballon felfújásához), amíg az anyag a feszültség hatására annyira „megkeményedik”, hogy az alkalmazott belső nyomás mellett nem tud tovább tágulni.

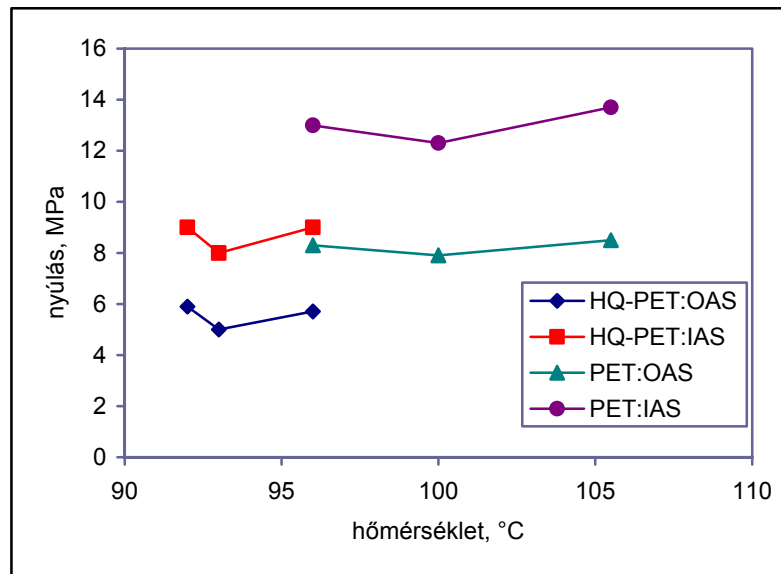


4. ábra Szabad fúvásnál felvett hőmérséklet-nyomás térképek

A természetes nyújthatóság jellemzésére a területi nyúlást (areal strain) a hőmérséklet és a nyomás függvényében ábrázolták. A két vizsgált polimerrel végzett szabad fúvási kísérletek eredményeként a 4. ábrán látható ún. „hőmérséklet-nyomás térképeket” kapták. Ezeken a területeken stabil tágulás (expanzió) megy végbe anélkül, hogy bekövetkezne a feszültség miatti fehéredés. Az 5. ábrán a maximális belső és külső területi nyúlást ábrázolták a hőmérséklet függvényében. A kialakuló nyomás a standard típusnál 0,58, a kopoliészternél 0,61 MPa (70, ill. 75 psi) volt. A HQ-PET-hez tartozó szűkebb hőmérséklet-tartomány és kisebb területi nyúlás a kopoliészter gyorsabb, korábban bekövetkező keményedését mutatja, ami összhangban van az előkísérletekben tapasztaltakkal.

A kísérleti gyártásban kétféle előformát használtak. A szabad fúvási kísérletek számai alapján határozták meg a megcélzott 50 g tömegű 1l térfogatú, melegen tölthető palack fúvásához optimális előformákat. A HQ-PET-nél az előforma vékonyabb (5 mm helyett 3,3 mm) és hosszabb (93 mm helyett 137 mm), falvastagsága 5 mm helyett mindössze 3,3 mm. Az előformák fröccsöntési paramétereit az 1. táblázat tartalmazza.

Az adatokból látható, hogy a HQ-PET fröccsöntéséhez magasabb hőmérsékleteket, gyorsabb töltést kell alkalmazni és nagyobb a torlónyomás.



5. ábra Belső (IAS) és külső (OAS) területi nyúlás a hőmérséklet függvényében a szabad fúvás esetén

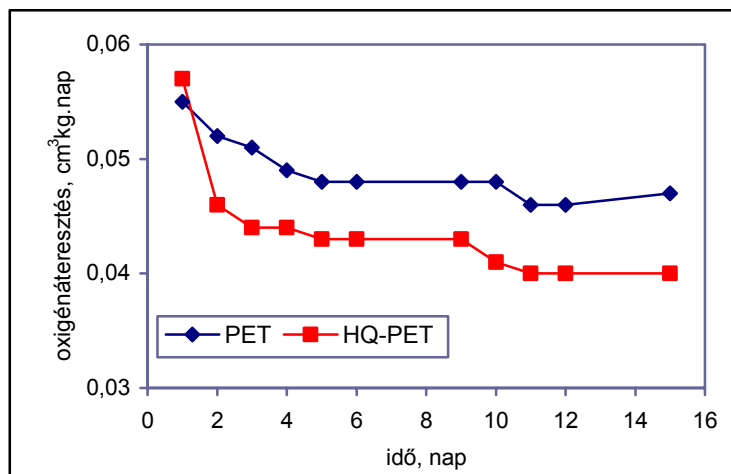
1. táblázat

Előformagyártás paramétere

Fröccsöntési paraméter	Előforma szabad fúváshoz		Előforma 1l-es palackhoz	
	XZR-75E	HQ-PET	XZR-75E	HQ-PET
1. zóna, °C	277	315	280	321
2. zóna, °C	277	320	280	325
3. zóna, °C	277	325	285	325
Fúvóka, °C	277	328	290	325
Csiga, fordulat/min	10	20	15	12
Torlónyomás, bar	15	20	20	50
Löket, g	28,2	28,2	49,4	51
Fröccsnyomás, bar	–	–	700	500
Beföccsentési idő, s	–	–	5,89	4,05
Szerszámhőmérséklet, °C	10	10	10	10
Ciklusidő, s	28,9	28,6	45,8	35,2

Az 1l-űrtartalmú palackokat az előformákból nyújtva-fúvó eljárással gyártották **Sidel SBo4** berendezésen. Az üzemi kísérlet számszerűen igazolta azt a várakozást,

hogy az alacsonyabb kristályosodási hőmérséklet, illetve a gyorsabb keményedés előnyös a palackgyártás szempontjából. Az előny lényegében abból adódik, hogy a fűvási viselkedés alapján a HQ-PET-nél kisebb falvastagságú előformát lehet alkalmazni, amelynek a fröccsöntése 23%-kal rövidebb ciklusidőt igényel. A rövidebb ciklusidő által elérhető költségcsökkentés hatását rontja, hogy a HQ-PET fröccsöntéséhez lényegesen (+40 °C) magasabb hőmérséklet szükséges. A fentiek alapján elvégzett gazdasági számítások szerint 1000 darab 50 g tömegű palack gyártásánál 16 USD a megtakarítás. Ez azt jelenti, hogy 0,32 USD/kg-mal magasabb árig gazdaságosabb a kopoliészter használata a módosítatlan típusával szemben. A számszerű megtakarítás természetesen függ a palack specifikációjától is.



6. ábra A kétféle alapanyagból előállított 1-literes palackok oxigénáteresztő képessége

A kész palackokat vizsgálva megállapították, hogy a kopoliészterpalackok anyageloszlása és a 85 °C-os töltés után mért zsugorodása rosszabb, mint a standard PET alkalmazása esetén. Ezek a tulajdonságok a fejlesztők szerint az előforma méretezésének további optimalizálásával javíthatók. A palackok oxigén-áteresztő képességét az amerikai **Mocon Inc.** *Ox-tran* műszerével vizsgálták. A 6. ábrán látható eredmények a HQ-PET előnyét mutatja. Az új anyag oxigénáteresztése 13%-kal alacsonyabb, mint a standard PET-é. A fejlesztők szerint ez tovább javulhat a folyamat optimalizálásával.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Barger, M. A.; Sammler, R. L.; Harris, W. J.; Weaver, J. D.: Assessment of a novel copolyester resin that exhibits early strain hardening behavior = *Plastics Engineering*, 69. k. 4. sz. 2013. p. 16–23.