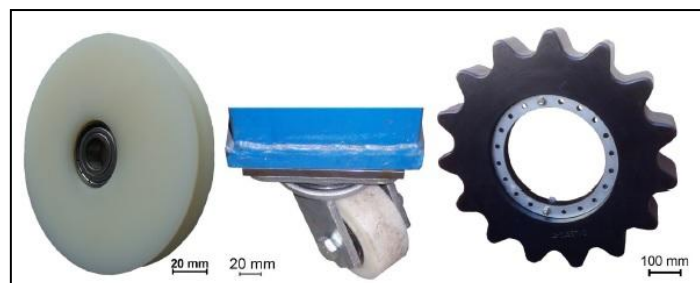


Fúvásra alkalmas reciklátum öntött poliamid hulladékából

Egy német kutatócsoport öntött poliamid hulladékot tett alkalmassá fúvott termékek előállítására. A hulladék viszkozitását tereftálsav és sztearinsav adagolásával állították be.

Tárgyszavak: öntött poliamid; gyártási hulladék; fúvás; tereftálsav; sztearinsav.

Az anionos polimerizációval öntött poliamid 6-ot leginkább ún. félkész terméként, (rúd, lemez) forgalmazzák, és többnyire mechanikai megmunkálással dolgozzák fel a legkülönbözőbb formájú alkatrészekké (1. ábra). Ennek során viszonylag nagy mennyiségben keletkezik kémiaileg tiszta hulladék, amelyből jó minőségű reciklátum állítható elő, és a megfelelően megválasztott adalékokkal beállítható a feldolgozási technológia által igényelt lánchosszúság. Ennek ellenére egyelőre ritka az öntött PA hulladékok szekunder nyersanyagként való hasznosítása. Leggyakrabban égetésre kerül az értékes hulladék.



1. ábra Öntött PA alkatrészek

A Stuttgarteri Egyetem Műanyagtechnikai Intézetének kutatóinak célja fúvással történő feldolgozásra alkalmas reciklátum előállítása volt. A fúvósos feldolgozásnál a PE-HD-t használják legnagyobb mennyiségben, de van igény PA6 fúvására is elsősorban a PA kiváló barrier tulajdonságai miatt. PA6-ot használnak például csomagolásra kétrétegű szerkezetben, PE-HD-vel együtt. Az autóiiparban, a motortér magas hőmérsékletén is jól alkalmazhatók a tiszta PA6-ból fúvott alkatrészek, például hűtővíz vagy hidraulika olaj tartályok anyagaként. A fúvósos technológiára való alkalmasság feltéte-

le irodalmi adatok alapján, hogy a *komplex viszkozitás 200 ford/s fordulatszámom mérve 300 Pas és 2000 Pas között legyen, és az ömledék a magas hőmérsékleten stabil és jól nyújtható legyen.*

Kísérleti rész

Az öntött PA6 hulladékok eleve nagyobb viszkozitásúak, mint a standard PA6 típusok, így nincs szükség lánchosszabbító adalékokra, de optimalizálni kell a folyási tulajdonságokat. A kísérleti munka során erre a célra a reciklálásnál észtercsoportokkal módosított viaszt, valamint két karbonsavat használtak adalékként különböző mennyiségben. A módosított polifunkciós viasz a lengyel EuroCeras Sp. cég *Ceralene 694* típusa volt, amely észtercsoportot és szabad savcsoportot is tartalmaz. Savként egyrészt a német Merck cég tereftálsavát másrészt az ugyancsak német Alfa Aesar GmbH sztearinsavát használták. Kétféle hulladékot használtak. Az egyik natúr színű lemezes formára őrölt PA hulladék (PA6G W/T), a másik egy fekete színű őrlemény 2-4 mm közé eső szitálási frakciója (PA6G S). A natúr színű tételhez részben viaszt, részben tereftálsavat adtak, a fekete színű tételt pedig sztearinsavval módosították. A kísérleti tételek jelölését és összetételét az *1. táblázat* tartalmazza.

1. táblázat

Minták jelölése és összetétele

Jelölés	Összetétel
WO	Tiszta, natúr színű reciklátum
W 1-3	Natúr reciklátum 1–3% módosított viasz tartalommal
W3*	Natúr reciklátum 3% módosított viasszal, kétszer extrudálva
TO	Tiszta, natúr színű reciklátum (a T sorozat összehasonlítására)
T 1-5	Natúr reciklátum 0,1–0,5% tereftálsavval
SO	Tiszta, fekete színű reciklátum
S 1-5	Fekete reciklátum 0,1–0,5% sztearinsavval

Mind a hulladékot, mind az adalékokat az őrlés után 80 °C hőmérsékleten szárították, a maradék nedvességtartalom 0,1% alatt volt. A kísérleti tételeket légmentesen zárt zacskókba mérték, majd egy légkerek keverőben forgatták húsz percig. A száraz keverékekből ezután a Coperion cég *ZSK 26MC* kétcsigás extruderén granulátumot állítottak elő 5kg/h teljesítménnyel. A kétcsigás extruder fordulatszáma 100/min volt, a zónák hőmérsékletét a *2. táblázat* mutatja.

2. táblázat

Extruder zónáinak hőmérséklete

Zóna	1	2	3	4–10	szerszám
Hőmérséklet °C	24	150	230	270	270

A kísérleti reciklátumok tulajdonságainak megállapítására az alábbi vizsgálati módszereket használták:

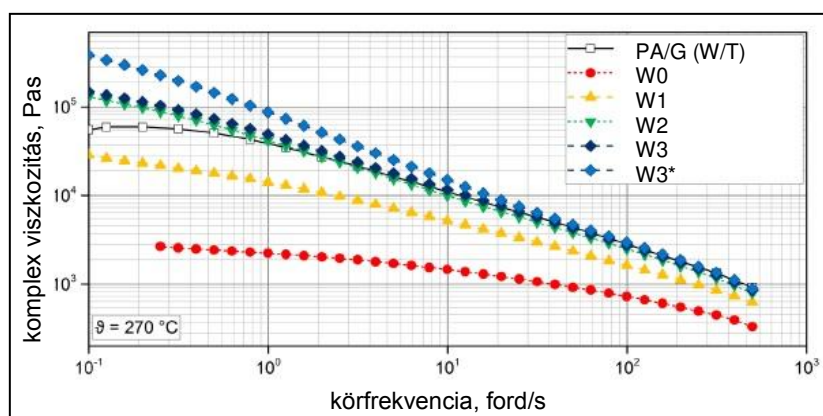
• Reológiai vizsgálatok – DSR 200 típusú lemezes reométer (Rheometrics, München)

- Differenciál kalorimetria – DSC 204 Phoenix (Netzsch GmbH, Selb)
- Gélpermeációs kromatográfia – GPC 220 Triple (Agilent Tech, USA)
- Termogravimetriás analízis – TGA 850 mit Gasbox (Mettler Toled GmbH, Gießen)
- Mechanikai vizsgálatok fröccsöntött próbatesteken:
 - Húzóvizsgálat: Zwick 1155, DIN EN ISO 527, 1. rész
 - Ütővizsgálat: Zwick 5102.202 J kalapács, DIN ISO 179

A fűvási technológiára való alkalmasság megállapítására egy thai cég, a Labtech Engineering (Praksa) laboratóriumi fűvő berendezését használták, amelybe a Dr.Kollin GmbH (Ebersberg) cég egycsigás extruderével táplálták be az alapanyagot. Az extruderből kilépő ömledék hőmérsékletét 275 °C-ra, a fűvő szerszám hőmérsékletét pedig 50 °C-ra állították be. A fűvási nyomás 4 bar volt. A fűvási időt és a hűtés időtartamát 10–20, illetve 6–12 s között változtatták az egyes reciklátumok tulajdonságainak megfelelően úgy, hogy a kapott palackok alakja optimális legyen.

Az adalékok hatása a folyási és a mechanikai tulajdonságokra

A módosított viasszal készített reciklátumok komplex viszkozitási görbéi a 2. ábrán láthatók. Az adalékotlan reciklátum komplex viszkozitása kb. az extruder típusnak felel meg, azaz lényegesen alacsonyabb az eredeti PA6G (W/T) jelű öntött poliamidénál. A módosított viasszal a komplex viszkozitás emelhető, sőt a 2 és 3% viaszt tartalmazó reciklátumok viszkozitása eléri, illetve kissé meg is haladja az eredeti öntött PA6 viszkozitását. Mivel a W2 és a W3 görbék között viszonylag kis különbséget találtak, a 3%-os mintát még egyszer extrudálták, és így még nagyobb viszkozitást értek el.

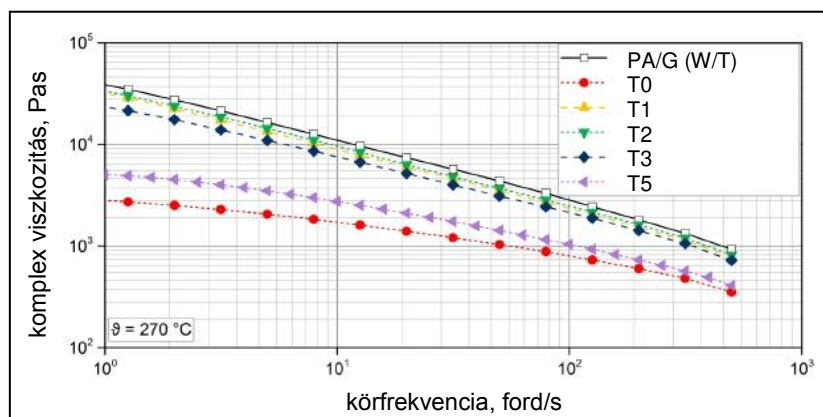


2. ábra A módosított viasszal készült reciklátumok komplex viszkozitása

A viszkozitás emelkedése a viasz észter- és savcsoportjai, valamint a poliamid amid- és amincsoportjai között lejátszódó reakciók következménye, amelyek eredményeképpen láncelágazás és térhálósodás jön létre. A kétszer „feldolgozott” reciklátum nagyobb viszkozitása azt mutatja, hogy ennek a reakciónak a teljes lezajlásához hosszabb idő szükséges.

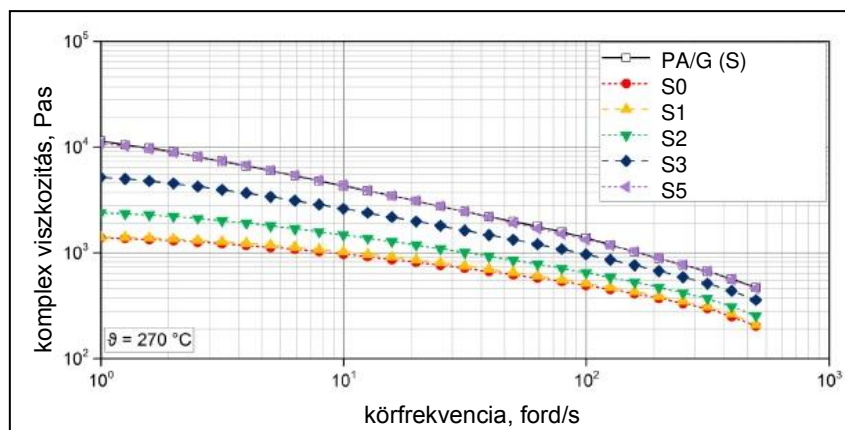
A tereftálsavval készült reciklátumoknál valamennyi (0,1, 0,2, 0,3, 0,5%) adalékolt reciklátum viszkozitása nagyobb, mint az adalékoltalan reciklátumé, ahogy ez a 3. ábrán látható. Míg azonban a T1 és a T2 minták viszkozitása csaknem eléri a friss öntött PA6 értékeit, a magasabb tereftálsav mennyiséggel készült T3 és T5 mintáknál már a viszkozitás csökkenése figyelhető meg. Ez arra utal, hogy a kétértékű tereftálsavból 0,2% elég ahhoz, hogy a katalizátort dezaktiválja, megakadályozva ezzel a degradációt. Nagyobb tereftálsav mennyiség esetén a szabad savcsoportok viszont láncszakadást okozhatnak.

Sztearinsavnál az adagolást úgy választották meg, hogy a visszamaradt katalizátor feleslegben legyen. Ahogy nő a sztearinsav mennyisége úgy deaktiválódik a katalizátor, vagyis csökken a lebomlás mértéke. Ennek megfelelően a 4. ábrán látható, hogy minél nagyobb a sztearinsav mennyisége, annál nagyobb a reciklátum komplex viszkozitása. Mindazonáltal megállapítható, hogy a sztearinsavval végzett reciklálás során kisebb viszkozitás érhető el, mint a másik két adalékkal.



3. ábra A tereftálsavval készült reciklátumok komplex viszkozitása

A mechanikai tulajdonságok mérési eredményei azt mutatják, hogy az adalékok érdemben nem befolyásolják a rugalmassági modult és a húzószilárdságot. Más a helyzet az ütészállóságnál. Ott az eredményekben felfedezhető bizonyos hasonlóság a folyási tulajdonságok változásával: az *adalék hatására az ütészállóság nagyobb, mint a tiszta reciklátumé*. A módosított viaszt tartalmazó mintáknál feltűnő a jelentős ütészállóság növekedés az adalék mennyiségének növelésével. Ez nyilvánvalóan a térhálósodásra vezethető vissza.



4. ábra A sztearinsavval készült reciklátumok komplex viszkozitása

A fűvásos feldolgozhatóság kiértékelése

Valamennyi reciklátum kielégíti a fűvási technológia által támasztott irodalmi követelményeket (magasabb fordulatszámnál 300–2000 Pas). Mindazonáltal a kísérletek során kiderült, hogy kifejezetten jó fűvási eredmény azoknál a regranulátumoknál érhetőek el, amelyeknél az alacsonyabb nyírési tartományban, azaz az alacsonyabb fordulatszámoknál a komplex viszkozitás értéke – amely a molekulatömeggel van összefüggésben – 10^4 Pas felett van.

Az alacsony viszkozitású, adalék nélkül készített reciklátumból nem lehetett megfelelő előformát extrudálni, tehát fűvási alkalmatlan volt. A valamivel magasabb viszkozitású reciklátumoknál – a W2 és a T1 mintánál – az előforma már kevésbé nyúlt meg, a legnagyobb viszkozitású W3 tételnél viszont már függőlegesen extrudált csövek előállítására is volt lehetőség.

A módosított viasszal készített reciklátumokból készült palackokon buborékok jelentek meg. Mivel a reciklátumokat a feldolgozás előtt alaposan kiszárították, a buborékok oka nem lehet a nedvesség. A többi palacknál ez a jelenség nem lépett fel, ezért a buborékok keletkezésének okát a viaszban keresték. Termogravimetrikus mérésekkel igazolták, hogy az alkalmazott módosított viasz 250 °C felett bomlásnak indul, ugyanakkor 240 °C -on akár hosszabb ideig vizsgálva, a tiszta reciklátum és a viasszal módosított reciklátum egyformán viselkedik. Ennek alapján a viaszt tartalmazó reciklátumok feldolgozásánál a hőmérsékletet 240 °C fölé nem szabad emelni. Be kell tartani ezt annak ellenére is, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a magasabb viszkozitás miatt nehezebb lehet a feldolgozás.

A tereftálsavval készített reciklátumok közül a legnagyobb viszkozitású T2 és a valamivel kisebb viszkozitású T3 mintákból készítették fűvási palackot. A 0,3% tereftálsavat tartalmazó T3 mintából készült palack megfelelően átlátszó, de szemmel látható megfolyások fedezhetők fel és a falvastagság 0,023 és 0,126 mm között ingadozik. Ez a jelenség nyilván a túl alacsony viszkozításra vezethető vissza, már az előforma extrudálásánál is egyenlőtlen nyúlás figyelhető meg, ami azután a fűvási a

falvastagság változását okozza. A magasabb viszkozitású T2 minta ellenben szilárdabb, rugalmasabb ömledéket ad, az ömledék nem nyúlik meg a saját súlya által kifejlesztett terhelésnél. Ennek megfelelően sokkal egyenletesebb falvastagság alakul ki.

A sztearinsavval készült minták közül a 0,2% adalékot tartalmazó S2 minta viszkozitása még nem elegendő jó minőségű palack készítéséhez. Ennél a reciklátumnál is föllép a nem kívánatos nyúlás az előforma extrudálásánál. Emiatt a falvastagság itt is 0,030 és 0,128 mm között ingadozik. A kis falvastagságú helyek miatt a fekete színű palackok helyenként átlátszóak. A magasabb viszkozitású sztearinsavas minták (S3-S5) a T1-T2 mintákhoz hasonlóan jó minőségű palackokat eredményeztek nagyobb és egyenletes falvastagsággal. Legjobb eredményt az S5 reciklátum adta.

Összefoglalás, következtetések

Az elvégzett kísérleti munka bizonyította, hogy az öntött PA6 feldolgozásakor keletkező hulladékokból újraömléssel és megfelelő adalékokkal történő granulálással fúvásra is alkalmas PA6 állítható elő. A fúvással való feldolgozás feltételeként a magasabb fordulatszámra mért komplex viszkozitás helyett az alacsony fordulatszámra mért, ún. nullviszkozitás minimum 10^4 Pas értékét kell elérni. Ennél kisebb viszkozítások esetén az előformák nem elég stabilak. A megfelelő folyási tulajdonságokat adalékokkal lehet elérni. Jó eredményt értek el észtermódosított viasszal és karbonsavakkal. A hulladék reciklálása előtt minden esetben ismerni kell a kiindulási hulladék viszkozitását, hogy meghatározhassák a szükséges adalék mennyiségét a kívánt folyási tulajdonságok pontos beállítása érdekében.

A fúvási technológián kívül természetesen lehetőség van más feldolgozáshoz optimalizált reciklátumok előállítására is, amit hasonló kísérletek elvégzésével kell előkészíteni.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Formisano, B.R., Bonten, C.: Blasformbares Rezyklat aus Gusspolyamid 6-Abfällen = Zeitschrift Kunststofftechnik, 15. k. 2019.1. p. 27–53.