

## Extrúziós fúvásra alkalmas poliészterek fejlesztése

Az átlátszó, füles poliészterpalackok alapanyagával szemben támasztott három legfontosabb igény (könnyű feldolgozhatóság, palack teljesítménye, fenntarthatóság) egyensúlyát egy anyagtípusban megvalósítani nagy kihívással jár. Az új fejlesztésű ömledékfázisú kopoliészter (CoPET) anyagok gyártása és összetételbeli beállításai jelentős előrehaladást mutatnak a korábbi szilárd fázisú és extrudálható EPET-hez képest.

*Tárgyszavak: hőre lágyuló poliészter; extrúziós fúvás; nyújtva-fúvás; anyagfejlesztés; fenntarthatóság; reciklálás.*

Az átlátszó, extrúziósan fúvóformázható (extrusion blow molding, EBM) anyagok optimális receptúrájának kialakításánál három fő szempontot kell figyelembe venni: hatékony feldolgozhatóság a meglévő berendezéseken, az előállított palackok nagy ejtési szilárdsága, valamint a felhasznált palackok elfogadható újrafeldolgozhatósága. A három kritérium egyensúlyát megtartani egy formulában nagy kihívást jelent. Mindazonáltal, az elmúlt három évtized innovációi jelentősnek mondhatók a kopoliészterek technológiájában.

### Háttér

Az **Eastman** már közel 30 éve fejleszti az extrudált előformából fűjt átlátszó EBM csomagolóeszközök gyártástechnológiáját. *Piackutatók mutattak rá, hogy a vásárlók értékelik azt, ha látják az étel- és italcsomagolások tartalmát.* Az átlátszó palackok között a fröccsöntött előformából nyújtva-fúvással (injection stretch blow molding, ISBM) előállított PET palackok a leggyakoribb típusok; az USA-ban évente több mint 2,3 millió tonna ISBM PET palackot adnak el. Ugyanakkor, ez az eljárás csak egyszerű formák esetén használható, pl. füles palackok gyártására nem alkalmas. Az idők folyamán a vásárlók egyre inkább igényelték a füles megoldásokat, főleg a nagyobb méretű palackoknál, ahol a kényelmes megfogás fontos a számukra. *A nagy-méretű füles palackokat csak extrúziós fúvással lehet gyártani.*

Az ilyen palackok használhatóságának három fő kritériuma: a palack teljesítménye, a gyártás termelékenysége és a fenntarthatóság. A teljesítmény szempontjából jellemzően az ejtési ütésállóság (szívósság) a legfontosabb követelmény. Számos esetben szükség van arra, hogy a palack melegen tölthető legyen és ellenálljon speciális vegyületeknek is. A gyártás tekintetében az a receptúra elfogadható, amely a meglévő

fűvógépeken jól feldolgozható. Ennek szempontjai a nagy ömledékszilárdság, a minimális degradáció az extrudálás során, valamint az ömledéktörés okozta homályosság kiküszöbölése. A fenntarthatóság minden résztvevő számára egyre fontosabb az érték-láncban. A legfontosabb igény az átlátszó, füles termékek anyagaival szemben az, hogy a már kiforrott PET reciklási technológiákkal újrafeldolgozhatók legyenek.

## Alapanyagok

Az ipar legkorábbi kísérletei átlátszó, extrúziósan fűjható típus kifejlesztésére a PETG-vel kezdődtek az 1980-as években. *A PETG amorf, hőre lágyuló kopoliészter, széleskörűen használják fröccsöntésre és hőformázásra.* Gyengeségei azonban megmutatkoztak az extrúziós fűvésben, mivel igen kicsi az ömledékszilárdsága, palacktörési problémák adódtak, és nem volt beilleszthető a PET reciklási folyamatába, mert nem kristályosodik. A PETG-t még mindig alkalmazzák a kis méretű (<1 l) flakonokhoz, ahol a recikálhatóság és a feldolgozás hatékonysága kevésbé problémás.

Az 1990-es évek elején kezdődött az EPET fejlesztése és népszerűsítése. Szilárd fázisú polimerizációval történő előállítás növeli a nyújtva fűvésre alkalmas PET sajátviszkozitását (IhV, >95), ahol az ömledékszilárdság elég nagy az előforma kialakításához és a fűvához. Az EPET ISBM PET-tel való szerkezeti hasonlósága miatt alkalmas a reciklásra is. Ugyanakkor ez az előny számos hátránnyal jár a feldolgozás során. Először, a nagy sajátviszkozitás jelentős gélesedési és megömlési problémát okoz. Másodszor, a magas feldolgozási hőmérséklet (>280°C) miatt gyakran degradálódik, és csökken az ömledékszilárdsága. Végül, a palacktörési problémák egyértelműen visszavezethetők a receptúrára. Így az EPET termékek szerepe a 90-es évek közepén befejeződött.

*A 2000-es évek első felében a módosított PET polimerek fejlesztésében a fő áttörést a nagyobb szívósság és feldolgozási hatékonyság jelentette.* Ciklohexán-dimetanol-glikol (CHDM) monomer alkalmazásával, más gyártási és formulázási technikák mellett, olyan kopoliészter portfóliót fejlesztettek ki, amely a feldolgozási, a teljesítménybeli és a reciklási képesség megfelelő egyensúlyát adja.

1. táblázat

Extrúziósan fűjható PET típusok füles palackokhoz

| Poliészter | Granulátum sajátviszkozitása dl/g | Kristályosodás félideje min. | DSC olvadáspont T <sub>m</sub> °C |
|------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| EPET       | 0,95                              | <2                           | 240                               |
| CoPET-3    | 0,76                              | 2                            | 225                               |
| CoPET-2    | 0,73                              | 20                           | 202                               |
| CoPET-1    | 0,76                              | >200                         | 190                               |
| PETG       | 0,75                              | >1000                        | 170                               |

Az 1. táblázat az elmúlt 30 év extrúziós fúvásra kifejlesztett öt kopoliésztertípusának jellemzőit foglalja össze. A CoPET 1,2,3 és a PETG mindegyikét ömledékfázisban állították elő. Ez azt jelenti, hogy a teljes polikondenzációs reakció véghezvitele szükséges a megfelelő molekulatömeg (vagy  $I_hV$ ) eléréséhez, míg a polimer vákuum alatt van jóval a megömlésztési hőmérséklet felett. Ezzel ellentétben, az EPET szilárd fázisú volt a polimerizációs folyamat során, míg hő hatására a polimerlánc hossza tovább nőtt (az ömledékfázison kívül). A melléktermékek reakcióinak elkerülésére inert gázt vezettek be. Az is látható, hogy az ömledékfázisú polimerek sajátviszkozitási jellemzői jobbak a szilárd fázisú EPET-tel összehasonlítva. A CoPET több generációját fejlesztették ki a három kritikus jellemző, a palack tulajdonságai, a hatékony feldolgozhatóság és a fenntarthatóság egyensúlyának maximális kihasználása érdekében.

## Hatékony feldolgozás

A gélek (vagy nem-ömledékek) legjobban úgy definiálhatók, mint viszkózus inhomogenitások egy megömlésztett polimeráramban. Ezek jelenléte egy átlátszó, fűjt termékben nyilvánvalóan nem kívánatosak. A nem-ömledékek a kristályos szerkezetek vagy az eltérő viszkozitások miatt jönnek létre, egymással nem homogenizálódnak az extruderhenger vége és a szerszám bejárata előtt. A gélek bizonyítottan problémákat okoztak az EPET korai fejlesztési szakaszában. A szilárd fázisú EPET forró inert gázzal melegített granulátumokat tartalmazott. Ahogy az várható, az eltávolítandó reakció melléktermékeinek diffúziós útja sokkal rövidebb azoknál a molekuláknál, amelyek a granulátum felületének közelében helyezkednek el. Ugyanakkor, a granulátum közepontjában lejátszódó reakciók sokkal lassabbak. Ez molekulatömeg (vagy  $I_hV$ ) gradienst generál a szilárd fázisú PET granulátum vastagsága mentén. Mivel az ömledékfázisú polimereknél a polikondenzációs folyamat során egyenletes sajátviszkozitás alakul ki, ezeknek a granulátumoknak sugárirányban egyenletes a molekulatömege.

Másik fontos feldolgozási igény, hogy a fúvásra szánt alapanyag csak minimálisan degradálódjon (vagy a sajátviszkozitás csökkenjen) a folyamat során. Az  $I_hV$  csökkenése káros hatással van a tömlő szabályozására, az ömledékszilárdságra, az újrafeldolgozásra és sokszor a palack fizikai tulajdonságaira is. A poliészter feldolgozásakor a degradáció három fő oka: a magas hőmérséklet, a hosszú tartózkodási idő és a nagy nedvességtartalom. Mindhárom hozzájárul a termikus és a hidrolitikus degradációs mechanizmusokhoz, amelyek jól ismert jelenségek a poliésztereknél. Mivel a PET bomlása leginkább 280 °C felett jelentkezik, kívánatos, hogy az EBM polimereknek alacsony legyen az olvadáspontja, amely kisebb feldolgozási hőmérsékletet is jelent, és ahol lényegében nincs degradáció.

Ennek az elméletnek a további vizsgálatára a három különböző CoPET (1, 2, 3) és EPET anyagokat hordókban, különböző nedvességtartalmú légtérben tárolták több hétig, míg az egyensúly beállt. Ezután a polimereket 64 mm-es extruderben extrudálták olyan hőmérsékleten, hogy biztosítsák a teljes megömlést. A tartózkodási időt a hengerben a fordulatszámmal (5–25/min) változtatták, és mérték a sajátviszkozitációt.

tás változását. A CoPET anyagok alacsonyabb feldolgozási hőmérséklete észrevehető előnyökkel jár olyan nedvességtartalomnál, ahol az anyag még nem degradálódik. A több mint 0,03 viszkozitáscsökkenés már gondot okozhat az extrúziós fűvésben. Az alacsonyabb feldolgozási nedvességtartalom egyik hátránya az, hogy a szárítási ciklust igen nagy pontossággal és minél kisebb hibalehetőséggel kell szabályozni. A második akadály abból a tényből következik, hogy az egyszer feldolgozott polimert újra kell granulálni és vissza kell dolgozni az EBM folyamatába, mégpedig magas, 50%-os arányban. Az olyan anyag, mint az EPET, amelyet magas hőmérsékleten kell feldolgozni és hajlamosabb a degradációra, széles tömlőviszkozitás értéket (vagy ömledékszilárdságot) eredményez, amit csak csekély mértékben módosít a nedvességszint.

A végső, de kulcsfontosságú sajátosság az átlátszó EBM polimereknél az, hogy az anyagnak átlátszónak kell maradni még a legnagyobb kihozatali sebességnél is. Számos nagy viszkozitású polimernél ismert a „cápbőr” jelenség az extrudált termék felületén. Ez az ömledéktörési forma nem kívánatos az átlátszó palackoknál. Az ömledéktörés egy reológiai folyási instabilitás, amely nagy nyírási feszültségeknél lép fel akkor, amikor a megömlött polimer fémfelület mentén folyik (pl. az extruderszerszámban). A nagy kihozatali sebesség és a szűk szerszámnyílás nagy nyírófeszültségeket gerjeszt, ami ömledéktörést okoz. Forgóasztal és szakaszos eljárások (csigadugattyú vagy akkumulátorfejes gépek) hozzák létre a legnagyobb nyírósebességet, az előbbinél a nagy kihozatal, az utóbbinál a gyors beinjektálás miatt. A tömlő hőmérsékletének emelésével csökkenteni lehet az ömledéktörést, de ez az anyagviszkozitás és az ömledékszilárdság csökkenését is okozhatja.

## **A palack tulajdonságai**

A legáltalánosabb követelmény a fűjt termékekkel szemben, hogy meghatározott magasságból leejtve ne törjenek. További igény a palack tartalmával szemben a vegyi ellenálló képesség, a hőállóság, oxigénnel vagy nedvességgel szembeni zárás és a felülről könnyű tölthetőség. Számos átlátszó, füles alkalmazásban a fent említett követelményeket nem veszik szigorúan, a CoPET anyagok pedig kellőképpen szilárdak. Az ejtőszilárdsági eredmények ugyanakkor majdnem minden extrúziósan fűjt flakonnál aggodalomra adnak okot. Ezért a palack szívósságának növelése létfontosságú cél az anyagtervezésben.

Számos tényező van hatással az ejtési eredményekre, mint pl. a palack mérete és tömege, az egyedi tervezés (ami segít vagy káros), a fűvési eljárás módosítása, a szerszám integritása, a sorjátlanítás, a vizsgálati hőmérséklet és módszer, valamint a műanyag saját tulajdonságai, mint a szívósság és merevség. Mivel ezeknek a tényezőknek elég hosszú a listája, nehéz meghatározni, hogy melyik hatás a döntő. Mindazonáltal, az évek folyamán számos mérési adat halmozódott fel a megfelelő összehasonlításhoz.

A kísérleti eredmények ismeretében megállapítható, hogy a CoPET-2 és a CoPET-3 anyagok szívóssága nem minden esetben megfelelő, a meghibásodás kisebb ejtési magasságoknál következett be. Ugyanakkor, mindhárom CoPET-nél megállapít-

ható, hogy elfogadható eredményt nyújtanak olyan alkalmazásokban, ahol a sikeres ejtési vizsgálatokhoz minimum 90 cm-t határoznak meg. Nagyméretű palackoknál (>4 l) a komplex tervezés vagy az alkalmazás nagyobb szilárdságot és kisebb meghibásodási arányt igényel, itt a CoPET-1 lehet a preferált anyag. Az EPET-nél a vizsgálati eredmények átlagos törési magasságként, az előzőekkel megegyező palackoknál a 120 cm-t adták meg határértékként. A CHDM monomer használata a CoPET termékekben (ami szívósabbá teszi a PET polimert) előnyös. Ugyanakkor számos, izoftálsavval kopolimerizált EPET-nél csökkent a szívósság.

## Fenntarthatóság

A fenntarthatóság kifejezés jelentése mindegyik piaci szereplőnél más és más. Egyeseknél a kis tömeg vagy a reciklált hányad a fontos. Másoknál a teljes életciklus és az energiafelhasználás a meghatározó. Viszont nem kérdés, hogy *az átlátszó, füles flakonok alapanyagának kompatibilisnek kell lenni a PET reciklálási folyamattal.* Ezek motiválták a CoPET-2 és CoPET-3 anyagok fejlesztését. Elsődleges cél volt, hogy az anyagok kompatibilisek legyenek a PET-tel, így ne okozzanak problémát a reciklálás során. Következő feladat volt a feldolgozási hatékonyság és a palackszívósság csökkenésének a mérséklése.

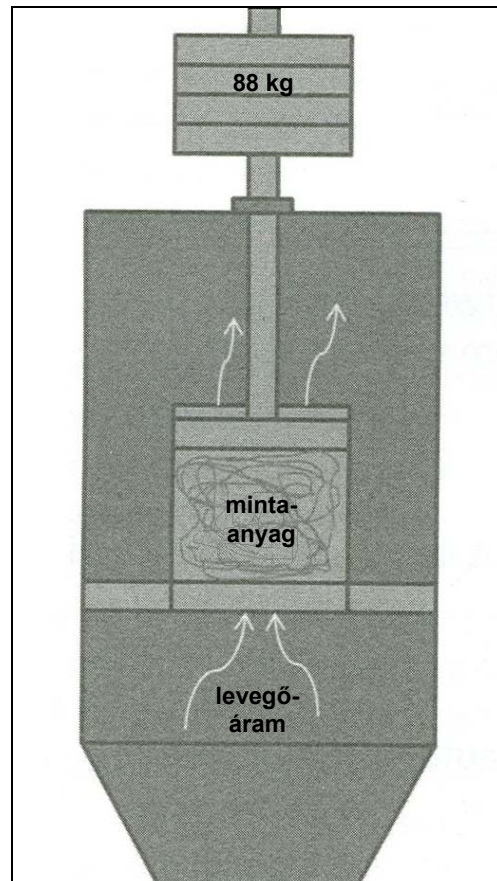
Mivel nincs olyan csoport, amelyet definiálni lehetne a *PET kompatibilis* kifejezéssel, és nincs a felhasználók számára az anyagválasztáshoz azonosító kód, az **Association of Postconsumer Plastic Recyclers (APR)** olyan használható vizsgálati protokollt fejlesztett ki, amelynek célja az új anyagok értékelése abból a célból, hogy milyen hatással van egy meglévő PET reciklálási folyamatra [*PET Bottle Critical Guidance (CG) Document*]. A CG vizsgálati protokoll szerint, az új anyagot 25 és 50%-ban keverni kell a PET etalonnal. Ezután a keveréket kristályosítják, szilárdítják, fröccsöntik és analizálják. A sikeres teszt feltétele, hogy a kontrollanyaggal összehasonlítva a keverék azonos sajátviszkozitás-veszteséget érjen el az extrudálás során, azonos legyen a szilárdítási sebessége, minimális legyen a színeltérése a feldolgozáskor, ne tapadjon a szárításkor és a megömlési hőmérséklete 235–255°C legyen.

Az APR vizsgálaton túl az egyik legnagyobb gyakorlati gond a reciklálás során, hogy hogyan fognak újrahasznosított *amorf* PET pelyhek keletkezni a kristályos PET-tel végzett 160°C-os szárítás során. Az *1. táblázatban* szereplő bármelyik anyagból készült EBM flakon amorf, előállításuk különbözik az ISBM PET polimerektől, amelyek oldalfala, a nyújtásból származóan, kristályos.

Az amorf flakonokból származó darálék a szárító falához tapadhat, vagy agglomerálódik a PET flakon pelyhekkel a 140–180°C-os szárítóban. Ez jelentős problémát okozhat a reciklálóknak. Ennek eredményeképpen, szükségessé vált olyan vizsgálati módszerek kifejlesztése, amelyekkel a polimerek tapadása mennyiségileg jobban meghatározható. Ehhez egy speciális fémdobozt terveztek (25 cm átmérőjű, 23 cm magas), amelyet egy standard **Conair** szárítótartályba építettek (*1. ábra*).

A fémdoboz alsó és felső részébe szitalapot tettek, hogy a levegő csak a fémdobozon keresztül áramoljon. Hogy szimulálni lehessen a pelyhekkel megtöltött teljes

méretű szárítót, 4 db 11 kg-os súllyal terhelték a pelyheket a szárító tetején áthaladó rúdon keresztül. A kísérlet során a fémdobozt 2,7 kg pelyhekeverékkel töltötték fel, majd a dobozt a szárítóba helyezték, és a levegő hőmérsékletét 150 °C-ra állították. Ezután 2 órára ráhelyezték a súlyt, ez elegendően hosszú idő a tapadás kialakulásához. A vizsgálat végén a fémdobozt kiürítették. A nagymértékben töredezett és lazán kötődő pelyhek nem okoznak gondot a szárítás során még gyártási méretben sem, ellentétben a szorosan összetapadó pelyhekkel.



1. ábra Pelyhek tapadásának meghatározására szolgáló kisméretű szárító vázlatos rajza

Az 1. táblázatban felsorolt anyagokat 1–50% mennyiségben keverték össze a **Pure Tech Plastics** által szállított reciklált PET pelyhekkel. A leggyorsabban kristályosodó poliészterek tapadtak a legkevésbé a szárítás során. Az EPET és a CoPET-3 50%-os töltöttségénél nem tapad jelentősen szárításkor. A CoPET-2 25% felett már problémát okozhat, míg a CoPET-1-gyel már 5–10%-ban is gond lehet. Összehasonlítva, a PETG már 3% vagy ennél kisebb mennyiségben is komoly szárítási, tapadási problémát okoz.

## Összefoglalás

Az átlátszó, füles poliészter palacknál a három legfontosabb igény (feldolgozási hatékonyság, palack teljesítménye, fenntarthatóság) egyensúlyát egy anyagtypusban megvalósítani nagy kihívással jár. A CoPET-1 igen szívós anyag, amelyet könnyű feldolgozni vetélőmozgásos EBM berendezéseken, de csak kb. 5% mennyiségben használható a PET reciklási folyamatban. A CoPET-3 a legújabb fejlesztés, amit a recikláskor a legnagyobb mennyiségben (50%) lehet bekeverni, majdnem az összes EBM gépen feldolgozható, de kevésbé szívós és nehezebb a feldolgozása. A CoPET-2 a középmezőnyben helyezkedik el. Mindazonáltal, mindhárom CoPET ömledékfázisú anyag gyártása és összetételbeli beállításai jelentős előrehaladást mutatnak a szilárd fázisú EPET-hez képest.

Összeállította: Dr. Lehoczki László

Treece, M.A.; Pecorini, T.J: Progress in polyester development for EBM applications = Plastics Engineering, 68. k. 6. sz. 2012. p. 38–46.