



Szálpaplanok előállítása újrahasznosított PET-palackból

Production of Fibre Mats from Recycled PET Bottles

Kántor József,¹ Gergely Attila Levente²

¹ Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Marosvásárhelyi Kar, Gépészmérnöki Tanszék, Marosvásárhely, Románia, kantorjosef@ms.sapientia.ro

² Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Marosvásárhelyi Kar, Gépészmérnöki Tanszék, Marosvásárhely, Románia, agergely@ms.sapientia.ro

Abstract

The excessive use of polymer materials in the packaging industry and improper waste management greatly contribute to environmental pollution. The recycling of this plastic waste is key to improving sustainability. In this paper the production of non-woven fibre mats from PET bottles was studied, which can be used in air filtration. The fibres were generated using centrifugal spinning. The potential to substitute the common solvents of PET with less harmful ones was also investigated.

Keywords: PET, centrifugal spinning, microfibre, recycling.

Összefoglalás

A műanyagok használata a csomagolóiparban és a hulladék csomagolóanyag nem megfelelő kezelése nagymértékben hozzájárul a környezetszennyezéshez. A körforgásos és fenntartható gazdaság egyik feltétele a keletkezett műanyag hulladék újrahasznosítása. A jelen kutatásban a PET-palackok újrahasznosíthatóságát vizsgáljuk, olyan nemszótt, szálás anyagszerkezetekké, melyek felhasználhatóak szűrői alkalmazásokban, például levegőszűrésre. A szálpaplanok előállítására centrifugális szálképzési eljárást használtunk. Továbbá megvizsgáltuk a folyamatban használt oldószerek helyettesíthetőségét a környezetre kevésbé káros oldószerekre.

Kulcsszavak: PET, centrifugális szálképzés, mikroszálak, újrahasznosítás.

1. Bevezetés

A polietilén-tereftalát (PET) a legnagyobb mennyiségben előállított polimerek között a 6. helyet foglalja el, évente mintegy 56 millió tonnával. Ennek a mennyiségnek nagyjából a 40%-át a csomagolóiparban (fóliák, palackok, dobozok formájában), és egy másik 45%-át a textiliparban használják fel. A termékek jellegéből adódóan nagy mennyiségű hulladék is keletkezik [1].

A PET újrahasznosítására több módszer létezik, ezek közül az egyik a szálképzés. Nemszótt szálás szövedékek előállítására a legelterjedtebb eljárás az elektrosztatikus szálképzés. Más lehetséges módszer az ömledékes szálképzés és a centrifugális szálképzés. A szálképzésre irányuló törekvések egyik fő szempontja a minél kisebb szálátmérők

elérése [2]. Az ömledékes szálképzés egyáltalán nem igényel oldószert, viszont a berendezés bonyolultabb felépítésű, és a PET esetében a létrehozott szálak átlagos átmérője egy nagyságrenddel nagyobb [3].

A centrifugális szálképző eljárás során egy, a polimeroldatot tartalmazó kamrát 4000–15 000 1/min fordulatszámmal forgatnak meg. A forgómozgás következtében a polimeroldat radiálisan elhelyezett kapillárisokon áramlik ki, létrehozva egy polimeroldat-sugarat, mely a kollektor felé halad a centrifugális erő hatására. A folyamat során a polimeroldat-szálból az oldószer elpárolog, és a megszilárdult polimerszálak a kollektoron halmozódnak fel. Az eljárás egyszerűségéhez már laboratóriumi méretek mellett is nagy termelé-

kenység társul. Ráadásul a polimeroldat vezető-képessége nem befolyásolja a folyamatot, és nincs szükség a hagyományos elektrosztatikus szálképző eljárásokra jellemző nagyfeszültség alkalmazására sem [2].

Vo et al. sikeresen gyártott szálakat PET-ből trifluoroecetsav (TFA) és diklórmétán (DCM) 70/30 tömegarányú oldatával, centrifugális szálképzéssel. A kísérleteket különböző kapillárisátmérőkkel (160–340 μm), fordulatszámokon (6000–15 000 1/min) és oldatkoncentrációkkal (5–13%) végezték. A cseppmentes szálak átmérői $0,66 \pm 0,27$ és $4,26 \pm 2,32$ μm között voltak a gyártási feltételektől függően [4].

Mivel a PET részlegesen kristályos szerkezetű, nem oldódik a legtöbb szerves oldószerben. A PET-oldatokat általában savak segítségével készítik, leggyakrabban TFA-val. A szakirodalomban közölt kutatásokban a TFA és DCM 70/30 vagy 50/50 tömegarányú keveréke szerepel mint oldószer [4, 5]. A fluorozott savakkal az a gond, hogy mérgezőek, és lassan bomlanak el természetes körülmények között. A TFA felezési ideje vízi ökoszisztémákban százéves nagyságrenden mozog [6]. Célszerű tehát alternatív oldószerek kikísérletezése.

A polimerek oldhatósága a Hansen-féle oldódási modellel vizsgálható. A modell szerint minden vegyület jellemezhető három, úgynevezett interakciós (oldódási) paraméterrel, amelyek a diszperziós (δD), poláris (δP) és hidrogénkötés (δH) intermolekuláris kölcsönhatások erősségét számszerűsítik. Minél közelebb állnak a polimer és az oldószer oldódási paraméterei, annál jobb az oldékonyság [7].

2. Kísérleti módszertan

2.1. Anyagok

A polietilén-tereftalát (PET) egy ásványvizes palack feldarabolásából származott. A trifluoroecetsav (TFA, Sigma Aldrich, 99%), a fenol (Thermo Scientific, 99%), a diklórmétán (DCM, VWR Chemicals, 99,8%), a dimetil-formamid (DMF, VWR Chemicals, 98%) és a toluol (VWR Chemicals, 99,9%) a gyártótól beszerzett formában kerültek felhasználásra.

2.2. Polimeroldatok készítése

15%-os PET-oldat 15/85 tömegarányú TFA/DCM oldószerkeverékkel, illetve 10, 12,7, 15 és 20%-os PET-oldatok 30/70 TFA/DCM oldószerkeverékkel készültek 20 ml-es fiolákban. Az anyagok fiolába helyezését mágneses keverővel való keverés

követe 24 órán keresztül szobahőmérsékleten. Ezen kívül további oldódási vizsgálatokhoz 10% PET-et adtunk 50/50 fenol/DCM, illetve 55/45 toluol/DMF-keverékhez.

2.3. Centrifugális szálképzés

A centrifugális szálképzést saját építésű berendezéssel végeztük [8]. A radiális kapillárisokkal (25G méretű tűk) ellátott kamrát 4000, 6000, illetve 8000 1/min fordulatszámmal forgatta a villanymotor. A polimeroldatot a fecskendőpumpa tefloncsövön keresztül juttatta be a kamrába 60 ml/min térfogatárammal. A keletkezett szálak gyűjtésére 8 darab, a forgó kamra köré kör alakban, egyenletes osztással elhelyezett acélrúd (kollektor) szolgált. A tű-kollektor távolság 100 mm volt. A szálképzési eljárás 22 °C-os és 40%-os relatív páratartalmú környezetben történt.

2.4. Pásztázó elektronmikroszkópos képalkotás (SEM)

A vizsgálat JEOL JSM-5200 pásztázó elektronmikroszkóppal, 15 kV gyorsítófeszültségen, bevonatolás nélküli mintákon történt. A PET-szálak átmérőinek mérését a mikroszkópos képeken az ImageJ programmal végeztük. Az átlagos szálátmérők mintánként 50 mérés adataiból származnak.

2.5. Oldódási számítások

A PET és az oldószerek számítások során felhasznált Hansen-féle oldódási paraméterei (HSP) megtalálhatóak a szakirodalomban [7].

A HSP-távolságot (R_a) egy gömb sugaraként lehet értelmezni, amely a HSP-térben a polimerre és az oldószerre mutató vektorok különbségéből származik:

$$R_a = \sqrt{4 \cdot (\delta D_2 - \delta D_1)^2 + (\delta P_2 - \delta P_1)^2 + (\delta H_2 - \delta H_1)^2} \quad (1)$$

ahol a δD , δP és δH a diszperziós, poláris, illetve hidrogénkötés kölcsönhatásokat jelentik, míg az 1-es alsó index a polimerre, a 2-es pedig az oldószerre utal. A diszperziós tagot empirikus megállapítások alapján 4-gyel szorozzuk [7].

3. Eredmények

15% PET nem oldódott fel a 15/85 TFA/DCM-oldószerkeverékben 24 órás folyamatos keverés után sem. Ebből kifolyólag nem lehetett szálakat sem képezni belőle. A PET oldékonyságának növelése érdekében a TFA-arányt 30%-ra növeltük, és így 30/70 TFA/DCM-keverékkel próbálkoztunk tovább. 10, 12,7 és 15% PET teljesen beoldódott, míg 20% PET csak részlegesen oldódott be.

Centrifugális szálképzést hajtottunk végre a 10, 12,7 és 15%-os oldatokkal 3 különböző sebességen (4000, 6000 és 8000 1/min). A 10%-os oldat szálakat eredményezett 6000 és 8000 1/min-en, valamint a 12,7%-os 4000 és 6000 1/min-en. A 10%-os oldatból 4000 1/min-en nagyrészt cseppek képződtek, és a 12,7%-os oldatból 8000 1/min-en, valamint a 15%-os oldatból az összes fordulatszámon csak rövid szálszegmensek jöttek létre, amelyek nem gyűltek össze a kollektoron.

A SEM-képek az **1. ábrán** láthatóak. Megfigyelhető, hogy mindegyik mintában a létrejött szálak gyöngyöket tartalmaznak. A gyöngyképződés mértéke csökkenthető a polimer koncentrációjának növelésével. Ez annak tudható be, hogy a koncentrációval az oldat viszkozitása is növekszik, és ezáltal a nagyobb viszkoelasztikus húzófeszültség jobban ellene hat a felületi feszültségnek [9]. Jelen esetben a PET koncentrációjának a 10-ről 12,7%-ra való növelése nem vezetett csökkentett gyöngyképződéshez, és 15%-on már a szálképződés sem valósult meg.

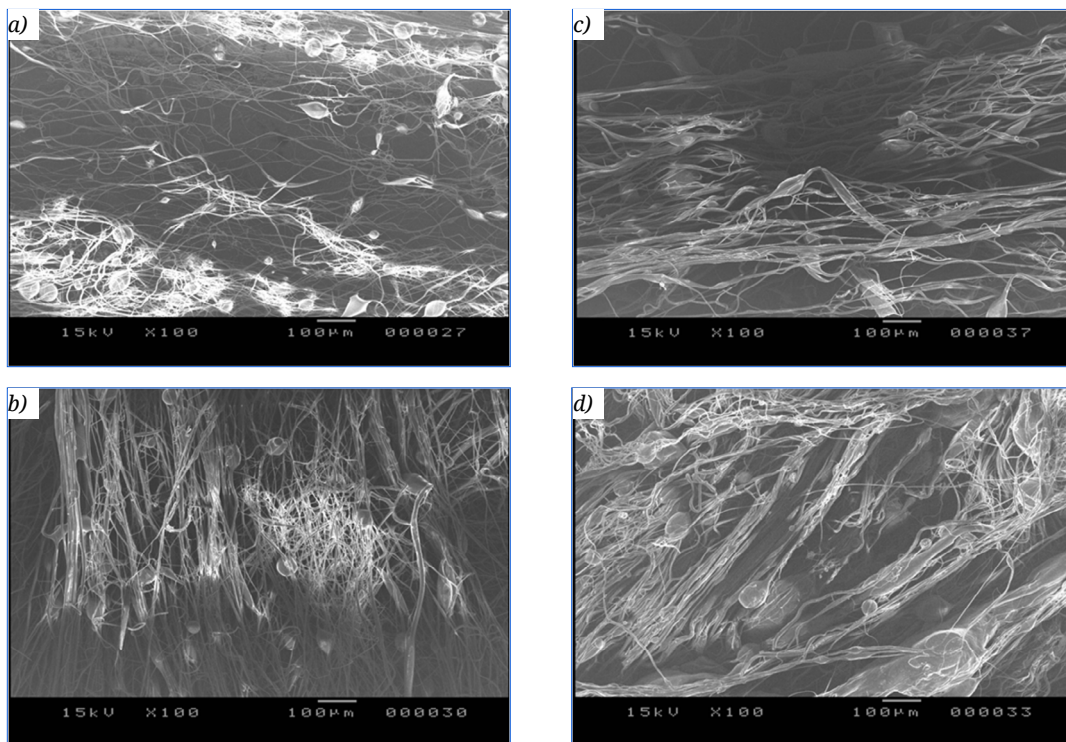
A szálátmérőket a SEM-képeken határoztuk meg, és az összesített eredményeket az **1. táblázat** tartalmazza. Az eredmények azt mutatják, hogy a fordulatszám növekedésével az átlagos szálátmé-

1. táblázat. Átlagos szálátmérők és szórásértékek

Koncentráció	Fordulatszám (1/min)	Szálátmérő (μm)
10%	6000	1,72±0,63
	8000	1,94±0,98
12,7%	4000	1,89±0,84
	6000	2,42±1,37

rő és a szórás is növekedett. Ez a 12,7%-os oldat esetében számottevőbb, itt ~28%-os átmérőbeli növekedés volt megfigyelhető. Az adatok alapján a legkedvezőbb szálképzési feltételek a 10%-os oldatkonzentráció és a 6000 1/min fordulatszám voltak, mivel ez eredményezte mind a legkisebb átlagos szálátmérőt, mind a legkisebb szórást. A szálas szövedékek kismértékű rendeződést mutattak a forgó fej tengelyére merőleges irányban.

A PET-oldódási kísérletek azt mutatták, hogy a TFA és DCM oldószerek keverési aránya jelentősen befolyásolta a PET oldékonyságát. Teljes mértékű oldódást értünk el 15% PET esetében TFA és DCM 30/70 tömegarányú keverékével, amely jelentős csökkenést jelent a lekőzölt 70/30 és 50/50 keverékekhez viszonyítva. Ellenben a szálátmérők



1. ábra. SEM-képek a PET-hálókról 100× nagyításban. a) 10%, 6000 1/min; b) 10%, 8000 1/min c) 12,7%, 4000 1/min, d) 12,7%, 6000 1/min

kisebbség 70/30 oldószerarányánál ($0,66 \pm 0,27 \mu\text{m}$), amikor minden más feltétel nagyjából azonos [4].

A PET oldhatóságának részletesebb tanulmányozására a Hansen-féle oldódási modell alkalmazható. A 2. ábrán a PET és egyes potenciális oldószerek oldódási paraméterei láthatóak. Referenciaként a víz (nem oldószere a PET-nek) is fel van tüntetve. Látható, hogy a DCM a PET-hez közel helyezkedik el ($R_a = 2,06$ az (1) egyenlet alapján), ami az elmélet szerint arra utal, hogy jól kellene hogy oldja azt. Ennek ellenére a kísérleteink azt mutatják, hogy a tiszta DCM nem oldja a PET-et. Ezzel szemben a TFA távolabb található a PET-től ($R_a = 6,71$), és mégis feloldja. A hipotézisünk az, hogy a PET részben kristályos jellege miatt másfépp lép kölcsönhatásba az oldószerekkel, és az oldódás kulcsa az oldószerek savasságában rejlik, amit a Hansen-modell nem vizsgál.

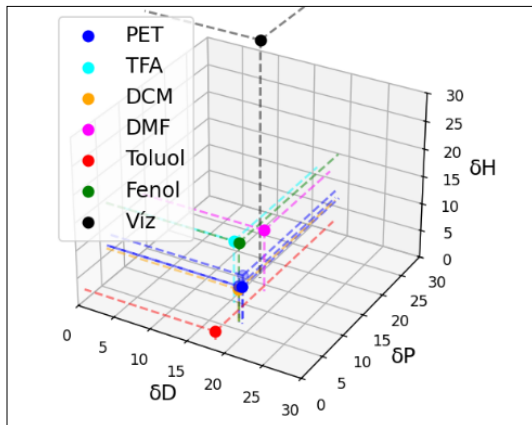
Más oldószerek-kombinációkkal végzett kísérleteink azt mutatták, hogy a PET feloldódott DCM és fenol (gyenge sav) 50/50 tömegarányú keverékében ($R_a = 2,88$). Itt megjegyzendő, hogy a fenolalapú oldatok alkalmatlanok szálképzésre, mivel a fenol szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú, és nem párolog el a szálképződés közben. A PET nem oldódott DMF és toluol 55/45 tömegarányú keverékében (nem savas), holott a keverék HSP-i közel álltak a PET paramétereire ($R_a = 1,57$). A jövőben további oldódási kísérleteket lehetne végezni amorf PET-tel, ahol vélhetőleg az oldószerek savassága már nem játszik szerepet.

4. Következtetések

Következtetésként elmondható, hogy centrifugális szálképzéssel sikeresen előállítottunk nem-szött, szálpaplanokat újrahasznosított PET-palackból. A 10% oldatkoncentráció, TFA/DCM = 30/70 oldószerarány, 6000 1/min szálképzési paraméterek biztosították a legkisebb szálátmérőt, $d = 1,72 \pm 0,63 \mu\text{m}$. Viszont minden vizsgált kondíció mellett gyöngyök, hibák jelentek meg a szálaikon. Az eredmények alapján a gyártási paraméterek további optimalizálása szükséges. Továbbá megvizsgáltuk a PET oldhatóságát a Hansen-modell segítségével. A modell szerint több oldószerek is oldanák a PET-et, viszont a kísérleti eredmények arra utalnak, hogy savas oldószerek használata szükséges a részlegesen kristályos anyagszerkezetű PET feloldásához.

Köszönetnyilvánítás

Gergely Attila Levente köszöni az Erdélyi Múzeum-Egyesületnek a támogatást (Iksz. 407.8.1/2023).



2. ábra. A PET és különböző oldószerek Hansen-féle oldódási paraméterei. A tengelyeken a δD – diszperziós, δP – poláris, δH – hidrogénkötés-komponenseket jelentik

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Soong Y.-H. V., Sobkowicz M. J., Xie D.: *Recent Advances in Biological Recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) Plastic Wastes*. Bioengineering, 9. (2022) 98–124.
- [2] Rogalski J. J., Bastiaansen C. W. M., Peijs T.: *Rotary Jet Spinning Review – a Potential High Yield Future for Polymer Nanofibers*. Nanocomposites, 3. (2017) 97–121.
- [3] Qin Y., Qu M., Kaschta J., Schubert, D. W.: *Comparing Recycled and Virgin Poly (Ethylene Terephthalate) Melt-Spun Fibres*. Polymer Testing, 72. (2018) 364–371.
- [4] Vo P., Doan H., Kinashi K., Sakai W., Tsutsumi N., Huynh D.: *Centrifugally Spun Recycled PET: Processing and Characterization*. Polymers, 10. (2018) 680–693.
- [5] Jafari S., Hosseini Salekdeh S. S., Solouk A., Yousefzadeh M.: *Electrospun Polyethylene Terephthalate (PET) Nanofibrous Conduit for Biomedical Application*. Polymers for Advanced Techs, 31. (2020) 284–296.
- [6] Ellis D. A., Hanson M. L., Sibley P. K., Shahid T., Fineberg N. A., Solomon K. R., Muir D. C. G., Mabury S. A.: *The Fate and Persistence of Trifluoroacetic and Chloroacetic Acids in Pond Waters*. Chemosphere, 42. (2001) 309–318.
- [7] Hansen C. M.: *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [8] Fábián H., Gergely A.: *Design of a High Performance Fiber-Producing Machine*. Acta Materialia Transylvanica, 5. (2022) 62–65.
<https://doi.org/10.33924/amt-2022-02-03>
- [9] Reneker D. H., Yarin A. L., Fong H., Koombhongse S.: *Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning*. Journal of Applied Physics, 87. (2000) 4531–4547.