

Polikarbonátok – piaci helyzet és újrafeldolgozás

Tárgyszavak: gyártók; gyártókapacitások; fogyasztás; prognózis; újrahasznosítás; ismételt feldolgozás; degradáció.

A polikarbonát alkalmazási területei

A polikarbonátot (PC) főként átlátszó optikai célú berendezésekben és lemez formájában használják. Legnagyobb felhasználási területe a CD-lemezek és a gépkocsi-fényszórók lencséinek és házainak gyártása, de készítenek belőle átlátszó burkolatokat, biztonsági sisakokat, arcvédőket, különféle ipari tartályokat, élelmiszerdobozokat és edényeket, különféle villamos és elektronikai berendezéseket, repülőgép-alkatrészeket stb. Használják más polimerekkel készített keverékeit (ötvözeteit) is. Kaphatók belőle extrudálható, fröccsönthető és üreges test fúvására alkalmas típusok.

Kereslet/kínálat

*2003-ban a világon 2,3 M t PC-t adtak el. Az év első felében a piac nyomott volt az iraki háború és egy pánikot okozó új ismeretlen ázsiai betegség, a SARS miatt, mégis az év egészét tekintve 7%-os növekedést lehetett kimutatni 2002-höz képest, ami főként az európai piacnak volt köszönhető. Becslések szerint az európai fogyasztás kb. 20 E t-val, 470 E t-ra nőtt az előző évhez képest. A növekvő kereslet ellenére a kapacitások kihasználtsága 75–80% volt, mert a gyártókapacitás 400 E t-val nőtt. (A főbb gyártókat és kapacitásukat az 1. táblázat foglalja össze). A kereslet 2004 elején is tovább nőtt. Az optikai piac továbbra is erős, bár az európai gyártókat szorongatja az ázsiai import az olcsó dollár miatt. A **GE Plastics** Spanyolországban egy 150 E t-ás új PC gyártókapacitást helyezett üzembe.*

Árak

Európában a szerződéses árak 2004 első negyedében általános célú fröccsanyagok esetében tonnánként 2450–2950 EUR között mozogtak. Az árak viszonylag nyomottak voltak, és a vevők ellenállása miatt a gyártók nem

is tudtak áremelkedést kiharcolni. A nyereség éppen ezért azon a határon mozgott, ahol még egyáltalán érdemes gyártani, és ez instabilitást okozott. Az árak instabilitása arra ösztönözte a vevőket, hogy minél hosszabb távú megállapodásokat kössenek a szállítókkal.

1. táblázat

A világ polikarbonátgyártói

Cég	Üzemek telephelye	Gyártókapacitás, E t/év
Bayer	Antwerpen, Belgium	200
	Krefeld, Németország	260
	Baytown, Texas, USA	200
	Map Ta Phut, Thaiföld	170
Carbolux	Terni, Olaszország	20
Chimei, Asahi	Tainan, Tajvan	50
Dow Chemical	Stade, Németország	125
	Freeport, Texas, USA	80
Formosa Idemitsu Petrochemical	Yunlin, Tajvan	100
GE Plastics	Bergen op Zoom, Hollandia	170
	Cartagena, Spanyolország	130
	Burkville, Alabama, USA	190
	Mount Vernon, Indiana, USA	245
	Chiba, Japán	45
Idemitsu Petrochemical	Chiba, Japán	47
LG Dow Polycarbonate	Yosu Dél-Korea	70
Mitsubishi Engineering Plastics	Kashima, Japán	100
	Kurosaki, Japán	40
Policarbonatos do Brazil	Camacari, Brazília	15
SamYang Kasei	Chonju, Dél-Korea	85
Sumitomo Dow	Niihama, Japán	55
Teijin	Matsuyama, Japán	120
Teijin Polycarbonate Singapore	Pulau Sakra, Szingapúr	180
Thai Polycarbonate	Map Ta Phut, Thaiföld	60

Technológia

A PC gyártására két technológiát használnak: a határfelületi és az ömledékfázisú eljárást. A határfelületi technológiában a biszfenol-A-t oldószerben reagáltatják foszgénnel. A környezetvédelmi és árproblémák miatt

azonban a legtöbb gyártó keresi a foszgénmentes eljárások lehetőségét. Ennek egyik módja a difenilkarbonát átészterezése biszfenol-A-val, amelyet ömledékfázisú eljárásként emlegetnek, mert nincs benne oldószer. A **GE Plastics** és a **Bayer** cég már *kifejlesztette a maga foszgénmentes technológiáját*, a nagy ázsiai gyártók, a **Chimei-Asahi**, a **Teijin** és a **Mistubishi** dolgoznak rajta.

Kilátások

Úgy tűnik, hogy a kereslet 2004-ben is tovább nő, *az elkövetkező években évi 5-8%-os keresletnövekedést prognosztizálnak világszerte, és hasonló a nagyságrend Európán belül is.* Az optikai eszközök gyártásának növekedési üteme a korábbi évi 20%-os értékhez képest valamelyest lassult, de még mindig kétszerese a nemzeti jövedelem növekedési sebességének. Ahhoz még évek kellene, hogy a kereslet-kínálat egyensúlya kialakuljon, a 90%-os kihasználtság elérése csak 2008 körül várható. *Kínában továbbra is kétszámjegyű keresletnövekedés várható a következő években.* A **Teijin** cég Kínában egy 50 E t/év kapacitású üzemet épít, amely 2005 elején kezd el termelni, amit 2007-ben egy újabb 50 E t-ás üzem követ. A **Bayer** cég 2006-ban egy 100 E t kapacitású üzemet indít Kínában, amely teljes kapacitását (200 E t) 2010-re éri el. Ezekon kívül 7 további üzem építését tervezik 2005 és 2010 között.

Újrahasznosítás

Ma egy polimer alkalmazásakor nem elhanyagolható szempont, hogy hulladéká hasznosítható-e, és előnyös, ha a hulladékot ismételten műanyagként lehet feldolgozni.

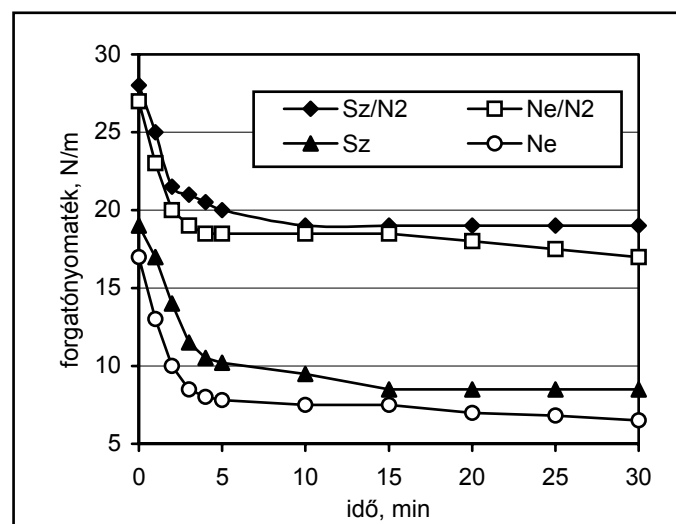
Ha a polikarbonátot megfelelően kiszárítják feldolgozás előtt, akkor csak termomechanikai degradációval kell számolni. Ha viszont víz van jelen, a hidrolízis miatt csökken az átlagos molekulatömeg, és jelentősen romlanak a mechanikai tulajdonságok. Ugyanezek az alapelvek érvényesülnek az újrafeldolgozáskor. Jelentős tulajdonságromlás csak akkor lép fel, ha nincs kielégítő előszárítás. Megfelelő szárítás után csak akkor degradálódik az anyag az újrafeldolgozás során, ha túl magas feldolgozási hőmérsékletet és/vagy nyomatékot alkalmaznak. Más polikondenzációs műanyagok (pl. PET) újrafeldolgozásakor megfigyelték, hogy ha előszárítás nélkül, de levegő kizárásával vagy nitrogénatmoszférában végezték az extrúziót, jelentős mértékben csökken a bomlás, ezért megvizsgálták, hogy hasonló hatás polikarbonát esetében is megfigyelhető-e.

A kísérletekhez a **GE Plastics Lexan 101** PC-jét használták. Az extrúziót egycsigás berendezésen végezték, 280–280–285–290 °C-os hőmérséklet-program és 100/min csigafordulat mellett. A gázelszívó berendezést a csiga közepénél helyezték el. Egyes degradációs kísérletekhez szakaszos Braben-

der gyúrókamrát használták 270 °C-on, 30/min fordulatszámmal. A vizsgálatokat szárítatlan és 130 °C-on legalább 24 h hosszát vákuumszekrényben szárított friss granulátummal végezték. Az anyagok mechanikai tulajdonságait sajtoló próbatesteken vizsgálták.

Az előkezelés és az kompaundálás körülményeinek hatása a degradációra

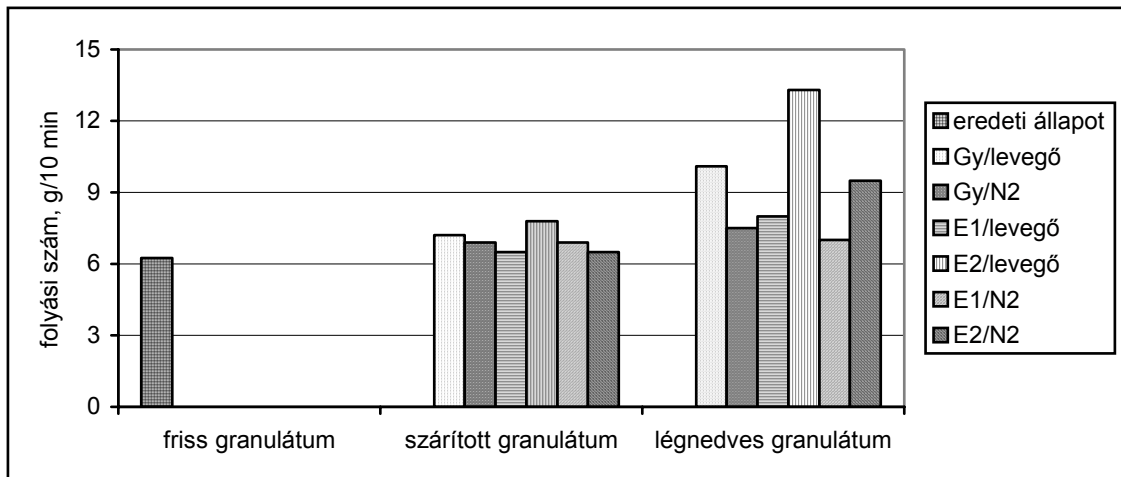
Az 1. ábrán a keverőkamrás kísérletek egy 270 °C-os, 30 perces keverési ciklusának nyomatókgörbéi láthatók. A nitrogénatmoszférában magasabbak a forgatónyomaték kezdeti értékei, mert a gáz valamelyest lehűti az ömledéket, de az egész mérés alatt magasabbak maradtak a nyomatókok. Az előszárított mintákkal mindig nagyobb nyomatókot mértek, ami azzal van kapcsolatban, hogy víz hiányában kisebb mértékű a hidrolitikus bomlás. A nagyobb egyensúlyi nyomatók mindenképpen a nagyobb viszkozitást és így a nagyobb molekulatömeget jelzi. A nitrogén jelenlétében mérhető nagyobb nyomatók részben a hőmérséklet-csökkenéssel, részben a kisebb degradációval magyarázható. Nitrogén jelenlétében az oxigén degradáló hatása is kisebb.



1. ábra A szárított (Sz) és légnedves (Ne) granulátumokon gyúrókamrában levegő és nitrogén jelenlétében mért forgatónyomaték az idő függvényében, 270 °C-on

Megvizsgálták az anyagok molekulatömeget feldolgozás előtt és után. Ennek egyik (indirekt) módszere a folyási szám (ömledéindex, MFI) meghatározása a feldolgozás előtt és után (2. ábra). A folyási szám minden esetben nő (ami a molekulatömeg csökkenését jelzi), de nem egyforma mértékben. A szá-

rítatlan granulátumok MFI értéke 6,25-ről a gyúrókamrás kezelés után 10-re nő, a legkisebb növekedés pedig a szárított, nitrogénatmoszférában gyúrt mintán volt megfigyelhető. A szárított, de levegőben gyúrt mintákon nagyobb az MFI-érték változása, ami arra utal, hogy a termomechanikai degradáció mellett a gyökös-lánchasadásos degradáció is szerepet játszik a tulajdonságtromlásban. Ha nitrogénatmoszférában végezték a kompaundálást, az előszárítás jelentősége is kisebb volt.



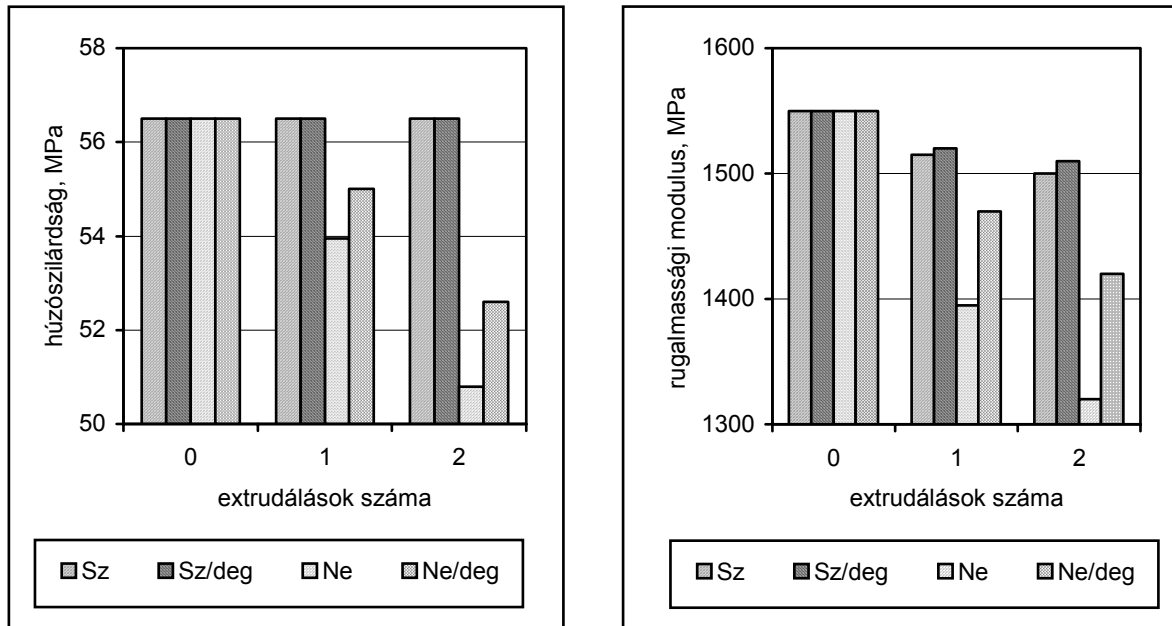
2. ábra A friss, a szárított és a légnedves PC granulátum folyási száma különböző feldolgozási műveletek után. (Jelölések: Gy – gyúrókamrában kezelve; E1, E2 – egyszer, ill. kétszer extrudálva, N2 – nitrogénatmoszférában.)

Az előkezelés és az extrúzió körülményeinek hatása a degradációra

Az alapvető összefüggések tisztázása után extrúziós kísérleteket végeztek hasonló körülmények között, és mérték az MFI változását (2. ábra). Az újrafeldolgozás hatását egyszeres és kétszeres extrúzióval szimulálták. Általánosságban elmondható, hogy az extrúzió kisebb mértékű degradációt okoz, mint a gyúrás/kompaundálás. Ennek fő oka az, hogy az extruderben kisebb a tartózkodási idő (80-90 s), mint a gyúrókamrában (30 min). Az MFI elsősorban ismételt extrúzió vagy szárítatlan anyag feldolgozásakor növekszik. Ha az extrudáláskor gázelszívást alkalmaznak, a szárítatlan polimer is kevésbé degradálódik. A gázmentesítés csökkenti a víz és az oxigén negatív hatását, gyakorlatilag szükségtelenné teszi az előszárítást. A 3. ábra a modulus és a szakítószilárdság változását mutatja a különböző körülmények között extrudált mintákon, egy vagy két extrúziós ciklus után. A folyási számhoz hasonlóan a többi mechanikai jellemzőn is érzékelhető a degradáció hatása, és a változá-

sok irányai is hasonlóak. A degradáció mértéke erősen függ az előkezelés és az extrúzió körülményeitől.

Összefoglalva: a PC újrafeldolgozásakor erős tulajdonságromlás csak akkor várható, ha az anyag nincs eléggé kiszárítva – ilyenkor erőteljes a hidrolitikus degradáció. Bizonyos mértékű termomechanikus degradáció a szárított anyagban is jelentkezik, amit részben az oxidatív lánchasadás erősít. Mind a hidrolitikus, mind az oxidatív lánctördelődést jó hatásfokkal vissza lehet szorítani, ha az extrúzió során gázelszívást vagy inert gázatmoszférát alkalmaznak.



3. ábra A PC minták húzószilárdsága és rugalmassági modulusa az extrúziós ciklusok számának függvényében. (Sz szárított, Ne légnedves granulátum, „deg” extrudálás alatti gázelszívást, „degázosítást” jelent)

Dr. Bánhegyi György

Polycarbonate. = European Chemical News, 80. k. 2087. sz. 2004. febr. 16–22. p.14.

La Mantia, F. P.; Correnti, A.: Influence of humidity on degradation and recycling of polycarbonate. = Macplas International, 4. sz. 2003. nov. p. 24–26.