



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

RÉZ DÁVID

TDK DOLGOZAT

ELASZTOMERREL MÓDOSÍTOTT RECIKLÁLT PET FIZIKAI
ÚJRAHASZNOSÍTHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA

Konzulensek:

Bordácsné Dr. Bocz Katalin

tudományos munkatárs

BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék

Slezák Emese

okleveles vegyészmérnök

Imsys Kft.

Dr. Ronkay Ferenc

fejlesztési csoportvezető

Jász-Plasztik Kft.

BUDAPEST, 2023

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani a munkatársaimnak a Jász-Plasztik Kft.-ben kiemelten: Dr. Ronkay Ferencnek, Földi Jánosnak, Dr. Molnár Bélának, illetve az Imsys Kft.-től Slezák Emesének és a BME Szerves Kémia és Technológia Tanszéktől Bordácsné Dr. Bocz Katalinnak.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	ii
Jelölések és rövidítések jegyzéke	v
1. Bevezetés	2
2. Szakirodalmi áttekintés.....	4
2.1. A PET tulajdonságai és csomagolóipari felhasználása	4
2.2. Újrahasznosítás.....	6
2.2.1. <i>Lerakás</i>	7
2.2.2. <i>Energia visszanyerés és elégetés</i>	7
2.2.3. <i>Fizikai újrahasznosítás</i>	7
2.2.4. <i>Kémiai újrahasznosítás</i>	9
2.2.5. <i>Biológiai újrahasznosítás</i>	10
2.2.6. <i>Az újrahasználat</i>	10
2.3. A kutatómunka előzményei és célkitűzés	11
2.3.1. <i>PET reaktív szivósítása</i>	11
2.3.2. <i>PET-EBAGMA blendek szerkezetvizsgálata</i>	12
2.3.3. <i>Célkitűzés</i>	13
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések	14
3.1. Felhasznált alapanyagok.....	14
3.1.1. <i>Reciklált PET</i>	14
3.1.2. <i>EBA-GMA</i>	16
3.2. Vizsgálati módszerek	16
3.2.1. <i>Mintakészítés</i>	16
3.2.2. <i>Oldatviszkózitás mérés</i>	18
3.2.3. <i>Húzóvizsgálat</i>	19
3.2.4. <i>Ütővizsgálat</i>	20
3.2.5. <i>Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat</i>	21
3.2.6. <i>Zsugorodás vizsgálat</i>	22
3.2.7. <i>Differenciális pásztázó kalorimetriai vizsgálat</i>	22
3.2.8. <i>Dinamikus mechanikus analízis</i>	24
4. Vizsgálati eredmények.....	25
4.1. A degradáció jellemzése a feldolgozás során.....	25
4.2. Az elasztomertartalom és az újrahasznosítás hatása az ütőszilárdságra.....	26

4.3. Az elasztomertartalom és az újrafeldolgozás hatása a statikus mechanikai tulajdonságokra és a zsugorodásra	32
4.4. Összefüggések a statikus és dinamikus mechanikai tulajdonságok között	37
4.5. A három fázis aránya és kapcsolata a mechanikai tulajdonságokkal	38
5. ÖSSZEFOGLALÁS	42
5.1. Magyar nyelvű összefoglaló.....	42
5.2. Angol nyelvű összefoglaló	43
5.3. További megoldásra váró feladatok	44
6. Felhasznált források.....	45
7. Mellékletek	48

JELÖLÉSEK ÉS RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
a	Mark-Houwink kitevő (Mark-Houwink exponent)	-
E	rugalmassági modulus (modulus of elasticity)	MPa
E'	tárolási modulus (storage modulus)	MPa
K	Mark-Houwink konstans (Mark-Houwink constant)	-
K _i	ütési szilárdság (impact strength)	J/m
L ₀	a szerszám belső hossza (internal length of tool)	mm
L _i	a próbatest hossza (length of test specimen)	mm
M _i	az ismétlődő egység molekulatömege (molecular weight of repeating unit)	g/mol
\bar{M}	átlagos molekulatömeg (average molecular weight)	g/mol
M _w	tömeg szerinti átlagos molekulatömeg (mass average molecular weight)	g/mol
T _g	az üvegesedési átmenet hőmérséklete (glass transition temperature)	°C
T _m	olvadáspont (melting point)	°C
X _c	kristályossági fok (degree of crystallinity)	%
X _m	a mobil amorf fázis aránya (mobile amorphous phase ratio)	%
X _r	a rideg amorf fázis aránya (brittle amorphous phase ratio)	%

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
ε	nyúlás (strain)	%
ρ	sűrűség (density)	g/cm ³
η	oldatviszkózitás (intrinsic viscosity)	dl/g
σ_{sz}	szakítószilárdság (tensile strength)	MPa
σ_y	folyási szilárdság (yield strength)	MPa
Δc_p	fajlagos hőkapacitás változás (specific heat capacity change)	J/(gK)

Δc_p^0	teljesen amorf PET fajlagos hőkapacitás változás (fully amorphous PET specific heat capacity change)	J/(gK)
ΔH_m	kristályolvadási entalpia (crystal melting enthalpy)	J/g
ΔH_m^0	a teljesen kristályos PET olvadási entalpiája (melting enthalpy of fully crystalline PET)	J/g
φ_{PTW}	az elasztomer tömegaránya (elastomer mass fraction)	-

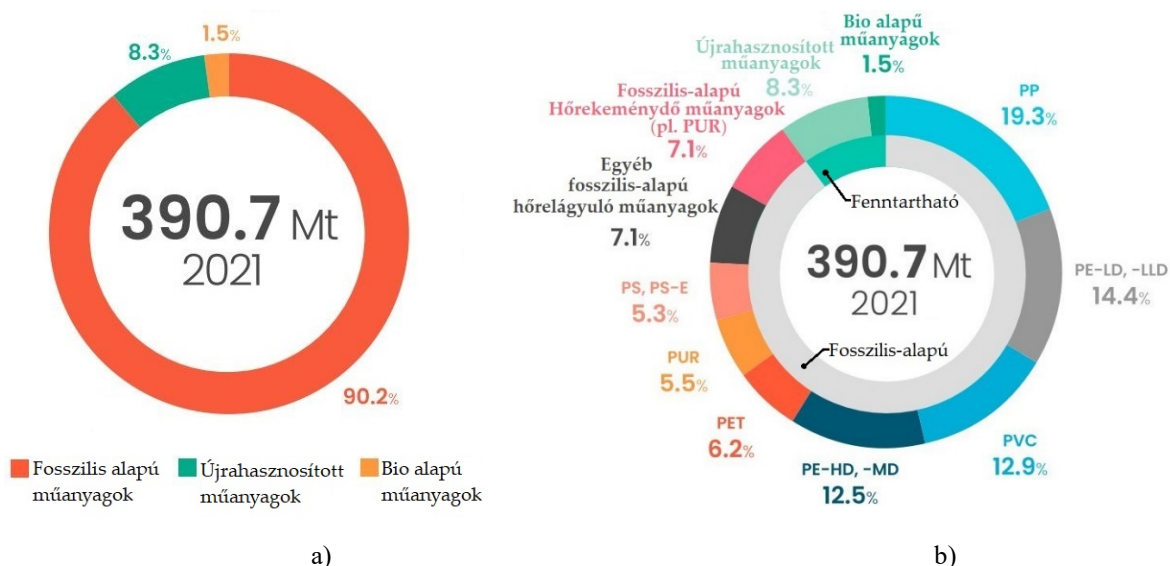
Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
1.ff	első felfűtés (first heating)
2.ff	második felfűtés (second heating)
1xfr	első fröccsöntés (first injection molding)
2xfr	második fröccsöntés (second injection molding)
1xgr	első granulálás (first granulation)
2xgr	második granulálás (second granulation)
3xgr	harmadik granulálás (third granulation)
BHET	bis(2-hidroxietyl)tereftalát (bis(2-hydroxyethyl) terephthalate)
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry)
DMA	dinamikus mechanikai analízis (dynamic mechanical analysis)
DMT	dimetiltereftalát (dimethylterephthalate)
EBA-GMA	etilén-butyl akrilát-glicidil metakrilát terpolimer (ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer)
EG	etilén-glikol (ethylene glycol)
HDPE	nagysűrűségű polietilén (high density polyethylene)
IV	oldatviszkozitás (Intrinsic viscosity)
KRF	kristályos fázis (crystalline phase)
MAF	mobilis amorf fázis (mobile amorphous fraction)
MHET	monohidroxietyl tereftálsav (monohydroxyethyl terephthalic acid)
MHETáz	monohidroxietyl tereftalát hidroláz (monohydroxyethyl terephthalate hydrolase)
OPET	eredeti poli(etilén-tereftalát) (original polyethylene terephthalate)

PET	poli(etilén-tereftalát) (polyethylene terephthalate)
PETáz	polietilén-tereftalát hidroláz (polyethylene terephthalate hydrolase)
PS	polisztirol (polystyrene)
PTW	PTW típusú etilén-butil akrilát-glicidil metakrilát terpolimer (PTW type ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer)
PVC	poli(vinil-klorid) (poly(vinyl chloride))
RAF	rideg amorf fázis (rigid amorphous fraction)
RPET	reciklált poli(etilén-tereftalát) (recycled polyethylene terephthalate)
SSP	szilárdfázisú polikondenzáció (solid state polycondensation)
TPA	tereftálsav (terephthalic acid)

1. BEVEZETÉS

2021-ben 390,7 Mt műanyagot termelt az ipar világ szinten. Az előállított polimer nyersanyag szerinti megoszlását az **1.a. ábra** mutatja be. Látható, hogy nagy többségben a fosszilis alapú műanyagok vannak jelen az iparban, kisebb százalékban a használat után újrahasznosított műanyagok és a bio alapú műanyagok. A fosszilis alapú műanyagok eloszlását az **1.b. ábra** mutatja, ebből 6,2 %-ot tesz ki a poli(etilén-tereftalát) (PET), ami 21,8 Mt műanyagot jelent, és ehhez adódik még hozzá a műszálgártáshoz előállított mennyiség [1]. Globálisan 2022-ben 87,16 Mt PET-et állítottak elő [2].



1. ábra: a: Termelés eloszlás a műanyag eredete szerint és b: alapanyag megoszlás műanyag típus szerint [1]

A csomagolóiparban rengeteg egyszer használatos termék készül, ami vásárlás után nem sokkal már hulladékként végzi, mint például a PET palackok. A hulladékká vált műanyag termékek a környezetre és az élővilágra egyre nagyobb veszélyt jelentenek, például a talajban felgyülemelő mikroműanyagok károsítják a talaj élővilágát [3]. A 2000-es évektől tekintik szennyező anyagnak a mikroműanyagokat, amelyekhez általában az 5 mm-nél kisebb műanyag darabkákat sorolják.

A műanyag hulladék gyűjtése egyre nagyobb arányban történik szelektíven, így egyes frakciók a személtlerakók, illetve szemétegetők helyett az újrahasznosítási körforgásba kerülnek be. A természetbe jutott hulladék visszagyűjtésére is egyre nagyobb hangsúlyt fektetnek, például 2020-ben 39.500 palackot gyűjtöttek össze a Tiszából a PET Kupa

rendezvény keretében [4]. A magyarországi hulladékkezelés is nagy változásokon megy keresztül. Új hulladékgazdálkodási rendszer lépett életbe 2023. július 1-től, miszerint a települési hulladék begyűjtését, kezelését és számlázását a MOHU MOL Hulladékgazdálkodási Zrt. vezeti, kiszervezi alvállalkozóknak, ezzel központosítja a hulladékkezelést. A tervek szerint 2024. január 1-től bevezetésre kerül a belföldön forgalomba hozott kötelező visszaváltási díjas termékek visszaváltási rendszere (DRS), ami által a meghatározott 0,1-3 l műanyag, fém és üveg italcsomagolások visszaválthatók lesznek [5]. A gyártók és kereskedők visszaváltási díjat fognak felszámolni, de a visszaváltáskor a fogyasztó ezt visszakapja, ezzel motiválni fogják az egyszer használatos palackok szelektív gyűjtését [6].

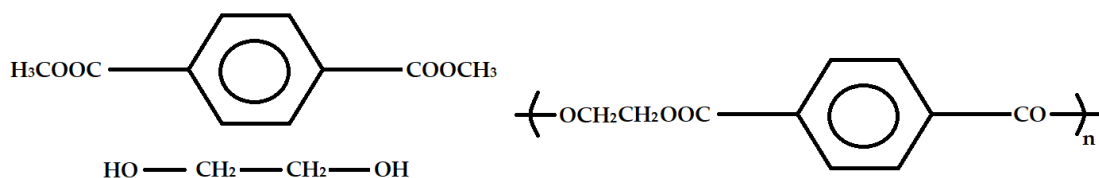
Emellett több nagyvállalat is szorgalmazza a gyártásközi és fogyasztói hulladék visszagyűjtését és fizikai újrahasznosítását. Ilyen újrafeldolgozó üzem működik például Jászapátin a Jász-Plasztik Kft. gyárrészlegeként, ahol óránként 3 tonna használt palackot dolgoznak fel, és készítenek darálékot belőle, majd a nagyrédei üzemben termoformázott termékeket gyártanak belőle, mint például tojástartót. A fizikai újrahasznosítás következtében a ridegen viselkedő alapanyagot már nem használják fel nagyobb hozzáadott értéket képviselő termékekhez, ami az alapanyagban rejlő lehetőségek kiaknázatlanságát jelenti.

A kutatócsoport, ahova csatlakoztam, évek óta sikeresen dolgozik a reciklált PET ütésállóságának növelésén, reaktív elasztomerrel történő szívósítást alkalmazva [7], [8]. A dolgozatom célja, hogy vizsgáljam a fejlesztett reciklált PET-elasztomer blendék fizikai újrahasznosítását, hiszen a fejlesztett anyagból gyártott termékek esetében ez is fontos szempont. A ridegebb és rosszabb mechanikai tulajdonságokkal rendelkező reciklált PET-et elasztomerrel szívósítva mechanikai úton újra feldolgozom. Vizsgálom, hogy az elasztomertartalom és az ismételt feldolgozás hogyan befolyásolja a keverékek mechanikai, termikus és fázisszerkezeti jellemzőit.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A PET tulajdonságai és csomagolóipari felhasználása

A PET egy részben kristályos, hőre lágyuló, hidrofil, polikondenzációval előállított tömegműanyag, amit az 1940-es évek közepén az Egyesült Államokban szintetizáltak először a DuPont vegyészei tereftálsavból és etilénlikolból [9]. Kémiai szerkezete és monomerjei a **2. ábrán** láthatóak.



2. ábra: PET monomerjei és ismétlődő egysége [10]

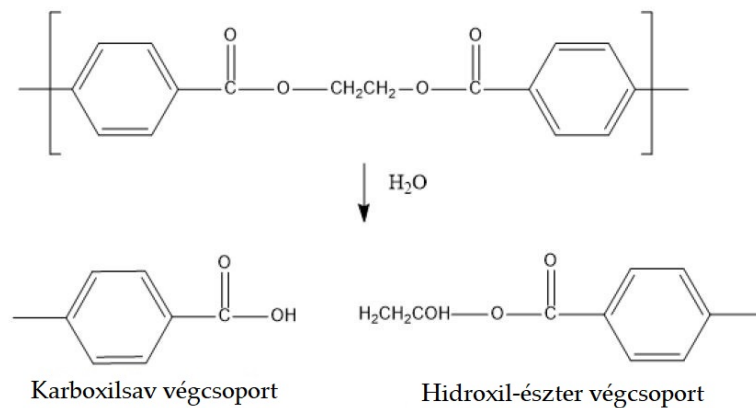
A PET néhány fizikai tulajdonságát az **1. táblázat** tartalmazza [11],[12]:

Név	Jelölés	Érték (mértékegység)
Olvadáspont	T_m	250–255 °C
Üvegesedési hőmérséklet	T_g	69–115 °C
Sűrűség	ρ	1,41 g/cm ³
Oldatviszkozitás	η	0,45-1,2 dl/g
Szakítószilárdság	σ_{sz}	50 MPa
Rugalmassági modulus	E	1700 MPa
Nyúlás	ϵ	4 %
Ütési szilárdság	K_i	90 J/m
Vízfelvétel (24 óra)	-	0,5 %
Ismétlődő egység molekulatömege	M_i	192 g/mol
Átlagos molekulatömeg	\bar{M}	30.000–80.000 g/mol

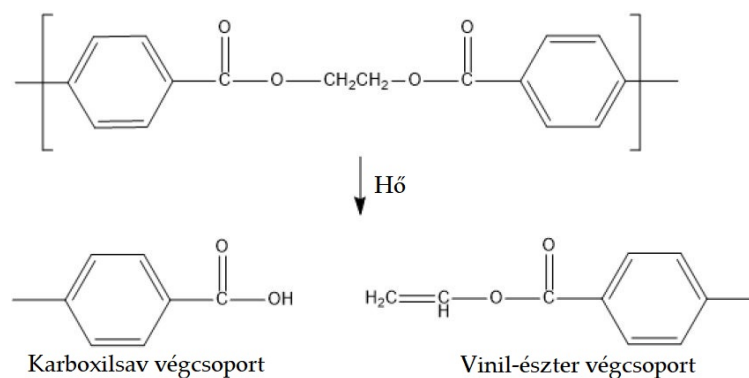
1. táblázat: PET fizikai tulajdonságai

A PET-et legnagyobb részben folyadéktartályok (palackok) [13], és kisebb részben elektronikus műszerek, autóiipari termékek, háztartási cikkek, világítástechnikai termékek, elektromos szerszámok, anyagmozgató berendezések és sportszerek gyártására használják. Előszeretettel alkalmazzák fóliák és szálak készítésére. Jó mechanikai, hőállósági és gázzáró tulajdonságokkal rendelkező filmek készíthetők belőle biaxiális orientációval, ahol emelt hőmérsékleten végzett nyújtással biztosítják a kívánt jellemzőket [12].

A PET molekulaláncok a feldolgozás során degradációra hajlamosak. Többszöri újrafeldolgozása során hidrolízis (**3. ábra**) vagy termikus bomlás (**4. ábra**) hatására a molekulatömeg csökken, ami által az anyag nagymértékű ridegedése tapasztalható, ami korlátozza felhasználhatóságát [14].



3. ábra: PET hidrolízise [15]



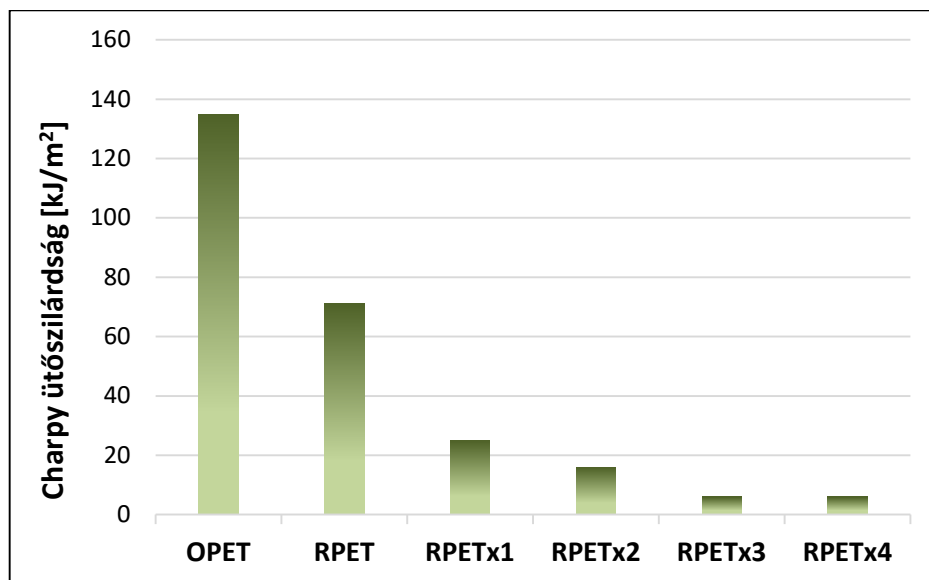
4. ábra: PET termikus bomlása [15]

Egy svéd szakdolgozat szerzője összehasonlítja az eredeti és többszöri mechanikai újrahasznosítás során nyert reciklált PET tulajdonságait [15]. Az eredményeket a **2. táblázat** foglalja össze. Lényeges változás a molekulatömegnél és a hozzá kapcsolódó határviszkózitásnál tapasztalható, mindkettő csökkenő tendenciát mutat.

	η [dl/g]	\bar{M} [g/mol]	T_g [°C]	T_m [°C]	σ_y [MPa]	E [MPa]
OPET	0,83	68.300	77,6	244,3	53,5	2.236
RPET	0,80	64.500	78,1	246,1	54,8	2.003
RPETx1	0,75	59.100	77,6	246,5	53,8	2.102
RPETx2	0,68	51.100	77,8	245,7	53,4	2.144
RPETx3	0,66	49.100	77,3	246,7	54,4	2.025

2. táblázat: PET tulajdonság változása újrahasznosítás következtében [15]

López és társai [16] eredeti PET többszöri feldolgozásával modellezték a mechanikai újrahasznosítást. Öt extrudálási ciklus alatt megfigyelték, hogy az anyag ütőszilárdsága (5. ábra) és átlagos molekulatömege jelentősen csökkent, emellett a minták modulusa növekedett, a szakadási nyúlása pedig csökkent.



5. ábra: Ütőszilárdság változása az újra feldolgozás hatására [16]

2.2. Újrahasznosítás

Ebben az alfejezetben ismertetem a PET újrahasznosításának lehetőségeit. Az újrahasznosítás alternatíváit az 6. ábra szemlélteti, fentről lefelé haladva a környezetre egyre nagyobb terhet jelentő lehetőségekkel.



6. ábra: Hulladék piramis [17]

2.2.1. Lerakás

A legkevésbé környezettudatos, ám itthon annál elterjedtebb megoldás a hulladéklerakók létesítése, helyigényüket azonban egyre kevesebb országban tudják fedezni. Hosszútávú kockázatot jelentenek a talaj és a felszín alatti vizek állapotára a csapadékkal kimosódó adalékanyagok és bomlástermékek miatt. A fenntarthatósági elveknek sem felelnek meg, hiszen a műanyaggyártáshoz használt nyersanyagból semmit sem nyernek vissza [18].

2.2.2. Energia visszanyerés és elégetés

Az égetés csökkenti a hulladéklerakóba kerülő műanyag mennyiségét, de a levegőbe kerülő halogének, dioxinok és furán vegyületek potenciális környezet- és egészségkárosító hatással rendelkezhetnek. Előnye, hogy visszanyerhető a polimerben tárolt energia egy része [18].

2.2.3. Fizikai újrahasznosítás

A felhasznált eredeti anyag mennyiségét leghatékonyabban újrahasznosítás útján lehet csökkenteni. Az alkalmazható technológiákat, és azok sikerességét azonban befolyásolja a regranulátum minősége, különös tekintettel a jelenlévő szennyezőanyagokra. A fogyasztói

PET hulladékra meghatározott újrafeldolgozhatósági minimum követelményeket a **3. táblázat** foglalja össze [12].

Jellemző	Érték
Oldatviszkozitás	>0,7 dl/g
Kristályolvadási hőmérséklet	>240 °C
Víztartalom	<0,02 tömeg%
Szemcseméret	0,4 mm<D<8 mm
PVC tartalom	<50 ppm
Poliolefin tartalom	<10 ppm

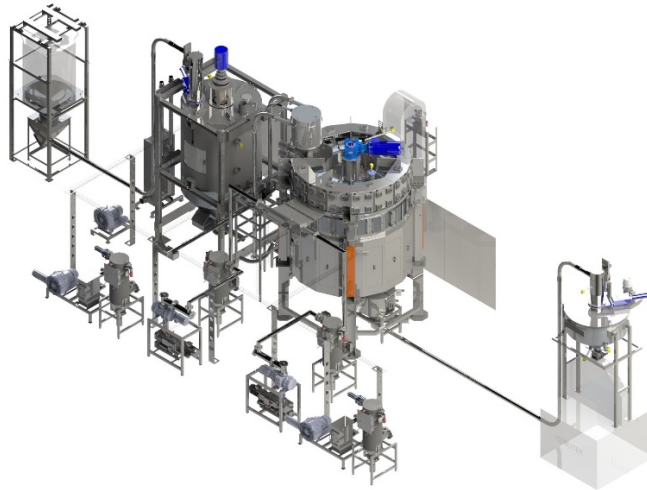
3. táblázat: PET újra feldolgozhatósági minimum követelményei

A fizikai újrahasznosítás 4 fő lépésre tagolható. A begyűjtött anyagot először válogatják, majd aprítják, mossák és szárítják. Ezután megömlesztik a polimert, és regranulátumot vagy közvetlenül terméket állítanak elő belőle. A gyártásközi hulladék általában tiszta, míg a fogyasztóktól visszagyűjtött gyakran tartalmaz szennyezőket (fém, címke), amelyeket fontos eltávolítani.

A különböző műanyagok szétválasztását sűrűségkülönbség, illetve kémiai szerkezetanalízis segítségével végzik. A poliolefinek (polipropilén (PP), polietilén (PE)) úsznak a vízben, míg a PET, poli(vinil-klorid) (PVC) vagy polisztirol (PS) lesüllyednek. A közeli infravörös spektroszkópia (NIR) a mintákra besugárzott fény elnyelése vagy visszaverése alapján képes azonosítani a polimereket. A tisztított, válogatott PET darálékot vagy granulátumot ezután extrúzióval, fröccsöntéssel, extrúziós vagy fröccsfúvással dolgozzák fel, de akár szálát is húzhatnak belőle [19].

Az elmúlt évtizedekben számos technológiát fejlesztettek ki a palackhulladék élelmiszeripari minőségű tisztítására és a molekulatömeg csökkenés kompenzálására, amelyhez szilárdfázisú polikondenzációt (SSP) és láncnövelő adalékokat használnak [13]. Az SSP-t úgy végzik, hogy először az alacsony molekulatömegű reciklált PET granulátumot az üvegesedési és olvadási hőmérséklet között melegítik (200-250 °C) nagy vákuum alatt, 3-5 órán keresztül. Utókkondenzáció következik be és a keletkező melléktermékeket és a regranulátumban maradt káros anyagokat a vákuum eltávolítja („super-cleaning”) és az IV

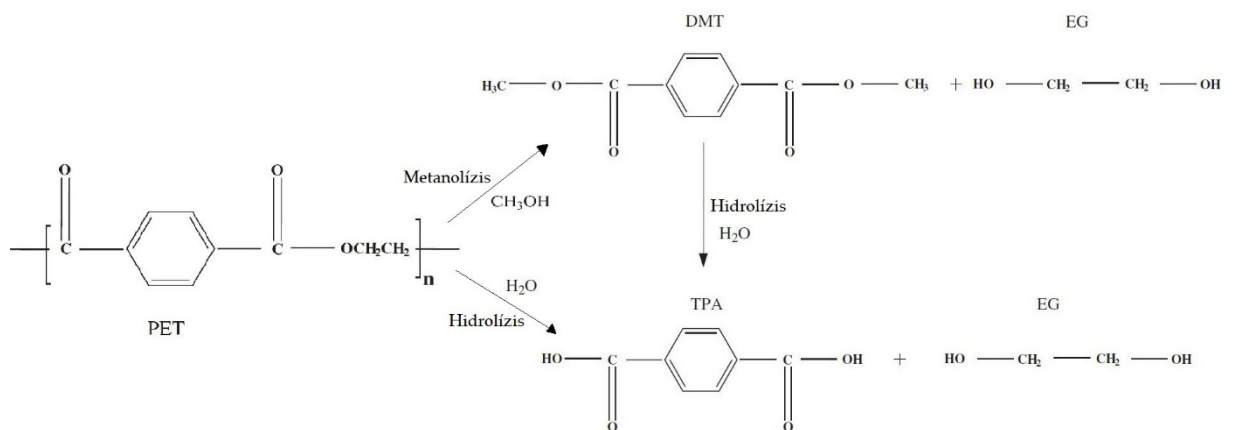
értékét nagy mértékben növelheti. Tehát a kapott polimerek általában nagy molekulatömegűek, alacsony karboxil és acetaldehidtartalommal rendelkeznek, és felhasználhatók italos palackokhoz [20]. A folyamatok a **7. ábrán** látható szilárdfázisú polikondenzációs reaktorban játszódnak le.



7. ábra: Szilárdfázisú polikondenzációs reaktor [21]

2.2.4. Kémiai újrahasznosítás

A kémiai újrahasznosítás során a PET-et teljesen vagy részben depolimerizálják, ezzel monomerekhez és oligomerekhez jutnak. A PET láncok lebonthatóak vízben (hidrolízis), metanolban (metanolízis) vagy egyéb alkoholokban (etilén-glikol) is. A keletkező termékek kémiai szerkezetét az alkalmazott reagens befolyásolja. A kémiai újrahasznosítás legfőbb hátránya, hogy magas az üzemeltetési költsége [12]. A főbb bontási folyamatokat a **8. ábra** mutatja be.



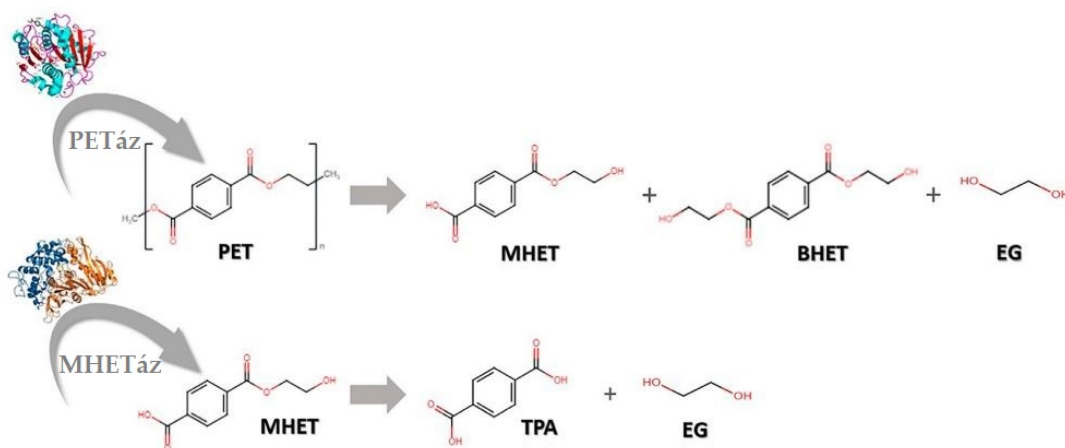
8. ábra: PET kémiai lebontása metanollal és vízzel [22]

2.2.5. Biológiai újrahasznosítás

A polimer lebonthatósága különböző tényezőktől függ, mint például a termék alakja, mérete, a polimer molekulatömege, és a különböző adalékanyagok. Bár a PET-et biológiailag nem lebomlónak tekintik, számos kutatás sikerrel járt a mikroorganizmusokkal vagy enzimekkel való bontással. A biológiai módszerek ígéretesek, és környezetbarát megoldások lehetnek a hulladék lebontására.

A kutinázok mind az alifás, mind az aromás poliészterekben található észterkötéseket képesek hidrolizálni, ezért széles körben alkalmazhatók polimerek lebomlási vizsgálataiban. Ezzel szemben a poli(etilén-tereftalát) hidroláz (PETáz) csak az aromás poliészterekben található észterkötéseket képes hidrolizálni, de 5,5-120-szor nagyobb aktivitást mutat a többi enzimhez képest a PET-tel szemben [2].

A PET lebontható alkotó elemeire PETáz (mely baktérium zöld algával termelhető) és monohidroxietil tereftalát hidroláz (MHETáz) enzimek segítségével, így visszanyerve a kőolajalapú észterkötésű tereftálsavat (TPA) és etilenglikolt (EG). A folyamat a **9. ábrán** látható. Bár a PET hidrolízis hatékonysága még alacsony, de a bontó enzimek további módosításában sok lehetőség van [2],[23].



9. ábra: A PET biológiai lebomlása [2]

2.2.6. Az újrahasználat

Az újrahasználat is egy alternatíva, a hulladék piramis második legjobb eleme, de ez sok esetben nem összeegyeztethető a gazdasági érdekekkel. Sok ember szereti mégis újrahasználni változatos módon a PET palackokat, mint például darázs csapda, madáretető (**10. ábra**) építés, vagy kulcsként történő alkalmazás [24].



10. ábra: PET palack újrahasználata madáretetőként [24]

Bár vannak úgynevezett többutas palackok, ezek régebben forgalomban voltak, de most már nem tartják őket biztonságosnak, mert csak a felületet lehet megtisztítani a mosás során, az esetlegesen az anyagba diffundált szennyezőket azonban nem lehet eltávolítani. Így ezeket nem ajánlott újra használni élelmiszer tárolására. Ezt a problémát oldja fel a fizikai újrahasznosításkor használható „super-cleaning” technológia [13], bár ez még költséges.

Ezzel szemben az általános fizikai újrahasznosítás sokkal elterjedtebb, de fő problémája az általa okozott ridegedés. Elasztomerrel történő adagolással ez kompenzálható, és ilyen típusú blend újrahasznosíthatóságának vizsgálata a tanulmányom fő célja.

2.3. A kutatómunka előzményei és célkitűzés

Ebben az alfejezetben ismertetem a munkámat megelőző kutatásokat a reaktív szívósítás területén, valamint ismertetem dolgozatomban célját.

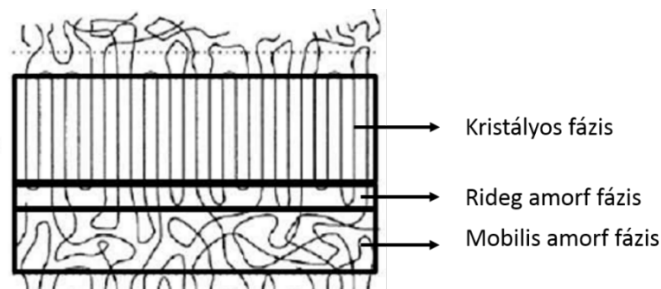
2.3.1. *PET reaktív szívósítása*

A Bocz és társai által végzett korábbi vizsgálatokból [8] kiderült, hogy az etilén-butil akrilát-glicidil metakrilát terpolimerrel (EBA-GMA) történő szívósítás hatékonyabb, ha a mátrix újrahasznosított, mint ha eredeti PET-ből készült. Az Izod-ütőszilárdság értékek 10% EBA-GMA tartalom felett az RPET esetében meredeken emelkedtek, míg az OPET esetében hasonló javulás csak 20%-os elasztomerarányánál volt tapasztalható. Ennek oka a rövidebb, degradáltabb polimerláncokból eredő reaktív funkciós csoportok (hidroxil, karboxil) magasabb koncentrációja. E megfigyelés alapján OPET-RPET-EBA-GMA keverékeket állítottak elő, és az ütőállóság jelentősen javult. A csökkent molekulatömegű RPET láncok szívósságfokozó határfázist (TEI) képeztek, és jobb kompatibilitást biztosítottak.

A TEI jelentőségét PET-elasztomer keverékekben Ronkay és munkatársai tovább vizsgálták [7]. A kutatás kimutatta, hogy a PET nedvességtartalmának optimalizálása a reaktív extrudálás előtt elősegítheti a polimer hidrolitikus lebomlását, így a feldolgozás során létrejöhethet az erősen reaktív határfázis. Következésképpen pusztán a PET szárításának elhagyásával az ütőszilárdság 6-szoros javulását sikerült elérni.

2.3.2. PET-EBAGMA blendek szerkezetvizsgálata

Az újabb tanulmányok alapján háromfázisú modellel írható le a PET morfológiája [25]. Az amorf fázis két, különböző tulajdonsággal rendelkező részből áll. A kristályos fázis (KRF) mellett közvetlenül elhelyezkedik el a rideg amorf fázis (RAF), melynek molekulái kevésbé mozgékonyak. Tovább távolodva a rendezettségől a mobilis amorf fázis (MAF) következik, melyben a láncok szabadabban mozognak, ez a klasszikus modellben az amorf fázisnak feleltethető meg. Tehát a KRF, a RAF és a MAF mennyisége együtt befolyásolja a termék mechanikai tulajdonságait. A PET háromfázisú modellje a **11. ábrán** látható.



11. ábra: PET morfológiai modellje [26]

Ronkay és munkatársai a hőkezelés hatását vizsgálták RPET-EBA-GMA keverékeknél [27]. A mintákat 150 °C-on 0-20-40-60-60-180 s hőkezelésnek vetették alá, és a morfológiát a háromfázisú modellnek megfelelően elemezték. Az EBA-GMA tartalom növelése a kezeletlen minták esetében a rideg amorf fázis (RAF) nagyobb arányát eredményezte. A kristályosítás során azonban a RAF mozgékony amorf fázissá (MAF) történő relaxációja és a kristályosodás együttesen befolyásolta a három fázis mennyiségét és közvetve a mechanikai tulajdonságokat. Az előbbi rövidebb (20-40 s) hőkezelési időnél kissé magasabb ütőszilárdság értékeket eredményezett.

2.3.3. *Célkitűzés*

Korábban az ilyen szívósított polimer keverékeknek az újrahasznosítását még nem vizsgálták. Érdemes elemezni, hogy hogyan alakul a szerkezetük. Vizsgálni mennyire változnak meg a mechanikai és morfológiai tulajdonságaik. Megállapítást tenni, hogy az újrafeldolgozott blend alkalmas-e még műszaki termékek gyártására.

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

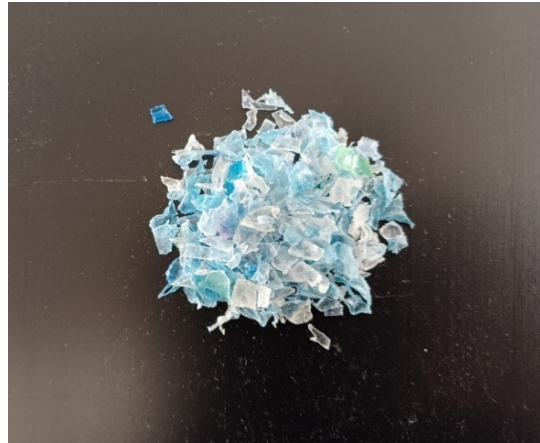
3.1. Felhasznált alapanyagok

Ebben az alfejezetben ismertetem az alkalmazott alapanyagokat és a legfontosabb fizikai-kémiai jellemzőiket.

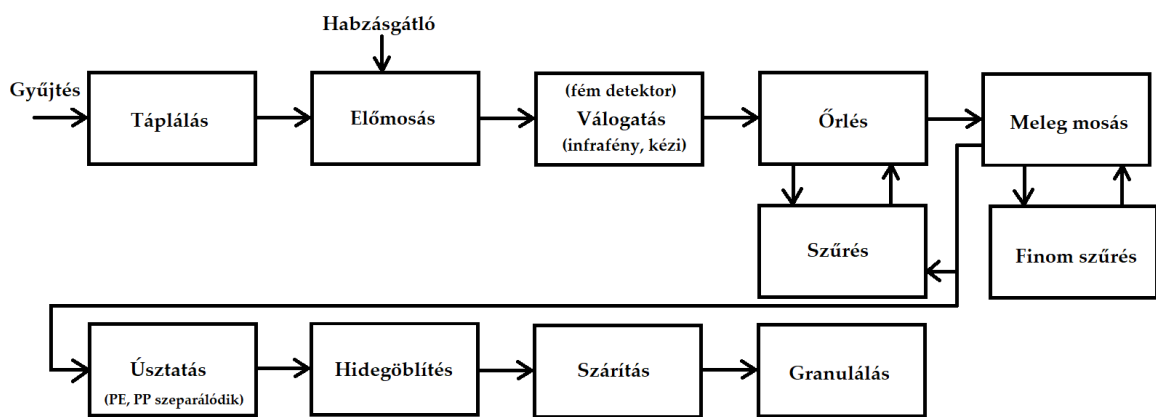
3.1.1. *Reciklált PET*

Mátrix anyagként újrahasznosított, ipari minőségű PET darálékot (RPET) (JP Pack Kft., Magyarország) alkalmaztam, amely a **12. ábrán** látható. A darálék külföldi és belföldi gyűjtésű PET palackokból származik. A palackok újrahasznosítási folyamatát a **13. ábra** mutatja be.

A PET palackok bálázva érkeznek az újrahasznosító üzembe. A bálák bontását követően a palackok futószalagra kerülnek és eltávolítják belőlük a mágnesezhető fémszennyezéseket. A kisméretű szennyezőanyagokat száraz rostálás révén választják el. Ezután vizes-marószódás előmosás következik a címkék eltávolítására. A válogatósor nagy sebességű kamerák, infravörös spektroszkópia és sűrített levegős szelepszor révén választja el a nem megfelelő színű és anyagú palackokat. A palackok elválasztását manuális utóválogatással egészítik ki. A PET darálékot nedves őrléssel készítik, majd mossák. Mivel a kupakot sokszor nem választják el a palackoktól, erre az őrlést követően van lehetőség. A poliolefinnek közül főként a nagysűrűségű polietilén (HDPE) van jelen, amelynek sűrűsége kisebb a víznél, így úsztatásos módszerrel hatékonyan elválasztható. Ezután öblítik és szárítják a darálékot: a magas nedvességtartalom ugyanis feldolgozási problémákhoz vezet. A nem mágnesezhető fémszennyezőket örvényáramú szeparátorral válogatják külön. A PET darát Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) segítségével utóválogatják, majd a terméket flexibilis vászonzsákokba (big bag) töltik, és további felhasználásig vagy szállításig raktározzák.



12. ábra: RPET daralék



13. ábra: Palack újrahasznosítási folyamat

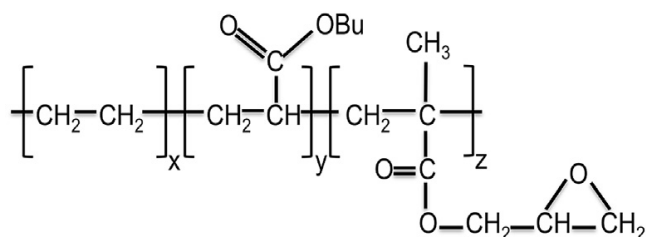
Az újrahasznosított alapanyag fontosabb adatait a 4. táblázat foglalja össze:

Jellemző	Teszt módszer	Eredmény
Szín	Szemrevételezés	Világoskék
Alak	Szemrevételezés	Daralék, por
Por frakció	MSZ EN 15348	<1 %
Térfogati sűrűség	Belső módszer	222,3 kg/m ³
Nedvességtartalom	MSZ EN 15348	<1 %
IV	ASTM D4603	0,67-0,77 dl/g
Oladási hőmérséklet	MSZ EN ISO 11357-3	250 ± 15 °C
Fém frakció	Belső módszer	<16000 mg/kg
Szennyező tartalom	MSZ EN 15348	<3 %

4. táblázat: PET daralék technikai adatlapjának kivonata

3.1.2. EBA-GMA

Szívósító adalékanyagként EBA-GMA-át (PTW) alkalmaztam, ami egy 66,75% etilént, 28,00% butil-akrilátot és 5,25% glicidil-metakrilátot tartalmazó nem térhálós elasztomer. A **14. ábrán** látható a molekuláris szerkezete és a **15. ábrán** a granulátum. A PTW molekuláris szerkezetének jobb végén található epoxi gyűrű felnyílásával reaktívan tud kapcsolódni a PET láncvégekhez.



14. ábra: A PTW kémiai szerkezete [28]



15. ábra: PTW granulátum

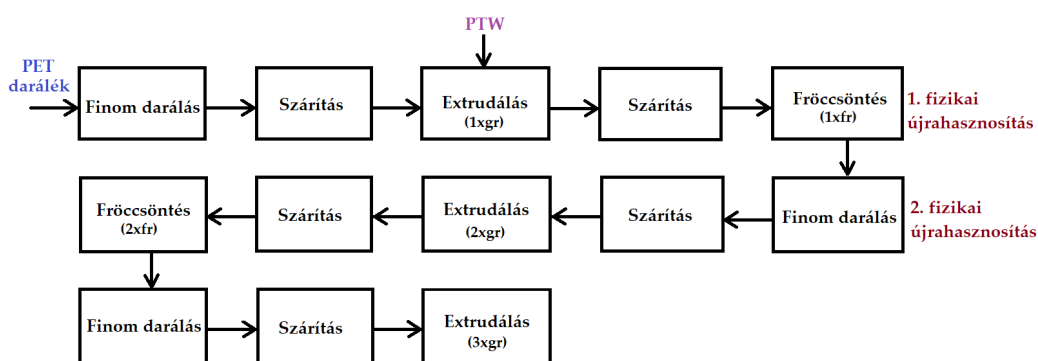
3.2. Vizsgálati módszerek

Ebben az alfejezetben mutatom be a kísérleteim során alkalmazott mintakészítési és vizsgálati módszereket.

3.2.1. Mintakészítés

A mintakészítés folyamatát a **16. ábra** mutatja be. A palack darálékot finomabbra daráltam egy SM 300 (Retsch) típusú darálóval (**17.a. ábra**), hogy az adagolás könnyebb legyen az extrúzió során. Feldolgozás előtt egy UF1060 (Mettler) típusú, meleg levegős szárítóban (**17.b. ábra**) 4 órán keresztül szárítottam az alapanyagot 160 °C-on, majd 1 órát 100 °C-on,

hogy a PTW ne olvadjon meg már a garatban, mert akkor probléma lenne az adagolással. Ezt a szárítási folyamatot később minden feldolgozási művelet előtt megismételtem, hogy a víztartalmát csökkentsem. Majd egy LTE 26-48 (Labtech Scientific) típusú, ikercsigás extruderrel (17.c. ábra) granulátumot készítettem adott mennyiségű (0-5-10-15-20%) EBA-GMA hozzáadásával, amelynek paramétereit az 5. táblázat tartalmazza. Végezetül fröccsöntöttem egy ES 200/45 HL – V (Engel) típusú, egykörös hidraulikus fröccsöntőgéppel (17.d. ábra) ISO piskóta próbatesteket (M/1. ábra), amelynek paramétereit a 6. táblázat foglalja össze. Majd ezt a folyamatot megismételtem, hogy modellezem a fizikai újrahazsnosítást. Az utolsó feldolgozási ciklus után a kapott regranulátumot mint alapanyagot még jellemzésnek vettem alá.



16. ábra: A mintakészítés folyamata

Hengerhőmérséklet [°C]	255-265	Elhúzási sebesség [m/min]	25,2
Motorterhelés [%]	27-45	Szerszám végi nyomás [bar]	37-52
Csiga fordulatszám [1/min]	80	Granulátum hossza [mm]	3,25

5. táblázat: Az extrúzió paramétereit

Szerszám hőmérséklet [°C]	45-55	Henger hőmérséklet [°C]	270-285
Fröccs idő [s]	5	Fröccs sebesség [mm/s]	70
Utónyomási idő [s]	6-10	Utónyomás [bar]	70-75
Hűtési idő [s]	20-27	Szárítási idő [h]/ hőm. [°C]	4/160
Csiga fordulatszám [1/min]	480	Csiga átmérő [mm]	30

6. táblázat: A fröccsöntés paramétereit



a)



b)



c)

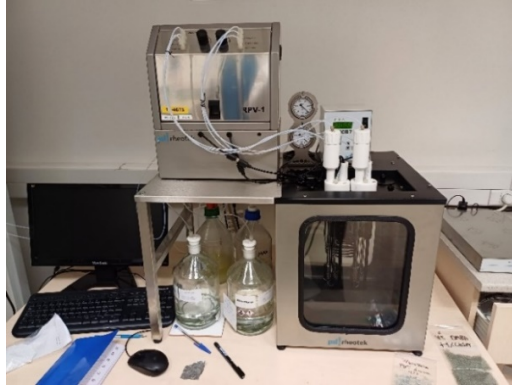


d)

17. ábra: a: Daráló b: Száritószekrény c: Extruder d: Fröccsöntőgép

3.2.2. Oldatviszkozitás mérés

A palack darálékot és a 0% PTW tartalmú granulátumokból, illetve próbatestekből kivágott mintákat feloldottam 100 °C-on fenol – 1,1,2,2,-tetraklór-etán (60:40) keverékében, és 0,5 g/dl koncentrációs oldatot készítettem belőlük. Az oldatok 30 °C-on mért átfolyási idejéből meghatároztam egy RPV-1 (PSL Rheotek) típusú IV mérő berendezés (18. ábra) segítségével a minták oldatviszkozitását.



18. ábra: Oldatviszkózitás mérő

Egy polimer átlagos molekulatömege meghatározható a Mark-Houwink egyenlettel a határviszkózitás felhasználásával. A konstansok pontos értéke hőmérséklet, oldószer és polimer típusára adott korábbi kutatásban [29].

$$\eta = K \cdot M_w^a \rightarrow M_w = \sqrt[a]{\eta/K} \quad (1)$$

ahol: $K = 0,0011$ [–] Mark-Houwink konstans

$a = 0,64$ [–] Mark-Houwink kitevő

M_w tömeg szerinti átlagos molekulatömeg [g/mol],

η oldatviszkózitás [dl/g]

3.2.3. Húzóvizsgálat

A próbatesteket 50 mm/min húzósebességgel és 115 mm befogási hosszal szakadásig terheltem, miközben számítógép rögzítette az elmozdulást és hozzá szükséges erőt egy 3369 (Instron) típusú szakítógéppel (19. ábra).



19. ábra: Univerzális mechanikai vizsgáló berendezés

3.2.4. *Ütővizsgálat*

Izod ütővizsgálatot végeztem egy 5113. 10/01 (Zwick) típusú ütőművel (**20.a. ábra**). A mintákat a piskóta próbatestekből munkáltam ki, méretük 80x10x4 mm volt, és 2 mm mély V alakú horonnyal láttam el őket egy RM2125 RT (Leica) rotációs mikrotóm (**20.b. ábra**) segítségével. A kalapács energiája 5,5 J volt, és 0,033 J volt az üresjárási energia.



a)



b)

20. ábra: a: IZOD ütőmű b: Rotációs mikrotóm

3.2.5. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat

A próbatestekből kivágtam kisebb formákat, és akrilgyantába ágyaztam. A felületét 1 μm átmérőjű monokristályos gyémántpasztával políroztam simára egy LS Twin (LSA Remet) típusú polírozó (21.a. ábra) segítségével. Majd a mintákból a PTW-t kioldottam toluol segítségével oly módon, hogy 2 órán keresztül 10 percenként átmozgatva állt az oldószerrel töltött edényben 23 °C-on, majd 60 °C-on 90 mbar vákuum alatt szárítottam 12 órán át. Ezután vékony aranyréteggel vontam be a csiszolatok felületét egy Q 150R S (Quorum) típusú minta aranyozóval (21.b. ábra). Majd 500-tól 5000-szeres felbontással vizsgáltam a minta morfológiai jellemzőit egy EVO MA 10 (ZEISS) pásztázó elektronmikroszkóppal (21.c. ábra). Valamint ezzel az eljárással vizsgáltam meg az ütővizsgálatkor keletkezett töretfelületeket is.



a)



b)



c)

21. ábra: a: Polírozó b: Minta aranyozó c: Pásztázó elektronmikroszkóp

3.2.6. Zsugorodás vizsgálat

A próbatestek hosszát digitális (Holex) tolómérővel (**22. ábra**) 7 nap pihentetés után megmértem. Majd a szerszám méretét ismerve kiszámoltam a zsugorodás mértékét a következő képlettel:

$$\varepsilon[\%] = \frac{L_0 - L_i}{L_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

ahol: ε a minta zsugorodása [%]

L_i a piskóta próbatestek hosszmérete [mm]

$L_0 = 179,56$ [mm] a szerszám belső hosszmérete 50 °C-on



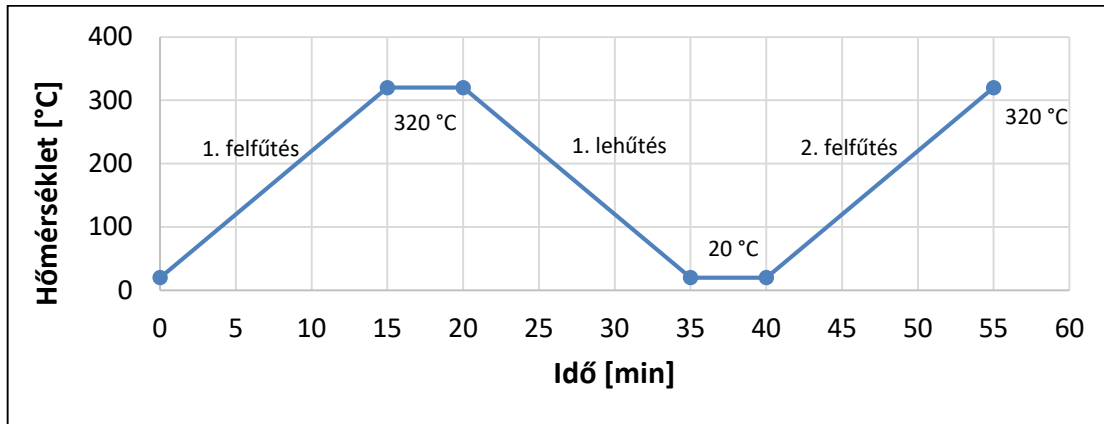
22. ábra: Digitális tolómérő

3.2.7. Differenciális pásztázó kalorimetriai vizsgálat

Differenciális pásztázó kalorimetria mérést végeztem a próbatesteken egy DSC 131 Evo (Setaram) típusú DSC mérőgéppel (**23. ábra**) a kristályos, mobil, rideg amorf fázisok arányának és az olvadási hőmérséklettartomány meghatározására. A mintát nitrogénáramban vizsgáltam, a hőmérsékletet 20 - 320 °C között állítottam 20 K/perc fűtési/hűtési sebességgel. A termikus vizsgálat programját a **24. ábra** mutatja. Az első felfűtés alapján következtethetünk a feldolgozási lépések hatására.



23. ábra: DSC mérőgép



24. ábra: A DSC mérés hőmérséklet profilja

A kristályosság fokát a következő egyenlettel határoztam meg:

$$\chi_c [\%] = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 (1 - \phi_{PTW})} \cdot 100\% \quad (3)$$

ahol: χ_c a minta kristályossági foka [%]

ΔH_m a kristályolvadási entalpia [J/g]

$\Delta H_m^0 = 140$ [J/g] a teljesen kristályos PET olvadási entalpiája [30]

ϕ_{PTW} az elasztomer tömegaránya [-]

A mobil amorf fázis relatív nagyságát az alábbi egyenlet szerint határoztam meg:

$$\chi_m [\%] = \frac{\Delta c_p}{\Delta c_p^0 (1 - \phi_{PTW})} \cdot 100\% \quad (4)$$

ahol: χ_m a mobil amorf fázis aránya [%]

Δc_p a fajlagos hőkapacitás változás az üvegesedés során [J/(g·K)]

$\Delta c_p^0 = 0,405$ [J/(g·K)] a teljesen amorf PET fajlagos hőkapacitás változása [30]

ϕ_{PTW} az elasztomer tömegaránya [-]

A rideg amorf fázis arányát a következő összefüggéssel számítottam ki:

$$\chi_r [\%] = 100\% - \chi_c - \chi_m \quad (5)$$

ahol: χ_r a rideg amorf fázis aránya [%].

3.2.8. *Dinamikus mechanikus analízis*

Dinamikus mechanikus analízist végeztem húzó-nyomó igénybevétellel a próbatesteken egy DMA25 (MetraVIB) típusú, asztali DMA mérőgéppel (**25. ábra**). A próbatestek méretei 30 x 8 x 2 mm voltak, és a fröccsöntött próbatestekből munkáltam ki őket. A hőmérséklet 10 °C-ról 140 °C-ra emelkedett 3 °C/perc sebességgel, a deformáció frekvenciája pedig 10 Hz volt.



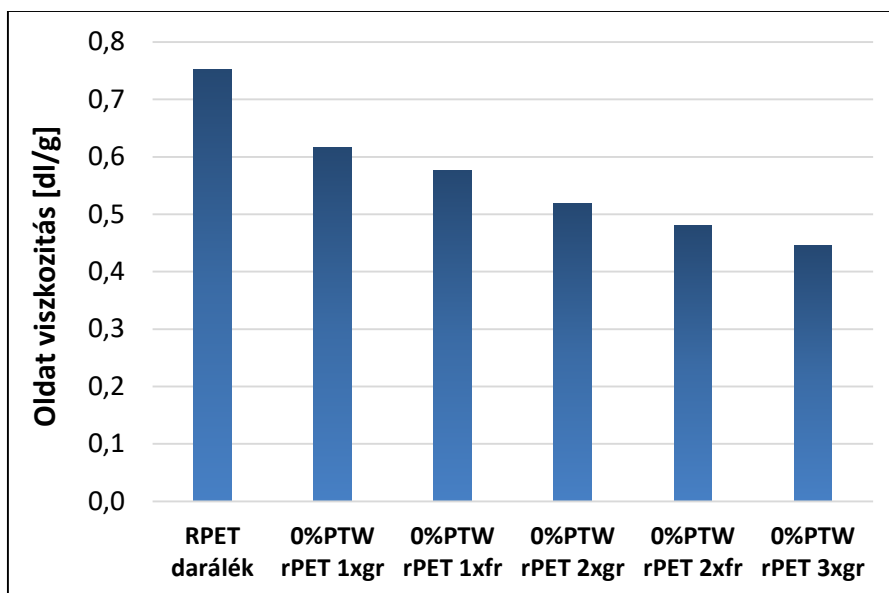
25. ábra: DMA mérőgép

4. VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK

Ebben az alfejezetben értékelem ki a kísérleteim során elvégzett vizsgálatokat, és a köztük lévő összefüggéseket. RPET-et és 0-5-10-15-20% PTW típusú elasztomert reaktívan extrudáltam, és próbatestet fröccsöntöttem (1. ciklus), ezt követően teljes fizikai újrahasznosítást végeztem (2. ciklus). Majd mindkét ciklus próbatestein és a granulátumokon IV mérést végeztem. Ezt követően ütő-, húzó-, DMA, DSC, vizsgálattal, illetve SEM felvételekkel jellemeztem a minták mechanikai és morfológiai tulajdonságait.

4.1. A degradáció jellemzése a feldolgozás során

Mivel az EBA-GMA nem oldható fenolban, így akadályozza a mérést, ezért kizárólag PTW adalék nélküli mintákon vizsgáltam IV méréssel a feldolgozási folyamatok során végbemenő molekulatömeg csökkenést, ami a molekulaláncok roncsolásával van összefüggésben, és kapcsolatban van az oldatviszkózitással. Feltételezhető, hogy megegyező feldolgozási körülmények (nyírás, hőmérséklet stb.) esetén a degradáció a PTW adalékot tartalmazó keverékekben is hasonlóan alakult. A mért eredmények a **26. ábrán** láthatóak.

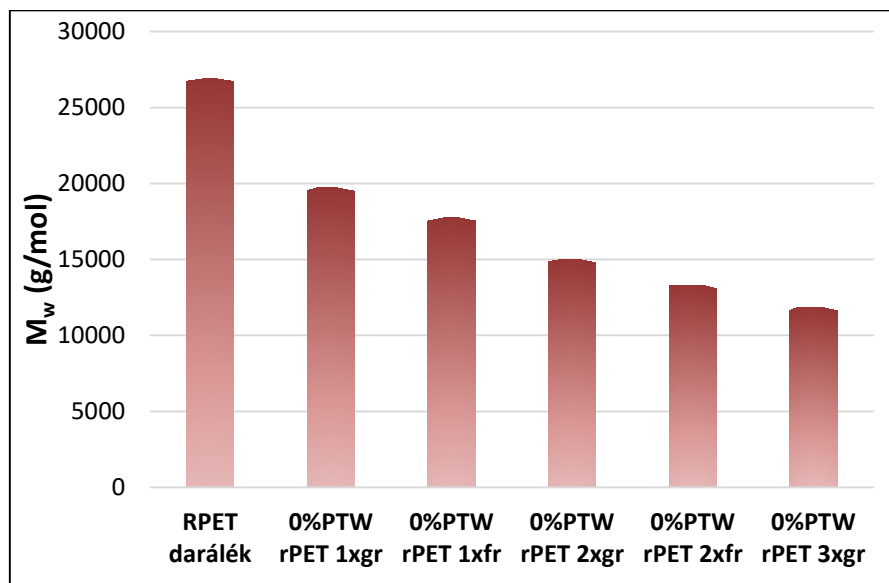


26. ábra: 100% RPET minták oldat viszkozitása

Látható, hogy a kezdeti értékhez képest a folyamat végére az oldatviszkozitás 59%-ra csökkent. Egy polimer átlagos molekulatömege arányos a mért oldatviszkozitással [10], ezért szemléletes, hogy az adott folyamatok mennyire degradálják a molekulaláncoakat.

Korábbi kutatásokból már kiderült, hogy a degradálódott, alacsonyabb IV értékű, PET nem feltétlenül kedvezőtlen. A rövidebb molekulaláncokból álló, azaz több reaktív végcsoportot tartalmazó, alapanyag EBA-GMA-val történő reaktív extrúziója során több kovalens kötés tud kialakulni, azaz kedvezőbb tulajdonságokkal fog rendelkezni [31], [8]. Így az is elképzelhető akár, hogy az újrahasznosítás következtében a további degradálódás szintén kedvezően fog hatni.

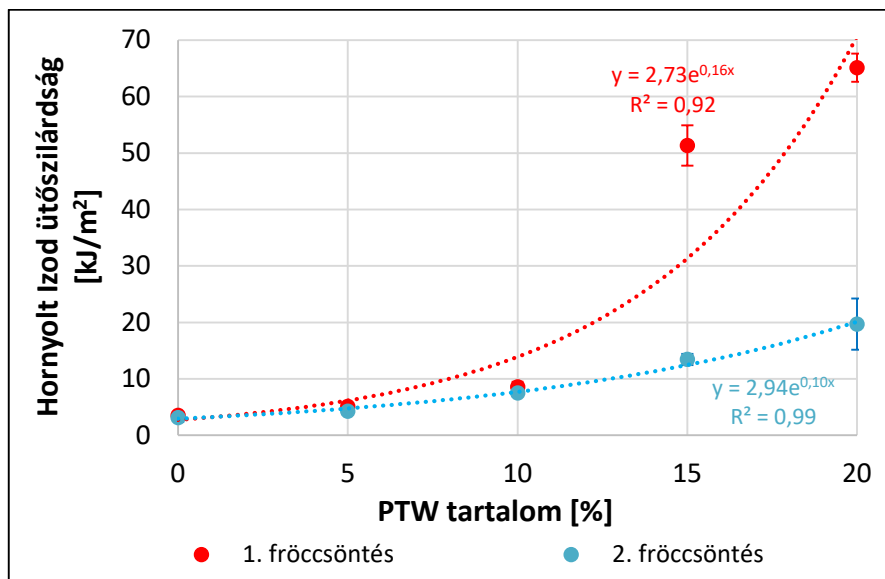
Az (1) egyenlet segítségével meghatározott tömeg szerinti átlagos molekulatömegek változását a **27. ábra** mutatja. Megfigyelhető, hogyan degradálódik az egyes feldolgozási folyamatok következtében az alapanyag.



27. ábra: 100% RPET minták tömegszerinti átlagos molekula tömege

4.2. Az elasztomertartalom és az újrahasznosítás hatása az ütőszilárdságra

A növekvő PTW tartalmú PET próbatestek ütővizsgálatainak eredményei a **28. ábrán** láthatóak. A várakozásaimmal némileg ellentétes eredményt kaptam. Látható, hogy a többszörös feldolgozás következtében jelentősen csökkentek az ütőszilárdság értékei 10% PTW tartalom felett.



28. ábra: Ütőszilárdság a PTW tartalom függvényében

Megfigyelhető, hogy mindkét feldolgozási ciklusban az ütőszilárdság növekvő tendenciát mutat a PTW tartalom növekedésével. A mérési pontokra jól illeszthető egy-egy exponenciális függvény 0 és 20% PTW tartalom intervallumon. Látható, hogy 10% elasztomer hozzáadásáig egyik ciklusban sem változnak számottevően az ütésállóság értékek, csak ezt meghaladva hatékony a reaktív szívósítás. Tehát az 1. körös fröccsöntés a korábbi szakirodalmi eredményekhez hasonlóan [7],[27] 15-20% PTW tartalomnál volt kiugróan sikeres, nagy törési energiát értem el, szívósan viselkedtek a próbatestek. Az ezt követő újrahasonosítási ciklus után azonban – bár az ütőszilárdság így is több mint az adalékolatlan anyag négyszeresére, illetve hatszorosára nőtt 15, illetve 20% PTW alkalmazása esetén – ezek elmaradnak az első feldolgozási ciklus után mért értékektől. Feltételezésem szerint a különbség az első és a második feldolgozási ciklust követő eredményekben alapvetően két tényezőhöz kapcsolódhat:

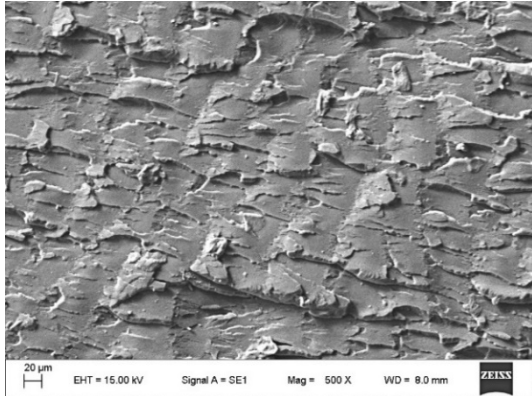
1. A PET mátrix degradációja. A **26. ábrán** látható, hogy míg az 1. fröccsöntés után a próbatest IV értéke 0,58 dl/g, addig a 2. fröccsöntés után ez 0,48 dl/g-ra csökken. A korábbi kutatással [7] összhangban az ütőszilárdság nem ugrik fel, ha túlságosan degradálódik a PET.
2. Az adalékfázis eloszlása változhat a PET mátrixban.

A második hatás, azaz a PTW eloszlásának vizsgálata érdekében az 1. illetve 2. körös fröccsöntésből származó próbatestek töretfelületéről elektronmikroszkópos képeket készítettem 500-szoros nagyításban (**29. ábra**). Az 1. körös fröccsöntésnél 15% PTW

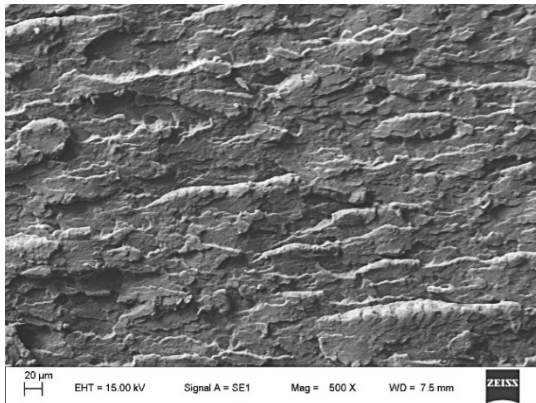
tartalomtól láthatóak szívós töretfelületek, az anyag képlékeny deformációt mutat. Kisebb PTW tartalomnál rideg töretfelület figyelhető meg, míg 2. körös feldolgozásnál minden esetben rideg töretfelületek láthatóak.

A képeken megfigyeltek összhangban vannak a korábbi ütőszilárdság értékekkel, miszerint 15-20% PTW tartalomnál kedvezőbb a mechanikai tulajdonságok, de az újrafeldolgozás csökkenti a szívóságot.

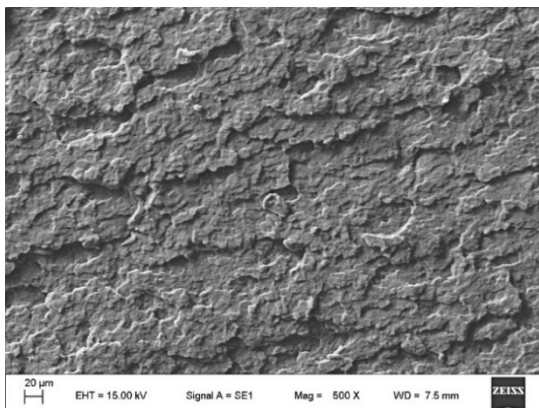
1. fröccsöntés



0% PTW

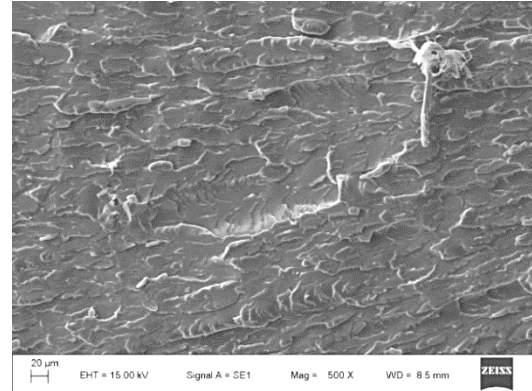


5% PTW

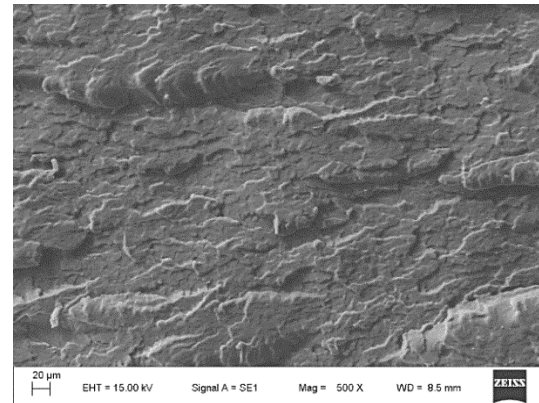


10% PTW

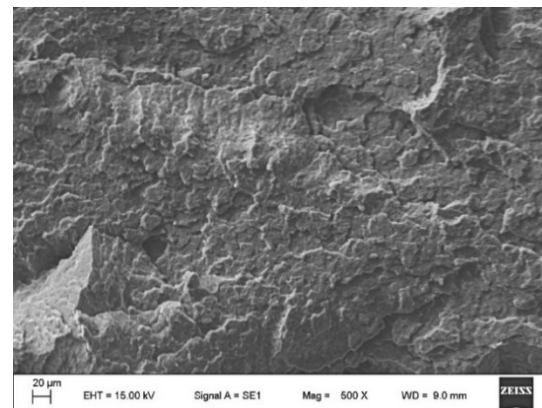
2. fröccsöntés



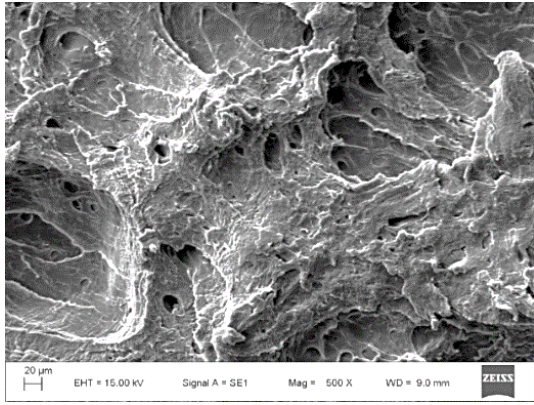
0% PTW



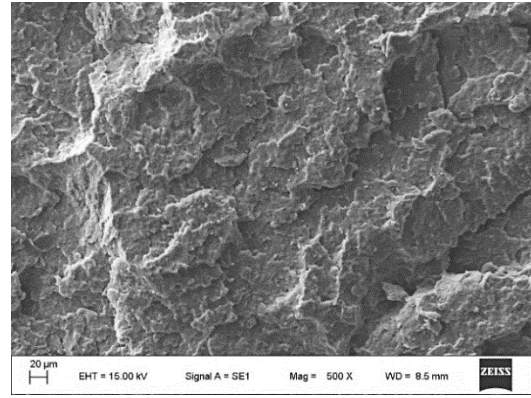
5% PTW



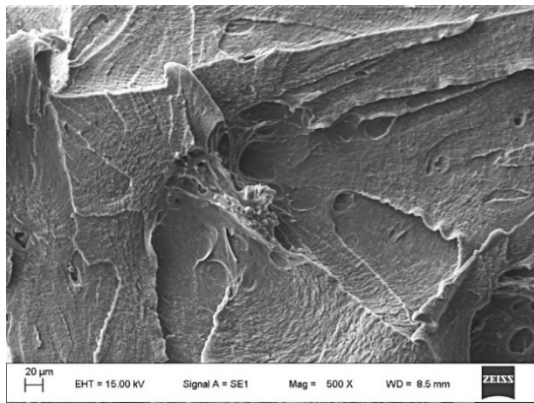
10% PTW



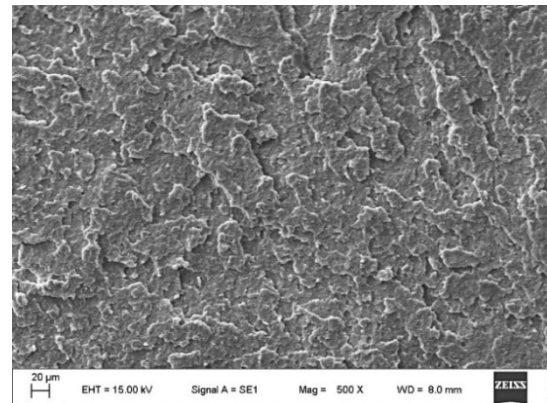
15% PTW



15% PTW



20% PTW

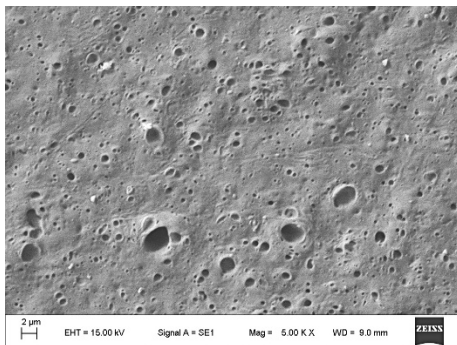


20% PTW

29. ábra: Mikroszkópos felvételek a törétfületekről

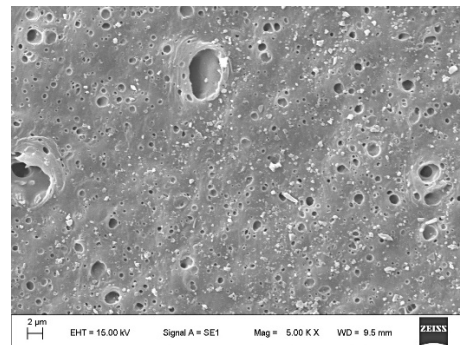
Nagyobb nagyítású SEM képeket is készítettem a próbatestekből kivágott, fepolírozott, toluol segítségével kioldott, aranyozott mintákról. A **30. ábrán** láthatóak az 1. illetve 2. körös fröccsöntésből származó elektronmikroszkóppal készült képek a csiszolatokról szelektív oldás után 5000-szeres nagyításban.

1. fröccsöntés

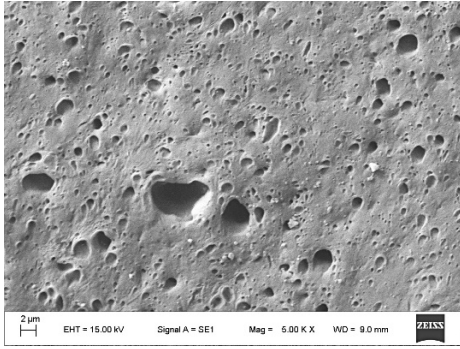


5% PTW

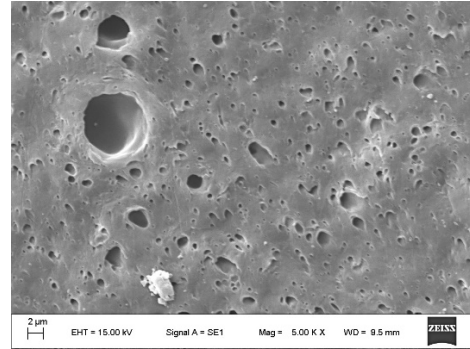
2. fröccsöntés



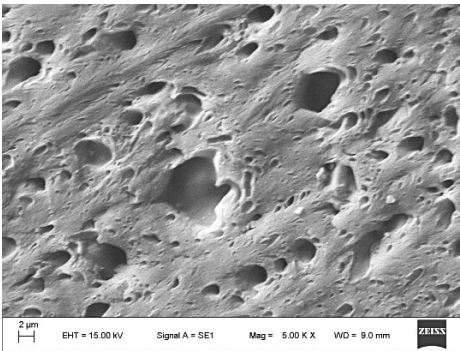
5% PTW



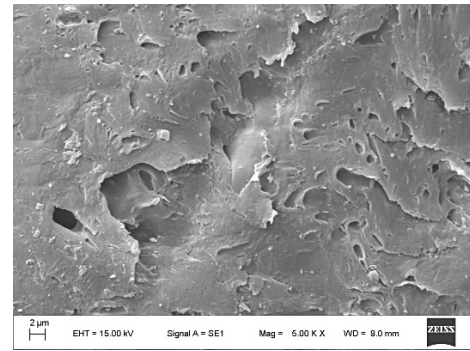
10% PTW



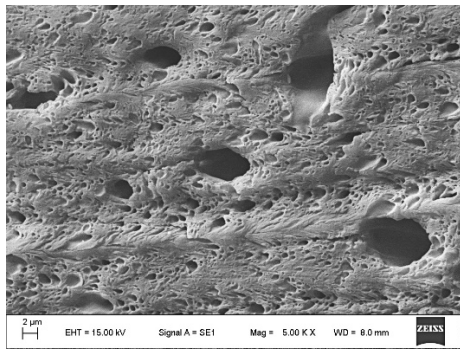
10% PTW



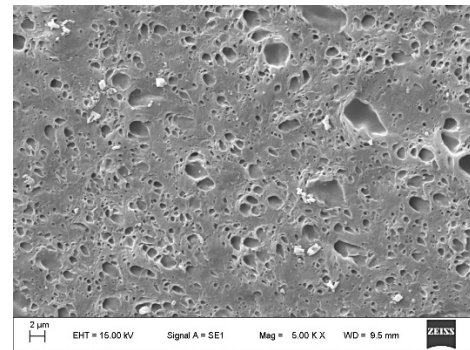
15% PTW



15% PTW



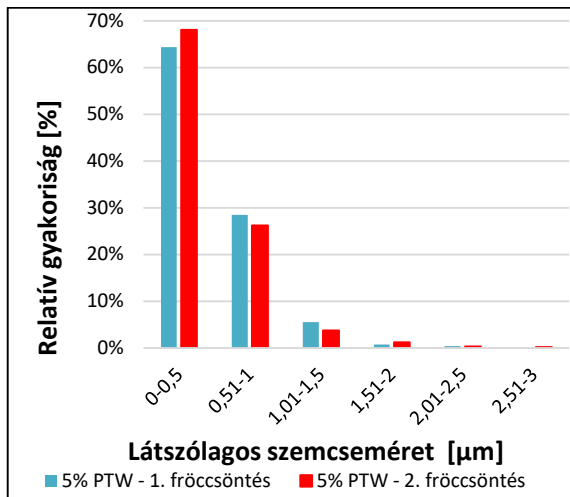
20% PTW



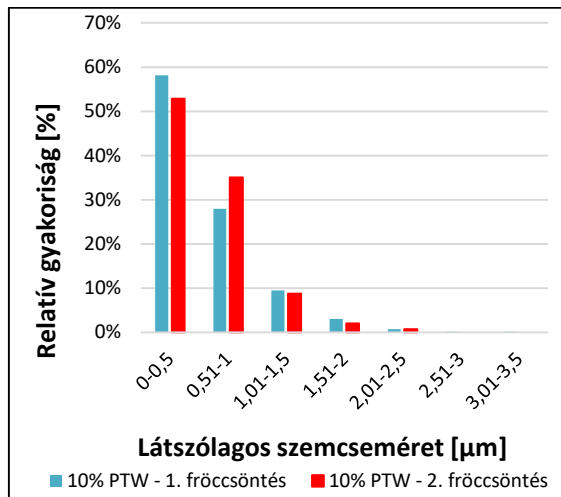
20% PTW

30. ábra: Mikroszkópos felvételek a csiszolatokról

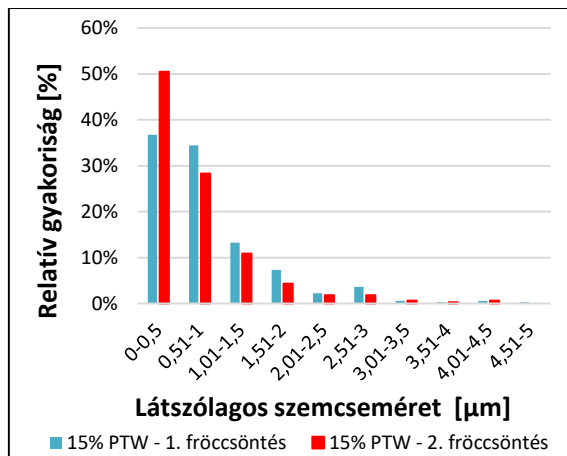
Elemeztem a képeket és meghatároztam, hogy az egyes felvételeken mekkora jellemző mérettel rendelkező PTW szemcsék találhatóak. A gömb alakúnak feltételezett szemcsék látszólagos átmérőjének méret szerinti eloszlása a **31. ábrán** látható.



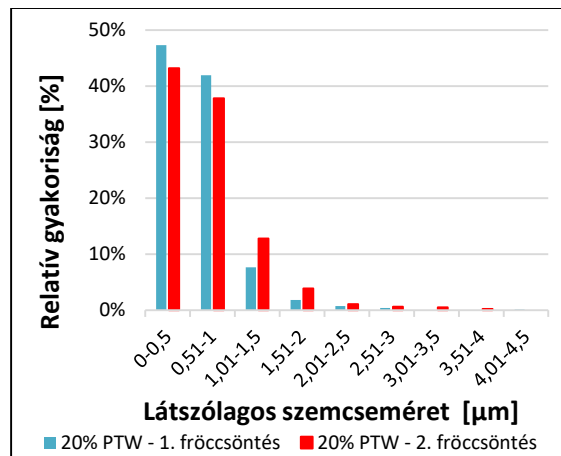
a)



b)



c)



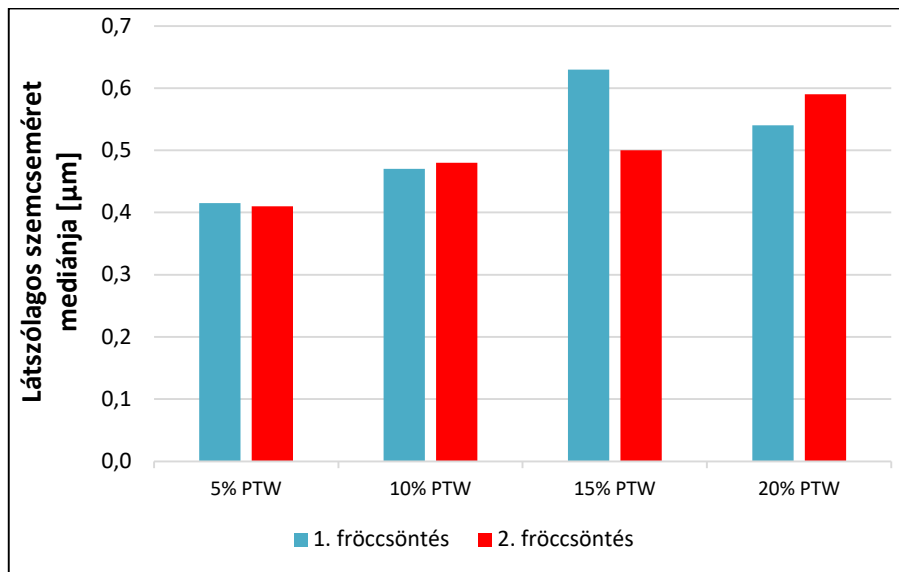
d)

31. ábra: PTW eloszlás méret szerint a: 5% PTW b: 10% PTW c: 15% PTW d: 20% PTW

A 31. ábrát értékelve megállapítható, hogy az egyes összetételeknél az újrafeldolgozás következtében csekély a változás a szemcseméret eloszlásában. Minden összetételnél túlnyomó részben vannak a 1 μm alatti átmérőjű eloszlított fázisok, és található pár 3-5 μm méretű szemcse is. A 15-20% PTW összetélnél figyelhető meg, hogy csökken a legkisebb méretű szemcsék aránya.

A medián szemcseméreteket egyes összetételeknél és feldolgozási ciklusokban a 32. ábra mutatja. Nincs nagy különbség a mediánok értékeiben a ciklusok száma függvényében. A PTW tartalommal kismértékben nő a PTW fázisok jellemző mérete, de 20% PTW tartalom esetében is a szubmikronos tartományban marad a medián szemcseméret. Azt feltételezhetjük ezen vizsgálati eredmények alapján, hogy az ütőszilárdság változást nem a szemcseméret határozza meg. Ez azt jelenti, hogy már az első feldolgozásnál kialakul az eloszlított fázis

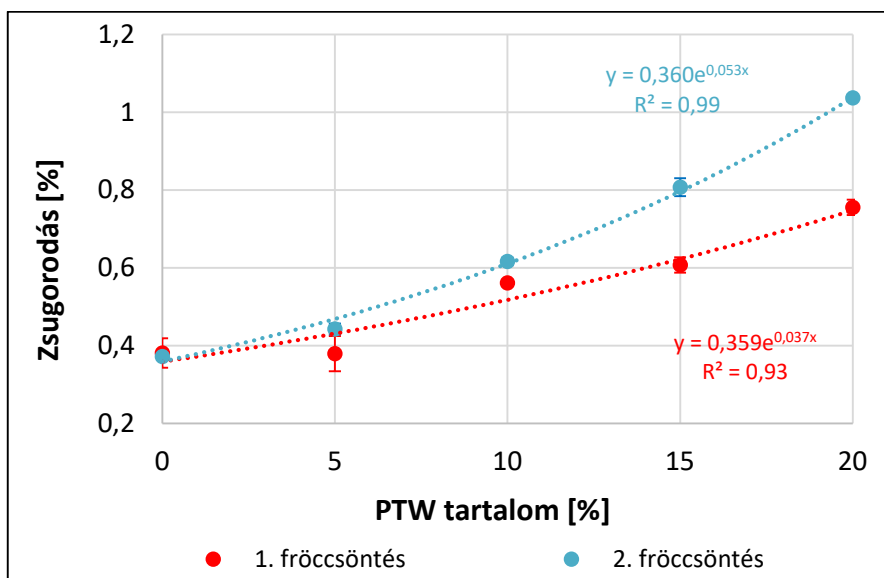
(PTW) szemcseméret, és ez nem alakul újra. Bár, ha a mátrix degradálódik, akkor a viszkozitása lecsökken, és az eloszlott fázisnak nagyobb szemcseméretűnek kellene lennie. Ez esetben valószínűsíthetően azért nem történik ez meg, mert a szemcsék egyrészt reaktívan kapcsolódnak a PET fázishoz, s ez a kapcsolat megmarad, másrészt korábbi cikkekben [7], [27] is utalnak arra, hogy a PTW szemcséken belül térhálósodási folyamat is lejátszódhat, s ez is gátolja a teljes megolvadásukat.



32. ábra: PTW szemcsék mediánja

4.3. Az elasztomertartalom és az újrafeldolgozás hatása a statikus mechanikai tulajdonságokra és a zsugorodásra

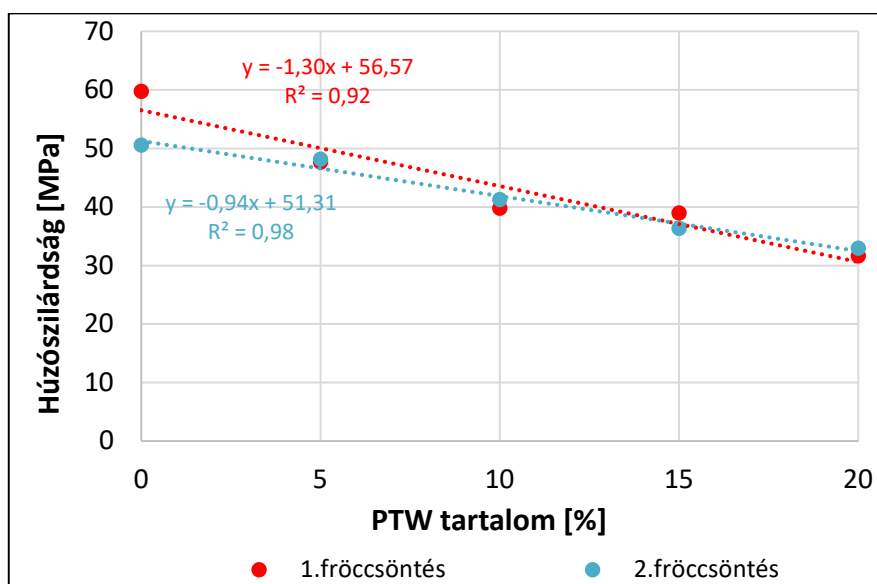
Megvizsgáltam, hogy az újrahasznosítás következtében az ütőszilárdság csökkenésén kívül egyéb mechanikai tulajdonságok milyen karakterisztikát mutatnak, hogyan változnak. Illetve elemeztem a zsugorodás nagyságának változását is. A zsugorodás vizsgálat eredményei a **33. ábrán** láthatók.



33. ábra: Zsugorodás

Megfigyelhető, hogy minél magasabb a PTW tartalom, annál nagyobb a zsugorodás mértéke, illetve az újrahasznosítás következtében nő a zsugorodás.

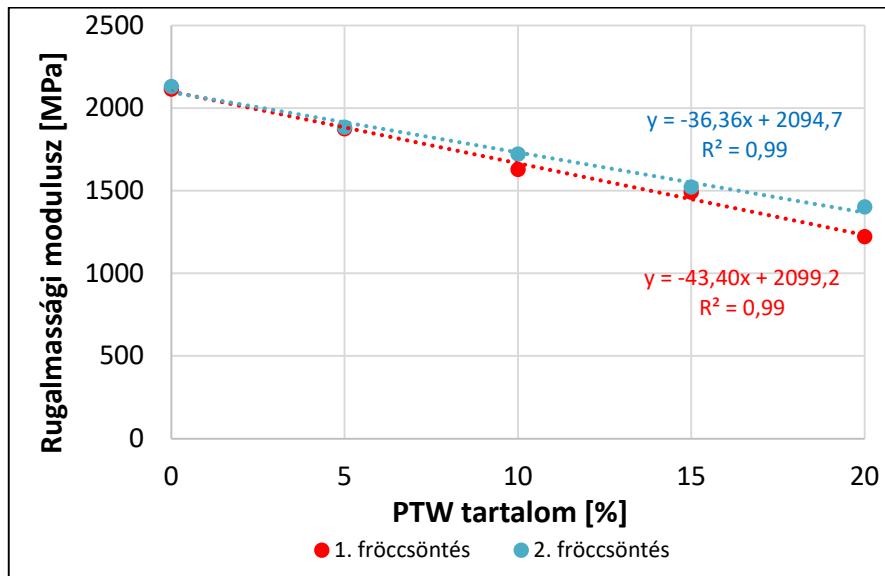
A húzóvizsgálat eredményei a 34-36. ábrákon, pár kiemelt húzó görbe pedig az M/2. ábrán látható.



34. ábra: Húzószilárdság az elasztomertartalom függvényében az 1. és 2. feldolgozási ciklust követően

Mindkét feldolgozási ciklusban a húzószilárdság csökkenő tendenciát mutat a PTW tartalom növekedésével. A mérési pontokra jól illeszthető egy-egy lineáris függvény

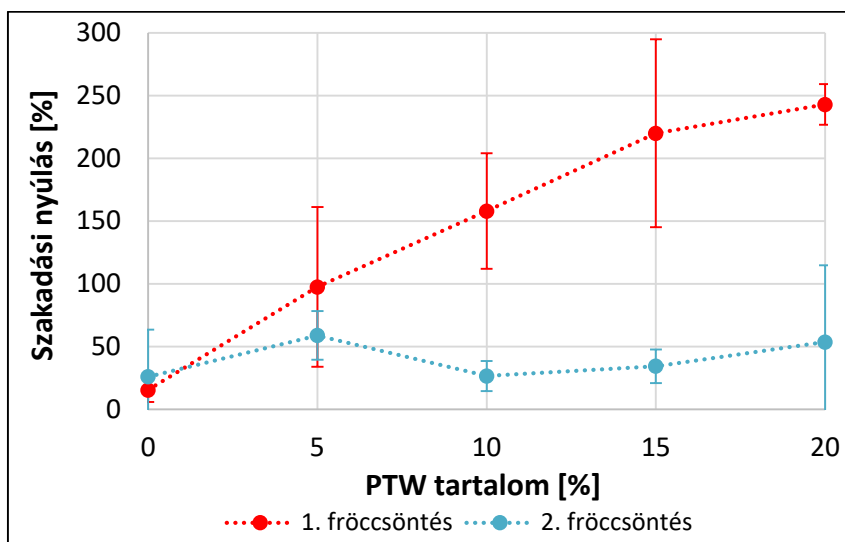
0 és 20% PTW tartalom intervallumon. Továbbá az is látható, hogy a 2. ciklus során nagyon hasonló értékek adódtak azonos elasztomer tartalom mellett.



35. ábra: Rugalmassági modulusz változása az elasztomer tartalommal

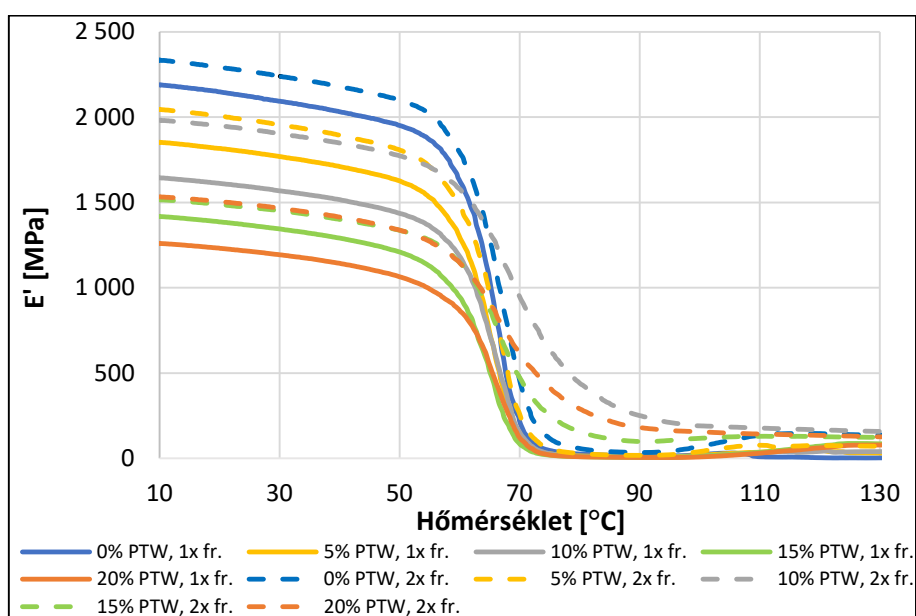
A rugalmassági modulusz eredmények szintén jó közelítéssel lineárisan változnak a 0 és 20% PTW tartalom intervallumon, és hasonlóak az eredmények az 1. és 2. fröccsöntés során.

Megfigyelhető, hogy az 1. feldolgozás után a PTW tartalom növelése nagyobb szakadási nyúlásokat eredményez (32. ábra), illetve az is, hogy a következő újrafeldolgozás következtében lecsökken a szakadási nyúlás, amely arra utal, hogy a degradáltabb anyag ridegebben viselkedik. Ennél a mérésnél is tapasztalható, hogy a 2. ciklus után a PTW nem fejt ilyen hatásfokkal a szívósító képességét, mint az 1. ciklusban, hasonlóan az ütési eredményeknél tapasztaltakkal.



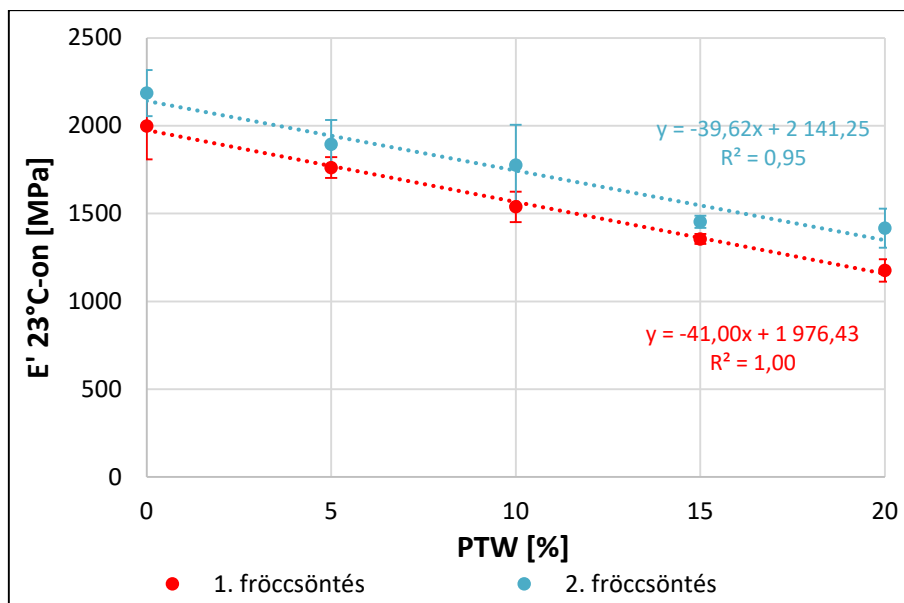
36. ábra: Szakadási nyúlás változása az elasztomer tartalommal

A DMA vizsgálatok eredményei a **37-39. ábrákon** láthatók. A tárolási modulus értékek magasabbak a második feldolgozási ciklus után (szaggatott vonal), és megfigyelhető, hogy nagyobb PTW tartalomnál kevésbé ugrásszerű a tárolási modulusz csökkenése T_g hőmérsékletnél. Ez alapján a hőállóság kis mértékben javul az újrahasznosítás következtében.



37. ábra: Tárolási modulusz görbe sereg

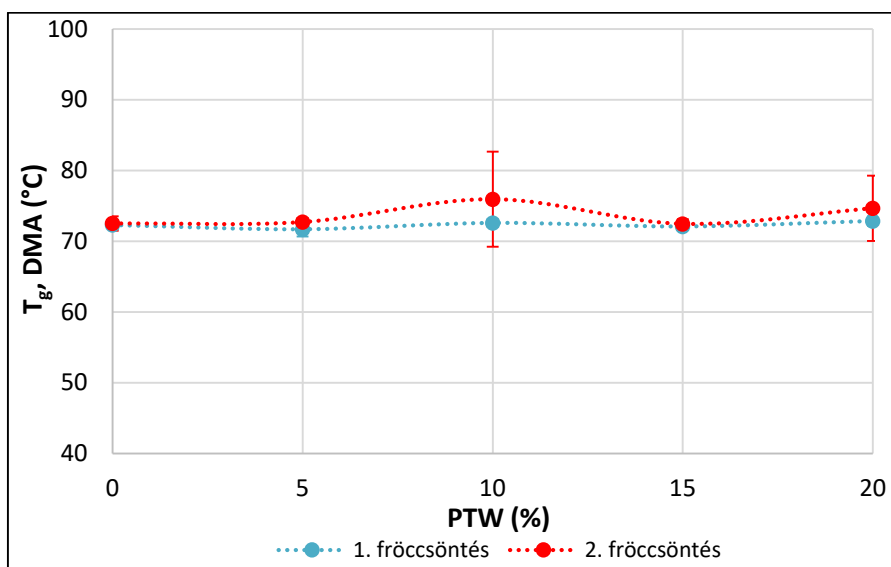
A tárolási modulusz értékeit szobahőmérsékleten kiemeltem, és külön vizsgáltam a következő diagramon (**38. ábra**).



38. ábra: Tárolási modulusz változása az elasztomer tartalommal

Mindkét feldolgozási ciklusban a tárolási modulusz csökkenő tendenciát mutat a PTW tartalom növekedésével. A mérési pontokra jól illeszthető egy-egy lineáris függvény 0 és 20% PTW tartalom intervallumon. Az is látható továbbá, hogy a két ciklus során hasonló mértékben növekedtek az értékek azonos elasztomer tartalom mellett. Érzékelhető, hogy a statikus húzóvizsgálathoz képest (35. ábra) ez esetben nagyobb (8%) különbség látszik a két mintasorozat között.

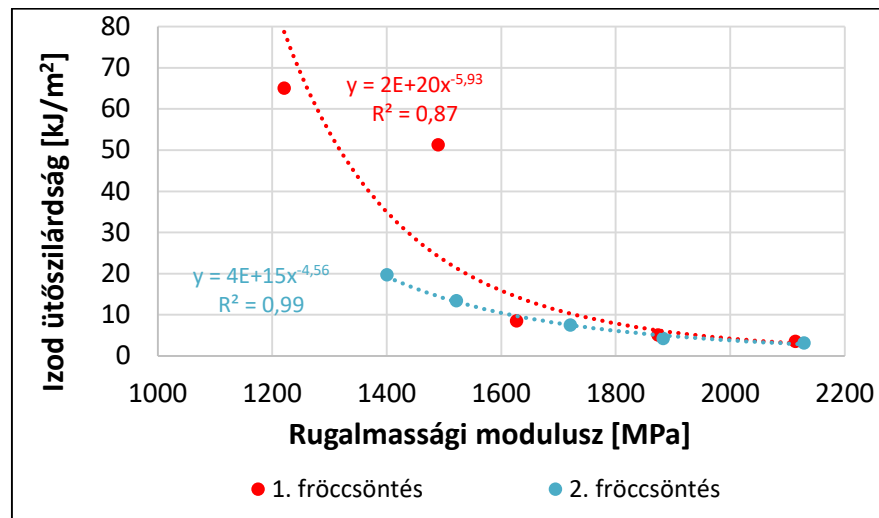
A következő diagrammon a T_g hőmérséklet változása látható. E jellemző esetén nem figyelhető meg ugrásszerű változás a két ciklus közt és a PTW tartalom növelésével.



39. ábra: Üvegesedési átmeneti hőmérséklet változása az elasztomer tartalommal

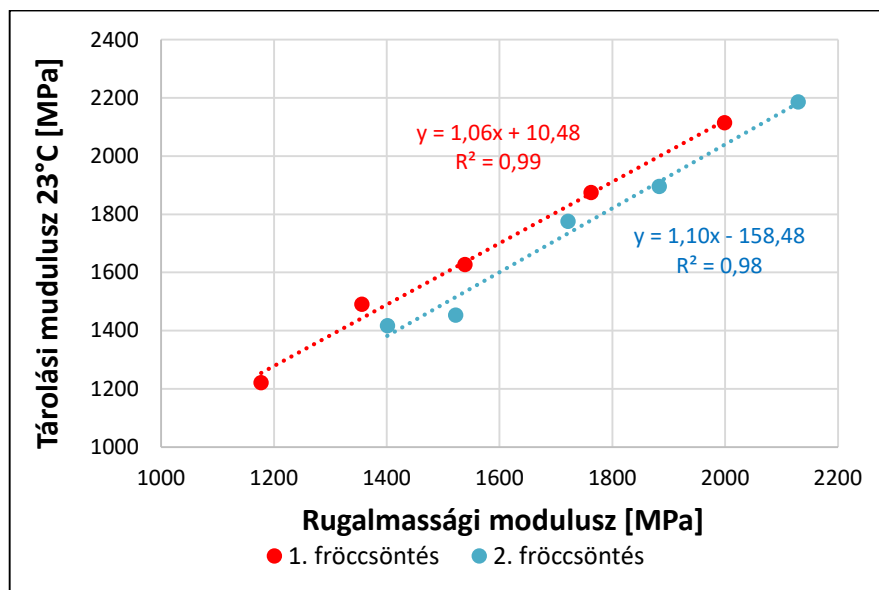
4.4. Összefüggések a statikus és dinamikus mechanikai tulajdonságok között

A statikus és dinamikus mechanikai tulajdonságok összehasonlításának eredménye a **40. ábrán** látható. Itt is érvényesnek tűnik az az általános megállapítás, hogy az ütőszilárdság javulásával a modulusz értékek tipikusan csökkennek, azonban 15% PTW tartalomnál van egy optimum mindkét ciklusban, amikor kellően szívós és szilárd egyszerre az anyag.



40. ábra: Ütőszilárdság-rugalmassági modulusz diagramm

Összehasonlítottam még a rugalmassági és tárolási modulusz értékeit is, az eredmény a **41. ábrán** látható. A PTW tartalom jobbról balra növekszik.



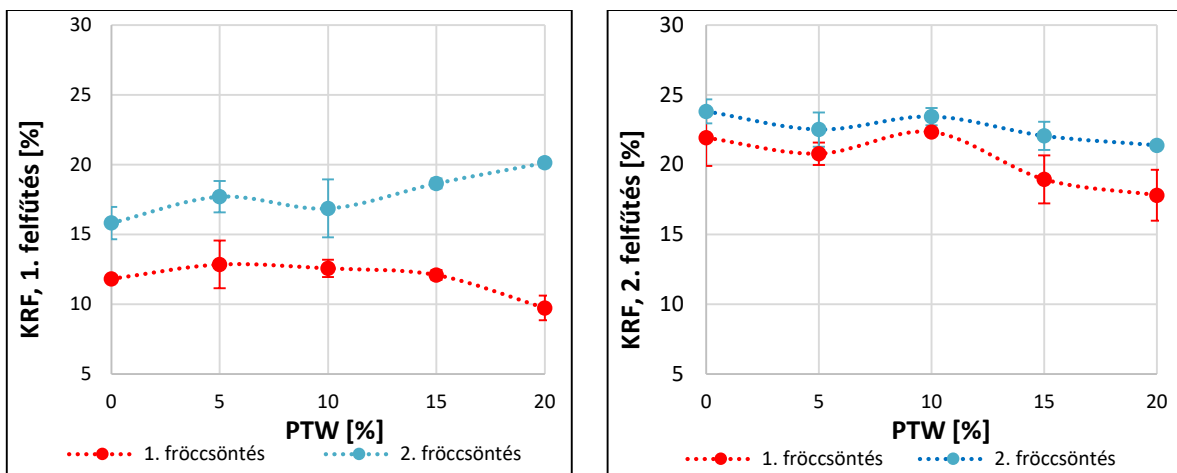
41. ábra: Tárolási modulusz a rugalmassági modulusz függvényében

Megfigyelhető, hogy a két érték nagymértékben korrelál egymással, mindkét ciklus pontjaira illeszthető egy-egy lineáris egyenes. Az újrafeldolgozás növeli mindkét moduluszt. A vártakkal megegyező módon korrelál a két mennyiség, a mérések pontosságát megerősíti.

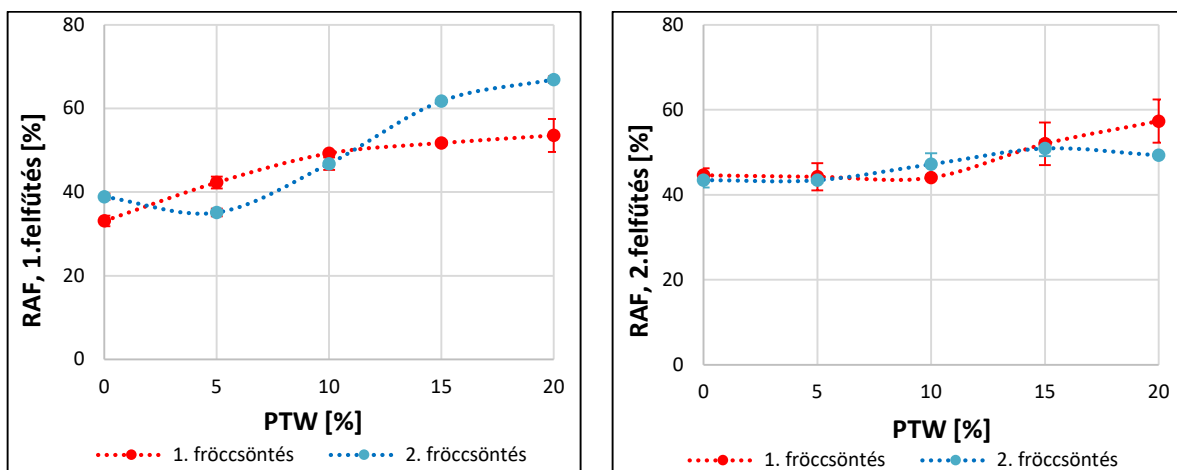
A második feldolgozási ciklus után tapasztalt merevség növekedés feltételezéseim szerint a PET termomechanikai feldolgozása során lecsökkent molekulatömegével, ezáltal megnövelt kristályosodási hajlamával hozható összefüggésbe. Ennek elemzésére DSC vizsgálatokat végeztem.

4.5. A három fázis aránya és kapcsolata a mechanikai tulajdonságokkal

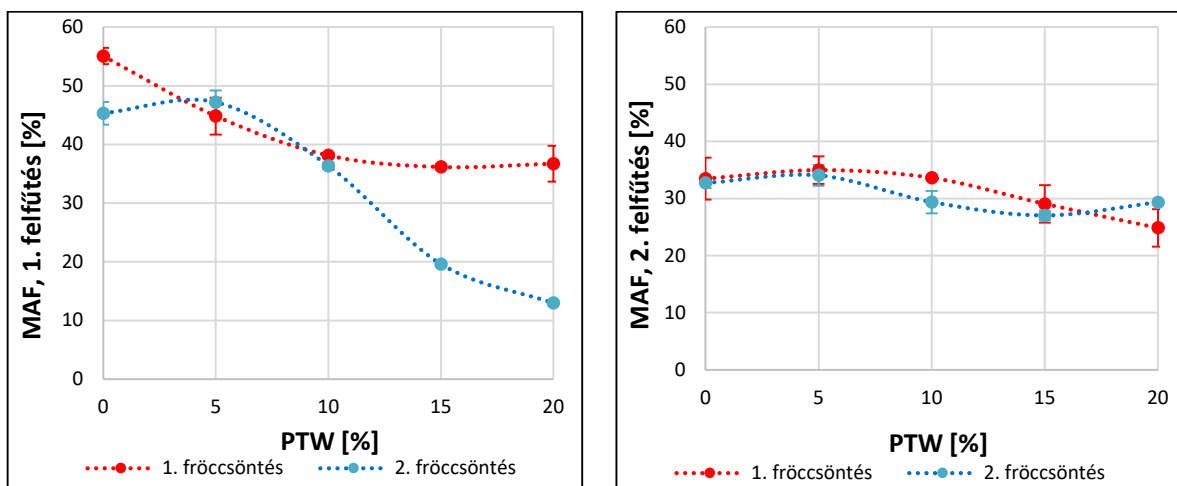
A korábbi alfejezetekben vizsgáltam a blendék fizikai tulajdonságait. A legnagyobb eltérés az újrafeldolgozás hatására az ütőszilárdságban mutatkozott. A SEM felvételek alapján jelentős eltérést nem mutattam ki. A merevebb viselkedésre a háromfázisú anyagmodell vizsgálatának segítségével szeretnék magyarázatot találni. Ebben a fejezetben ismertetem a DSC mérés eredményeit, amelyek a **42-46. ábrán** láthatóak.



42. ábra: KRF mennyisége az 1. ff esetén (bal) és 2. ff esetén (jobb)



43. ábra: RAF mennyisége az 1. ff esetén (bal) és 2. ff esetén (jobb)



44. ábra: MAF mennyisége az 1. ff esetén (bal) és 2. ff esetén (jobb)

A diagrammok a már korábban ismertetett háromfázisú anyagmodell alapján mutatják meg, hogy a PET milyen arányban épül fel kristályos, rideg és mobilis amorf fázisokból. A klasszikus modellben lévő amorf fázist ugyanis két részre bontjuk, egy rideg amorf fázisra (RAF), ami általában közvetlenül a kristályos fázishoz (KRF) kapcsolódik, és viszonylagos rendezettség jellemzi, illetve egy mobilis amorf fázisra (MAF), aminek a molekula láncai képesek a Brown mozgásokra.

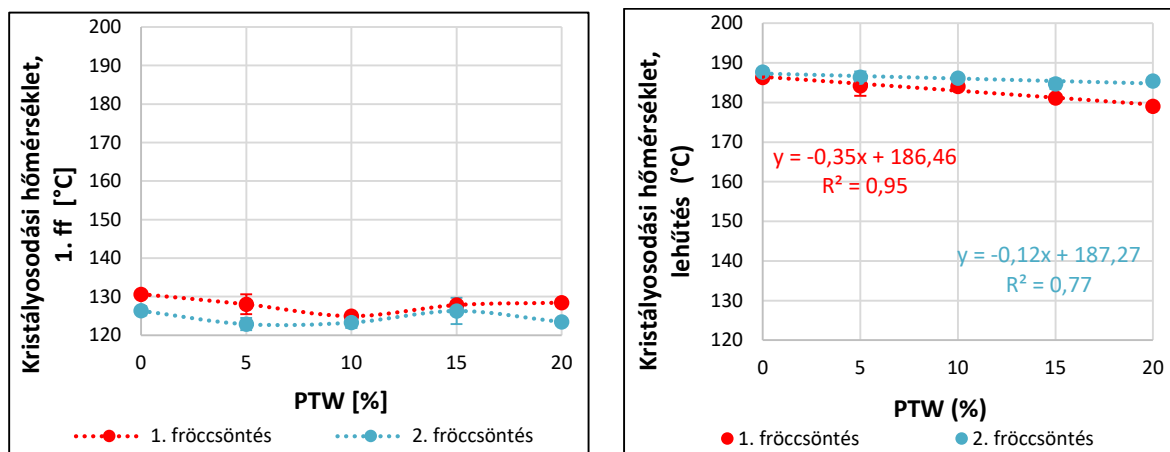
A 42. ábrán látható, hogy a KRF mennyisége az első ciklusban nem változik nagymértékben, a második ciklusban növekvő tendenciát mutat. A nagy PTW tartalom az első felfűtésnél még gátolja a kristályosodást – valószínűleg a sok kötés a PTW-vel korlátozza a PET láncok mozgékonyágát és rendeződési hajlamát. A második fröccsöntés után ez már nem figyelhető meg, feltételezhetően elég rövidek a láncok ahhoz, hogy kristályosodjanak.

Látható még, hogy a második felfűtés esetében több a KRF, és kisebb a két ciklus közötti eredmények eltérése azonos elasztomer tartalomnál. Ez azzal magyarázható, hogy a hűtés mérés közben lassabb, mint a szerszámban, így van ideje rendeződni a polimerláncoknak. Ezzel magyarázható a rugalmassági és tárolási modulusz értékének növekedése feldolgozás után a **35.** és **38. ábrákon**.

Megfigyelhető a **43. ábrán**, hogy a PTW tartalom növekedésével a RAF mennyiség növekszik mindkét ciklusban. A RAF arányának növekedését korábbi kutatás úgy magyarázza [27], hogy nemcsak a KRF körüli molekulaláncok, hanem a PTW szemcsékhez közvetlenül, elsődleges kémiai kötással kapcsolódó polimer láncok csatlakozó szegmensei is immobilisak, így azok is RAF fázisként jelentkeznek. A növekvő részarányú rendezettebb fázisok hatásával magyarázható a **33. ábrán** látható zsugorodás növekedés. Mivel a rendezett láncoknak kisebb a térfogati szükségletük.

Végezetül a **44. ábrán** követhető a MAF mennyiségének változása, amely mindkét feldolgozási ciklusban csökken az elasztomer tartalommal. Ez könnyen értelmezhető változás, mivel az előző két fázis (KRF, RAF) stagnált vagy növekedett, így a MAF-nak muszáj csökkennie.

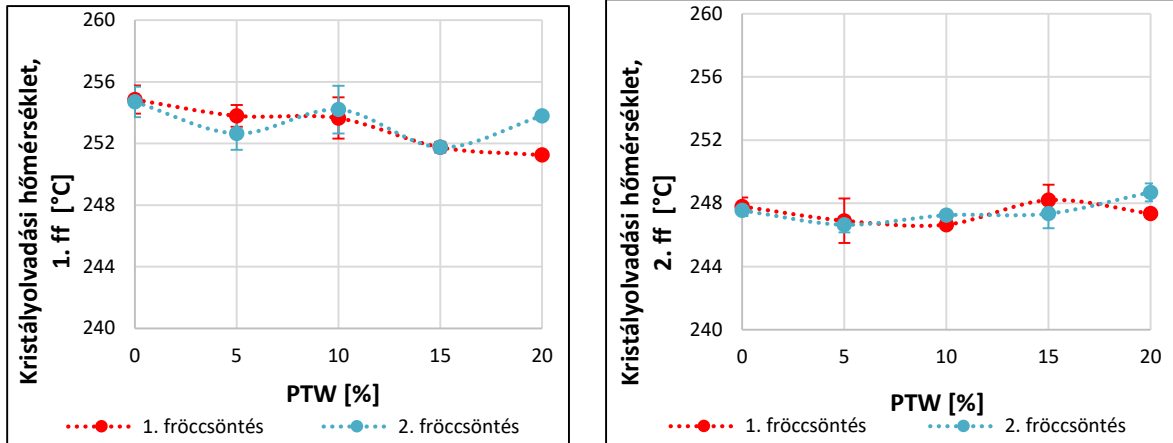
Ezt követően a kristályosodással kapcsolatos hőmérsékleteket elemzem.



45. ábra: Kristályosodási hőmérséklet az 1. ff esetén (bal) és lehűtés esetén (jobb)

A **45. ábrán** látható, hogy a kristályosodási hőmérséklet az első felfűtéskor a feldolgozás következtében csökken valamely mértékben. Arra lehet következtetni, hogy a PTW az első fröccsöntés után még jobban gátolja a kristályosodást, a második fröccsöntés után pedig kevésbé, hiszen a KRF mennyisége is növekedett a második ciklusban. A lehűlés során a kristályosodási hőmérséklet számottevően nőtt, jól illeszthető az értékekre enyhén csökkenő

lineáris függvény 0-20% PTW tartalom között. A kristályolvadási hőmérséklet változása nem mutat egyértelmű trendet egyik ciklusban sem (**46. ábra**). Megállapítható azonban, hogy a második felfűtés esetén alacsonyabbak az értékek.



46. ábra: Kristályolvadási hőmérséklet az 1. ff esetén (bal) és 2. ff esetén (jobb)

Összefoglalva, a KRF és RAF növekedett a PET mátrix degradációja következtében (IV mérés), amely növelte a merevséget és zsugorodást. A reaktív szívósítás hatékonysága mérséklődött, bizonyos molekulatömeg alatt nem tudja kompenzálni a PTW a ridegédést, így csökkennek az ütőszilárdság értékek.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

5.1. Magyar nyelvű összefoglaló

A dolgozatom célja a mechanikai újrahasznosítás vizsgálata volt reaktív elasztomerrel szívósított reciklált PET alapanyagánál. Ennek során 0-5-10-15-20% PTW (EBA-GMA) elasztomer tartalmak mellett vizsgáltam az anyagok morfológiáját, illetve mechanikai tulajdonságainak változását a gyártás, illetve egy darálás-regranulálás-fröccsöntést jelentő teljes újrahasznosítási ciklus után. Megvizsgáltam, hogyan változik a blend ütésállósága, húzószilárdsága, merevsége, illetve morfológiája a háromfázisú (kristályos (KRF)/ rideg amorf (RAF)/ mobilis amorf (MAF)) anyagmodell felhasználva.

Az elvégzett kísérletek kimutatták, hogy az újrahasznosítás hatására az elasztomerrel szívósított anyag ütőszilárdsága csökken, nagyobb PTW-adalék tartalmaknál. Kezdeti hipotézisem, amely szerint a töredezettebb PET láncoknak több reaktív végcsoportja lesz, így több elsőrendű kötést tudnak kialakítani PTW-vel, ezáltal esetleg tovább javítva az ütésállóságot, így nem igazolódott be. Az okok feltárása során kimutattam, hogy a PTW eloszlása a reciklált PET mátrixban nem változott lényegesen, ami arra utal, hogy a kialakuló kompatibilizáció nem változott meg: az első feldolgozás során létrejött kémiai kötések valószínűsíthetően megmaradtak, s bár az újrahasznosítás során a degradáció miatt a PET mátrix viszkozitása csökkent, az eloszlott fázis átlagos mérete alapvetően nem változott. Az ütőszilárdság és a szakadási nyúlás csökkenése így a PET molekulaláncok degradációjával magyarázható, amelynek következtében a mátrix kristályossága, és a rideg amorf fázis részaránya nő, mobilis amorf részaránya csökken. A kristályosság növekedése a mechanikai tulajdonságokon kívül a fröccsöntési-zsugorodást is befolyásolja, növelve azt. A húzószilárdság értékekre az újrafeldolgozás nincs számottevő hatással. A PET láncok rövidülése csak bizonyos tartományon belül kedvező, egy határ IV alatt már nem kompenzálható a ridegedés.

Kiemelendő azonban, hogy az reaktív elasztomer adalék még az újrafeldolgozáson átesett blendek esetében is kiemelkedő minőségjavulást okoz: 15% PTW tartalomnál az újrafeldolgozott anyag ütőszilárdsága több mint négyszeresére javul az adalékotlan reciklált PET-hez képest. Bebizonyítottam tehát, hogy a fejlesztett elasztomerrel reaktívan szívósított

anyagok fizikai újrahasznosítás után is megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek számos műszaki alkalmazáshoz.

5.2. Angol nyelvű összefoglaló

The aim of my thesis was to investigate the mechanical recycling of recycled PET base material toughened with reactive elastomer. In this work, I investigated the morphology and the change in mechanical properties of the materials at 0-5-10-15-20% PTW (EBA-GMA) elastomer contents after production and after a complete recycling cycle of grinding-granulating-injection moulding. I have investigated how the impact resistance, tensile strength, stiffness, and morphology of the blend material change using a three-phase (crystalline (CRF)/rigid amorphous (RAF)/mobile amorphous (MAF)) material model.

The experiments showed that the impact strength of elastomer toughened material decreases with recycling at higher PTW additive contents. My initial hypothesis, that more fragmented PET chains would have more reactive end groups and thus be able to form more first-order bonds with PTW, possibly further improving the impact resistance, was thus not confirmed. In exploring the reasons, I showed that the distribution of PTW in the recycled PET matrix did not change significantly, suggesting that the compatibilization that occurs has not changed: the chemical bonds formed during the first processing are likely to have been preserved, and although the viscosity of the PET matrix decreased due to degradation during recycling, the average size of the distributed phase remained essentially unchanged. The decrease in impact strength and elongation at break can thus be explained by the degradation of the PET molecular chains, resulting in an increase in the crystallinity and in the rigid amorphous fraction, and a decrease in the mobile amorphous fraction. In addition to mechanical properties, the increase in crystallinity also affects the injection shrinkage, increasing it. The tensile strength values are not significantly affected by reprocessing. The shortening of PET chains is only favourable within a certain range, below an IV limit the brittleness can no longer be compensated.

However, it should be pointed out that the reactive elastomer additive causes an outstanding quality improvement even for blends that have been recycled: at a PTW content of 15%, the impact strength of the recycled material is more than four times higher than that of the undoped recycled PET. Thus, I have demonstrated that the developed RPET-elastomer

blends have adequate mechanical properties for a wide range of technical applications even after physical recycling.

5.3. További megoldásra váró feladatok

Jövőbeli célom a többszöri fizikai újrahasznosítás vizsgálata, illetve más elasztomerrel történő tulajdonságjavítás. További tervem olyan molekulatömeg növelő eljárással kombinálni a reaktív elasztomer szívósítást, mint az SSP vagy lánchossz növelő adalékanyag alkalmazása, ezzel javítva az ütésállóságot.

6. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

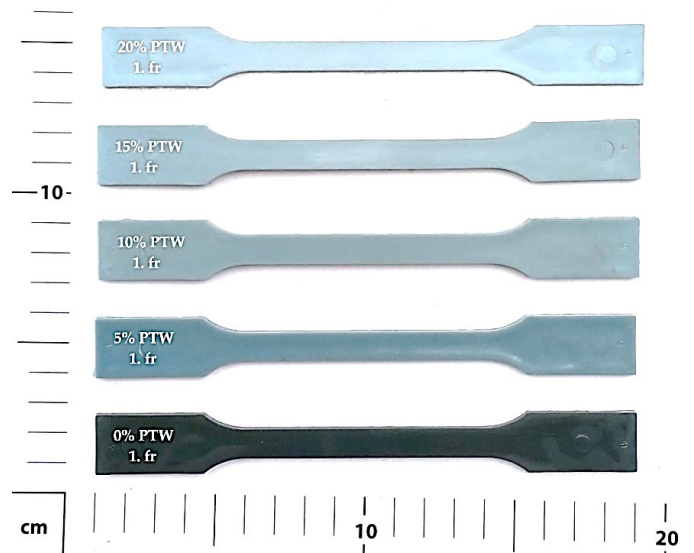
- [1] Plastics Europe, “Plastics-the Facts 2022 OCTOBER 2022,” 2022. [Online]. Available: https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS_V7-Tue_19-10-1.pdf
- [2] A. K. Urbanek, K. E. Kosiorowska, and A. M. Mirończuk, “Current Knowledge on Polyethylene Terephthalate Degradation by Genetically Modified Microorganisms,” *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 9. Frontiers Media S.A., Nov. 30, 2021. doi: 10.3389/fbioe.2021.771133.
- [3] F. C. Mihai *et al.*, “Plastic Pollution, Waste Management Issues, and Circular Economy Opportunities in Rural Communities,” *Sustain.*, vol. 14, no. 1, 2022, doi: 10.3390/su14010020.
- [4] “PET PALACK ÁRADAT,” 2023. https://petkupa.hu/hu_HU/pet-palack-aradat
- [5] “Visszaváltási rendszer,” 2023. www.mohu.hu
- [6] V. B. Kiss Viktória, Szihalmi Balázs, “Italcsomagolások visszaváltási rendszere 2024,” 2023. <https://www.horvath-partners.com/hu/media-center/cikkek/italcsomagolasok-visszavaltasi-rendszere-2024>
- [7] F. Ronkay, B. Molnár, E. Szabó, G. Marosi, and K. Bocz, “Water boosts reactive toughening of PET,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 203, p. 110052, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110052.
- [8] K. Bocz, F. Ronkay, K. E. Decsov, B. Molnár, and G. Marosi, “Application of low-grade recycle to enhance reactive toughening of poly(ethylene terephthalate),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 185, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109505.
- [9] “Mikor találták fel a polietilén-tereftalátot?,” 2022, [Online]. Available: <https://gobertpartners.com/when-was-polyethylene-terephthalate-invented>
- [10] Pukánszky Béla – Varga József, “Bevezetés a műanyagok fizikájába”.
- [11] Y. Celik, M. Shamsuyeva, and H. J. Endres, “Thermal and Mechanical Properties of the Recycled and Virgin PET—Part I,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 7, Apr. 2022, doi: 10.3390/polym14071326.
- [12] F. Awaja and D. Pavel, “Recycling of PET,” *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 7. pp. 1453–1477, Jul. 2005. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.

- [13] Ferenc Ronkay, “Becoming the symbol of recycling instead of consumption – 50 years of PET bottles,” 2023, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/374535210_Becoming_the_symbol_of_recycling_instead_of_consumption_-_50_years_of_PET_bottles
- [14] M. Ogasahara, M. Shidou, S. Nagata, K. Yamada, Y. W. Leong, and H. Hamada, “Effectiveness of high frequency heating on drying and intrinsic viscosity enhancement of recycled poly(ethylene terephthalate),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 126, no. SUPPL. 2, 2012, doi: 10.1002/app.34368.
- [15] Anna Lund, “Material Properties of Recycled PET in Beverage Containers,” 2021.
- [16] M. J. A. L. a María del Mar Castro López a, Ana Isabel Ares Pernas a and M. V. G. R. Aurora Lasagabaster Latorre a, b, J.M. López Vilariño a, “Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material,” *Elsevier*, 2014.
- [17] “MI TÖRTÉNHEZ A HÁZTARTÁSI ÉS IPARI HULLADÉKKAL?,” 2023. <https://korkorosgazdasag.hu/tudtad-e/mi-tortenhet-haztartasi-es-ipari-hulladekkal/>
- [18] J. Hopewell, R. Dvorak, and E. Kosior, “Plastics recycling: Challenges and opportunities,” *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, no. 1526. 2009. doi: 10.1098/rstb.2008.0311.
- [19] L. Shen and E. Worrell, “Plastic Recycling,” in *Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists*, Elsevier Inc., 2014, pp. 179–190. doi: 10.1016/B978-0-12-396459-5.00013-1.
- [20] S.-M. C. Shuya Chang, Ming-Fa Sheu, “Solid-state Polymerization of Poly(ethylene Terephthalate),” 1983, [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1983.070281023>
- [21] Christian Schiavolin, “SOLID STATE POLYCONDENSATION (SSP) OF PET RECYCLE: BETTER ON PELLETS OR BETTER ON REGRINDS?,” 2019. <https://www.linkedin.com/pulse/solid-state-polycondensation-ssp-pet-recycle-better-schiavolin>
- [22] G. W. Coates and Y. D. Y. L. Getzler, “Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy,” *Nature Reviews Materials*, vol. 5, no. 7. Nature Research, pp. 501–516, Jul. 01, 2020. doi: 10.1038/s41578-020-0190-4.
- [23] C. C. Chen, X. Han, T. P. Ko, W. Liu, and R. T. Guo, “Structural studies reveal the

- molecular mechanism of PETase,” *FEBS Journal*, vol. 285, no. 20. Blackwell Publishing Ltd, pp. 3717–3723, Oct. 01, 2018. doi: 10.1111/febs.14612.
- [24] lovethedarden, “How to make a bird feeder,” 2023. <https://www.lovethedarden.com/uk-en/article/how-make-bird-feeder>
- [25] R. Rastogi, W. P. Vellinca, S. Rastogi, C. Schick, and H. E. H. Meijer, “The three-phase structure and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 11 SPEC. ISS., 2004, doi: 10.1002/polb.20096.
- [26] O. Gueguen, S. Ahzi, A. Makradi, and S. Belouettar, “A new three-phase model to estimate the effective elastic properties of semi-crystalline polymers: Application to PET,” *Mech. Mater.*, vol. 42, no. 1, 2010, doi: 10.1016/j.mechmat.2009.04.012.
- [27] E. Slezák, F. Ronkay, and K. Bocz, “Development of an Engineering Material with Increased Impact Strength and Heat Resistance from Recycled PET,” *J. Polym. Environ.*, Jun. 2023, doi: 10.1007/s10924-023-02945-4.
- [28] Y. Yuryev, A. K. Mohanty, and M. Misra, “Hydrolytic stability of polycarbonate/poly(lactic acid) blends and its evaluation via poly(lactic) acid median melting point depression,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 134, pp. 227–236, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.10.011.
- [29] V. M. & K. B. Ferenc Ronkay, Béla Molnár, Dóra Nagy, Györgyi Szarka, Béla Iván, Ferenc Kristály, “Melting temperature versus crystallinity: new way for identification and analysis of multiple endotherms of poly(ethylene terephthalate),” 2020.
- [30] J. D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson, and A. Ribes-Greus, “The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly(ethylene terephthalate) (PET),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 1, pp. 98–107, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.008.
- [31] E. Slezák, “Reciklált PET mechanikai tulajdonságainak és hőállóságának kiegyensúlyozott javítása adalékolással és utókristályosítással,” 2022.

7. MELLÉKLETEK

Az első körös fröccsöntött ISO piskóta próbatetek a **M/1. ábrán** láthatóak.

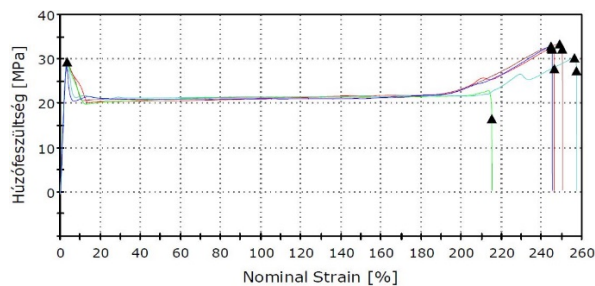
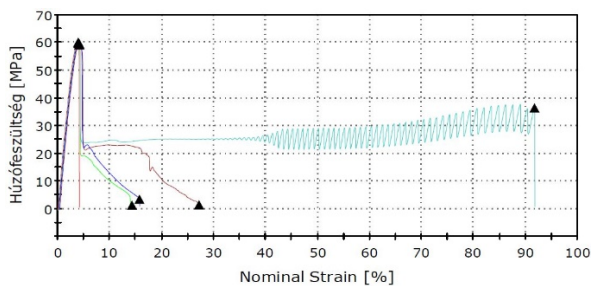


M/1. ábra: Próbatestek

Szakítógörbék a **M/2. ábrán** látható.

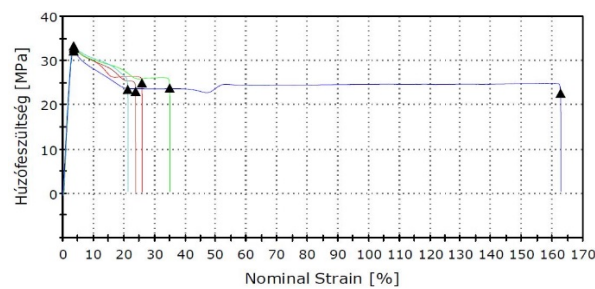
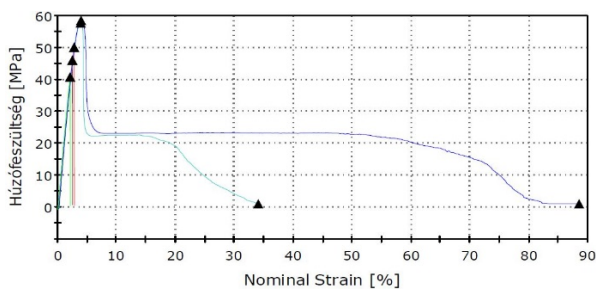
1. fröccsöntés

2. fröccsöntés



0% PTW

0% PTW



20% PTW

20% PTW

M/2. ábra: Szakítógörbék