



Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2024



Különböző poliészter hulladékok újrahasznosítási lehetőségeinek vizsgálata

Készítette: Tót-Suszt Tamás

Témavezető: Dr. Varga Csilla, tudományos főmunkatárs

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Bio-, Környezet- és

Vegyésszmérnöki Kutató Fejlesztő Központ, Fenntarthatósági

Megoldások Kutatólaboratórium

A pályamunka lezárásának dátuma: 2024.11.06.

Kivonat

Napjainkban a különböző termékek előállításához a nyersanyagokat jellemzően a természetből kitermelik, a termékek használatát követően jelentős mennyiségű hulladék keletkezik, amelynek ártalmatlanításáról fenntartható módon kell gondoskodni. Műanyagok esetében ennek egyik legkézenfekvőbb módja az újrahasznosítás, amely környezetvédelmi és gazdasági szempontból egyaránt kiemelkedően fontos.

Szakmai munkám során műanyagok, elsősorban polietilén-tereftalát (PET), polietilén (PE) és polipropilén (PP) hulladékok hasznosítási módszereit tanulmányoztam, foglalkoztam ezeknek az anyagoknak a viselkedésével kompatibilizáló adalékok jelenlétében, illetve megismerkedtem a körforgásos gazdasághoz kapcsolódó elvárásokkal. Tanulmányoztam a különböző hőre lágyuló műanyagok feldolgozására alkalmas módszerek elméleti és gyakorlati hátterét.

Kísérleti munkám során elsajátítottam a hengerszékes keverés, a kapilláris reológia és az extrúziós feldolgozás, illetve az infravörös spektroszkópia használatának alapjait különböző poliolefin alapanyagok esetén. A feldolgozás és adalékolás hatását vizsgáltam különböző hulladék eredetű poliolefin alapanyagok legfontosabb tulajdonságaira.

Kulcsszavak: polietilén, polipropilén, polietilén-tereftalát, kompatibilizálás, kapilláris reológia, infravörös spektroszkópi

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. A műanyag hulladékok újrahasznosítás	2
2.1. Műanyagok	4
2.1.1. Polimerek csoportosítása	4
2.2. Poliolefinok	6
2.3. Polietilén.....	8
2.4. Polipropilén.....	11
2.5. Poliészter szerkezete	14
2.6. Kalorimetria a műanyagok vizsgálatában	16
3. Kísérleti rész	20
3.1. Hengerszékes feldolgozás	22
3.2. Extrúziós feldolgozás	23
3.3. Infravörös spektroszkópia.....	24
3.4. Reológiai vizsgálatok.....	31
3.5. Kalorimetriai vizsgálatok	41
4. Összefoglalás.....	47
Irodalomjegyzék.....	48
Köszönetnyilvánítás	51

1. Bevezetés

A mai gazdasági modellnek köszönhetően világszerte évente több mint 400 millió tonna műanyagot állítanak elő, melynek csupán 9%-át hasznosítják újra, illetve 12%-át égetik el [1]. A maradék műanyag hulladék, azaz a globális termelés mintegy 80%-a lerakásra, illetve a környezetbe kerül. Megfelelő intézkedések nélkül a műanyag hulladék vízi ökoszisztémákba irányuló áramlása a 2016-os mintegy 11 millió tonnáról 2040-re akár 29 millió tonnára is növekedhet. A műanyagszennyezés számos káros hatással lehet a talajra, ha nem megfelelően ártalmatlanítják vagy kezelik, okozhat mikroműanyag szennyezést, vagy különböző anyagok kioldódása révén szennyezheti a talajt, illetve csökkentheti a talaj termékenységét is.

Hazánkban évente 1683 kt műanyagot termelnek és 1230 kt műanyagot importálnak, melyből a látszólagos felhasználás 1182 kt [2]. A felhasznált műanyagok jelentős része PET (poli(etilén-tereftalát)), amelynek döntő többségéből egyszerhasználatos palack készül [2]. Az anyagelemzések, degradációs modellezések szerint a PET kb. 450 év után bomlik le [3]. Az originális poli(etilén-tereftalát) rendkívül ellenálló és nincs hatással az élő szervezetekre. A termelő PET hulladék kezelés nélkül a környezetben felhalmozódik és nagy mennyiségben viszont már ártalmassá válik. Hazánkban évente 1,4-1,6 milliárd db PET-palack válik hulladékká, egyelőre ennek körülbelül 20%-át hasznosítják újra [3].

A dolgozatomban poliészter hulladék újrahasznosítási lehetőségeit vizsgálom. A PET újrahasznosítás az egyik vezető irány a körforgásos gazdaság felé. A PET-újrahasznosítás folyamata magában foglalja a használt műanyag palackok összegyűjtését, válogatását és tisztítását, valamint új termékekké vagy anyagokká történő átalakítását. Ez nemcsak a nyersanyag- és energiaigényt csökkenti, hanem a műanyaggyártással összefüggő szennyezést és üvegházhatású gázok kibocsátását is. Ezenkívül a PET-újrahasznosítás jelentősége túlmutat a környezetvédelem területén, mert társadalmi és gazdasági hatásai is jelentősek.

2. A műanyag hulladékok újrahasznosítás

A műanyag újrahasznosítást hosszú évtizedekig a termelés és fogyasztás lineáris megközelítése irányította (1. ábra), amelynek során a különböző nyersanyagokat a természetből kitermelték, majd azokból használati termékeket állítottak elő. A felhasználást követően jelentős mennyiségű hulladék keletkezett, amelynek túlnyomó része még mindig lerakásra kerül a folyamatosan szigorodó előírások ellenére is. Ezáltal a műanyagszennyezés hosszú távon is fenntartható kezelése korunk egyik legnagyobb környezetvédelmi kihívásává vált.



1. ábra: Lineáris gazdasági modell

A körforgásos gazdasági modellben a lineáris megközelítéssel szemben minden nem megújuló anyag zárt körben kering (2. ábra). A modellnek kiemelkedően fontos része a környezetbarát terméktervezés, amely során a termékeket már az életciklusuk további szakaszait szem előtt tartva úgy tervezik meg, hogy minél tartósabbak, javíthatók, újrahasználhatók, illetve hulladékká válásukat követően hasznosíthatók legyenek [4].



2. ábra: Körforgásos gazdasági modell

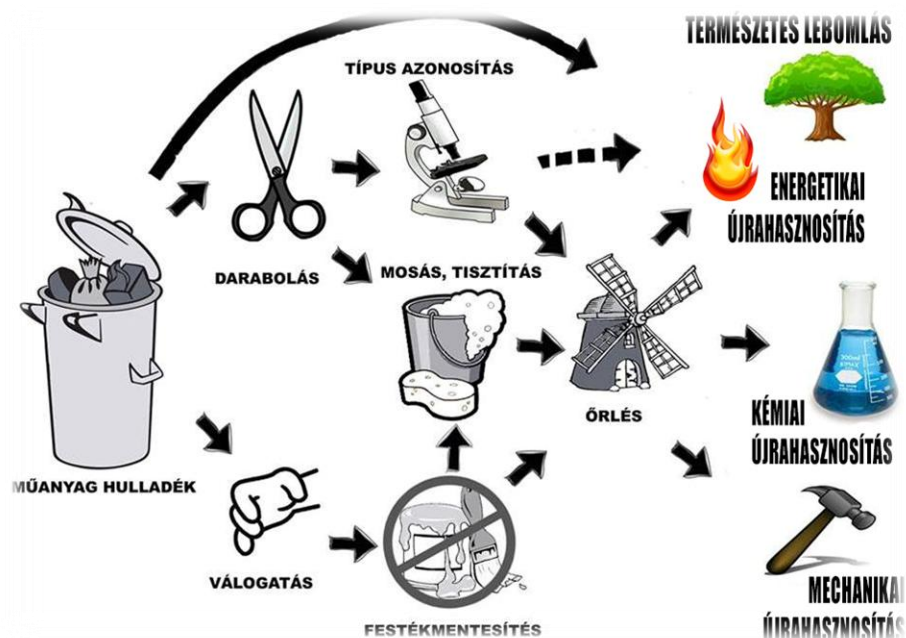
A mai gazdaság tehát egyre inkább arra törekszik, hogy egy termék, annak alkotóelemei, anyagai minél tovább és minél jobb minőségben maradjanak a gazdaság

vérkeringésében, és ennek következtében minél kevesebb új nyersanyagra legyen szükség.

A műanyagok újrahasznosításának többféle módja is lehet (3. ábra): mechanikai, kémiai vagy energetikai újrahasznosítás, természetes lebomlás, illetve hibrid módszerek.

A körforgásos gazdasági modellben a legnépszerűbbek a mechanikai és a kémiai eljárások, amelyeknek a fő lépései:

1. A hulladék szétválogatása
2. Magasnyomású tisztítás
3. Vegyes vagy szennyezett besorolású hulladékok esetén anyagáram-előkezelés
4. A hulladék darálása
5. Granulátum készítése



3. ábra: Újrahasznosítási módok

A folyamat első lépése, vagyis a hulladékok szétválogatása a legfontosabb tényező, ezen múlik, hogy a műanyag újrahasznosítása mennyire lesz sikeres a gyakorlatban.

Azonban az újrahasznosítás folyamataiba fektetett energia nem minden esetben térül meg. Például, a válogatás után nagy mennyiséget kell összegyűjteni az egyes fajtákból, hogy a műanyag újrahasznosítás gazdaságos legyen és ez okozza az újrahasznosítás legnagyobb nehézségét [4].

2.1. Műanyagok

A műanyag tartalmaz polimert, illetve különböző típusú adalékanyagokat. Polimernek pedig azokat a kémiai vegyületeket nevezzük, amelyek nagyszámú, egy vagy többfajta, azonos típusú atomcsoportokból, úgynevezett monomer egységből épülnek fel, és ezeket az építőelemeket primer kémiai kötések kapcsolják össze [4].

A polimereket négy főbb szempont alapján csoportosítjuk:

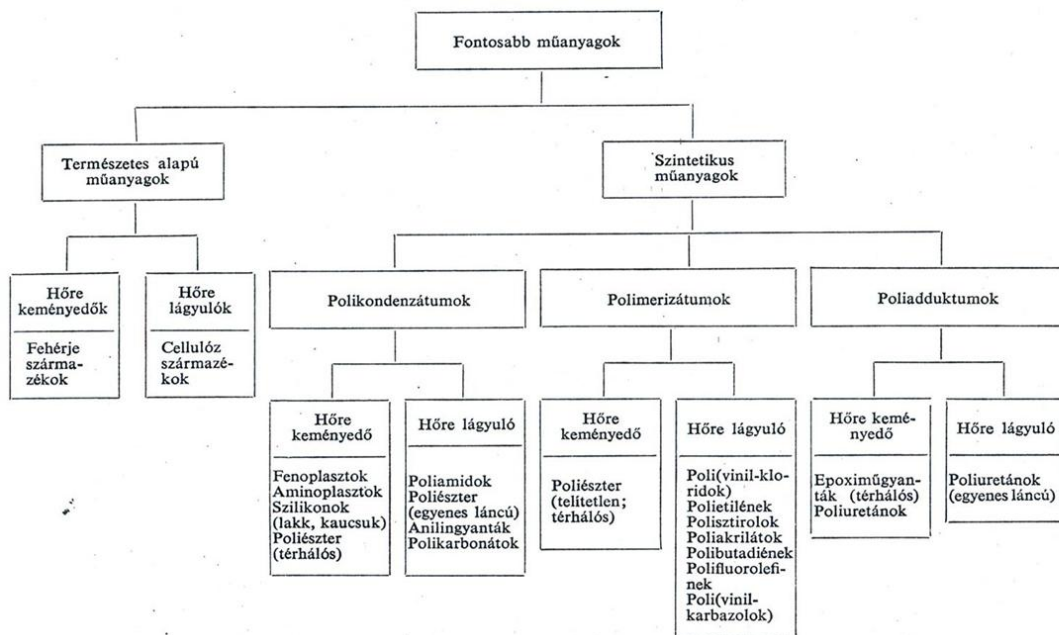
1. előállításuk szempontjából,
2. primer szerkezetük szerint,
3. feldolgozásuk alapján,
4. az őket felépítő atomok alapján.

A mai gazdaság nem véletlenül használja nagy mennyiségben, különböző területeken a műanyagokat. A fémekkel szemben a műanyagok kisebb sűrűséggel, jobb szigetelő képességekkel rendelkeznek. Előállítási költségük alacsony és a hőre lágyuló műanyagok elvileg teljes mértékben újrahasznosíthatók [3].

2.1.1. Polimerek csoportosítása

A polimerek előállítása lehetséges *polimerizációval*, azaz olyan kémiai szintézissel, amely során több monomer lép láncreakcióba egymással, melléktermék keletkezése nélkül. Ide tartoznak az alábbiak: PE (polietilén), PP (polipropilén), PVC (poli(vinil-klorid)), PS (polisztirol). Polimereket előállítanak még *polikondenzációval* amely során lépcsős polimerizációval, két vagy több funkciós csoportot tartalmazó monomerek, másik jellemzően kisméretű molekula, pl. víz kilépése közben kapcsolódnak össze. Ilyen a PET. A polimerek előállítása ezen kívül történhet *poliaddícióval* is, amely során a monomerek összekapcsolódásakor melléktermék nem képződik, pl. poliamid (PA). Léteznek olyan anyagok, amelyek a természetben is polimerként fordulnak elő. Például: selyem, gyapjú, DNS, cellulóz és fehérjék.

A polimerek osztályozhatók még feldolgozásuk alapján, primer szerkezetük szerint, illetve az őket felépítő atomok alapján is [3].



4. ábra: A polimerek csoportosítása [5]

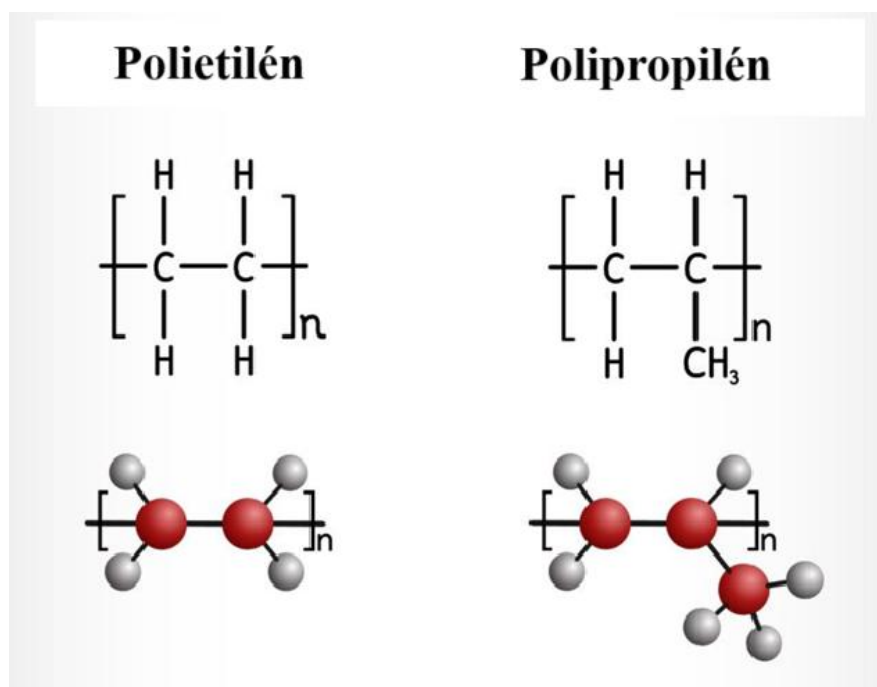
Mint a legtöbb osztályba sorolás, így a szintetikus polimereké is bizonyos fokig önkényes. Az 1. táblázat a Plastics Europe által használt besorolást mutatja. A világ szintetikus polimer termelése 2024-ben mintegy 403 millió tonna volt [6].

1. táblázat: A műanyagok csoportosítása [4]

tömeg műanyagok	PE, PP, PVC, PS, EPS, PET
műszaki műanyagok	ABS, SAN, PA, PC, PBT, POM, PMMA és egyéb nagy teljesítményű polimerek
PUR	poliuretán
hőre lágyuló műanyagok	tömeg műanyagok és a műszaki műanyagok
alapvető műanyag anyagok	tömeg műanyagok és a műszaki műanyagok és PUR
klasszikus műanyagok	műanyag anyagok és egyéb hőre keményedő anyagok, ragasztók, bevonatok és tömítőanyagok
elasztomerek	szintetikus elasztomerek (SBR, IR, IIR, BR, NBR, CR, EOA)

2.2. Poliolefinek

A polietilén (PE) és a polipropilén (PP), együttesen poliolefinek (5. ábra), a legnagyobb tömegben használt mesterségesen előállított hőre lágyuló polimerek.



5. ábra: A PE és a PP szerkezete [7]

A poliolefinek a polimerek egy olyan osztálya, amely elsősorban olefinekből, azaz szén-szén kettős kötést tartalmazó telítetlen szénhidrogénekből származó monomerekből készül.

A polietilén monomerje az etilén (C_2H_4). Az etilénmolekulák hosszú polietilén láncokat alkotva polimerizálódnak. A polipropilén monomerje a propilén (C_3H_6). A propilénmolekulák polimerizálódva polipropilén láncokat alkotnak.

A polietilént általában polimerizációval állítják elő, amely során etilén-monomerek reagálnak egymással magas hőmérsékleten és nyomáson, Ziegler-Natta típusú katalizátor jelenlétében. A polipropilént szintén polimerizációval állítják elő, de propilén monomerek, hasonló katalizátorok felhasználásával, mint a polietilén gyártásánál.

A polimerizációs folyamat során a nyomás befolyásolhatja a polietilén elágazási szerkezetét. Általában a nagyobb nyomás inkább az elágazó vagy kis sűrűségű polietilén (LDPE) kialakulásának kedvez, míg az alacsonyabb nyomás a lineáris vagy nagy sűrűségű polietilén (HDPE) előállításának.

Nagyobb nyomáson a polimerizációs reakció gyorsabban megy végbe, ami nagyobb mértékű elágazáshoz és a polimerláncok kisebb molekulatömegéhez vezet. Ez LDPE-t eredményez, amely elágazóbb szerkezetű és kisebb sűrűségű.

Ezzel szemben az alacsonyabb nyomás lassabb és szabályozottabb polimerizációt tesz lehetővé, ami kevesebb elágazással rendelkező lineáris láncok kialakulásához vezet, így HDPE-t eredményez, amelynek nagyobb a sűrűsége és rendezettebb a szerkezete.

A PE típusok sűrűség szerinti osztályozását a 2. táblázatban mutatja be.

2. táblázat: PE típusok osztályozása sűrűség alapján [4]

Sűrűség, g/cm ³	Komonomer	PE típus
0,926-0,970	-/alfa-olefin	HDPE
0,926-0,940	alfa-olefin	MDPE
0,915-0,926	alfa-olefin	LLDPE
0,915-0,935	-/akrilátok/vinil-acetát	LDPE

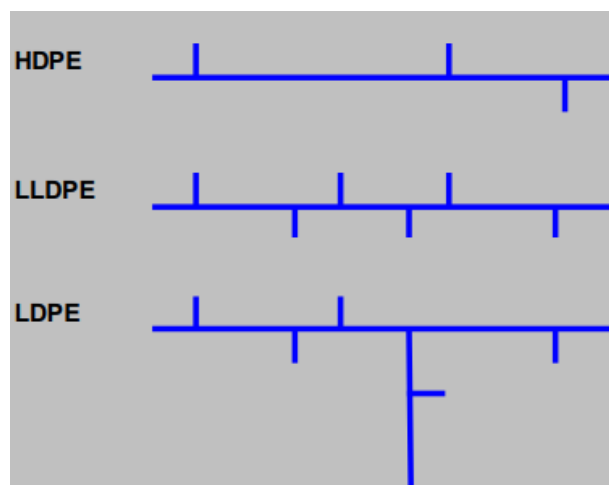
Ezen kívül vannak még speciális célra kifejlesztett típusok is, pl. az UHMWPE, vagyis ultranagy molekulatömegű polietilén, amely pl. szálként használható.

A polipropilének esetében, a polimerizáció során a propilén mellett alkalmazott komonomerektől függően, ugyancsak három fő típust különböztünk meg, melyek a homopolimerek, a random kopolimerek, illetve a blokk kopolimerek [4] [8].

2.3. Polietilén

A napjainkban két fő szempontból adódóan alkalmazzák: az egyik leggazdaságosabban előállítható műanyag és fizikai, mechanikai tulajdonságai is megfelelőek.

A polietilénből készülő termékek mechanikai tulajdonságait a molekulatömeg, a kristályosodottság, az elágazottság mértéke és típusa (rövid vagy hosszú láncú elágazások) nagyban befolyásolják, emiatt a polietilént a sűrűsége és a polimer láncok elágazottsága alapján szokták elsősorban csoportosítani. Sűrűsége alapján az előző fejezetben említett mód szerint csoportosítják. A HDPE és az LLDPE lineáris polietilének, míg az LDPE hosszú és rövid láncú elágazásokat egyaránt tartalmaz. A rövid láncú elágazások a polimer kristályosodását befolyásolják. A 6. ábra a különböző PE típusok sematikus szerkezetét mutatja.



6. ábra: Sematikus PE szerkezetek [4]

Ha több a rövid láncú elágazás, akkor kisebb a kristályos hányad, ezáltal alacsonyabb a sűrűség. Olefinek polimerizációjakor különböző molekulatömegű láncmolekulák képződnek. Az átlagos polimerizációfok adja meg, átlagosan hány monomeregységből épül fel a polimer. A nagyobb molekulatömegű, egyébként azonos összetételű polimer magasabb lágyuláspontú, mint a kisebb molekulatömegű polimer [4].

A 3. táblázatban a különböző polietilének legjellemzőbb tulajdonságai mutatom be.

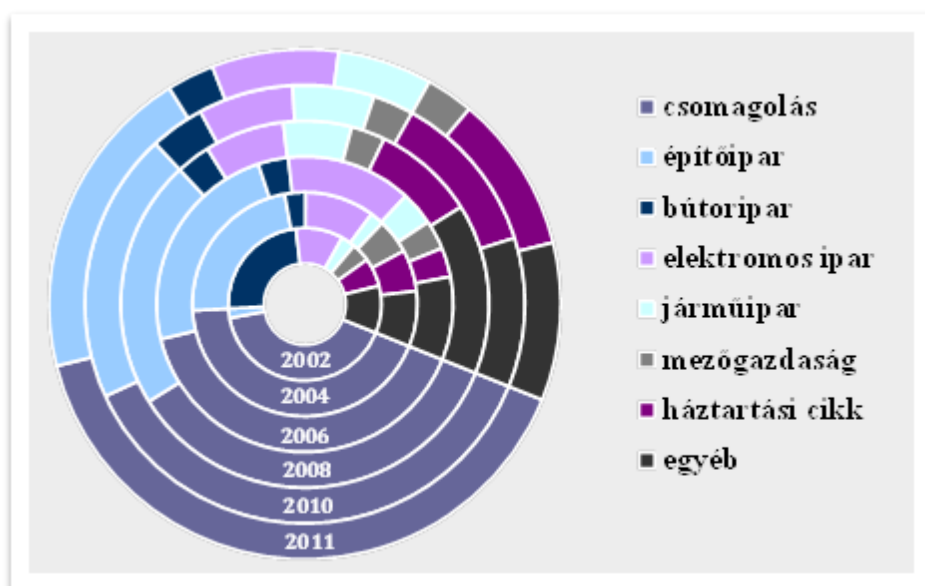
3. táblázat: Polietilének tulajdonságai

Tulajdonság	HDPE	LDPE	LLDPE
kristályossági fok, %	65%	40% alatt	40% alatt
lágyuláspont, °C	130-140	110-120	110-120
sűrűség, g/cm³	0,935-0,960	0,910-0,925	0,918-0,940
lineáris hőtágulási együttható, 1/K	20 x 10 ⁻⁵	13-14 x 10 ⁻⁵	13-14 x 10 ⁻⁵
húzószilárdság, MPa	14,5-38,0	7,5-14,0	10,0-17,5
húzómodulusz, MPa	413-1490	55-380	650-830
szakadási nyúlás, %	12-1000	90-800	400
Izod-szilárdság (hornyolatlan), J/m	25-1060	>854	nem törik
lehajlási hőmérséklet, °C	43-60	32-50	35-46

A polietilén a legszélesebb körben használt műanyag. A legnagyobb felhasználója a csomagolóipar (7. ábra), de széles körben használják szigetelőként is, hiszen a polietilén szigetelés alacsony hőmérséklet melletti telepítéskor kifejezetten hasznos, mert hidegtűrése jó, ellentétben a PVC-vel, amely alacsony hőmérsékleten hajlamos a merevvé válásra, és ennek egyenes következményeként a törésre. A PE nagyon jó szigetelési ellenállást biztosít.

Kiváló elektromos szigetelési tulajdonságokkal, rendkívül jó vegyszerállósággal, rugalmassággal, szívósággal és feldolgozhatósággal, illetve bizonyos minőségű vékonyrétegeknél átlátszósággal rendelkezik.

Az alkalmazási hőmérséklete -50°C és +70 °C között van. Olyan felhasználási területeknél is javasolt, ahol kiemelkedő ellenállás szükséges, mint például az abszorpció esetében, de szóba kerül a kopás ellen való védekezés során is [9] [10] [11].



7. ábra: PE felhasználása [2]

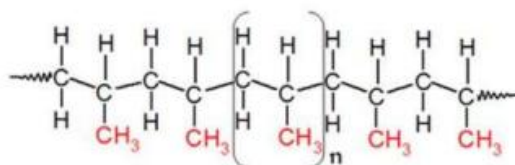
2.4. Polipropilén

A polipropilén hőre lágyuló polimer és széles körben használják. Felhasználási területei közé tartozik a csomagolás, textilipar, írószerek, műanyag alkatrészek, laboratóriumi berendezések, hangfalak, autóiipari alkatrészek gyártása.

A polipropilén rendkívül ellenálló a legtöbb kémiai oldószerrel, lúgokkal, savakkal szemben. Kiváló ellenálló képességgel bír híg és koncentrált savakkal, alkoholokkal és bázisokkal szemben, továbbá az aldehidek, észterek, alifás szénhidrogének, ketonok esetén, viszont korlátozott az aromás és a halogénezett szénhidrogénekkel szemben.

A polipropilén kristályos szerkezete miatt nagy merevséggel és magas olvadásponttal rendelkezik szemben más kereskedelmi forgalomban lévő hőre lágyuló műanyagokkal.

A 8.ábrán a PP szerkezeti képlete látható.



8. ábra: Polipropilén [12]

A keménységet a molekulájában lévő metilcsoportok okozzák. A polipropilén könnyű polimer 0,90 g/cm³ sűrűséggel rendelkezik, ami alkalmassá teszi a sokféle ipari alkalmazásra. Mechanikai és termikus tulajdonságai pedig hatékonyá teszik beltéri használat esetén. Viszonylag jó ütésállósággal rendelkezi.

A PP tipikus kristályossági foka 40-60%. A kristályos PP pedig olcsó, kiváló tulajdonságokkal, mint például a lángállóság, az átlátszóság, a magas lehajlási hőmérséklet, méretstabilitással jellemezhető, ezért újrahasznosíthatósági szempontból nagyon fontos szerepet tölt be.

A propilén az egyik legfontosabb petrokémiai alapanyag, melyet ipari gyártásnál használnak kémiai származékok előállítására. A propilén domináns felhasználása a PP előállítás, amely a globális propilén fogyasztás közel kétharmadát teszi ki.

A PP különböző morfológiai szerkezetei töltőanyagok vagy erősítőanyagok használatával lehetségessé teszik a keverését más polimerekkel, amelyek kiváló tulajdonságokkal ruházzák fel. Különleges a polipropilének közé tartozó elasztomerrel módosított PP, elasztomerrel módosított töltött PP, üvegszál erősítésű PP, töltött PP, esztétikus töltött PP, égésgátló PP és a hőre lágyuló elasztomerek.

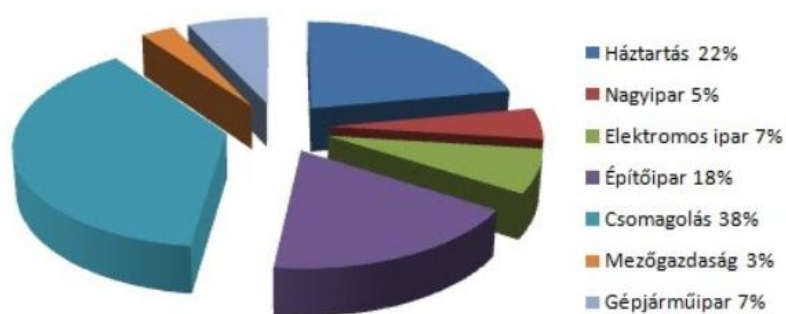
A polipropilént három fő csoportra oszthatjuk.

- A csak propilén monomert tartalmazó polipropilén: a félkristályos szilárd forma, amelyet homopolimernek neveznek PP (HPP).
- Az etilén komonomert is tartalmazó polipropilén, és ezt random kopolimernek (RCP) is nevezik.
- Ha a HPP egy kevert RCP fázist is tartalmaz, amely pedig etilént tartalmaz 45-65 %-ban, ezt impakt blokk kopolimernek nevezik (ICP).

Jellemzően azon polipropiléneket, amelyek azonos monomereket tartalmaznak homopolimereknek nevezzük, ezek lehetnek: izotaktikus, ataktikus illetve szindiotaktikus típusok a metil-csoportok típusai elrendeződése alapján. Kopolimernek pedig azokat a polimereket nevezzük, ahol a polimerek egynél több jellegű monomert tartalmazó láncokból épülnek fel.

A vegyiparban sok különféle területen alkalmazzák, mivel lúgoknak, valamint savaknak szobahőmérsékleten nagyon jól ellenáll. Élelmiszeripari termékek tárolására, szállítására alkalmas, mert nem oldódik ki belőle káros vegyület.

Elsősorban beltéri használatra javasolják. Kültéri alkalmazása igen korlátozott. Éghető anyag, emiatt égésgátló elasztomer hozzáadásával csökkenthetők az égési, ezen kívül csepegési jellemzői. A nagymértékű hőmérsékletkülönbségre valamint orientáció irányú terhelésre ellágyul, reped, továbbá vetemedik. Fröccsöntéssel történő feldolgozása az elterjedt. Elsődlegesen fóliák, valamint szállítótartályok, csövek, burkolatok készítéséhez alkalmazzák. A 9. ábrán a polipropilének felhasználását mutatom be.



9. ábra: Polipropilén felhasználása [13]

A kereskedelmi forgalomba kerülő polipropilén leggyakrabban izotaktikus. Mivel a PP jellemzően kemény, ugyanakkor flexibilis, különösen abban az esetben, ha kopolimerizálják etilénnel, ez teszi lehetővé, hogy a polipropilén akár a műszaki

műanyagnak az ABS-el is versenyezzen. Előállítható átlátszó formában is, azonban nem olyan könnyen, mint a polisztirol, ezért ez gyakran nem elég gazdaságos.

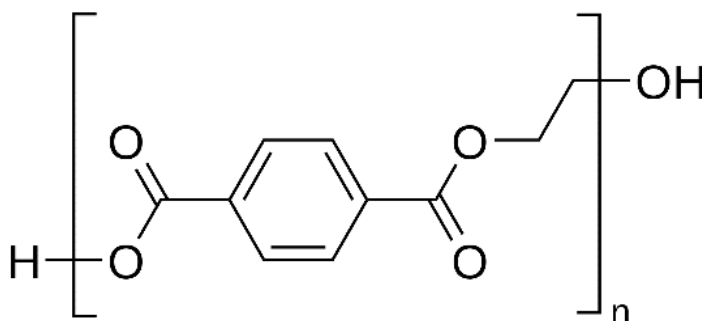
A polipropilén kiemelkedő termikus, továbbá dielektromos tulajdonságai miatt ígéretes alkalmazási lehetőségeket kínál a nagyfeszültségű egyenáramú (HVDC) erőátvitelhez használt, hőre lágyuló műanyag kábelekben is. A gyenge szívósság, ezen kívül a helytöltés problémája azonban gátolja a tiszta PP használatát a HVDC kábelekben is.

A polipropilént felhasználják még hőformázási folyamatokhoz is, amely során a hőre lágyuló lemezt melegítik a lágyulási pontig, majd ezt követően a lágyított lapot mechanikai eszközökkel a kívánt formára alakítják és végül megszilárdítják.

Összefoglalva, a polipropilént a polietilénhez hasonló területeken alkalmazzák. Előnyt jelent, hogy nagyobb szilárdsági és termikus követelményeknek is eleget tesz. Kristályos jellege következtében nyújtás hatására orientálódik, és szilárdsága megnő, így előnyösen alkalmazható fóliák és műszaki célokra alkalmas szálak előállítására. A csomagolástechnikában a fóliákon kívül üreges testek (kanna, palack, ballon, hordó), doboz, láda, és egyéb csomagolóeszközök előállítására is alkalmas [1, 14, 15, 16].

2.5. Poliészter szerkezete

A poli(etilén-tereftalát) (PET) az egyik legelterjedtebb polikondenzációs műanyag, molekuláris szerkezetét a 10. ábra mutatja be.



10. ábra: PET szerkezete (C₁₀H₈O₄)_n

A kemény PET-fóliák a félkristályos szerkezetű hőre lágyuló anyagok csoportjába tartoznak. Kiváló átlátszóság, magas fényesség és jó mechanikai tulajdonságok jellemzik őket, amelyeknek köszönhetően tökéletesek a csomagolóipar számára. A PET-fóliák egyik fontos előnye az újrahasznosítás és újrafelhasználhatóság. Nagyon jó nyomtatási tulajdonságokkal rendelkeznek minden típusú nyomtatáshoz. Ez az anyag korlátlan alkalmazási lehetőségeket kínál, attól függően, milyen nyersanyagokat használnak gyártása során [22].

A PET-et jó elektromos- és a hőszigetelő képesség, magas olvadáspont, kiváló ellenállás vegyszerek, erősebb oldószerek ellen, kiváló szakítószilárdság, magas hőstabilitás, nagy mechanikai szilárdság, merevség és keménység, jó hajlíthatóság, ragaszthatóság, hegeszthetőség, jó csúszórezisztencia jellemzi. Emellett alacsony súrlódási együtthatóval, jó méret stabilitással és kiváló szennyeződéssel szembeni ellenállással, illetve nagy ellenállással rendelkezik a magas energiájú sugárzásokkal szemben. Erős és ütésálló, viszont higroszkópos [22].

A PET a legstabilabb állapotában színtelen, félkristályos gyanta. Más félkristályos polimerekhez képest azonban lassabban kristályosodik. A feldolgozási körülményektől függően amorf vagy kristályos terméké alakítható. Húzzhatósága miatt a PET hasznos a szál- és a fóliaalkalmazásokban is.

Átlátszó termékeket lehet előállítani az olvadt polimer üvegesedési hőmérséklet T_g alá történő gyors lehűtésével, amorf szilárd anyagot képezve. Az üveghez hasonlóan az amorf PET akkor is kialakul, ha a molekuláknak nem áll rendelkezésre elegendő idő, hogy az olvadék lehűlése során rendezett, kristályos módon rendeződjének el.

Szobahőmérsékleten a molekulák a helyükre vannak fagyva, de ha a T_g feletti melegítéssel elegendő hőenergiát adunk át, akkor újra mozogni kezdenek, lehetővé téve a kristályok kialakulását és növekedését. Ezt az eljárást szilárdtest-kristályosodásnak nevezzük [23].

Ha hagyjuk lassan lehűlni, az olvadt polimer kristályosabb anyagot képez. Ez az anyag az amorf szilárd anyagból kristályosodva sok apró kristallitot tartalmazó gömböcskékké rendelkezik, ahelyett, hogy egyetlen nagy egykristályt alkotna. A fény hajlamos a kristályok és a köztük lévő amorf területek határán áthaladva szóródni, így a keletkező szilárd anyag áttetsző lesz.

Az orientáció a polimereket is átlátszóbbá teszi. Ezért van az, hogy a BOPET-fólia (biorientált PET) és a palackok bizonyos mértékig kristályosak és átlátszóak. Az amorf PET kristályosodik és átlátszatlanná válik, ha olyan oldószerekkel érintkezik, mint a kloroform vagy a toluol [22] [23].

2.6. Kalorimetria a műanyagok vizsgálatában

A kalorimetria az anyagok állapotváltoztatásaival együtt járó hőeffektusok mérésével foglalkozik. A kalorimetria célja, hogy a rendszerek hőkapacitását, valamint fizikai-kémiai változásokkal kapcsolatos hőeffektusok értékét határozza meg. A kalorimetriai vizsgálatok kulcsfontosságúak a műanyag újrahasznosítás területén, mivel lehetővé teszik az anyagok hőkapacitásának, olvadáspontjának, üvegesedési átmeneti hőmérsékletének és hőbomlási tulajdonságainak vizsgálatát. A mérések során követnünk kell valamely jellemző mennyiség értékét, amely a vizsgált folyamat hőeffektusával egyértelmű mennyiségi kapcsolatba hozható. Ez lehet hőmérséklet, ellenállásjel vagy feszültség jel, esetleg tömeg- vagy térfogatváltozás. Az újrahasznosított műanyagokban ezek a hőtani tulajdonságok kritikus információkat nyújtanak az anyag szerkezetének megértéséhez, és segítenek az újrahasznosítási folyamat során előforduló változások felderítésében. A megfelelő kalorimetriai vizsgálatokkal optimalizálhatók a feldolgozási paraméterek és biztosítható az újrahasznosított termékek minősége. A műanyagok esetében a legelterjedtebb technika a differenciális pásztázó kalorimetria (DSC – Differential Scanning Calorimetry), amelyet az anyagok olvadásának, kristályosodásának és üvegesedésének vizsgálatára használnak. A DSC során az anyagot szabályozott hőmérséklet-emelkedés mellett vizsgálják, és mérik a hőmérséklethez kapcsolódó hőáramlást, amely hőtani változásokat jelez [24] [25].

A kalorimetriai vizsgálatok működése és folyamata

- *Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC):* A DSC módszer lényege, hogy az anyagot fokozatosan melegítik vagy hűtik, miközben folyamatosan mérik a hőáramot. Az anyag hőkapacitásának és hőtani eseményeinek (pl. olvadás, üvegesedés) meghatározása révén nyert adatok elemzése lehetőséget nyújt az anyag szerkezetének és tulajdonságainak alapos vizsgálatára.
- *Termogravimetriai analízis (TGA):* A TGA során az anyag tömegvesztését vizsgálják a hőmérséklet emelkedésével. Ezzel a technikával kimutatható az anyagok bomlása és az adalékanyagok kiégése. Az újrahasznosítás során előforduló hőbomlási viselkedés (pl. oxidáció) mérhető, ami segít meghatározni az újrahasznosított anyag stabilitását.
- *Dinamikus mechanikai analízis (DMA):* A DMA az anyag hőmérsékletfüggő mechanikai tulajdonságait vizsgálja, különösen az üvegesedési átmenetet. Ez a

módszer kiegészítheti a DSC méréseket az anyagok merevségének és rugalmasságának meghatározásában [25].

Kalorimetriai eredmények jelentősége

A kalorimetriai mérések lehetővé teszik az újrahasznosított műanyagok különböző tulajdonságainak és feldolgozási viselkedésének részletes elemzését:

- *Olvadáspont és üvegesedési hőmérséklet:* Az újrahasznosított műanyagok gyakran mutatnak eltéréseket az eredeti anyagokhoz képest az olvadáspontban és az üvegesedési hőmérsékletben, amely információ fontos a feldolgozási hőmérséklet beállításához.
- *Kristályosság mérése:* A DSC mérés során meghatározott kristályosság változása alapján megítélhető az újrahasznosított anyag merevsége, szilárdsága és hőállósága, ami segít a minőség ellenőrzésében és a végtermék tulajdonságainak javításában.
- *Bomlási hőmérséklet és stabilitás:* A TGA elemzéssel meghatározhatók azok a hőmérsékleti tartományok, ahol az újrahasznosított műanyagok bomlása megkezdődik. Ez fontos, mert az újrahasznosítás során a bomlási hőmérséklet csökkenhet, különösen, ha az anyag többszörösen újrahasznosított.
- *Szennyeződések azonosítása:* A TGA és DSC módszerek segítségével azonosíthatók az esetleges szennyeződések vagy az adalékanyagok jelenléte, mivel ezek specifikus hőmérsékleti tartományokban mutatnak változásokat.
- *Hőkapacitás és feldolgozási hőmérséklet tartomány:* Az anyag hőkapacitásának ismerete segít a feldolgozási folyamatok hatékonyságának növelésében, hiszen pontosabban meghatározhatók a szükséges hőmérsékleti paraméterek [24] [25].

Fontosabb fogalmak a kalometriai vizsgálatok során:

Olvadáspont

Az olvadáspont az a hőmérséklet, amelyen egy szilárd anyag folyékony állapotba alakul. Műanyagok esetén ez a hőmérséklet különösen fontos, mivel megmutatja, hogy mikor válik az anyag feldolgozhatóvá, például extrudálási vagy fröccsöntési feldolgozási technikákkal. Az olvadáspont ismerete lehetővé teszi, hogy az újrahasznosítás során megfelelő hőmérsékleten történjen az anyag kezelése, ami segít elkerülni a túlzott hőhatás által okozott szerkezeti károsodásokat.

Olvadáspont helyett azonban olvadási tartományt használtam, mert műanyagok esetén nincs egy kijelölt jellegzetes olvadáspont érték, hanem egy szűkebb-szélesebb

tartományt fed le, hiszen molekulatömeg eloszlásuk van. A kísérleti részben összehasonlítottam a PET alapanyagoknak az olvadási tartományát, ahol várható volt a változás, mivel a több feldolgozási ciklus hatására a polimerláncok sérülhetnek, törhetnek, elszakadhatnak és ezáltal csökkenhet az olvadási tartomány [25].

Üvegesedési átmeneti hőmérséklet (T_g)

A makromolekulák szegmensmozgásának energiaigénye van, mivel a kötések körüli rotáció gátolt. Azt a hőmérsékletet, illetve hőmérséklet tartományt, amely felett a környezetből származó termikus energia elegendő a rotáció energiaigényének fedezéséhez, üvegesedési hőmérsékletnek (T_g) nevezzük. Tehát az üvegesedési hőmérséklet az a hőmérséklet, amelyen a polimer anyag üvegszerű, merev állapotból rugalmasabb, gumi-szerű állapotba alakul. Az amorf és félig kristályos polimerek mint, például PET esetében is ez a hőmérsékletváltozás kritikus, mivel jelzi, hogy milyen hőmérsékleten lesz az anyag merevebb vagy hajlékonyabb [25].

Ennek a magyarázata, hogy az amorf polimerek T_g alatti hőmérsékleten üvegszerű állapotban vannak, vagyis ekkor a szegmensmozgás be van fagyva. Külső feszültség hatására a molekulák építőelemei kis mértékben távolodnak el eredeti helyüktől, s a deformáló erő megszűnése után pillanatszerűen térnek eredeti helyzetükbe, tehát a deformáció reverzibilis. Ellenben nagy hőmérsékleten a termikus energia elegendő lehet a molekula egészének elmozdulásához (makro Brown-mozgás), s a polimer folyékony állapotba kerül. Azt a hőmérsékletet, illetve hőmérséklet tartományt, ahol a makro Brown mozgás dominánssá válik folyási hőmérsékletnek nevezzük (T_f) [25].

A T_g és T_f közötti tartományban az úgynevezett gumirugalmas tartományban, pedig a termikus mozgás alapvető formája a szegmensek mikro Brown-mozgása. Ekkor az állandó szegmensmozgás következtében a láncok természetes állapota a gomolyállapot. Feszültség hatására az ebben az állapotban lévő összegabalyodott láncok kiegyenesednek majd a feszültség megszűnése után, újra összegabalyodnak. A gumirugalmas polimerek nagymértékű, reverzibilis deformációja tehát a polimerláncok hajlékonyságának tulajdonítható [25].

A T_g és T_f értékek ismerete az újrahasznosítás során kiemelkedően fontos, mivel a túl magas vagy túl alacsony feldolgozási hőmérséklet káros hatással lehet az anyag szerkezetére. Az újrahasznosított anyagok esetén a T_g és a T_f változhat az ismételt feldolgozás és a szerkezeti módosulások miatt [25].

Hidegkristályosodás vizsgálata

A hidegkristályosodás egy elsőrendű fázisátalakulás, mely a polimerek DSC vizsgálata során egy exoterm csúcsként jelentkezik. A görbe csúcshőmérsékletét tekintjük a hidegkristályosodás hőmérsékletének (T_{cc}), a görbe alatti terület pedig, melyet integrálással kaphatunk meg, a fázisátmenetet kísérő hőváltozással egyezik meg (ΔH_{cc}). Ezen értékek eltérhetnek különböző felfűtési sebességek, vagy azonos bázisú, de eltérő mennyiségű segédanyagot tartalmaz polimer kompozitok esetén. A kristályosodás kinetikájának feltérképezése segíthet az erősebb és ellenállóbb polimer mátrixok és segédanyagok kifejlesztésében, illetve az optimális összetétel meghatározásában [25].

Hőbomlási tulajdonságok

A hőbomlási tulajdonságok megmutatják, milyen hőmérséklet-tartományban kezd el egy anyag lebomlani vagy szétesni. Ez a folyamat általában irreverzibilis, és a polimerláncok kémiai kötéseinek megszakadásával jár. A hőbomlási tulajdonságok ismerete elengedhetetlen a műanyagok újrahasznosításában, mivel, ha az anyagot túl magas hőmérsékletre hevítik, a bomlás károsítja az anyagot, és romlik a minősége [25].

3. Kísérleti rész

Szakmai munkám során végül polietilénnel, polipropilénnel, illetve PET-tel dolgoztam, ugyanis ezen anyagok rengeteg kiváló tulajdonsággal rendelkeznek, ezek által számos módon gazdaságosan lehetne újrahasznosítani őket. Ennek a folyamatnak a fellendítése létfontosságú, hiszen ezen tömegműanyagok lerakásával, illetve elégetésével jelentős környezetkárosító hatásokat idézünk elő, mind a szárazföldön, mind a vízi élővilágokban. Elsősorban különböző hulladék eredetű poli(etilén-tereftalát) alapanyagokban vizsgálom kompatibilizáló adalékok hatását a legfontosabb jellemzők vizsgálatán keresztül. Mivel a PET palack újrahasznosítás során a palackok szelektálása után külön gondot kell fordítani a kupakok és a fóliák eltávolítására, hogy csak tisztán a PET másodalapanyaghoz jussunk, ezért egyik célom az volt, hogy olyan kompatibilizáló adalékot találjak, amely alkalmas a PET palack újrahasznosítására kupak és fólia jelenlétében is. Emellett szelektív műanyag hulladék válogatása után visszamaradó frakció PET részének újrahasznosításával is foglalkoztam.

A kísérleti fejlesztésű olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékokat a Pannon Egyetem, Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató Fejlesztő Központjában állították elő, az adalékok főbb jellemzőit a 4.táblázatban foglaltam össze. Az 5. táblázatban a felhasznált anyagok jelölésrendszerét foglaltam össze.

4. táblázat: Az adalékok főbb jellemzői

Név	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Savszám [mg KOH/g minta]	329,0	99,5	103,2	110,7	70,6	49,7	-
Elszappanosítási szám	nincs	142,3	150,5	149,4	139,7	137,2	90,9
Funkciós csoport							
Anhidrid	++	-	-	+	-	-	-
Észter	-	-	-	-	-	++	++
Félészter	-	+	+	+	+	-	-
Szabad karboxil	-	+	+	+	+	-	-

5. táblázat: Jelölésrendszer

Originális polietilén	B
PP fólia (PET palackról)	C
PE+PP+PET (PET palack kupakkal és fóliával együtt)	D
Műanyag Hulladék	E

A jelölésrendszer a következő módon épül fel: originális polietilén alapú A1 jelű adalékot tartalmazó minta jelölése BA1. Műanyag hulladékhoz BA1 jelű adalékolt poliolefin hozzákeverésével kapott minta jele EBA1.

Szakmai munkámat az adalékok és a poliolefinok homogenizálásával kezdtem hengerszékes feldolgozással (11. ábra). A későbbiekben ezen minták hatását vizsgáltam különböző PET alapanyagokban. Az adalékot tartalmazó minták elkészítéséhez kereskedelmi polietilént, illetve szelektíven gyűjtött műanyag palack fóliáját használtam. Az így elkészített minták jele BA1 – CA7 -ig terjed.

3.1. Hengerszékes feldolgozás



feldolgozási paraméterek
beállítása



granulátumok előkészítése,
kimérése



polimer ömlesztése



homogenizált minta hűtése

11. ábra: A hengerszékes feldolgozás lépései

A hengerszékes feldolgozást LabTech LRM-100 típusú berendezéssel végeztem. Az első henger hőmérsékletét 180°C-ra, a hátsó henger hőmérsékletét 140°C-ra állítottam mindegyik alapanyag esetén. A hengerek forgási sebessége eltérő volt, így a frikciós arány 0,59 volt.

3.2. Extrúziós feldolgozás

A PET hulladékot tartalmazó mintákat LabTech LTE 20-44 típusú ikercsigás laboratóriumi extruderben (12. ábra) állítottam elő. A hőmérsékletprofil a minta összetételétől függően 245 °C és 260 °C között változott. Az extrúziós feldolgozás előtt a PET darálékot 16 órán át 60 °C-on szárítószekrényben kondicionáltam, a benne lévő nedvességtartalom eltávolítása, ezáltal a hidrolitikus degradáció minimálisra csökkentése érdekében.



12.ábra: LabTech LTE 20-44 típusú ikercsigás laboratóriumi extruder

Az extruder csiga fordulatszáma minden minta esetében 100 1/perc volt, ekkor az ömledék tartózkodási ideje a készülékben 100 – 110 másodperc. A szerszámból kilépő szálát a szálvágó egység átalakítása után, annak segítségével egyenletes sebességgel húztam.

3.3. Infravörös spektroszkópia

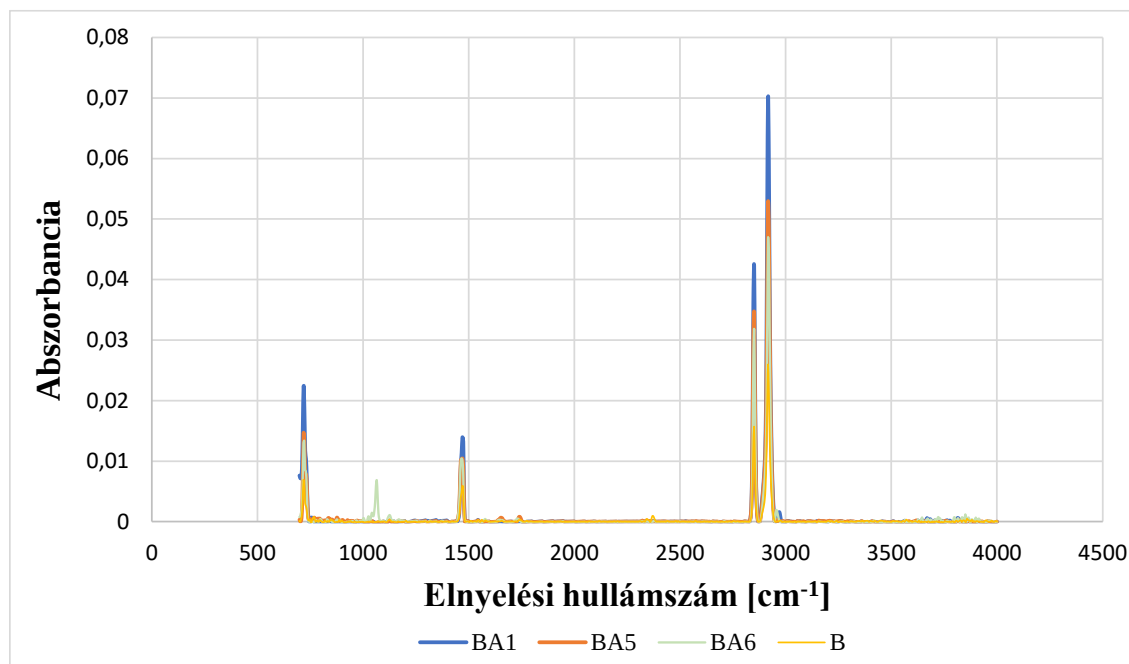
Az infravörös spektroszkópia a tudósok számára elérhető egyik legfontosabb analitikai technika. Az IR spektroszkópia egyik nagy előnye, hogy gyakorlatilag bármilyen minta bármilyen állapotban tanulmányozható. Folyadékok, oldatok, paszták, porok, filmek, szálak, gázok és felületek mind megvizsgálhatók a mintavételi technika megfontolt megválasztásával [20]. Az infravörös spektroszkópiában alkalmazott mintavételi eljárás nagymértékben függ a vizsgálandó minta típusától. Az elektromágneses sugárzás infravörös tartományát három részre osztjuk: a közeli infravörös (NIR - near infrared), a közép-infravörös (MIR - middle infrared) és a távoli infravörös (FIR - far infrared) tartományokra [20].

A molekulák forgásállapotai és normál rezgései az infravörös tartományba eső elektromágneses sugárzással gerjeszthetők. Analitikai kémiában leggyakrabban használt IR tartomány 2,5 μm és 25 μm közé esik. Infravörös fénnel a molekulában található kötések és atomcsoportok rezgési átmenetei gerjeszthetők. A besugárzás hatására a forgási energia is megváltozik, emiatt a vonalak kiszélesednek. Ezeket a „csúcsokat” az infravörös spektroszkópiában abszorpciós sávoknak nevezzük.

A mérésem során egy Fourier-transzformációs infravörös spektrométert használtam, mellyel szilárd, folyékony vagy gáz-halmazállapotú anyagok abszorpciós, emissziós infravörös spektrumát határozzák meg. A Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia kifejezés arra utal, hogy a nyers adatoknak tényleges spektrummá alakításához a Fourier-transzformációt alkalmazzák [20].

Szakmai munkám során a minták mindegyikére legalább három vizsgálatot végeztem.

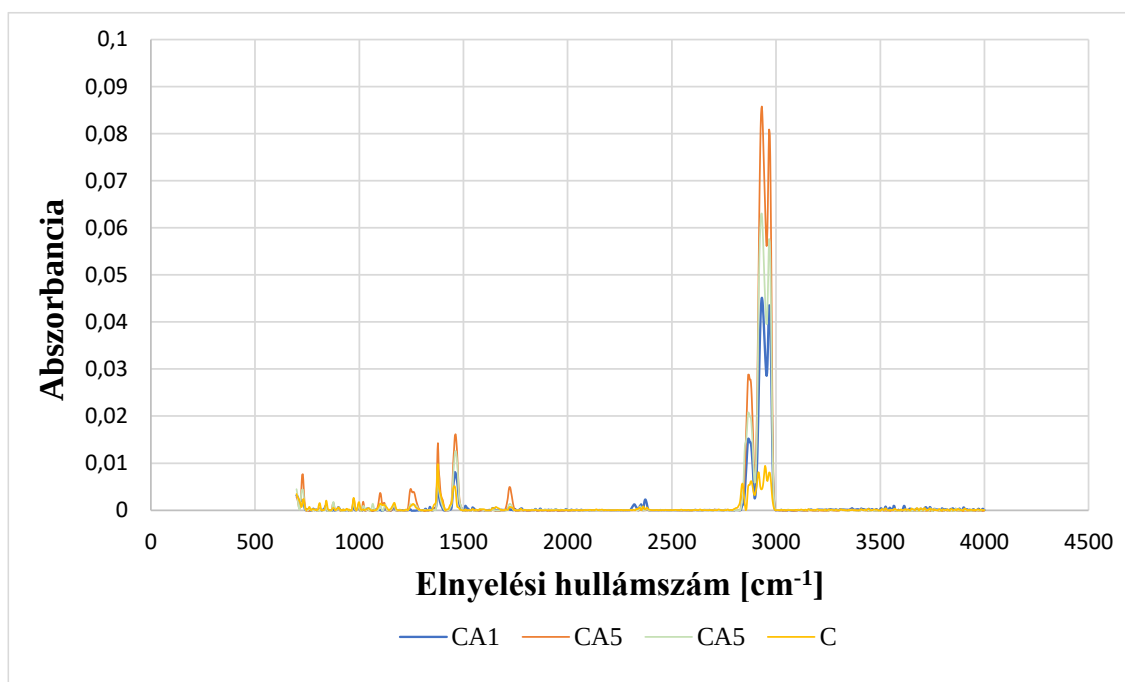
A 13. ábrán a BA1, BA5, BA6-os (originális polietilén, adalék) minták spektrumainak összehasonlítását mutatom be.



13. ábra: A BA1, BA5, BA6 és B jelű minták FT-IR spektruma

A hengersizéken homogenizált BA jelű mintasor esetében a 717 cm^{-1} elnyelési hullámszámnál a $\text{C}=\text{C}$ nyújtási rezgések jelennek meg, ami az alkén funkciós csoport jelenlétére utal. Az $1460\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ abszorpciós hullámszámnál megjelenő funkciós csoport jellemzően alifás CH_2 csoportok jelenlétéhez, annak deformációs rezgéséhez kapcsolódik. 2960 cm^{-1} elnyelési hullámszám környékén megjelenő metil csoport aszimmetrikus vegyérték rezgései, míg a 2850 cm^{-1} nál a metilén csoportok szimmetrikus vegyérték rezgései jelennek meg. 2920 cm^{-1} pedig a metilén csoportok aszimmetrikus vegyérték rezgései jelennek meg. A metilén/metil arányból az oldalláncok arányára lehet következtetni, ezt az arányt legjobban a BA1 jelű minta növelte meg 1,69-re, míg a BA5 jelű mintával ez az arány csak 1,52 volt.

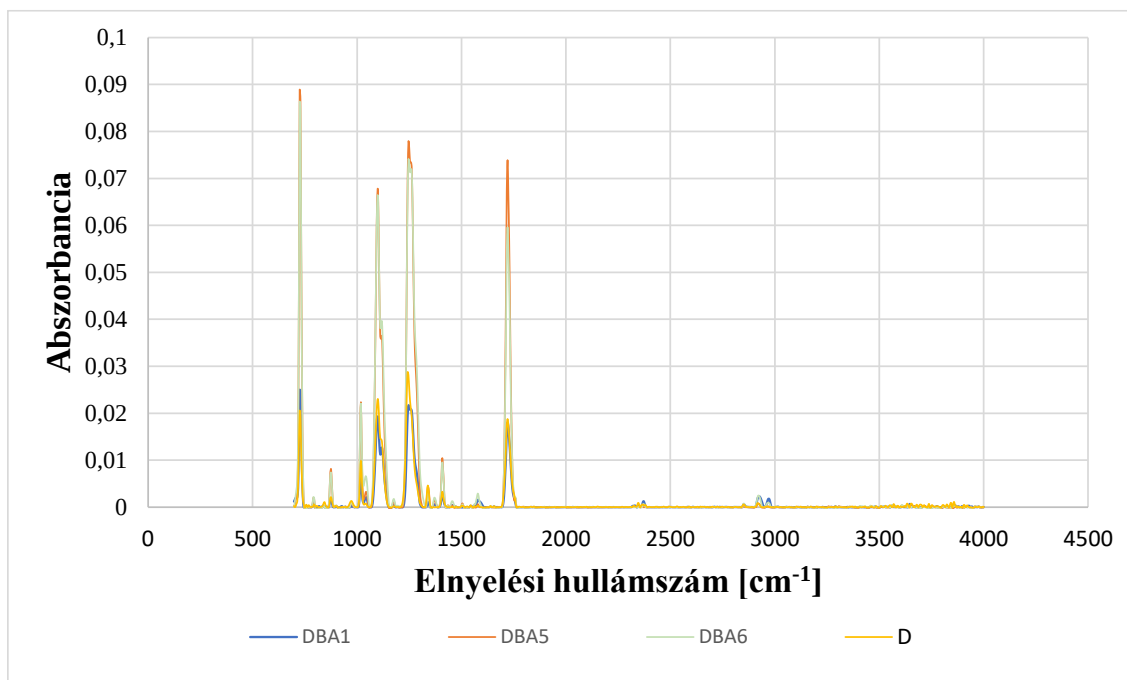
A 14. ábrán a CA1, CA5, CA6 jelű minták (fólia, adalék) spektrumainak összehasonlítását mutatom be.



14. ábra: A CA1, CA5, CA6 és C jelű minták FT-IR spektruma

A hengersizékezett CA jelű mintasor esetében a spektrumon megjelenő jellegzetes csúcsokat a polietilén és a polipropilén okozza. Az 1460cm^{-1} abszorpciós hullámszámnál megjelenő jellegzetes funkciós csoport jellemzően alifás CH_2 csoportok jelenlétéhez kapcsolódik. A 2960 cm^{-1} elnyelési hullámszámnál megjelenő metil csoportok a polipropilén szerkezetére utalnak. A 2850 cm^{-1} -nél, illetve a 2912 cm^{-1} -nél metilén csoport aszimmetrikus vegyérték rezgései pedig a polietilének szerkezetére utalnak. A metilén/metil arányból az oldalláncok arányára lehet következtetni. Ez az arány legnagyobb mértékben a CA5 jelű minta esetében növekedett meg, ahol az arány 2,96 volt, de a többi vizsgált fólia alapú adalékolt minta nagyon hasonló értékű növekedést mutatott, a közöttük lévő eltérés minden esetben kisebb volt 2%-nál. A polietilén alapú BA1 jelű adalékolt mintához képest a legjobb fólia alapú adalékolt poliolefin metilén/metil aránya 57%-os növekedést mutatott. Illetve az is elmondható, hogy a CA jelű mintasor esetében a metil és metilén csúcsok intenzívebbek voltak, mint a BA jelű mintasor esetében.

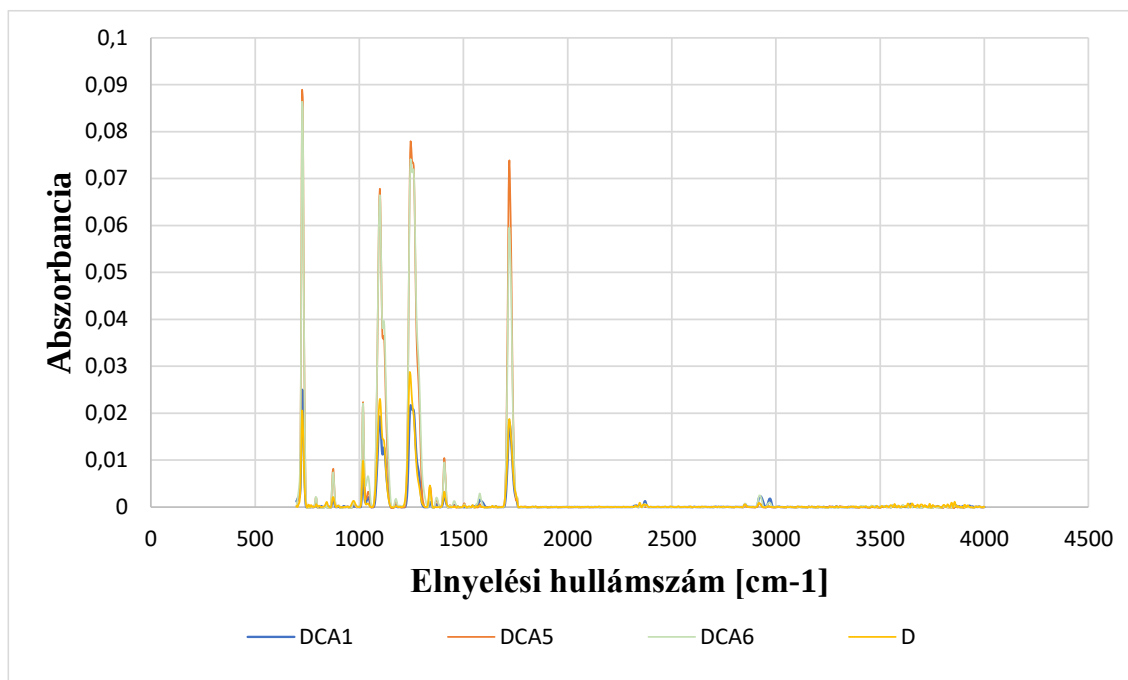
A 15. ábrán a D, DBA1, DBA5, illetve a DBA6 (PET, originális polietilén, adalék) jelű minták FT-IR spektrumainak összehasonlítását mutatom be.



15. ábra: A DBA1, DBA5, DBA6 és D jelű minták FT-IR spektruma

A DBA jelű extrudált mintasor esetében a spektrumon megjelenő jellegzetes csúcsokat a PET jelenléte okozza. 725 cm^{-1} abszorpciós hullámszámnál olyan C-H deformációs rezgés látható, ami csak akkor jelenik meg, ha legalább három telített CH_2 csoport egymás mellett helyezkedik el. Az 1018 cm^{-1} elnyelési hullámszámnál megjelenő aszimmetrikus nyúlási rezgések és az 1099 cm^{-1} -nél a szimmetrikus nyúlási rezgések a PET-ben lévő észter csoport jellegzetes vegyértékrezgései. Az 1246 cm^{-1} abszorpciós hullámszámnál pedig a $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ vegyértékrezgése, míg 1720 cm^{-1} -nél a karbonil-csoport vegyértékrezgései jelennek meg. Ezen funkciós csoportok intenzitásának mértéke a D jelű hulladék alapanyaghoz (PET placak kupakkal és fóliával együtt) képest jelentősen megnő, ha a BA5 és a BA6 adalékot tartalmazó polietilénnel extrudáljuk. A DBA5 jelű minta esetén a csúcsok intenzitása sorra 4,7%, 3,3%, 2,7% és 4,3%-kal nőtt. A DBA6 jelű minta esetén a csúcsok intenzitása sorra 4,5%, 3,1%, 2,5% és 3,5%-kal nőtt. A DBA1-jelű minta hatására nem történt jelentős változás. Tehát a PET alapanyag funkciós csoportjaira az adalékolt polietilén minták hatottak, a csúcsok intenzitásának mértéke megváltozott, ami az adalékok funkciós csoportjainak hatásának tudható be.

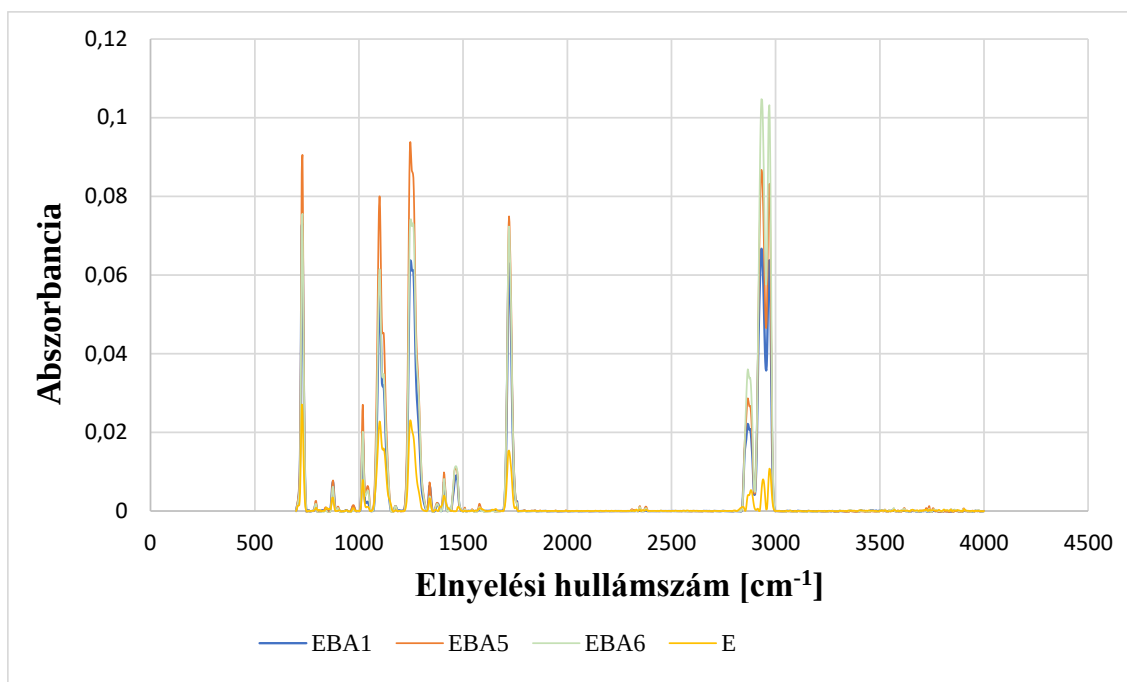
A 16. ábrán a D, DCA1, DCA5, illetve az DCA6 jelű minták (PET, PP, fólia, adalék) FT-IR spektrumainak összehasonlítását mutatom be.



16. ábra: A DCA1, DCA5, DCA6 és D jelű minták FT-IR spektruma

A DCA jelű extrudált mintasor esetében a spektrumon megjelenő jellegzetes csúcsokat elsősorban a PET jelenléte okozza. 725 cm^{-1} abszorpciós hullámszámnál olyan nagy intenzitású C-H deformációs rezgés látható, ami csak akkor jelenik meg, ha legalább három telített CH_2 csoport egymás mellett helyezkedik el. Az 1018 cm^{-1} elnyelési hullámszámnál megjelenő aszimmetrikus nyúlási rezgések és az 1099 cm^{-1} -nél a szimmetrikus nyúlási rezgések a PET-ben lévő észter csoport jellegzetes vegyértékrezgései. Az 1246 cm^{-1} abszorpciós hullámszámnál pedig a $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ vegyértékrezgési, míg 1720 cm^{-1} -nél a karbonil-csoport vegyértékrezgései jelennek meg. Ezen funkciós csoportok intenzitásának mértéke a D jelű alapanyaghoz képest jelentősen megnő, ha a DCA5 és a DCA6 mintát hozzákeverjük a PET hulladék alapanyaghoz az extrúzió során. Tehát a PET alapanyag funkciós csoportjaira az adalékolt hulladék fólia mintákká váltak, a csúcsok intenzitásának mértéke megváltozott, valószínűleg az adalékok funkciós csoportjainak köszönhetően. Mivel a DBA, illetve a DCA mintasorok hatása a D alapanyagra közel azonos, ezért elmondható, hogy az alapanyagon történt változás a kompatibilizáló adalékok hatása, a poliolefin alapanyag nem volt jelentős befolyásoló tényező, tehát a változás mögött kémiai reakció bekövetkezése feltételezhető.

A 17. ábrán az EBA1, EBA5, illetve az EBA6 jelű minták (szelektív válogatási maradék PET frakciója, originális polietilén, adalék) FT-IR spektrumainak összehasonlítását mutatom be.

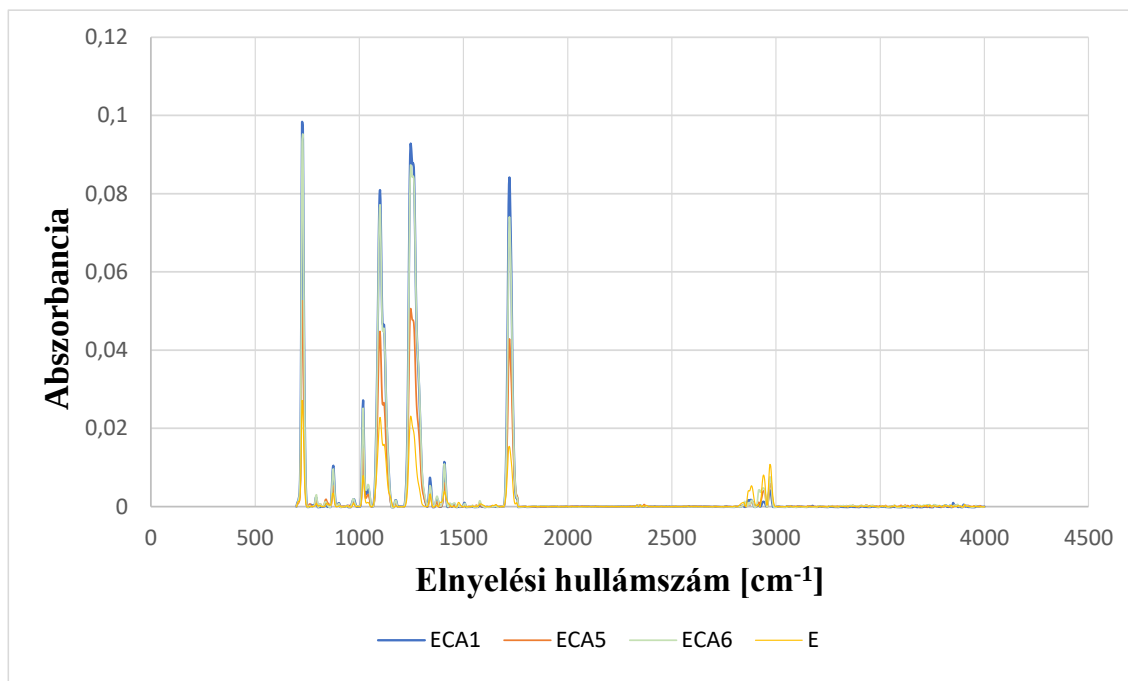


17. ábra: Az EBA1, EBA5, EBA6 és E jelű minták FT-IR spektruma

Az extrudált EBA jelű, adalékolt polietilén-tartalmú mintasor esetében a spektrumon megjelenő jellegzetes csúcsokat a polietilén, a polipropilén és a PET jelenléte eredményezte. A 729 cm^{-1} abszorpciós hullámszámnál olyan C-H deformációs rezgés látható kiemelkedően nagy intenzitással, ami csak akkor jelenik meg, ha legalább három telített CH_2 csoport található egymás mellett a molekulában. Az 1018 cm^{-1} elnyelési hullámszámnál megjelenő aszimmetrikus nyúlási rezgések és az 1099 cm^{-1} -nél a szimmetrikus nyúlási rezgések a PET-ben lévő észter csoport jellegzetes vegyértékrezgései. Az 1246 cm^{-1} abszorpciós hullámszámnál pedig a $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ vegyértékrezgési, míg 1720 cm^{-1} -nél a karbonil-csoport vegyértékrezgései jelennek meg. 2960 cm^{-1} elnyelési hullámszám környékén megjelenő metil csoport rezgései a polipropilén szerkezetére, míg a 2850 cm^{-1} -nél és 2920 cm^{-1} -nél a metilén csoportok aszimmetrikus vegyérték rezgései pedig a polietilének szerkezetére utalnak. Az EBA jelű mintasor esetén, amelynél a BA jelű adalékolt polietilént és szelektíven gyűjtött, mosott műanyag hulladékot extrudáltunk, a metilén/metil aránya 53%-os növekedést mutatott a BA jelű mintasor metilén/metil arányához képest. Ez megfelel a várható változásnak.

Illetve az is elmondható, hogy az EBA jelű mintasor esetében a metil és metilén csúcsok intenzívebbek, mint a BA jelű mintasor esetében.

A 18. ábrán az ECA1, ECA5, illetve az ECA6 jelű minták (szelektív válogatási maradék PET frakciója, fólia, PP, adalék) FT-IR spektrumainak összehasonlítását mutatom be.



18. ábra: Az ECA1, ECA5, ECA6 és E jelű minták FT-IR spektruma

Az adalékolt fólia hulladékkal extrudált ECA jelű mintasor esetében a spektrumon megjelenő jellegzetes csúcsokat a PET túlnyomó jelenléte okozza. 729 cm^{-1} abszorpciós hullámszámnál olyan C-H deformációs rezgés látható, ami csak akkor jelenik meg, ha legalább három telített CH_2 csoport helyezkedik el egymás mellett. Az 1018 cm^{-1} elnyelési hullámszámnál megjelenő aszimmetrikus nyúlási rezgések és az 1099 cm^{-1} -nél a szimmetrikus nyúlási rezgések a PET-ben lévő észter csoport jellegzetes vegyértékrezgései. Az 1246 cm^{-1} abszorpciós hullámszámnál pedig a $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ vegyértékrezgési, míg 1720 cm^{-1} -nél a karbonil-csoport vegyértékrezgései jelennek meg. Ezen funkciós csoportok intenzitásának mértéke nagyon hasonló az EBA jelű mintasoréhoz, tehát ezen funkciós csoportokra az adalékolt minták nem hatottak nagy mértékben, a csúcsok a PET hulladék jellegzetes funkciós csoportjaiként azonosíthatók be. Elmondható, hogy az ECA jelű mintasor esetében a metil és metilén csúcsok ($3000\text{ cm}^{-1} - 2800\text{ cm}^{-1}$) jelentősen kisebb intenzitásúak, mint a CA jelű mintasor, ami megfelel az elvártaknak hiszen ezen mintasor jelentősen kevesebb polietilént tartalmaz, a PET

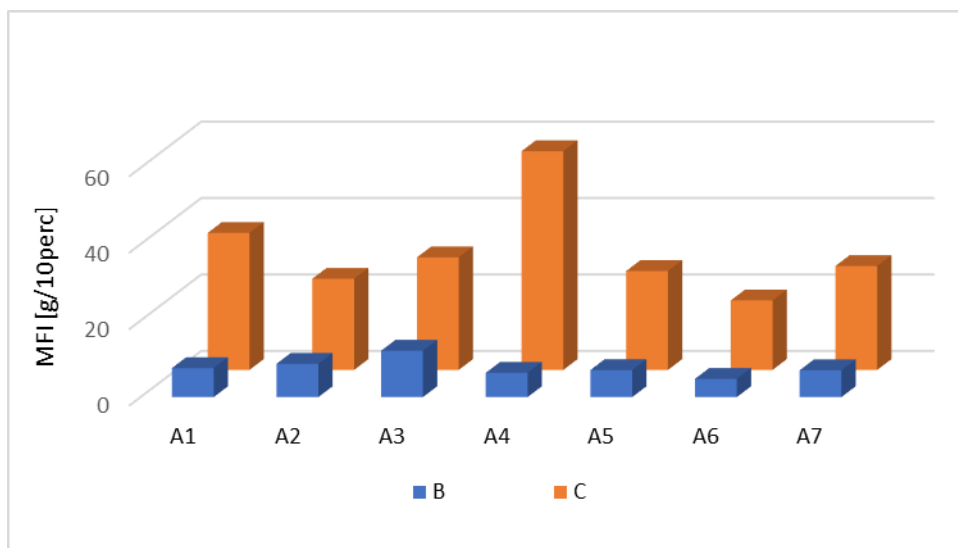
szerkezetében pedig kevés a telített metil, illetve metilén-csoport. Az ECA jelű mintasor metilén/metil aránya 54%-os csökkenést mutatott a CA jelű mintasor metilén/metil arányához képest, ami az összetételbeli változásnak megfelelően várható változás volt.

Az FBA, illetve FCA mintasor jelenleg előkészítési fázisban van, további szakmai munkám során fog készülni ezekről a mintasorokról infraspektroszkópos vizsgálat.

3.4. Reológiai vizsgálatok

A különböző adalékot tartalmazó originális poliolefin, illetve hulladék poliolefin alapú minták reológiai tulajdonságainak tanulmányozását a folyásindexre gyakorolt hatás vizsgálatával kezdtem. Ennek kapcsán az adott hőmérsékleten (190 °C), adott terhelés mellett (2,16 kg) 10 perc alatt egy kapillárison átfolyó ömledék tömegét hasonlítottam össze (19.ábra).

A 19. ábra az originális (BA) és a hulladék (CA) poliolefin alapú minták MFI értékének változását mutatja be. Egyik fő megállapítás az eredmények alapján, hogy a kompatibilizáló adalék kémiai szerkezete befolyásolta a folyásindex értékét mindkét poliolefinben. A poliolefinnel az egyes adalékok által kifejtett hatás is változott, ami azt jelenti, hogy eltérő szerkezetű adalék előnyösebb originális, illetve hulladék poliolefinben. Az olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer szerkezetében az anhidrid gyűrűk funkcionálisával nagyobb mértékű változások érhetők el hulladék poliolefinben, mint originális alapanyagban. Ha az adott összetételű mintát fröccsöntéssel történő feldolgozásra javasoljuk, akkor a nagyobb MFI érték az előnyös, ha extrúziós feldolgozásra, akkor pedig az alacsonyabb MFI érték előnyös. A gyakorlatban az MFI érték alapján szokás a feldolgozás módszert kiválasztani.



19. ábra: a BA illetve a CA jelű adalékolt poliolefinnek folyásindexe

Kapilláris reológia

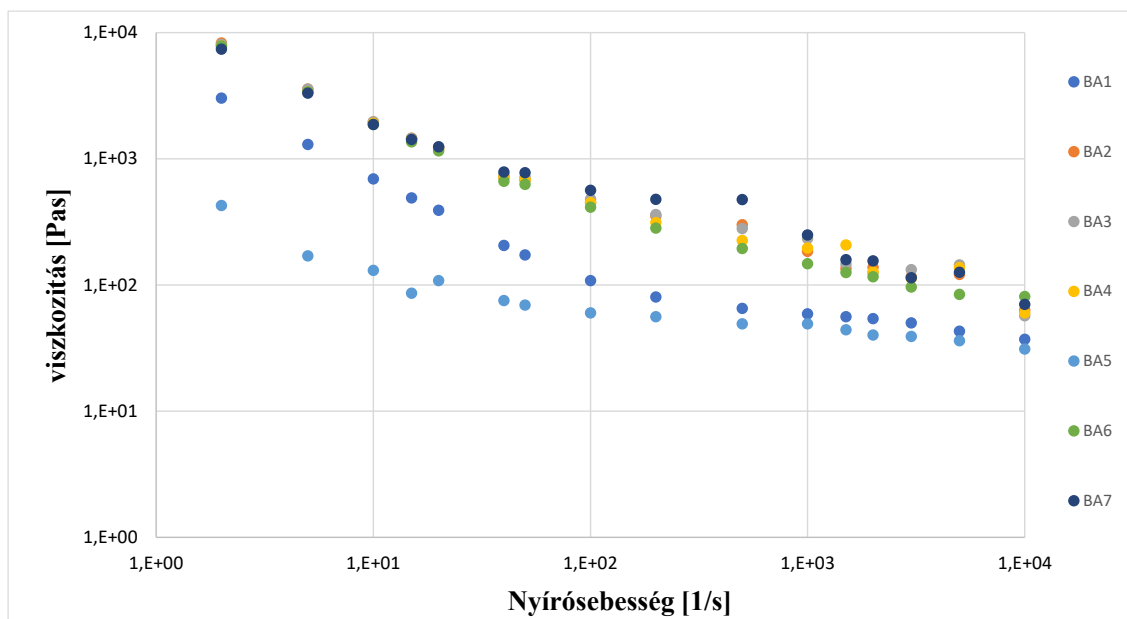
A kapilláris és a nyomatékmérő reométerek jellemzően a mérőkészüléken áthaladó anyag viszkozitásáról és folyási tulajdonságairól adnak információt. A kapilláris és a nyomatékmérő reométerek ezen felül alkalmasak a feldolgozási körülmények szimulálására és hibakeresésre.

A kapilláris reológia polimer ömledékek, mint nem-newtoni folyadékok viszkozitásának meghatározására alkalmas, mivel az alkalmazott nyomás és folyási sebesség arányos a nyírófeszítéssel és a nyírósebességgel.

A polimerre gyakorolt állandó nyomás vagy feszültség alkalmazásával a kapilláris reométer szabályozott áramlást hoz létre. Ez egy ismert nyírási sebességet eredményez, amely az a sebesség, amellyel az anyag szomszédos rétegei egymáshoz képest mozognak. A keletkező nyírófeszültség az egységnyi területre alkalmazott erő. A kapilláris reométert több fő ok miatt is használják a műanyagiparban:

- Műanyagokra való alkalmasság: A kapilláris reométerek több okból kifolyólag különösen alkalmasak műanyagok vizsgálatára:
- Szimulálja a feldolgozási körülményeket: A kapilláris reométer a polimerek feldolgozásakor, például extrúzió vagy fröccsöntés során tapasztalt nagy nyírási sebességet és nyomást reprodukálja.

- Folyamatoptimalizálás: A műanyagok reológiai viselkedésének megértése segít a feldolgozási feltételek optimalizálásában a jobb termékminőség és hatékonyság érdekében.
- Minőségellenőrzés: A kapilláris reometriát a polimeriparban minőségellenőrzésre használják, biztosítva az anyagtulajdonságok és a teljesítmény konzisztenciáját [19].
A mintasorokat 275°C-on, illetve a préselésre, kalanderezésre, extrúzióra és fröccsöntésre jellemző nyírósebesség tartományban vizsgáltam.



20. ábra: A BA mintasor viszkozitásának alakulása a nyírósebesség függvényében 275°C-on.

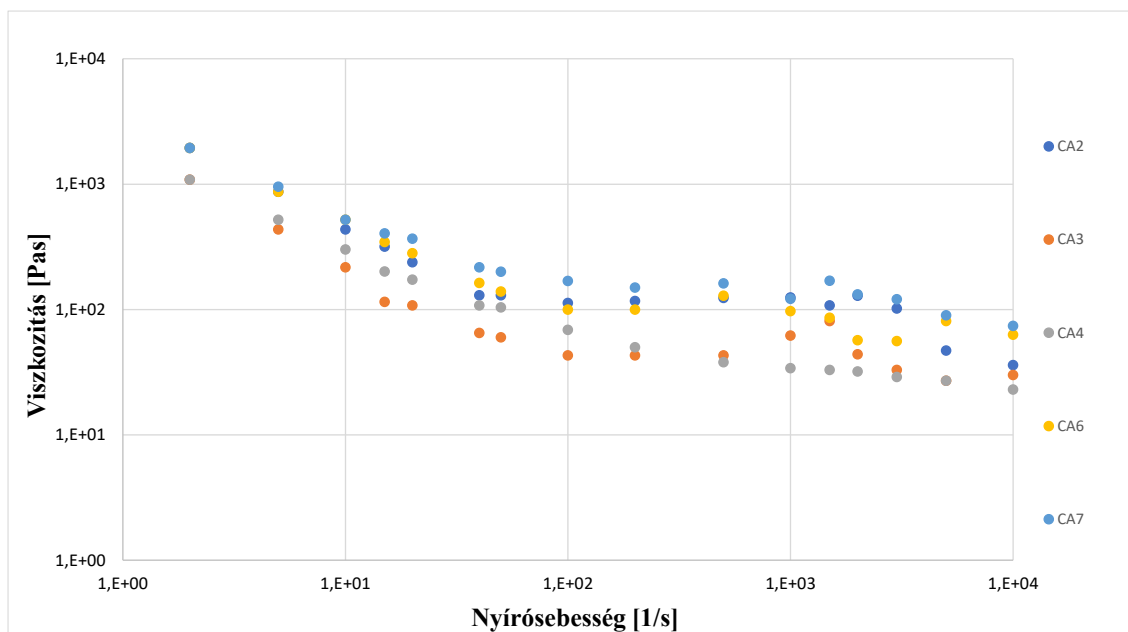
A különböző kísérleti fejlesztésű olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékokat tartalmazó originális polietilének viszkozitásának alakulását mutatja a 20. ábra a préselésre, kalanderezésre, extrúzióra és fröccsöntésre jellemző nyírósebesség tartományban. Az adalékok funkciós csoportjainak, azok arányának különbsége a viszkozitás görbék alakjára nem volt hatással, a viszkozitás értékeket, és ezen keresztül az adott feldolgozási technológiához kapcsolható viszkozítások értékét azonban befolyásolta.

Az olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer (A1) alkalmazásával a polietilén viszkozitása jelentősen lecsökken, és nagymértékű lágyító hatás tapasztalható.

Az adalékokban található észter-csoportok szénlánc hosszának hatása az A3, A5 és A2 adalékokat tartalmazó poliolefinekkel hasonlítható össze. Az észter-csoportok szénatomszámának növelése (A3 → A5 → A2) befolyásolta a viszkozitás alakulását. A legkisebb viszkozitás értékeket a sorban a középső szénatomszámú észter-típusú adalékkal kaptam, ami arra utalt, hogy ennek az adaléknak volt a legnagyobb mértékű a lágyító hatása, ami fröccsöntésnél előnyös lehet. A másik szénatomszámú észter-csoportot tartalmazó adalékok esetén a teljes tartományban egyezést mutattak a viszkozitásgörbék, és a legkisebb mértékű lágyító hatást eredményezték a polietilénben. Az A5 jelű adalék lágyító hatása az extrúzióra és fröccsöntésre jellemző tartományban a kiindulási kopolimerrel egyező mértékű volt, vagyis az észterezés nem befolyásolta a kopolimer

viselkedését polietilénben. A préselésre és kalanderezésre jellemző nyírósebességtartományban azonban jelentős különbséget tapasztaltam az A1 és az A5 jelű adalékok között. Az A5 jelű adalék extrém módon tovább csökkentette a viszkozitást, ami arra utal, hogy a lágyító hatás révén csúsztató adalékként is használható ennél a két feldolgozásnál is. Ez a feldolgozás energiaigényének csökkentésében is szerepet játszik. A legkisebb szénatomszámú észter-csoportot tartalmazó adalék esetében változtattuk az észter-csoportok arányát az adalékon belül (A3 és A7). Az A3 jelű adalék esetén az észter-csoportok aránya 0,5, míg az A7 jelű adalék esetében az összes funkciós csoport észter típusú funkciós csoport volt. Ennek a módosításnak nem volt jelentős befolyása sem a viszkozitásgörbék lefutására, sem a viszkozítások értékére. Ez arra utalt, hogy a funkciós csoportok aránya nem bizonyult befolyásoló tényezőnek.

A középső szénatomszámú észter-csoportot tartalmazó adalék esetében is vizsgáltuk a funkciós csoportok arányának hatását (A4, A5 és A6). Az A4 jelű adalékban az észter-csoportok mellett nem csak szabad karboxil-csoportok, hanem anhidrid gyűrűk is maradtak. Az A6 jelű adalékban minden karbonil-csoportot észter-csoportra alakítottunk át. A viszkozitásgörbék alapján a préselés és kalanderezés tartományában az A4 és A6 jelű adalékoknak nem volt lényeges eltérésük, az A5 jelű adalékkal azonban jelentősen lecsökkent a viszkozitás. Az extrúzió és fröccsöntés tartományában az adalékok funkciós csoport arányának hatása nagyobb mértékben nyilvánult meg. A legnagyobb viszkozitás értékeket az anhidrid csoportokat is tartalmazó A4 jelű adalékkal kaptam a polietilénben, ehhez képest átlagosan 81,48 %-kal kisebbnek adódtak az A5 jelű adalékot tartalmazó poliolefin viszkozitás értékei, azaz nagymértékű lágyító hatás feltételezhető.



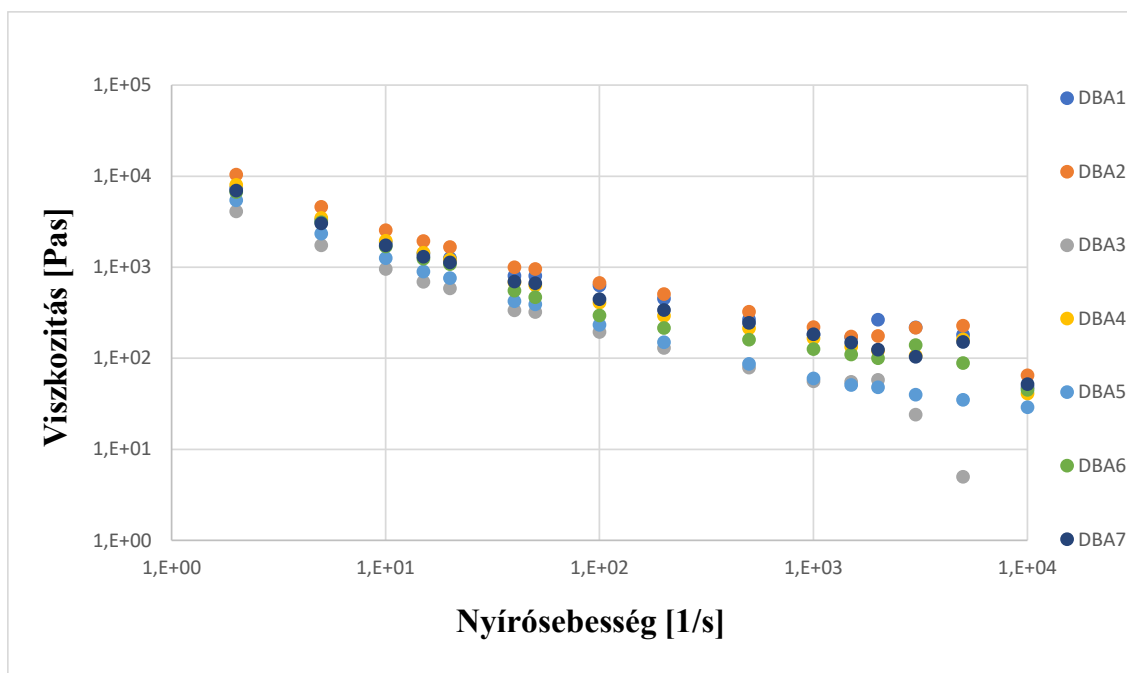
21. ábra: A CA mintasor viszkozitásának alakulása a nyírósebesség függvényében 275°C-on.

A különböző kísérleti fejlesztésű olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékokat tartalmazó szelektíven gyűjtött fólia minták viszkozitásának alakulását mutatja a 21. ábra a préselésre, kalanderezésre, extrúzióra és fröccsöntésre jellemző nyírósebesség tartományban.

Az A3-, illetve A4 jelű adalékok alkalmazásával a fólia viszkozitása jelentősen lecsökkent, és nagymértékű lágyító hatás tapasztalható. A lágyító hatásuk az extrúzióra és fröccsöntésre jellemző tartományban kismértékben tér el a kiindulási kopolimerétől, vagyis az észterezés kismértékben befolyásolta az adalékok viselkedését a fóliában. A préselésre és kalanderezésre jellemző nyírósebességtartományban azonban jelentős különbséget tapasztaltam az A3 és az A4 jelű adalékok és a többi adalék viselkedése között. Az A4 jelű adalék csökkentette a legnagyobb mértékben a viszkozitást, ami arra utal, hogy a lágyító hatás révén csúsztató adalékként is használható ennél a két feldolgozásnál is. Ez a feldolgozás energiaigényének csökkentésében is szerepet játszik. A mintasor vizsgálata során az adalékok funkciós csoport lánchosszának növelésével is magyarázható az A3 jelű adalék nagymértékű lágyító hatása, hiszen a polietilént tartalmazó mintasor esetén is megfigyelhető volt, hogy a legrövidebb szénláncú funkciós csoporttal rendelkező adalékot tartalmazó minta viszkozitása kisebb, mint a legnagyobb szénláncú funkciós csoporttal rendelkező adalékot tartalmazó mintáé.

Az A3 jelű adalék esetén az észter-csoportok aránya 0,5, míg az A7 jelű adalék esetében az összes funkciós csoport észter típusú funkciós csoport volt. Ez a módosítás

befolyásolta a viszkozitásgörbék lefutását és a viszkozitások értékét is. Azonban ez nem feltétlen jelenti azt, hogy a funkciós csoportok aránya lenne az egyedüli befolyásoló tényező hiszen a vizsgált alapanyag nem originális anyag.



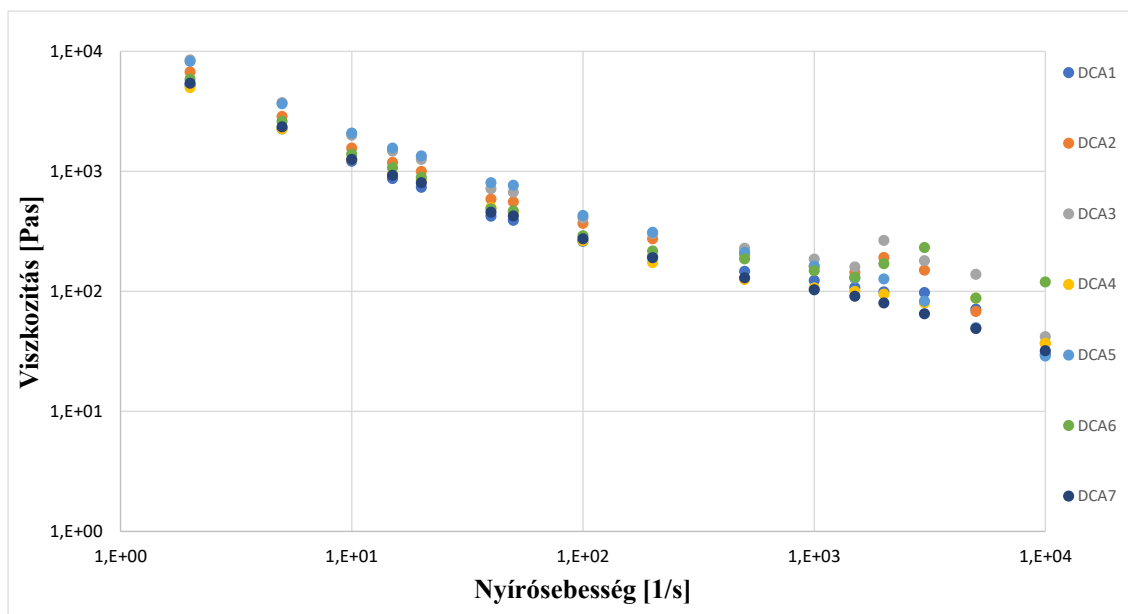
22. ábra: A DBA mintasor viszkozitásának alakulása a nyírósebesség függvényében 275°C-on.

A különböző kísérleti fejlesztésű olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékokat tartalmazó DBA jelű mintasor viszkozitásának alakulását mutatja a 22. ábra a préselésre, kalanderezésre, extrúzióra és fröccsöntésre jellemző nyírósebesség tartományban.

A DBA jelű mintasor viselkedésének estében csak a BA3 és a BA5 jelű minták esetében tapasztalható eltérés a mintasor többi tagjához képest. Ezen két minta esetében az extrúziós tartományban nagy viszkozitáscsökkenés figyelhető meg, ami nagymértékű lágyító hatást eredményez.

Ez a viselkedés magyarázható még az adalékokban található észter-csoportok szénlánc hosszának hatásaként is, hiszen az A3, A5 és A2 adalékokat tartalmazó poliolefinekben az adalék észter-csoport szénatomszámának növelése ($A3 \rightarrow A5 \rightarrow A2$) befolyásolta a viszkozitás alakulását. A legkisebb viszkozitás értékeket a sorban a leghosszabb szénláncú észter-típusú adalékkal kaptam, ami arra utalt, hogy ennek az adaléknak volt a legnagyobb mértékű a lágyító hatása, ami fröccsöntésnél előnyös lehet. A legnagyobb viszkozitás értéket pedig a sorban a legkisebb szénatomszámú észter-típusú adalékkal kaptam.

A többi minta esetében a teljes tartományban egyezést mutattak a viszkozitásgörbék.



23. ábra: A DCA mintasor viszkozitásának alakulása a nyírósebesség függvényében 275°C-on.

A különböző kísérleti fejlesztésű olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékokat tartalmazó DCA jelű mintasor viszkozitásának alakulását mutatja a 23. ábra a préselésre, kalanderezésre, extrúzióra és fröccsöntésre jellemző nyírósebesség tartományban.

A legnagyobb viszkozitás növekedést a DCA2, DCA3 és DCA6 jelű minták esetében tapasztaltam, ami nagymértékű keményítő hatást eredményezett. Emiatt hasznos lehet olyan alkalmazásokban, ahol a merevség fontos, például szerkezeti alkatrészeknél. Illetve azáltal, hogy megnövelte a minta viszkozitását, közvetve elérte, hogy az anyag kevésbé legyen hajlamos a deformációra, ami jobb mechanikai tulajdonságokhoz, például szilárdsághoz és szívóssághoz vezethet.

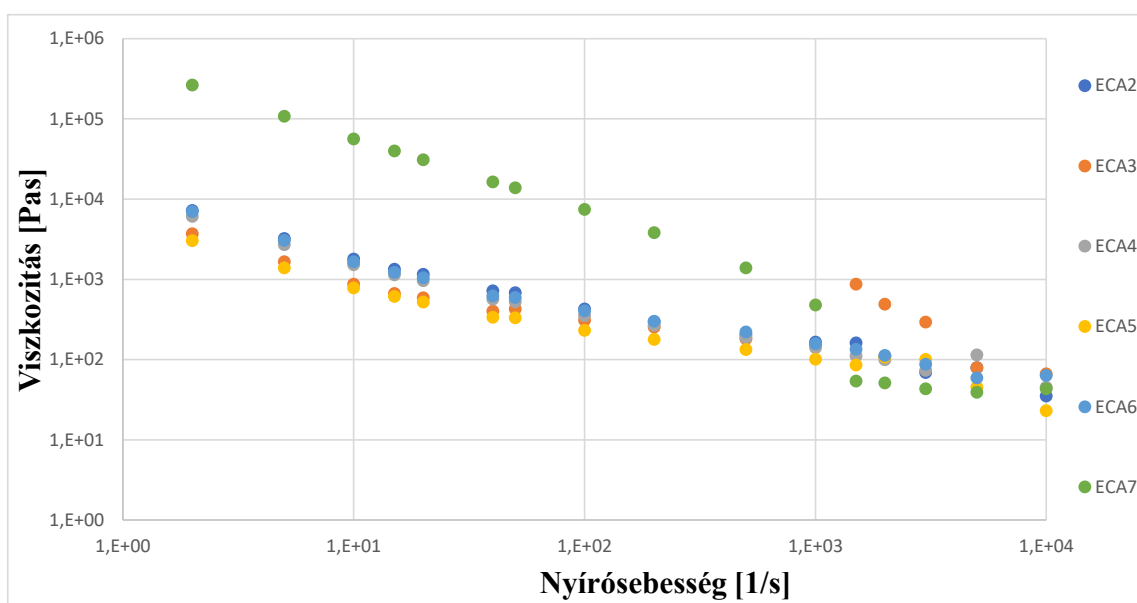
Ebben az esetben az észter-csoportok szénatomszámának növelése ($A3 \rightarrow A5 \rightarrow A2$) nem befolyásolta a viszkozitás alakulását. Az A7 jelű adalék esetében az A2 jelű adalékkal szemben az összes funkciós csoport észter típusú funkciós csoport volt. Ennek a módosításnak nem volt jelentős befolyása a viszkozitásgörbék lefutására, sem a viszkozítások értékére a vizsgált anyagtársításokban.

Az A6 jelű adalékban minden karbonil-csoportot észter-csoportra alakítottunk át. A viszkozitásgörbék alapján a préselés és kalanderezés tartományában az A6 jelű adaléknak nem okozott lényeges eltérést a mintasor többi adalékával szemben, azonban jelentősen megnőtt a viszkozitása az extrúzió és fröccsöntés tartományában. Ez a várható változásnak megfelel, hiszen már a korábbi ECA jelű mintasor esetében is ezt a változást

tapasztaltuk, tehát a viszkozitás növekedése a CA6 jelű poliolefin mintában bekövetkező kémiai változásoknak tudható be.

A többi minta esetében a teljes tartományban egyezést mutattak a viszkozitásgörbék, és kis mértékű lágyító hatást eredményeztek a mintában.

Az EBA jelű mintasort nem tudtam megmérni ugyanazon a hőmérsékleten, mint a többi mintát, mert a méréshez a reométer méréshatárán kívül eső erő kifejtésére lett volna szükség.



24. ábra: Az ECA mintasor viszkozitásának alakulása a nyírósebesség függvényében 275°C-on

A különböző kísérleti fejlesztésű olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékokat tartalmazó ECA jelű mintasor viszkozitásának alakulását mutatja a 24. ábra a préselésre, kalanderezésre, extrúzióra és fröccsöntésre jellemző nyírósebesség tartományban. A CA1 jelű adalékolt poliolefin tartalmazó mintát nem tudtam megmérni ugyanazon a hőmérsékleten, mint a többi mintát, mert a méréshez a reométer méréshatárán kívül eső erő kifejtésére lett volna szükség.

A CA7 jelű adalékolt poliolefin alkalmazásával a PET viszkozitása jelentősen megnőtt, és nagymértékű keményítő hatás tapasztalható. Emiatt hasznos lehet olyan alkalmazásokban, ahol a merevség fontos, például szerkezeti alkatrészeknél. Illetve azáltal, hogy megnövelte a minta viszkozitását, közvetve elérte, hogy az anyag kevésbé legyen hajlamos a deformációra, ami jobb mechanikai tulajdonságokhoz, például szilárdsághoz és szívóssághoz vezethet.

Az adalékokban található észter-csoportok szénlánc hosszának hatása a AC3, CA5 és AC2 poliolefineket tartalmazó minták esetében hasonlítható össze. Az észter-csoportok szénatomszámának növelése (CA3 $\rightarrow$ CA5 $\rightarrow$ CA2) befolyásolta a viszkozitás alakulását. A legkisebb szénatomszámú funkciós csoporttal rendelkező adalékot tartalmazó minta viszkozitása növekedett a legnagyobb mértékben. A másik szénatomszámú, észter-csoportot tartalmazó adalékok esetén a teljes tartományban egyezést mutattak a viszkozitásgörbék.

A legkisebb szénatomszámú észter-csoportot tartalmazó adalékolt poliolefin esetében változtattuk az észter-csoportok arányát az adalékon belül (A3 és A7). Ennek a módosításnak jelentős befolyása volt a viszkozitásgörbék lefutására és a viszkozítások értékére. Ez arra utalt, hogy a funkciós csoportok aránya befolyásoló tényezőnek bizonyult. Az A7 jelű adalékot tartalmazó minta, ahol az összes funkciós csoport észter típusú funkciós csoport volt, eredményezte a legnagyobb viszkozitás növekedést.

A középső szénatomszámú észter-csoportot tartalmazó adalékolt poliolefinek esetében a teljes tartományban egyezést mutattak a viszkozitásgörbék, és a legkisebb mértékű lágyító hatást eredményezték a mintában.

Az FBA, illetve FCA mintasor jelenleg előkészítési fázisban van, további szakmai munkám során fog készülni ezekről a mintasorokról reológiai vizsgálat.

3.5. Kalorimetriai vizsgálatok

Ezzel a vizsgálattal a célom a termikus tulajdonságok változásának vizsgálata volt az adalékok hatására.

A termogramokon több termikus jelenséget lehetett azonosítani, elsőként az üvegesedési tartományt (6. táblázat és 7. táblázat). Először az originális poliolefin, majd a hulladék poliolefin esetén mutatom be az adalékolási kísérlet eredményeit.

6. táblázat: Originális polietilént és adalékot tartalmazó PET minták üvegesedési tartományának jellemzői (kiindulási PET hulladék üvegesedési hőmérséklete 74,3 °C)

Minta	Üvegesedés kezdeti hőmérséklete [°C]	Üvegesedés befejezési hőmérséklete [°C]	A hőmérséklet tartomány szélessége [°C]	Fajlagos hőkapacitás megváltozása [Δ CP], J/g	Csúcsmaximum hőmérséklete [°C]
DBA1	63,4	79,6	16,2	2,50	71,1
DBA2	65,1	81,8	16,7	2,43	71,1
DBA3	64,9	81,0	16,1	2,60	71,5
DBA4	64,9	77,4	12,5	2,18	71,0
DBA5	65,8	77,4	11,6	1,80	71,5
DBA6	65,4	76,0	10,7	1,53	70,1
DBA7	66,1	79,0	12,9	1,78	70,8

A DBA jelű extrudált mintasor esetében megfigyelhető (a 6.táblázat alapján), hogy a fajlagos hőkapacitás megváltozásának értéke alapján három csoportot lehet kialakítani. Elsőként a DBA1-2-3-as jelű mintákat lehet csoportosítani, ahol jelentősen megnőtt a Δ CP a többi mintához képest, míg a DBA4-es minta esetében a Δ CP értéke nem változott ilyen drasztikus mértékben. A harmadik csoport esetében pedig a DBA5-6-7-es jelű mintáknál a Δ CP csökkent. A véghőmérséklet alapján, illetve a hőmérséklet tartományok szélessége alapján is ezek a csoportok alakíthatók ki. Ezzel párhuzamosan az üvegesedési átmenet pedig kismértékben a nagyobb hőmérséklet tartomány felé tolódott el.

Az első csoport esetében az adalékok anhidrid vagy észter és szabad karboxil tartalmúak. Ennek következtében hasonlóképpen hatnak az üvegesedési hőmérséklet tartomány szélességére, mert ezek a funkciós csoportok a legreakcióképesebbek a felhasznált adalékok közül. A folyamat nagy hőkapacitásváltozással jár és a hőmérséklettartomány tartomány itt a legszélesebb. A vizsgált adalékok közül majdnem ugyanott vagy kicsit alacsonyabb hőmérsékleten indul a folyamat, és a legmagasabb hőmérsékleteken érnek véget.

Az összes minta közül kilóg a DBA4 jelű minta, ahol az adalékban anhidrid, észter és szabad karboxil funkciós csoportok együttesen fordulnak elő. Az értékek alapján úgy

tűnik, hogy az üvegesedés véghőmérsékletét és ezzel együtt a hőkapacitás változás értékét is némiképp csökkentette a mintában lévő adalék.

Ezzel szemben a DBA5-6-7-es jelű mintáknál sokkal kisebb ΔC_p figyelhető meg, amely stabilabb, merevebb szerkezetet jelez, ami jó tulajdonság például szerkezeti elemekhez vagy olyan felhasználásokhoz, ahol nagyobb mechanikai szilárdság szükséges, például gépek burkolatai vagy tartóelemek.

A tapasztalat, hogy azon minták, melyekben a szabad karboxil funkciós csoport eltűnik, vagyis észter funkciós csoporttá alakul át, ott csökken a reakcióképesség, szűkül az üvegesedési átmenet tartománya, illetve ezek kezdődnek a legmagasabb hőmérsékleten az összes közül, és a leghamarabb is fejeződnek be.

7. táblázat: PP-t, fóliát és adalékot tartalmazó PET minták üvegesedési tartományának jellemzői (kiindulási PET hulladék üvegesedési hőmérséklete 74,3 °C)

Minta	Üvegesedés kezdeti hőmérséklete [°C]	Üvegesedés befejezési hőmérséklete [°C]	A hőmérséklet tartomány szélessége [°C]	Fajlagos hőkapacitás megváltozása [ΔC_p], [J/g]	Csúcsmaximum hőmérséklete [°C]
DCA1	59,2	71,9	12,6	2,59	69,3
DCA2	68,6	84,8	16,2	2,30	71,4
DCA3	64,7	78,9	14,2	2,45	70,2
DCA4	65,2	76,6	11,5	2,29	70,8
DCA5	65,4	78,2	12,8	2,39	72,2
DCA6	65,5	77,6	12,1	1,98	70,4
DCA7	66,9	81,3	14,5	2,58	72,3

A DCA jelű extrudált mintasor esetében megfigyelhető megfigyelhető (a 7. táblázat alapján), hogy a DCA1 és DCA3 jelű minta esetében a fajlagos hőkapacitás megváltozásának értéke jelentősen megnőtt és ezzel párhuzamosan az üvegesedési átmenet pedig kismértékben a nagyobb hőmérséklet tartomány felé tolódott el. Ezzel szemben a DCA6 jelű mintánál egy sokkal kisebb ΔC_p figyelhető meg. Mind a két mintasornál az A1, A3 és A6 adalékokat tartalmazó minták esetében figyelhető meg változás, ezért elmondható, hogy az alapanyagon történt változás a kompatibilizáló adalékok hatása, a változás mögött kémiai reakció bekövetkezése feltételezhető.

A minták ebben az esetben is három csoportba sorolhatók. Az első csoportot A DCA1-3-5-7- jelű minták alkotják, itt a többi mintához képest megnövekedett a ΔC_p , a második a DCA-6 minta, ahol nem látható ilyen mértékű változás. A harmadik csoportot pedig a DCA-2-4 jelű minták alkotják, ahol a ΔC_p csökkenése figyelhető meg. A csoportok változása elsősorban az alapanyagok váltásának tudható be, a hulladék műanyag, mint kiindulási alapanyag hatása itt jelentősen befolyásolta az eredményeket. Az első csoportra elmondható ΔC_p növekedés, rugalmasabb szerkezetre utal, ami előnyös olyan

alkalmazásokban, ahol a terméknek deformálódnia vagy energiaelnyelőként viselkednie kell, mint például ütközésvédelem vagy rezgéscsillapítás esetén, illetve ez nagyobb molekuláris mobilitást és flexibilitást is jelent a T_g felett, ami előnyös lehet feldolgozás közben (pl. extrudálás, fröccsöntés során), mert könnyebben alakíthatóvá válik az anyag, kevésbé lesz hajlamos a törésre.

A táblázatban szereplő értékek alapján általánosságban elmondható, hogy kicsit magasabb hőmérsékleten fejeződik be az üvegesedési átmenet, illetve a kezdeti hőmérséklet egy-két kivételtől eltekintve nem változik az előző sorozathoz képest.

Megfigyelhető, hogy a DCA1, anhidrid funkciós csoportot tartalmazó adalékkal előállított minta esetében már sokkal hamarabb, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt megindul az üvegesedés, tehát az anhidrid funkciós csoportok lekötése, módosítása, kitolja az üvegesedés hőmérsékletének kezdetét. Ezi azért előnyös, mert a mérések előtti kondicionálás hőmérsékletének 60°C -ot választottunk.

A termogramon a következő termikus folyamat a hidegkristályosodás volt. Ennek adatait a 8. táblázatban foglaltam össze.

8. táblázat: Originális polietilént és adalékot tartalmazó PET minták, illetve a PP-t, fóliát és adalékot tartalmazó PET minták hidegkristályosodás tartományának jellemzői (kiindulási PET hulladék hidegkristályosodási hőmérséklete $104,6\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Minta	Hidegkristályosodás kezdeti hőmérséklete [$^{\circ}\text{C}$]	Hidegkristályosodás befejezési hőmérséklete [$^{\circ}\text{C}$]	A hőmérséklet tartomány szélessége [$^{\circ}\text{C}$]	Hő (J/g)	Csúcsmaximum hőmérséklete [$^{\circ}\text{C}$]
DBA1	85,7	115,6	29,9	-13,04	102,3
DBA2	84,7	114,3	29,5	-13,26	100,0
DBA3	86,4	115,8	29,5	-14,19	102,1
DBA4	85,0	116,1	31,1	-13,39	101,4
DBA5	85,6	116,0	30,4	-13,84	101,6
DBA6	86,3	115,7	29,5	-14,06	101,4
DBA7	85,2	116,3	31,0	-14,02	101,9
DCA1	82,3	116,4	34,1	-15,00	99,6
DCA2	83,9	117,0	33,0	-16,61	101,2
DCA3	82,7	117,7	35,1	-15,36	101,7
DCA4	86,2	117,8	31,6	-15,25	101,8
DCA5	84,1	117,6	33,5	-15,70	100,6
DCA6	84,8	117,3	32,5	-15,41	101,1
DCA7	86,5	117,9	31,4	-15,66	102,3

Mind a DBA, mind a DCA jelű mintasorok esetében elmondható (a 8. táblázat alapján), hogy a minták hidegkristályosodási hőmérséklet tartományára a különböző adalékok nem voltak jelentős hatással. A hőeffektusban 10%-on belül eltérés van. A legkisebb hőeffektust mindkét alapanyagnál az anhidrid funkciós csoportot tartalmazó minta

(DBA1, DCA1) esetén mértük, a legnagyobb hőeffektust pedig a DBA3, illetve DCA2 jelű, vagyis észter és szabad karboxil- funkciós csoportot tartalmazó adalékoknál.

A harmadik termikus folyamatként a polietilén olvadási tartományát azonosítottuk (9. táblázat).

9. táblázat: Originális polietilént és adalékot tartalmazó PET minták PE olvadási tartományának jellemzői

Minta	PE Olvadás kezdeti hőmérséklete [°C]	PE Olvadás befejezési hőmérséklet [°C]	A hőmérséklet tartomány szélessége [°C]	Hő (J/g)	Csúcsmaximum[°C]
DBA1	115,6	145,4	29,8	26,16	131,1
DBA2	114,3	143,2	28,9	22,55	130,6
DBA3	115,8	142,6	26,8	21,27	130,6
DBA4	116,1	148,1	32,0	21,35	130,9
DBA5	116,0	146,6	30,6	22,55	130,9
DBA6	115,7	145,1	29,4	23,89	130,9
DBA7	116,2	149,9	33,7	23,37	130,9
DCA1	116,4	141,8	25,4	5,26	128,8
DCA2	117,0	140,1	23,2	6,60	129,9
DCA3	117,8	139,5	21,7	4,58	128,9
DCA4	117,8	140,4	22,6	4,61	129,0
DCA5	117,8	139,0	21,2	4,41	128,7
DCA6	117,2	140,4	23,1	4,46	128,5
DCA7	117,8	140,8	23,0	4,31	128,7

A 9. táblázatban szereplő csúcsmaximum értékek alapján látható, hogy HDPE van a DBA és a DCA jelű mintasorok mintáiban is, emellett pedig látszik, hogy a kezdeti hőmérsékletre nem voltak hatással az adalékok, függetlenül az adalékoláshoz használt poliolefin alapanyagtól, viszont a véghőmérsékletet befolyásolták. A PE alapú adalékolt minták esetében a legkisebb és a legnagyobb befejezési hőmérséklet értékek közötti különbség 7,3 °C, ez azért is kiemelandő, mert a PP fólia alapú adalékolt mintákban nincs ilyen szembetűnő különbség. Ez az originális PE-nek tulajdonítható, hogy a különböző adalékok jelenlétében különböző hatást váltanak ki. A DBA sorozat mintáiban figyelhető meg az olvadási hőmérséklet tartomány kitolódása, illetve a nagyobb hőeffektus, ez a minta ugyanis a hulladék alapanyagból és az adalékolási lépésből adódóan is tartalmazott polietilént.

A DBA1 minta esetében az olvadáshő értéke a többi mintáéhoz képest jelentősen megnőtt, ez azt jelenti, hogy az A1 anhidrid funkciós csoportot tartalmazó adalék nagyobb mértékben befolyásolta az olvadási tartományt.

A DCA jelű mintasor esetében a DCA1 és DCA2 jelű minták olvadáshő értéke a többi mintáéhoz képest jelentősen megnőtt, ami arra utalt, hogy az A1, illetve az A2 adalék jelenlétében nagyobb hőmennyiség szükséges az olvadáshoz.

A következő termikus folyamat jelentős hőfejlődéssel járt, és a PP olvadási tartományában kezdődött (10. táblázat).

10. táblázat: Originális polietilént és adalékot tartalmazó PET minták PP olvadás és degradációs folyamatok tartományának jellemzői

Minta	Kezdeti hőmérséklet [°C]	Befejezési hőmérséklet [°C]	A hőmérséklet tartomány szélessége [°C]	Hő (J/g)	Csúcsmaximum [°C]
DBA1	160,6	210,5	50,0	-28,77	183,6
DBA2	155,0	215,3	60,3	-38,47	179,2
DBA3	156,1	210,6	54,5	-30,54	178,2
DBA4	150,0	210,5	60,5	-33,50	178,4
DBA5	153,4	214,3	60,9	-32,78	176,7
DBA6	160,0	213,4	53,5	-28,20	176,4
DBA7	169,2	215,2	46,0	-30,92	178,0

A PP olvadására jellemző tartományon túl fejeződik be az exoterm folyamat, amely annyira intenzív, hogy a PP olvadásra jellemző információk nem is azonosíthatók az alkalmazott felfűtési sebesség mellett. Ez az intenzív csúcs degradációs folyamatokhoz köthető, amely polietilént tartalmazó minták esetében azonosítható, adalékok jelenlétében és anélkül.

A legmagasabb hőmérséklet tartományban a PET olvadása megy végbe, amely 220 °C fölötti hőmérsékleten indul meg (11. táblázat).

21. táblázat: Originális polietilént és adalékot tartalmazó PET minták PET olvadási tartományára jellemző adatok

Minta	kezdeti hőmérséklete [°C]	befejezési hőmérséklet [°C]	A hőmérséklet tartomány szélessége [°C]	Hő (J/g)	Csúcsmaximum [°C]
DBA1	226,7	275,3	48,6	29,38	258,8
DBA2	225,3	275,3	50,0	32,48	257,2
DBA3	223,9	277,3	53,4	32,13	257,3
DBA4	225,4	275,7	50,4	36,00	257,7
DBA5	222,8	276,3	53,5	34,06	257,6
DBA6	225,0	273,7	48,8	31,30	257,4
DBA7	227,3	276,7	49,3	31,23	257,8
DCA1	221,9	276,0	54,0	27,60	256,9
DCA2	223,5	277,3	53,9	39,18	258,8
DCA3	220,4	275,7	55,3	33,20	257,7
DCA4	224,7	278,5	53,8	36,20	257,5
DCA5	223,5	275,7	52,1	29,81	256,8
DCA6	223,8	276,1	52,3	30,96	256,9
DCA7	221,9	277,0	55,1	30,47	260,0

Az olvadási tartomány 275 °C körüli hőmérsékleten ér véget, az adalékok szerkezetétől függően mindössze néhány fok különbséggel. A csúcsmaximumok 257 °C-258 °C között

adódtak. Jelentős hőmennyiség jellemzi ez a termikus folyamatot, legkisebb az A1 adalék esetén mérhető mindkét alapanyagnál, legnagyobb pedig A4, illetve A2 adalékok jelenlétében. A3, A6 és A7 adalékok a PET alapanyagtól és poliolefin alapanyagtól függetlenül hasonló mértékű az olvadásra jellemző fajlagos hőkapacitás. Ebből arra a megállapításra jutottam, hogy azok az adalékok befolyásolják a PET olvadását, amelyekben anhidrid és/vagy észter és szabad karboxil-csoportok találhatók, azok az adalékok viszont nem befolyásolnak, amelyekben különböző N-tartalmú funkciós csoportok vannak.

4. Összefoglalás

A mai gazdaság eredményeként rengeteg elhasznált műanyag halmozódik fel, tehát kiemelkedően fontos szerepet érdemel a műanyag újrahasznosítás környezetvédelmi és gazdasági szempontból egyaránt.

Szakmai munkám során különböző műanyagok, poli(etilén-tereftalát), polietilén és polipropilén hulladékok tulajdonságaival, felhasználási lehetőségeivel ismerkedtem meg. Tanulmányoztam a hasznosítási és feldolgozási módszereiket, foglalkoztam ezeknek az anyagoknak a viselkedésével kompatibilizáló adalékok jelenlétében, illetve megismerkedtem a körforgásos gazdasághoz kapcsolódó elvárásokkal. Kísérleti munkám során elsajátítottam a hengerszékes keverés, a kapilláris reológia és az extrúziós feldolgozás, illetve az infravörös spektroszkópia használatát.

A feldolgozás és kompatibilizáló adalékok hatását vizsgáltam különböző hulladék eredetű PET alapanyagok reológiai és termikus tulajdonságaira.

Azonosítottam, hogy egyes adalék szerkezetek befolyásolják az egyes műanyag komponensek olvadási tartományát, és a hőeffektus nagyságát. A PET olvadására jellemzően azok az adalékok voltak hatással, amelyekben anhidrid és/vagy észter és szabad karboxil-csoportok találhatók, azok az adalékok viszont nem, amelyekben különböző N-tartalmú funkciós csoportok vannak.

A különböző kísérleti fejlesztésű olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékokat tartalmazó PET minták viszkozitását a préselésre, kalanderezésre, extrúzióra és fröccsöntésre jellemző nyírósebesség tartományban vizsgáltam. Megállapítottam, hogy az észter-típusú adalékokban az észter-csoportok arányával és szénláncának hosszával eltérő mértékben befolyásolható a viszkozitás, és így a feldolgozhatóság is.

Sikerült olyan adalék szerkezetet találnom, amely a reológiai tulajdonságokat és a termikus tulajdonságokat is előnyösen befolyásolta, ez pedig lehetővé teszi, hogy a különböző feldolgozási technológiákhoz leginkább megfelelő adalékot alkalmazzuk.

Irodalomjegyzék

- [1] <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>(Letöltés: 2024. október 13.)
- [2] Műanyagtermelés és felhasználás napjainkban - adhjfhaio (google.com) (Letöltés: 2024. január 23.)
- [3] Riley, A. (2012). Basics of polymer chemistry for packaging materials. In Packaging technology (pp. 262-286). Woodhead Publishing. (Letöltés: 2024. október 11.)
- [4] https://mol.hu/images/content/A_MOL_rol/a_tvkrol/egyetemi_kapcsolatok/debreceeni_egyetem/Oktatasi_anyagok/Leirasok/A_poliolefinek_bemutatasa_v2016.pdf (Letöltés: 2024. október 11.)
- [5] DEMIREL, Bilal; YARAŞ, Ali; ELCICEK, Hüseyin. Crystallization behavior of PET materials. 2011. (Letöltés: 2024. március 03.)
- [6] Understanding Polymer Types: Comparing Plastics and Elastomers - Zhongde (zdcpu.com) (letöltés: 2024. március 06.)
- [7] <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (letöltés: 2024. március 06.)
- [8] Ashkenazi, Y. (1995). Improving the properties of polyethylene films for agricultural uses. Strategies for Market Oriented Greenhouse Production 434, 205-212. (Letöltés: 2024. január 23.)
- [9] Patel, R. M. (2017). Types and basics of polyethylene. Handbook of industrial polyethylene and technology, 105-138. (Letöltés: 2024. november 1.)
- [10] Sclippa, E., & Piekarski, K. (1973). Carbon fiber reinforced polyethylene for possible orthopedic uses. Journal of Biomedical Materials Research, 7(1), 59-70. (Letöltés: 2024. november 3.)
- [11] Brydson, J. A. (1999). Plastics materials. Elsevier (Letöltés: 2024. november 2.)

- [12] Torchiana, D. F. (2003). Polyethylene glycol based synthetic sealants: potential uses in cardiac surgery. *Journal of cardiac surgery*, 18(6), 504-506. (Letöltés: 2024. október 2.)
- [13] Műanyagtermelés és felhasználás napjainkban - adhjfhaio (google.com) (Letöltés: 2024. január 23.)
- [14] Tripathi, D. (2002). Practical guide to polypropylene. iSmithers Rapra Publishing. (Letöltés: 2024. január 24.)
- [15] Addeo, A. (2005). Polypropylene handbook. (Letöltés: 2024. március 12.)
- [16] Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am. J. Polym. Sci*, 6(1), 1-11. (Letöltés: 2024. január 24.)
- [17] ADEME (2013): Economie circulaire: Notions. Fiche Technique. October 2013.
- [18] mol.hu (Letöltés: 2024. február 3.)
- [19] BRAUN, David D.; ROSEN, Meyer R. Rheology modifiers handbook: practical use and application. Elsevier, 2013. (Letöltés: 2024. február 15.)
- [20] NG, Lily M.; SIMMONS, Reiko. Infrared spectroscopy. *Analytical chemistry*, 1999, 71.12: 343-350. (Letöltés: 2024. február 3.)
- [21] Molnár T., Cs. Varga, L. Bartha: A nyersanyag mosásának hatásai a CNT tartalmú PET kompozitok tulajdonságaira, *Magyar Ipari és Kémiai Közlöny* 2014, 42 (1), 31-37 (ISSN 0133-0276).
- [22] NISTICÒ, Roberto. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polymer Testing*, 2020, 90: 106707.
- [23] COBBS JR, W. H.; BURTON, R. L. Crystallization of polyethylene terephthalate. *Journal of Polymer Science*, 1953, 10.3: 275-290.
- [24] GALLAGHER, Patrick K.; BROWN, Michael E. Handbook of thermal analysis and calorimetry. 2003.

- [25] VYAZOVKIN, Sergey; KOGA, Nobuyoshi; SCHICK, Christoph. Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques and applications. 2018.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni Dr. Varga Csillának a rengeteg segítséget, amit a szakmai munkám elkészítése során nyújtott. Útmutatása nélkül ez a dolgozat sosem készülhetett volna el és hálás vagyok, hogy nagylelkűen áldozta az idejét, a szakértelmét és köszönöm a sok bátorítást is. Szeretném megköszönni Heller Baláznak a rengeteg segítséget és türelmet, amit a vizsgálati eszközök használatának elsajátítása során nyújtott. Illetve szeretném megköszönni mindenkinek a kutatócsoportból a remek hangulatot is, amely végig kísérté az szakmai munkám és a TDK munkám végzése alatt itt töltött időmet.