



Pannon Egyetem
Tudományos Diákköri Konferencia
2024



Műanyag kávékapszulák újrahasznosíthatóságának vizsgálata

Készítette: Zelenka Zsófia

Témavezető: Dr. Varga Csilla

Dr. Simon-Stóger Lilla Rita

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar,

Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató-Fejlesztő Központ,

Fenntarthatósági Megoldások Kutatólaboratórium

Tartalomjegyzék

Kivonat.....	1
1. Bevezetés	2
2. Irodalmi áttekintés	4
2.1. Polipropilén.....	4
2.2. Poliolefin adalékanyagok.....	6
2.3. Kompatibilizáló adalékanyagok	8
3. Kísérleti rész	12
3.1. Anyag és módszer	12
3.1.1. Műanyag	12
3.1.2. Adalék	13
3.2. Mintaelőállítás	14
3.2.1. Hengerszék.....	14
3.2.2. Darálás	14
3.3. Hulladék kapszula minősítése	16
3.4. Oszcillációs reométer	18
3.5. Folyásindex (MFI).....	20
4. Eredmények kiértékelése.....	20
4.1. Reológiai jellemzők vizsgálata	20
4.1.1. Amplitúdó pásztázás	20
4.1.2. Frekvencia pásztázás.....	29
4.2. FT-IR spektrumok kiértékelése	33
4.3. Folyásindex (MFI).....	39
Összefoglalás.....	43
Irodalomjegyzék.....	44

Mellékletek 46

Kivonat

A kávéfogyasztás, naponta akár több alkalommal is elterjedt szokás társadalmunkban. A kávé főzésére számtalan módszert használnak, de az egyik legegyszerűbb és leggyorsabb megoldást a kapszulás kávéfőzők biztosíthatják. Népszerűsége egyre növekszik, mert könnyen használható otthoni és munkahelyi környezetben is. Ellenben mivel többségük egyszerhasználatos, a kávéfőzést követően a kapszulákat főként a kommunális hulladékba dobják. Méretükből adódóan a biológiai frakcióba jutnak a hulladékválogatás során és lerakásra kerülnek. Az újrafeldolgozás szempontjából azonban előnyként tekinthető, hogy alapanyagának többsége polipropilén (PP), és csak a fedő fóliája tartalmaz egyes márkák esetében Poli(etilén-tereftalát)-ot (PET) is. Ezek a műanyagok újrahasznosíthatóak, de együttes feldolgozásuk komplex feladat.

Kísérleti munkám során a kávékapszulákat fizikailag szeparáltam és tisztítottam, majd laboratóriumi hengerekben mintákat készítettem a kapszulák polipropilén alkotó részeihez hasonló reológiai tulajdonságú granulátumból és kompatibilizáló adalékokból. A kompatibilizáló adalékok között voltak kísérleti fejlesztésű olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékanyagok és kereskedelmi forgalomban kaphatók is. Az adalék koncentrációkat 1%, 5% és 10%-nak választottam.

A minták minősítésére szerkezetvizsgálatokat és reológiai vizsgálatokat alkalmaztam. Szerkezetüket Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával vizsgáltam, reológiai tulajdonságait oszcillációs nyíróreométeren. Elsőként amplitúdó pásztázást végeztem a lineáris viszkoelasztikus tartomány meghatározása céljából, melynek eredménye a keverékek szerkezeti erősségéről nyújtott elsődleges információt. Ezt követően frekvencia pásztázást végeztem, amelyből molekulaszervezeti információkat nyertem. Emellett a minták folyásindex (MFI) értéke elősegítette a minták összehasonlítását más polimerekkel, mivel széles körben, gyors minősítő módszerként használatos.

Céлом az adalékanyagok összehasonlítása és szelektálása, hogy felhasználásukkal a kávékapszulák alapanyaga effektíven újrahasznosítható legyen és olyan terméket állíthassanak elő, amelynek mechanikai és reológiai tulajdonságai további felhasználásra alkalmasak, és nem csupán a hulladék mennyiségének csökkentésére irányuló újrahasznosítást, hanem értéknövelő újrahasznosítást érjek el.

Kulcsszavak: kávékapszula, oszcillációs nyíróreométer, FT-IR, újrahasznosítás, kompatibilizáló adalék

1. Bevezetés

Az egyszer használatos kávékapszulák népszerűsége továbbra is növekvő tendenciát mutat. Ez többek között köszönhető egyszerű és gyors felhasználási módjának, amely az otthoni és munkahelyi környezetben is előnyt jelent. Emellett megfizethető tartományon belül számtalan ízesítésben elérhető széleskörű választéka a különleges ízvilágot kedvelők nagy számát is bevonhatja. A fenntarthatóság jegyében a gyártással foglalkozó cégek többsége alternatív megoldásokat is kutat, próbálja csökkenteni környezetszennyező hatásukat. Márkától és kávéfőzőtől függően rengeteg féle kapszula közül válogathatunk az üzletek polcain. Alapanyagaik lehetnek műanyagok, alumínium, de még akár papír is, vagy ezek bármilyen kombinációja [1, 2].

A kávéfőzést követően a kapszulákat vagy összegyűjtik, vagy a hulladékba kerülnek. Egyes kávékapszula gyártással foglalkozó cégek lehetőséget biztosítanak a vásárlók számára, hogy visszagyűjtési pontokra leadhassák a fölhasznált terméket, de erre főként nagyvárosok esetén van csak lehetőség. A begyűjtést követően a gyártók saját kereteiken belül vagy partnerekkel karöltve gondoskodnak az újrahasznosításról. A Nespresso például a kapszula komponenseinek szeparációja után a zaccot a Pannonhalmi Főapátság levendula földjeire juttatja, az alumíniumból pedig autóalkatrészek, biciklik, konzervdobozok készülnek [3].

Sokkal gyakoribb viszont, hogy a használt kapszulák a kommunális hulladékba kerülnek. Magyarországon az összegyűjtést követően a beérkezett hulladék a mechanikai-biológiai hulladékkezelés (MBH) során eltérő szeparációs eljárásokon megy keresztül. Átesik többek között méret szerinti szeparáláson, fémtelenítésen, aprításon. A kávékapszulák méretükből adódóan a biológiai frakcióba kerülnek, amely a beérkezett szerves anyagtartalom többségét tartalmazza. Általánosan 80 mm átmérőjű rostán áthullott 40-60 mm mérettartományba tartozó hulladék kerül ebbe a frakcióba. Tartalmazhat ételmaradékokat, növénydarabokat, leveleket, köveket, de emellett papírt, üvegszilánkot, rossz helyre dobott elemeket és műanyagot is. Ennek okán hasznosítása komplex. Stabilizálják, amennyiben lehetséges egy részét tüzelőanyagként hasznosítják, de leginkább csak lerakják [4].

Így a kávékapszulák népszerűségének növekedésével a lerakott hulladék mennyisége is nő annak ellenére, hogy értékes másodalapanyag forrás lehetne. A zacc, az alumínium és a műanyag újrahasznosítása is megoldhatóvá válhat. Emellett a jövőre vonatkozó

szabályozások és korlátozások hatása is kedvezőtlen lehet, ha nem kezdünk már előre lépéseket tenni a probléma megoldására [5].

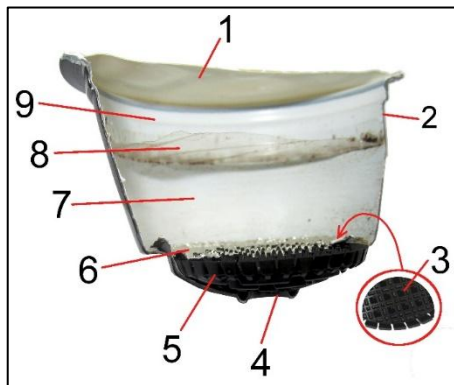
A műanyag újrahasznosítás terén ugyanakkor a kutatások száma folyamatosan nő mind a mechanikai mind pedig a kémiai újrahasznosítási módszerek esetén. A mechanikai újrahasznosítás kapcsán lényeges korlátot jelent, hogy minél több újrahasznosítási cikluson esik át a műanyag, a szerkezete annál inkább képes roncsolódni, fizikai és kémiai tulajdonságai ezért idővel romlanak. Az újrahasznosított műanyagot ritkán használják fel önmagában, gyakoribb, hogy originális műanyag granulátummal keverik olyan arányban, hogy a felhasználás szempontjából fontos tulajdonságok az elvárt szinten maradjanak. Ez rá is mutat a problémára, amivel általánosan találkozni lehet az újrahasznosítás során. A műanyag degradálódik, tulajdonságai romlanak. A megoldás az adalékanyagok terén keresendő, amelyekkel részben kiküszöbölhetők vagy akár meg is szüntethetők a negatív hatások [6, 7, 8].

Nem csupán a műanyag hulladék ártalmatlanítására, illetve újrahasznosítására vonatkozó előírások teljesítése, hanem az értékes másodalapanyagok visszaforgatása érdekében is nő a jelentősége azoknak a kutatásoknak, amelyek a használt kávékapszulákat bármilyen módon az anyagkörforgásban tudják tartani, ameddig az elérhető tulajdonságok ezt lehetővé és gazdaságossá teszik. Ennek egyik módja, ha kompatibilizáló adalékokkal különböző anyagtársításokban újra alkalmazhatóvá tesszük.

Kutatómunkám hosszútávú célja olyan kompatibilizáló adalékanyag alkalmazása, amellyel a kávékapszulák eltérő összetételű komponensei akár együttesen is újrahasznosíthatók, vagy egyes tisztítási, előkészítési lépések kihagyhatók az újrahasznosítási folyamatból. Emellett további elvárás, hogy mechanikai és reológiai szempontból nézve is megfelelő tulajdonságokkal rendelkező anyagot kapjunk.

2. Irodalmi áttekintés

Műanyag kávékapszulák gyártásával számos cég foglalkozik világszerte. Felépítésüket tekintve viszont néhány kisebb változtatástól eltekintve nagyon hasonlítanak egymásra. Az 1. ábra az egyik széles körben elterjedt típus, egy Dolce Gusto kapszula keresztmetszeti képe.



1. ábra: Dolce Gusto kávékapszula keresztmetszete [9]

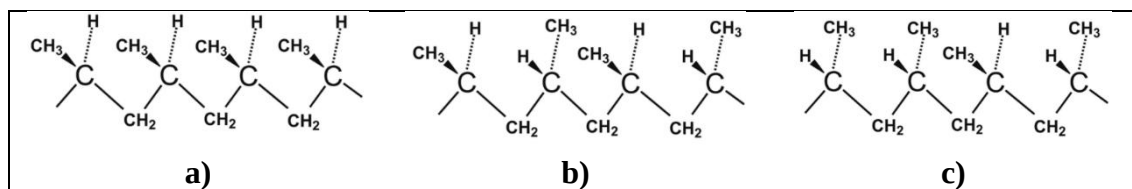
A kapszulák fő tömege a kávédarálékot vagy instant port tartalmazó tégely (2). A kapszulák belső részének alján egy műanyag szűrő (3) akadályozza meg főzéskor a zacc átáramlását, amelyet egy műanyag, papír, vagy alumínium fólia (5) választ el a kávétól. Ezen kívül néhány esetben egy belső fólia (8) szorítja helyére a darált kávé (7). Az eddig említett műanyag részek, mint a tégely, szűrő, belső fóliák polipropilénből készülnek. Emellett a felső fedőfólia (1) egy része is, ugyanis kétrétegű és felső oldala PP, amit márkajelzéssel látnak el, belső oldala pedig poli(etilén-tereftalát) (PET). Tehát többségét tekintve a gyártáshoz alkalmazott műanyag PP és emellett PET részeket is tartalmaz. Így tehát elsősorban a PP-vel kapcsolatos szakirodalmat tekintettem át.

2.1. Polipropilén

A polipropilén a poliolefinek csoportjába sorolható, propilén monomer egységekből épül fel. Hőre lágyuló műanyag, kristályszerkezetét nagyban befolyásolja a regioszelektivitása és főként sztereoszelektivitása. Mivel a monomerek kapcsolódásakor egy CH_3 -csoport lelóg a láncról, figyelembe kell venni annak térbeli elhelyezkedését (2. ábra).

Amennyiben nem sztereospecifikus katalizátort alkalmaznak, akkor a CH_3 -csoport elhelyezkedése nem meghatározott, véletlenszerű, azaz ataktikus polimert kapunk. Ez a típus a CH_3 -csoport elhelyezkedésének szabálytalansága miatt amorf, alacsony olvadáspontú, a gyakorlatban nem igazán hasznosítható. Speciális katalizátor

használatával szabályozható a metil-csoport térállása, ilyen módon izotaktikus és szindiotaktikus polimer állítható elő. Előbbi esetben a csoportok a szénlánc azonos oldalára esnek, a másik esetben minden második csoport esik azonos oldalra. Szerkezetük kristályos, fizikai tulajdonságaik messzemenőleg jobbak az ataktikus típusúhoz képest. A gyakorlatban főként izotaktikus polipropilént alkalmaznak [11].



2. ábra: Polipropilén sztereoizomerjei a) ataktikus, b) izotaktikus, c) szindiotaktikus

A polipropilén kémiai ellenálló, jól bírja a hőt, sokoldalú műanyag. Az élelmiszeriparban elterjedten alkalmazzák, többek között tálcák, palackok, tárolók alapanyaga (3. ábra). Az általam tanulmányozott kávékapszulák is legnagyobb arányban polipropilénből készültek. Szinte csak a felső zárófólia volt az egyetlen olyan alkotó, amely poli(etilén-tereftalát) (PET)-et tartalmazott jellemzően PP-vel társított többrétegű fólia formájában [12, 13].

A polipropilén újrahasznosítására már régóta léteznek megoldások, mert a többi típushoz képest jól újrahasznosítható műanyag, mint a poliolefinok általában. Például ládák, kukák, műanyag csövek formájában kerülnek vissza a használatba már hosszú évek óta. Az újrahasznosítás során leromlott tulajdonságaikat adalékanyagok, erősítőanyagok hozzáadásával javítják, kompenzálják [6, 7, 8].

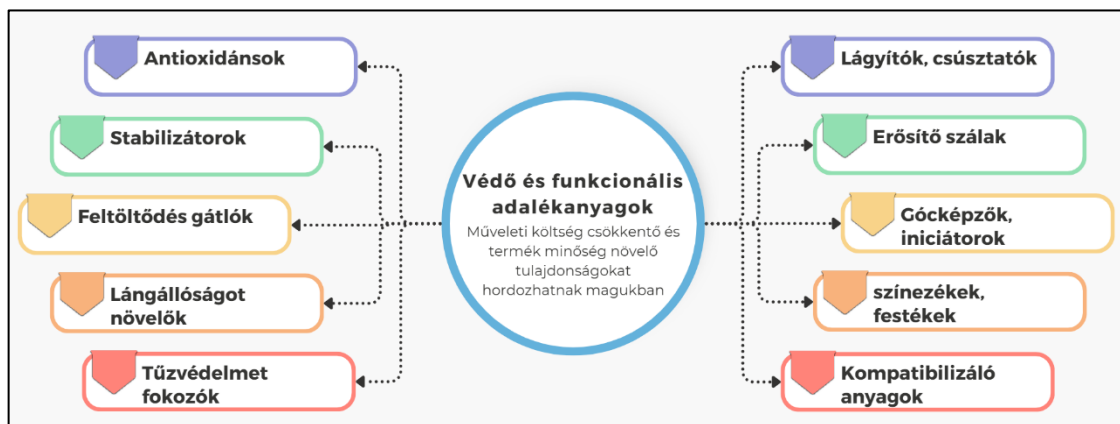


3. ábra: Polipropilén felhasználási területei [10]

2.2. Poliolefin adalékanyagok

A műanyagok jelentősége és köztük a poliolefineké is évről évre növekszik. Sokoldalúságukból kiindulva az ipar számos területén felhasználhatóak. Annak érdekében, hogy a megfelelő kémiai és mechanikai tulajdonságokat elérjék a gyártás során vagy a termékeknél, adalékanyagokat alkalmaznak. Rengeteg eltérő fajtájú adalék létezik funkció, szerkezet, adalékolási módszer függvényében. Általánosságban elmondható, hogy a petrokémiai forrásból származnak, ennek okán piaci értékét az olaj ára is befolyásolhatja. Áruk magasabb lehet, mint a polimeré, amihez keverik, de alkalmazásuk nagyban növelheti a végtermék értékét, így a drágább adalékok megfizetése több hasznot is hozhat [14].

Műanyag feldolgozás során szükség van védő és funkcionális adalékokra, amelyek műveleti költség csökkentő és termék minőség növelő tulajdonságokat is hordozhatnak magukban. Védő adalékok lehetnek az antioxidánsok, stabilizátorok, feltöltődésgátlók, lángállóságot és tűzvédelmet fokozó adalékok. Funkcionális adalékok lehetnek a lágyítók, csúsztatók, feldolgozást elősegítő adalékok, antisztatikumok, ütésállóság javítók, töltőanyagok, erősítőszálak, habosító szerek, térhálósító iniciátorok, gócképzők, színezékek és festékek [14, 15].



4. ábra: Védő és funkcionális adalékanyagok egyes típusai

A stabilizátorok használata a polimerek hő- és nyírásérzékenysége miatt szükséges. A gyártás során olyan hőmérséklet tartománynak és fizikai megterhelésnek lehet kitéve az anyag, mely a polimer láncok szakadásához, degradálódásához vezethet. Emellett antioxidánsok használata is ajánlott, ugyanis oxigén jelenlétében szabadgyökképződés is felléphet, amely egy körkörös önfenntartó folyamattá válhat. A stabilizátorok és antioxidánsok jelenlétében a keletkező szabad gyökök stabilizálhatóak, az adalék válik szabad gyökké, de szerkezeti tulajdonságai stabillá teszik, így nem töri tovább a polimer

láncokat. Emellett az esetlegesen keletkezett hidroperoxidokat átalakíthatják stabilabb vegyületekké, mint például alkoholokká, miközben önmaguk oxidálódnak [14].

Használhatnak adalékanyagokat elektromos tulajdonság megváltoztatására is. Fajtaik tekintve vannak olyanok, amelyek szimplán a műanyag felszínén lejátszódó töltésfelhalmozódást, feltöltődést akadályozzák, de vannak, amelyek elektrosztatikus kisütést vagy levezetést is biztosítanak. Mivel elektronikai eszközök alkatrészeiként is szívesen használhatnak fel poliolefíneket, könnyen kitetté válhatnak elektromos szikráknak, tüzeknek, amely lángállóságot és tűzvédelmet fokozó adalékok használatára is ösztönző lehet. Gyakran halogén alapúak, ugyanis magas hőmérsékleten bomlanak és nagyon reakcióképesek, így lekötik az égés során keletkező gyököket. Környezetvédelmi megfontolásból alternatívákat is használhatnak helyettük, például ásvány alapúakat, mint a CaCO_3 vagy $\text{Al}(\text{OH})_3$ [14].

Környezetének való kitettségük miatt használhatnak még UV-védelem érdekében is adalékokat, kinti használatra szánt termékek, vagy csomagolások esetében. Viselkedésük a stabilizátorokéhoz hasonló. Az UV-energia elnyelése kötések felszakadását okozhatja, amely gyökképződéshez és degradációhoz vezet. Az ezt megelőző adalékok funkció tekintetében blokkolhatják, elnyelhetik az energiát, vagy a keletkező gyököket stabilizálják. Így csomagolások esetén megvédhetik tartalmukat, emellett tovább őrizhetik meg színüket és fényességüket [14].

Esztétikai szempontból is adalékolhatják a műanyagokat figyelemfelkeltés, azonosítás céljából. Leggyakrabban szilárd pigmentek bekeverésével színeznék. Az elkevert részecskék befolyásolhatják a felület fényességét és fénytörését is. Néhány iparban használt példa: fehér szín – titánium-dioxid, fekete szín – szén, piros és barna szín – vas-oxid [14].

Egyes adalékok, pl. a színezékek mesterkeverék formájában érhetők el, amelyhez adott típusú polimert használhatnak fel alapmátrixként, és ebben elosztatva, nagyobb koncentrációban alkalmazzák a színezéket. Ezek a mesterkeverék szilárd halmazállapotúak, ismert adalékkoncentrációval rendelkeznek, előnyük lehet a jó kezelhetőség, pontosabb adagolás, eltárolhatóság és reprodukálhatóság.

Polipropilén esetében pont, hogy a műanyag elszíntelenítése is lehet igény, hogy csomagolások terén felvehesse a versenyt a PET alapú termékekkel. Ennek eléréséhez olyan gócképzőket alkalmaznak, amelyek a kristályosodás befolyásolásával mesterséges hibákat képeznek a rács szerkezetben, így megváltoztatva a szerkezetet és fényátengedési

tulajdonságait. A gócképzők emellett befolyásolhatják a termék stabilitását, mechanikai tulajdonságait, valamint a gyártás sebességét is csökkenthetik [14].

Az üzemeltetési költségek szempontjából kedvező lehet az olvadékok viszkozitásának, folyásindexének befolyásolása is, amelyre lágyítók, csúsztatók, feldolgozást elősegítő adalékokat alkalmaznak. Emellett töltőanyagok felhasználásával is csökkenthető lehet a gyártási költség, illetve megfelelő kompozitok készítésével javíthatóak a mechanikai és kémiai tulajdonságok is [14].

Annak érdekében, hogy a műanyagokban valamilyen más kémiai szerkezetű anyagot (például egy másik műanyagot) eloszlassunk, kompatibilizáló adalékokat is szoktak alkalmazni. A kompatibilizáló adalékok bekeverésének célja, hogy az eltérő jellegű, vagy összeférhetetlen molekulák között kapcsolatot hozzon létre, kompatibilis műanyag keveréket kapjunk, amely megfelelően stabil mechanikai jellemzőkkel rendelkezik. A műanyagok újrahasznosítása miatt az ilyen típusú adalékokra fordítottam nagyobb figyelmet.

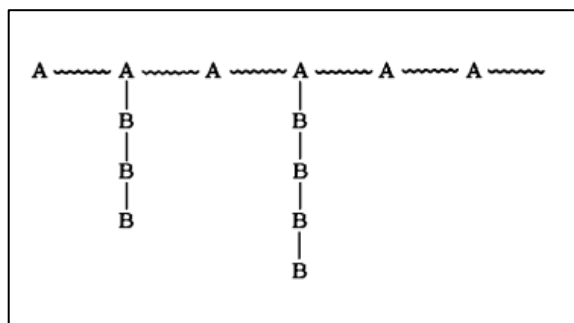
A leggyakrabban használt műanyagok, mint például a polipropilén, poli(etilén-tereftalát), polietilén (PE) egymással nem keverednek jól, blendjeik és kompozitjaik effektíven nem használhatók. Molekulatömeg-eloszlásuk nagyban eltérhet egymástól, MFI értékeik különböznek, emiatt blendjeik és kompozitjaik inhomogének lehetnek. Újrahasznosításnál figyelni kell arra is, hogy korábban a gyártásnál hozzáadott adalékanyagok is jelen vannak a műanyagban, mint egy komplex rendszerben, de azok koncentrációjukban és szerkezetükben eltérhetnek egymástól. Ez még nehezíti az ugyanolyan polimer alapú, de eltérőképpen adalékolt hulladékok újrahasznosítását is, mert ráadásul az alkalmazott konkrét adalékokra vonatkozóan kevert hulladékok esetén már meglehetősen kevés információ áll rendelkezésre. A kompatibilizáló anyagok kémiai adalékok, amelyek eltérő tulajdonságú csoportokat tartalmaznak. Típusai lehetnek például maleinsav-anhidriddel módosított polipropilén/polietilén, szilán típusú adalékok, karboxil-csoportokkal módosított polikloroprén, akrilsavval módosított polietilén [14, 15].

2.3. Kompatibilizáló adalékanyagok

A polimer blendek és kompozitok kompatibilizáló adalékanyagok használatát igényelhetik attól függően, milyen alapanyagokból indulunk ki. A polimer blendek felhasználása intenzíven kutatott téma terület, ugyanis a megfelelő arányokkal olyan új tulajdonságait tudjuk kiaknázni a műanyagoknak, amelyeket tiszta anyaggal nehezen

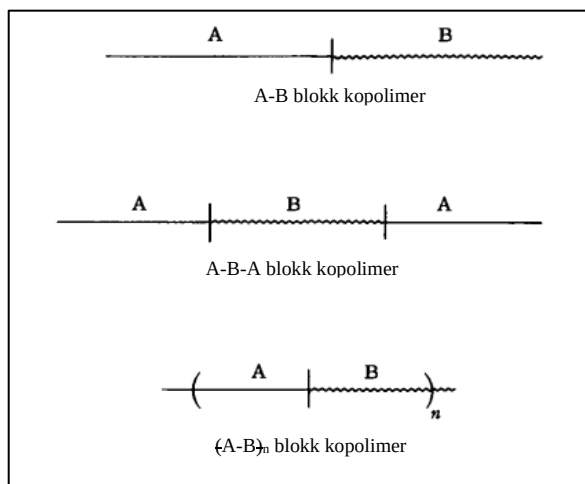
érhetők el. Ellenben nem mindegy, mit mivel keverünk, mert nem minden párosítás hat pozitívan a végső terméktulajdonságokra. Attól függően, mennyire lesz homogén a keverék, beszélhetünk elegyedő, kompatibilis és nem elegyedő blendékről. Az újrahasznosítás témakörében főként nem elegyedő keverékek fordulnak elő, ugyanis főként kevert áramként érkeznek be a hulladékfeldolgozókbá. Annak érdekében, hogy közös feldolgozásuk megoldható legyen, kulcsfontosságú szerepet játszanak a kompatibilizáló adalékanyagok. Gyakran használt típus a random szerkezetű, ojtott és blokk kopolimerek különböző reakcióképes vegyületekkel módosított változatai [14, 16]. A random szerkezetű kopolimerek rendelkeznek egy főlánccal, amelyre különböző típusú funkciós csoportokat aggatnak fel eltérő módszerekkel. Nevét az adja, hogy ezeknek a csoportoknak az elhelyezkedése egymáshoz képest véletlenszerű, semmilyen típusú sémát nem mutat. Ennek köszönhetően a kopolimer típusok közül a legegyszerűbben szintetizálható, ugyanis a szerkezete nem szigorúan kötött. Szintézisük lehet gyökös mechanizmusú, amelyre példa a sztírol-akrilnitril, vagy ionos mechanizmusú, mint a polikarbonátok gyártása [17].

Az ojtott polimerek is rendelkeznek egy fő lánccal, amelyre adott típusú funkcióscsoportok épülnek rá, viszont ennek a típusnak szerkezete már rendezett (5. *ábra*). Gyártásuk mechanizmusa többféle. Elsőként monomerek felhasználásával polimer láncot alkotnak, majd eltérő módon építik be a funkciós csoportokat. Peroxidok, besugárzás vagy termikus inicializációval leszakíthatnak a főláncból hidrogént és gyökös mechanizmussal hozzákapcsolódhat az új csoport. Másik megoldás, hogy anionos vagy kationos mechanizmussal hozzáakad a főláncot és kapcsolják hozzá a csoportokat. Utóbbi esetben sokkal jobban kontrollálható a szerkezet, de szűkebb körben használható csak, mert a kiindulási anyagoknak hajlamosnak kell lennie ionos reakcióra [17].



5. ábra: Ojtott polimer általánosított szerkezete (A: fő lánc, B: funkcióscsoportok) [17]

A harmadik típus a blokk kopolimer, amelynek szerkezetében kémiaiag eltérő tulajdonságú összekapcsolt láncok váltakoznak (6. ábra). A váltakozások számát nézve lehetnek diblokk, triblokk vagy akár multiblokk típusúak is.



6. ábra: Blokk kopolimer általánosított szerkezete [17]

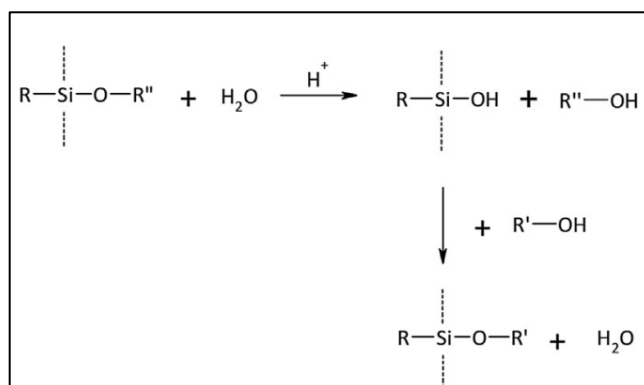
Szintézisük legelterjedtebb változata az anionos addíció, vagy pedig gyűrű felnyitásával végzett polimerizáció. Az alkalmazott módszer esetén fontos a beépítési sorrend frekvenciájának kontrollálása.

Mivel az említett kopolimerek szerkezetükből adódóan eltérő kémiai tulajdonságú részekkel rendelkeznek, alkalmasak egymással nem keveredő blendék kompatibilizálására. A szerkezet egyik része ugyanis kölcsönhatásba lép a mátrixszal, amíg a diszpergált fázist megköti a kopolimer másik része. Így hoz létre egy hidat az egymástól szétvárt fázisok határán, stabilizálva azok kapcsolatát és biztosítva a diszperz fázis jobb elosztatását. Az újrahasznosított műanyagok kompatibilizálására elsősorban ojtott polimer alapú adalékokat alkalmaznak [16, 17].

A kutatások száma a témában évről évre nő, például PP és PET blendék esetén gyakran vizsgálnak maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilént (PP-g-MA). Több esetben is látható volt javulás a fázisok kapcsolódásánál, amelyet többek között pásztázó elektronmikroszkópiás felvételekkel támasztottak alá. Megfigyelték, hogy a PET kristályosságának és szemcseméretének csökkenésével fordítottn arányosan növekedett a kompatibilitás. Emellett frekvencia pásztázás során a tárolási modulusz érték növekedését is megfigyelték. Más adalékokkal is tapasztaltak hasonló hatást, ilyenek például a glicidil-metakriláttal ojtott polipropilén és az etilén-propilén-dién monomer is. Továbbá a műanyagok együttes feldolgozása esetén, ha a blend több újrahasznosításon esik át, a mechanikai tulajdonságainak romlása mellett kompatibilitása is csökken.

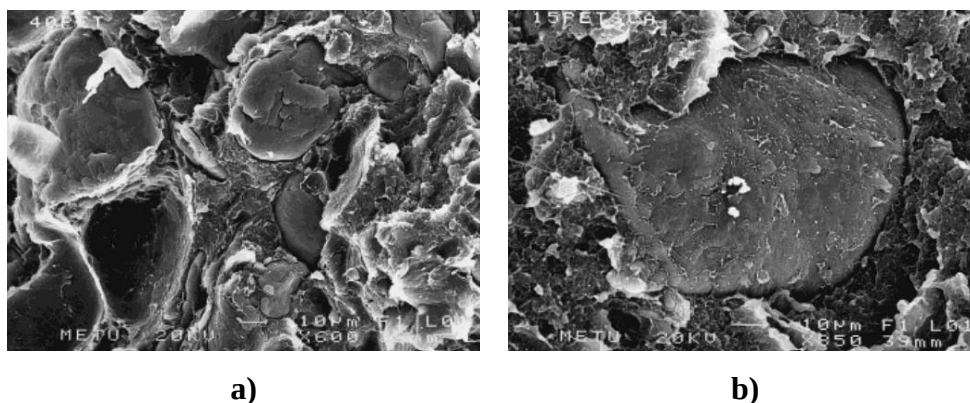
Hosszútávon stabilizáló hatást is fejthet ki az adalék, ugyanis a PET degradációja kisebb mértékű lesz, mint adalékot nem tartalmazó blendék esetében [18, 19, 20].

A maleinsav-anhidriddel ojtott adalékok mellett elterjedtek a szilán típusúak is. Ezen adalékok nedvesség jelenlétében képesek hidrolizálást követően olyan anyagokkal reagálni, amelyek egy hidroxil csoport szubsztrátumai, így alakítanak ki új kovalens kötést (7. ábra) [21].



7. ábra: Szilán alapú adalékok szerkezete és reakciómechanizmusa [21]

Az ilyen típusú kompatibilizáló adalékok gyártása során általában egy kis molekulatömegű szilánból indulnak ki, amelyhez szerves vegyületeket kapcsolnak. Többféle blendre gyakorolt kompatibilizáló hatást is vizsgáltak. PP/PET blend esetén a maleinsav-anhidridhez kapcsolódó kutatásokhoz hasonlóan PP-be keverték eltérő mennyiségű PET-et, illetve adott koncentrációjú szilán alapú adalékot, amely mintákat pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgálták (8. ábra).



8. ábra: Pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgálták minták a) kompatibilizáló adalék mentes, b) kompatibilizáló adalék tartalmú [22]

Az adalékot nem tartalmazó minták esetén a kapott felvételen jól elkülöníthetőek voltak a PP és PET fázisok az összes keverési arányban. Azonban a kompatibilizáló adalék hozzáadása után a morfológia teljesen megváltozott, a PET fázis tisztán láthatóan

kapcsolódott a PP mátrixhoz. Bár az adalék keverékre kifejtett kompatibilizáló hatása jól látható volt, a kutatás arra is kitért, hogy többszörös extrúzió során a minták színváltozásából degradációra lehet következtetni. Emellett a feldolgozások számának növelésével az adalék által kifejtett mechanikai tulajdonságok javulásának mértéke is csökkent. További eltérő összetételű polimer keverékek esetében is elterjedten alkalmazzák a szilán alapú adalékokat, ilyen blendek és kompozitok többek között a politejsav és polibutilén-szukcinát keverékek, etilén-propilén-dién-monomer szintetikus műgumi és szilikon keverékek, PET/polietilén blendek [21, 22].

3. Kísérleti rész

Munkám során különböző szerkezetű kísérleti kompatibilizáló adalékanyagokat teszteltem originális PP-ben, majd szelekciót követően műanyag kávékapszulákból származó hulladékban. A kísérleti adalékok hatását összehasonlítottam különböző típusú kereskedelmi forgalomban kapható kompatibilizáló adalékokkal is. Az adalékszelekció munkám ezen részében reológiai jellemzők alapján történt, a PP keverékek szerkezetében bekövetkező esetleg kémiai változásokat infravörös spektrumokon követtem nyomon.

3.1. Anyag és módszer

3.1.1. Műanyag

A kompatibilizáló adalékokat egyrészt originális PP-ben, másrészt hulladék PP-ben alkalmaztam. A kereskedelmi forgalomban kapható mintákhoz TIPPLEN H949A homopolimer típusú polipropilént alkalmaztam, amely fröccsöntésre ajánlott 190 °C és 235 °C közötti hőmérséklet tartományban. Alkalmas csomagolóedények készítésére, élelmiszeripari csomagolásnak. Főbb, adatlap szerinti jellemzői az 1. táblázatban találhatók.

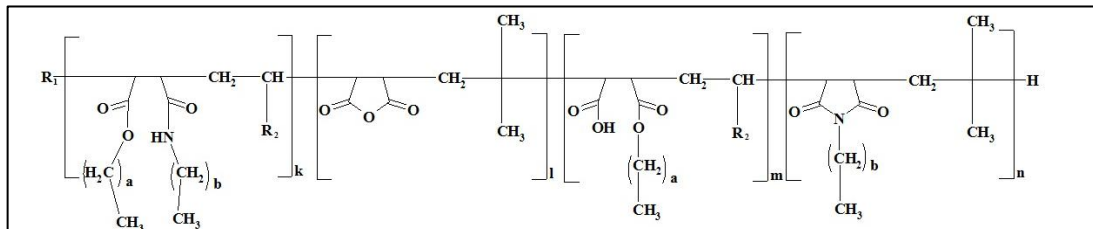
1. táblázat: H949A típusú polipropilén fizikai tulajdonságai (1. melléklet)

Fizikai tulajdonság	Mértékegység	Érték
Folyásindex (MFR) (230 °C /2,16 kg)	g/10 perc	45
Rugalmassági modulusz (hajlításból)	MPa	1900
Rugalmassági modulusz (húzásból)	MPa	1800
Húzószilárdság	MPa	40
Nyúlás folyáshatárnál	%	9
Izod ütőszilárdság (bemetszett, 23 °C)	kJ/m ²	3

A hulladék alapú mintasorozathoz egyszerűhasználatos műanyag kávékapszulák ledarált tégelyét alkalmaztam.

3.1.2. Adalék

Hét különböző kísérleti fejlesztésű olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékanyagot használtam fel, valamint a kiindulási kísérleti olefin-maleinsav-anhidrid kopolimert. A kísérleti adalékok valószínűsített szerkezetét a 9. ábra mutatja be.



9. ábra: Kompatibilizáló adalékok valószínűsített szerkezete (R₁: olefin monomer szénatom számának megfelelő hosszúságú alkil-lánc; R₂: R₁-2 szénatom számú alkil-lánc; a, b: 2-21; k: 0,2-2,0; l: 1-5; m: 1-5; n: 0,3-2,0.)

Az alkalmazott kísérleti adalékok legfontosabb analitikai jellemzőit a 2. táblázat tartalmazza. Az adalék poláris jellegét elsősorban a szintézis során kialakított négy különböző funkciós csoport (anhidrid, észter, amid és imid) arányával változtattuk. Az adalékban lévő funkciós csoportok típusát +/- jelöléssel adtam meg. Ad-1, Ad-2 és Ad-7 esetén a savszám nem volt mérhető, erre n.m. jelzéssel utaltam a táblázatban.

2. táblázat: Kísérleti fejlesztésű adalékok főbb analitikai jellemzői

Jellemző	Ad-1	Ad-2	Ad-3	Ad-4	Ad-5	Ad-6	Ad-7
Savszám, mg KOH/g minta	n.m.	n.m.	2,6	2,1	2,4	71,3	n.m.
Elszappanosítási szám, mg KOH/g minta	189,3	185,0	113,3	86,0	34,1	111,0	118,6
Funkciós csoportok típusa							
anhidrid	-	-	+	-	-	-	-
észter	+	++	-	-	-	-	+
szabad karboxil	+	-	-	-	-	-	+
amid	-	-	-	-	++	+	-
imid	-	-	+	++	-	-	-

A kísérleti adalékok hatását kereskedelmi forgalomban kapható adalékokkal is összehasonlítottam. Teszteltem egyrészt maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén típusú adalékot (LICOMONT AR 504), tekintve, hogy PP volt a minták alapanyaga. A LICOMONT AR 504 (Ker-1) sűrűsége 0,91 g/cm³, lágyuláspontja kb. 156 °C, savszáma pedig 41 mg KOH/g minta. Emellett két további kereskedelmi adalékot alkalmaztam még, mindegyik maleinsav-anhidrid funkciós csoportokat tartalmazott. Az egyik, (Ker-2), polietilénre, a másik (Ker-3) sztirol-etilén-butilén-sztirolra ojtott MSA típusú adalék volt.

3.2. Mintaelőállítás

Az alapanyagként használt H949A polipropilénből 20 mintát készítettem el az előző fejezetben ismertetett adalékok bekeverésével. Minden esetben 100 gramm granulátumból indultam ki, és egy, öt vagy tíz gramm adalékot kevertem a granulátumhoz. A továbbiakban 1 %, 5 %, illetve 10 % adaléktartalmú mintaként hivatkoztam ezekre.

A kávékapszula alapú minták esetén 100 g darálékba 5 % adalékkoncentrációban kevertem be három kísérleti adalékanyagot és kettő kereskedelmi adalékanyagot.

3.2.1. Hengerszék

Az alapanyagként használt H949A típusú, kereskedelmi forgalomban kapható polipropilén granulátumot 180 °C, 185 °C és 190 °C-on is feldolgoztam laboratóriumi hengerszéken. A három hőmérséklet közül a 185 °C-os feldolgozás bizonyult a legalkalmasabbnak kezelhetőség szempontjából. Az adalékolt mintákat ezért 185 °C-on készítettem el.

A feldolgozáshoz LRM-S-110/T3 típusú laboratóriumi hengerszékot használtam. A melegebb henger hőmérséklete 185 °C, a hidegebb henger hőmérséklete 140 °C volt, a frikciós arány pedig 1,7.

Elsőként a granulátumot vagy kapszula darálékot raktam fel a hengerszékre, amikor az ömledék állapotba került, akkor adtam hozzá az adalékanyagot. Emellett két adalékmentes mintát is készítettem, hogy a további méréseket egy feldolgozott mintával vethessem össze az érintetlen granulátummal és kávékapszulával szemben.

3.2.2. Darálás

A hengerszéken homogenizált mintákat daráltam (GRS 183A9 (DIPRE)), hogy a további minősítő vizsgálatokra megfelelő méretű szemcséket kapjak. A daráló három mozgókéssel és egy állókéssel működik. A 10. ábra mutatja be az adalékmentes originális granulátum és a feldolgozott adalékmentes mintát, a 11. ábra a 10 %, 5 % és 1 % adalék tartalmúakat.



10. ábra: Originális H949A granulátum és hengerszákon homogenizált, majd darált H949A minta

A 11. ábra a) és b) oszlopában egymás mellett az azonos adalékok 10 %, illetve 1 %-os párai láthatóak. A nagyobb adalékkoncentráció látható színváltozást eredményezett az első 14 minta esetén. Az 5 % adaléktartalmúak közül az Ad-6 (M_16) színezte meg leginkább a granulátumot, míg a kereskedelmi adalékok közül a Ker-1 (M_19) színe a legélénkebb.



a)

b)

c)

11. ábra: A különböző adalékokat eltérő koncentrációban tartalmazó darálékok a) 10 %, b) 1 % c) 5 %

Az előkészített kávékapszulákat daráltam és hengerszéken feldolgoztam. A hengerszékes feldolgozást követően a granulátum alapú mintákhoz hasonlóan a három mozgókéssel és egy állókéssel ellátott GRS 183A9 (DIPRE) darálót használtam. A hulladék kapszulákból előállított mintákat a 12. ábra mutatja be. Az adalékok szemmel látható színváltozást nem eredményeztek.



12. ábra: Hulladék kapszula alapú adalékolt darálékok

3.3. Hulladék kapszula minősítése

A kávékapszulák feldolgozását a komponensek szerinti szeparációjával kezdtem. A felső és belső fóliát kivágva kimoshatóvá vált a zacc, illetve egyes esetekben az instant kávépor. Átmosás után legalább 72 órát száradtak szabad levegőn. Ezt követően szeparáltam a kapszula külső borítását, fóliáit, szűrőjét. A különböző márkájú kapszulák egyes részeit külön gyűjtöttem vizsgálatra. A nagyobb mennyiségben összegyűlt alapanyagokat darálva tároltam. A 13. ábra mutatja be a már szeparált kapszulákat és részeit.



13. ábra: Szétválogatott kávékapszulák

Az eszköz, amelyet a minták főbb komponenseinek meghatározásához és az adalékolt minták vizsgálatához egyaránt használtam, egy Shimadzu IRTracer-100 típusú Fourier-transzformációs infravörös spektroszkóp volt (14. ábra). A mérést germánium kristályon végeztem. A felvett spektrumok 4000 cm^{-1} - 700 cm^{-1} hullámszám tartományba estek. Az adatok kiértékeléséhez OPUS szoftver 5.5-ös verzióját, illetve Excel programot használtam, valamint a kapszula anyagainak azonosításához a LabSolution szoftver adatbázisát.



14. ábra: Shimadzu IRTracer-100

A mérések alapján a legnagyobb tömegű alkotóelem, vagyis a kapszula tégelye polipropilénből készült. Emellett a zárófólia feliratos része, a középső szűrő fóliák többsége és műanyag szűrője is (15. ábra). Gyakran csak a fedőfólia alsó része, illetve egyes esetekben a középső szűrőfólia volt PET [13].



a)



b)



c)



d)

15. ábra: Kávékapszulák részei a) tégely, b) záró fólia, c) középső szűrőfólia, d) műanyag szűrő

3.4. Oszcillációs reométer

Dinamikus nyíróreométerrel amplitúdó és frekvencia pásztázást végeztem a mintákon, MCR 302 (Anton Paar, Graz, Ausztria) típusú készülékkel (16. ábra).



16. ábra: MCR 302 típusú dinamikus nyíróreométer

A mérések során lap-lap mérőgeometriát használtam, a lapok közti rés távolságát 1 mm-re állítottam be. Amplitúdó pásztázás során az alkalmazott körfrekvencia 1 Hz volt. A szoftverben beállított tolerancia a lineáris viszkoelasztikus (LVE) tartományra 5 % volt, vagyis ha a mérés során a tárolási modulusz változása meghaladja a toleranciát a kezdeti értékhez képest, akkor azt a pontot veszi az eszköz az LVE tartomány végének. Frekvencia pásztázás során a körfrekvencia 628 rad/s, a mérési hőmérséklet mindkettő módszernél 190 °C volt.

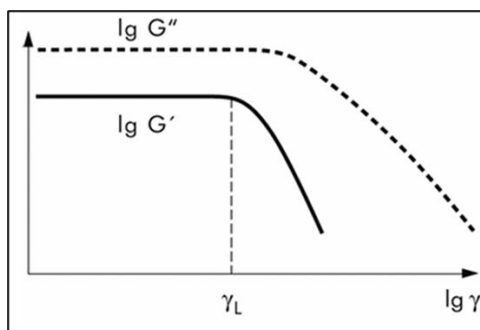
Az amplitúdó pásztázás során a beállított hőmérséklet és a frekvencia állandó, míg a nyírási amplitúdó értéke folyamatosan növekszik. Egy adott nyírás elérése után deformáció, egyes esetekben láncátrendezés is felléphet. A mérés célja az LVE tartomány meghatározása volt. Amíg az amplitúdó értéke alacsony, addig a tárolási modulusz (G') és veszteségi modulusz (G'') értékei alig változnak, majd általánosságban egy letörés figyelhető meg a diagramokon [29].

A tárolási modulusz az alakváltozásból eredő energia, amely a nyírás során eltárolódik. A mérést követően hajtóerőként van jelen egy olyan folyamatban, amely a fellépő deformációt próbálja kompenzálni. Az anyagok elasztikus viselkedését mutatja meg. A

veszteségi modulusz a deformációra elhasznált energia mértéke, amely a nyírás során elveszik, ezért az anyagok viszkózus viselkedését írja le [29].

A mért adatsorok alapján meghatározható az LVE tartomány határa, vagyis az a pont, ahol az adatok 5 %-nál nagyobb mértékben kezdenek eltérni a kezdeti értéktől. Az ábrázolás során a veszteségi, illetve a tárolási modulusz értékeit a nyírási amplitúdó (γ) függvényében ábrázoltam. Mindkét tengely esetében logaritmikus skálán jelenítettem meg a mért adatokat.

Egy ponton letörés látható a veszteségi és tárolási moduluszok ábrázolt adatsorán. A γ_L , azaz limit értékének eléréséig a minta szerkezete kis mértékben változik csak, LVE tartományon belül van, viszont amint a nyírás meghaladja ezen értéket, irreverzibilisen változik a vizsgált anyag szerkezete, vagyis elhagyja az LVE tartományt [30].

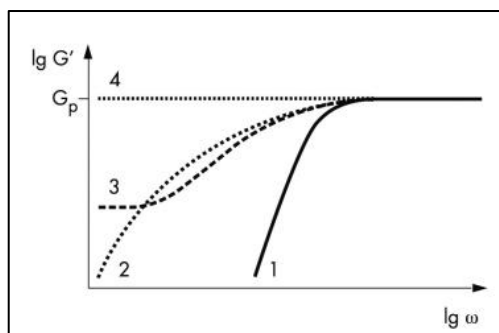


17. ábra: Tárolási- és veszteségi modulusz ábrázolása a nyírás függvényében [29]

A 17. ábra esetében bemutatotthoz hasonlóan a mintáim veszteségi modulusz értékei nagyobbak voltak, mint a tárolási moduluszának értékei. Ebben az esetben a viszkózus jelleg dominált, tehát a méréseimet az olvadási tartomány felett végeztem. A görbék ilyen relációt mutatnak folyadékok, folyékony anyagok és szolok esetében is [30].

A frekvencia pásztázás során a beállított hőmérséklet és a nyírási amplitúdó állandó, míg a frekvencia értéke folyamatosan növekszik. A frekvencia mértékének változtatásával vizsgálható a minta időfüggő deformációja. A kis frekvencia tartomány a hosszú távú viselkedésről, a nagy frekvencia a rövidtávú jellemzőkről informál.

A tárolási és veszteségi modulusz görbéinek meredekségéből, egymáshoz viszonyított távolságukból és esetleges keresztezési pontjaikból következtetni lehet molekula tömeg eloszlásukra és keresztkötés tartalmukra. Keresztkötést tartalmazó minták esetében rendszerint $G' > G''$ értéke magasabb, de az általam vizsgált minták $G'' > G'$ relációt mutattak. Ennek okán elsősorban molekulatömeg-eloszlás szempontjából vizsgáltam a mintákat [30].



18. ábra: Tárolási modulusz ábrázolása a körfrekvencia függvényében [29]

A 18. ábra mutatja be néhány jellemző tárolási modulusz görbét. A lefutások alapján következtetni lehet szerkezeti tulajdonságokra. Az 1 jelölésű legmeredekebb görbe keresztkötés nélküli szűk molekulatömeg-eloszlású mintára jellemző. A 2-es görbe molekula tömeg eloszlása ehhez képest szélesebb. A 3 és 4 görbék eltérő térhálóságú és szerkezeti erősségű gélekre vagy diszperziókra jellemző. Mintáim az első két esethez hasonlóan lefutást mutattak.

3.5. Folyásindex (MFI)

Mivel a kereskedelmi forgalomban kapható polimerek jellemzésére a folyásindexet használják, ezért a mintáim folyásindexét is meghatároztuk a reológiai mérések mellett. Az angolul “melt flow index”, azaz MFI mérés a műanyagok folyóképessége mellett a viszkozitásáról is jellemzést ad. A feldolgozhatóság mellett következtethetünk belőle többek között a molekulatömegre, illetve szerkezeti jellemzőkre is, azonos típusú minták összehasonlítása során. Mértékegysége g/10 perc, adott hőmérsékleten és terhelés mellett végzett mérés [27].

A Ceast MF 20 típusú (CEAST Inc.) moduláris folyásindex mérő 190 °C-on 100 s előmelegítéssel és 2,16 kg terheléssel mért.

4. Eredmények kiértékelése

4.1. Reológiai jellemzők vizsgálata

4.1.1. Amplitúdó pásztázás

Az adalékolt originális és hulladék műanyag minták reológiai tulajdonságai a feldolgozhatóság szempontjából fontos információkat nyújtanak, mindamellett a kialakuló szerkezetre és kölcsönhatásokra is engednek következtetni. Ezek az információk megkönnyítik a kedvező adalékszerkezetek kiválasztását egy adott anyagtársítás esetén akár hulladék, akár originális alapanyagból.

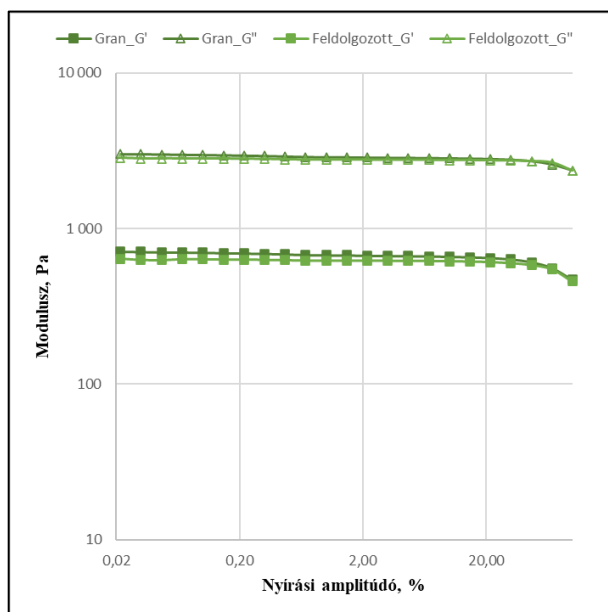
Mivel korábbi kísérleti eredményeim alapján [23] a mérési hőmérsékletet már meghatároztam az ömledék állapotú oszcillációs mérésekhez, ezért a másik két legfontosabb mérést, amplitúdó pásztázást és frekvencia pásztázást végeztem.

Az amplitúdó pásztázás az anyagok rövidtávú viselkedésére vonatkozóan nyújt információt egy adott konstans hőmérsékleten és frekvencián. A mérés során az amplitúdó nagysága változik.

Az amplitúdó pásztázással meghatározott tárolási és veszteségi modulusz értékek összehasonlítása, illetve a lineáris viszkoelasztikus tartomány határa, az úgynevezett LVE érték fontos eredmények.

Az LVE-tartományon belül végzett mérések során a minta szerkezetében bekövetkező változások reverzibilisek. Amíg a deformáció ugyanis az LVE tartományon belül van, a tárolási és veszteségi moduluszok platóval rendelkező görbét mutatnak, vagyis a minta szerkezete nem mutat jelentős változást az adott deformáció hatására.

Elsőként az originális granulátum és a hengerszéken feldolgozott granulátum adatait hasonlítottam össze (19. ábra), annak érdekében, hogy a polimer termikus előéletének hatásáról legyen információ. Mivel a veszteségi modulusz görbéje a tárolási modulusz görbéjénél nagyobb értékeket vett fel, ezért a várakozásoknak megfelelően a viszkoelasztikus folyadékokra jellemző karakterisztikát, vagyis inkább viszkózus jelleget mutattak a minták. A tárolási és veszteségi modulusz értékeik alapján azt állapítottam meg, hogy jelentős változás nem történt a feldolgozás hatására, viszont a hengerszékes feldolgozást követően a tárolási modulusz 7,21 %-kal csökkent a granulátumhoz képest.

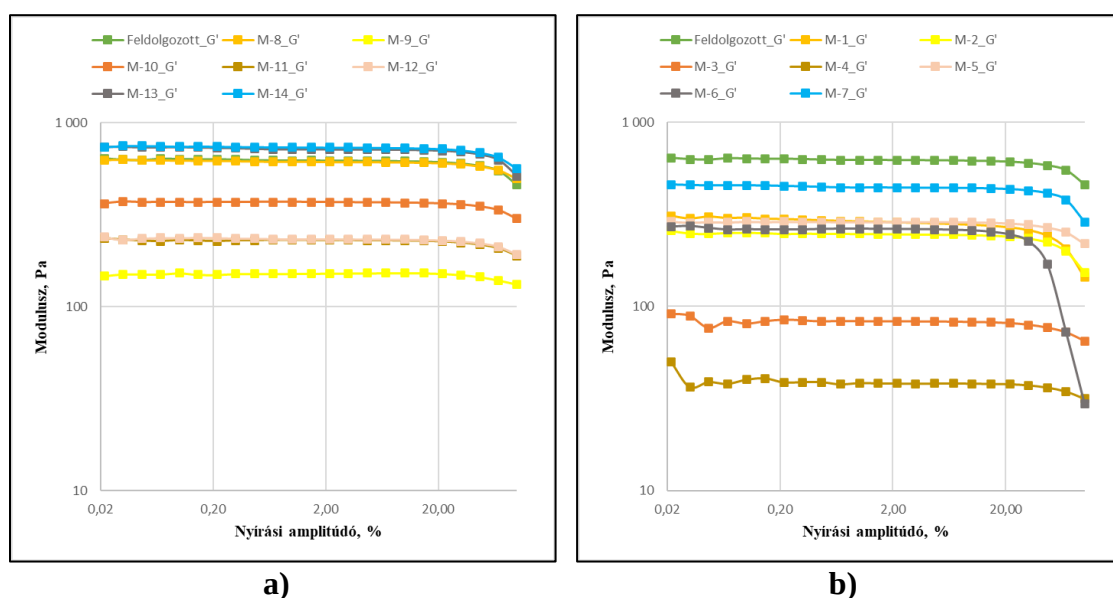


19. ábra: Polipropilén alapanyag LVE tartományának meghatározása amplitúdó pásztázással feldolgozás előtt és után (190°C, 1 Hz)

Mivel az alapanyag LVE tartományának meghatározása során arra jutottam, hogy a feldolgozás számottevő eltérést nem okozott a reológiai jellemzőkben, ezért az adalékolási kísérleteket is ugyanolyan feldolgozási paraméterek mellett végezhettem.

A kompatibilizáló adalék bekeverési kísérletek első lépésében egy kísérleti olefin-maleinsav-anhidrid kopolimert, annak öt különböző módosított változatát, valamint egy kereskedelmi adalékot alkalmaztam. Az adalékok koncentrációját 1%-nak és 10 %-nak választottam.

A mérési eredmények közül először a minták tárolási moduluszainak értékét hasonlítottam össze (20. ábra), a veszteségi modulusz értékek változása a 2. mellékletben található.



20. ábra: A tárolási modulusz alakulása különböző típusú adalékot tartalmazó minták esetén amplitúdó pásztázás során (190 °C, 1 Hz) a) 1 % adaléktartalom, b) 10 % adaléktartalom

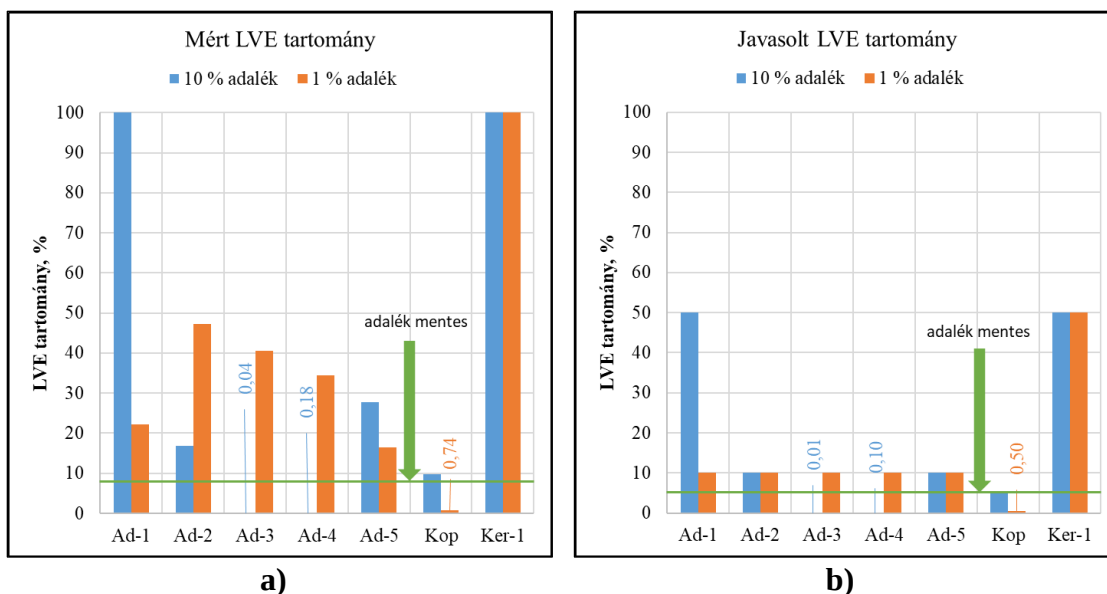
A 20. ábra a) részén látható, hogy 1 % adaléktartalom esetén legmagasabb értékkel a kereskedelmi adalékot tartalmazó M_13 és a kopolimert tartalmazó M_14 minta rendelkezett. Ezt követően a félészter és szabad karboxil funkciós csoportokat tartalmazó Ad-1 tartalmú minta (M_8) és az adalékmentes minta görbéi futnak egymást fedve. A további négy adalék a tárolási modulusz értékét jelentősen csökkentette, amely alapján az adalékok jelenléte lágyította a keveréket. Az észteres funkciós csoportot tartalmazó Ad-2 adalékot tartalmazó minta (M_9) vette fel a legalacsonyabb értéket. A csak imid (Ad-4) és csak amid tartalmú (Ad-5) minták görbéi szintén egymást fedték (M_11, M_12). Az imid és anhidrid tartalmú Ad-3 adalék M_10 mintája helyezkedett el a legmagasabban a lágyításra alkalmasak között.

Ezek alapján arra a következtetésre jutottam, hogy lágyító hatás érhető el azokkal az adalékokkal, amelyekben vannak nitrogén-tartalmú funkciós csoportok, illetve olyan adalékkal, amely félészter típusú funkciós csoportokat tartalmaz. Legnagyobb mértékben az az adalék fejt ki lágyító hatást, amiben félészter funkciós csoport található. A nitrogéntartalmú adalékok esetében a lágyító hatás mértéke attól függ, milyen más funkciós csoport található még ezek mellett. A lágyító hatást nem befolyásolta, hogy a N-atom milyen funkciós csoportban található, vagyis, hogy gyűrűs vagy amid formában.

A 20. ábra b) részén látható, hogy 10 % adaléktartalom esetén szinte minden minta tárolási modulusza csökkent, tehát már a koncentráció növelése is lágyította a keverékeket. A legjelentősebb csökkenés az imid típusú adalékot tartalmazó minták (M_3, M_4) esetén látható. A Ker-1 adalékot tartalmazó M_7 tárolási modulusz görbéje továbbra is meghaladta a kísérleti adalékokra jellemző görbéket, de a kísérleti kopolimer adalékot tartalmazó M_6 keverék hasonló értéket vett fel, mint a félészter csoportot tartalmazó (Ad-1) és észteres csoportot tartalmazó (Ad-2) adalékok M_1 és M_2, és amid tartalmú adalék M_5 jelű keverékei. Ez alapján arra jutottam, hogy nem feltétlen az adalék szerkezet befolyásoló hatása érvényesült, hanem sokkal inkább a magas koncentráció miatt kaptam az egymáshoz nagyon hasonló értéket felvevő görbéket.

Összességében 1 % adaléktartalom esetén a maleinsav-anhidriddel ojtott kopolimerhez képest további funkciós csoportokat tartalmazó kísérleti adalékok lágyították a keveréket. Hasonló módon az adalék koncentráció növelése is, kivéve az Ad-2 észteres csoportokat tartalmazó adalékkal készített keverék, amely esetében az adalék koncentrációjának növekedése a tárolási modulusz értékének növekedését okozta. A koncentrációtól függetlenül a kereskedelmi adalékot tartalmazó keverék G' értéke volt a legmagasabb a sorozatban, az adalékot nem tartalmazó polimerhez képest viszont alacsonyabban helyezkedett el.

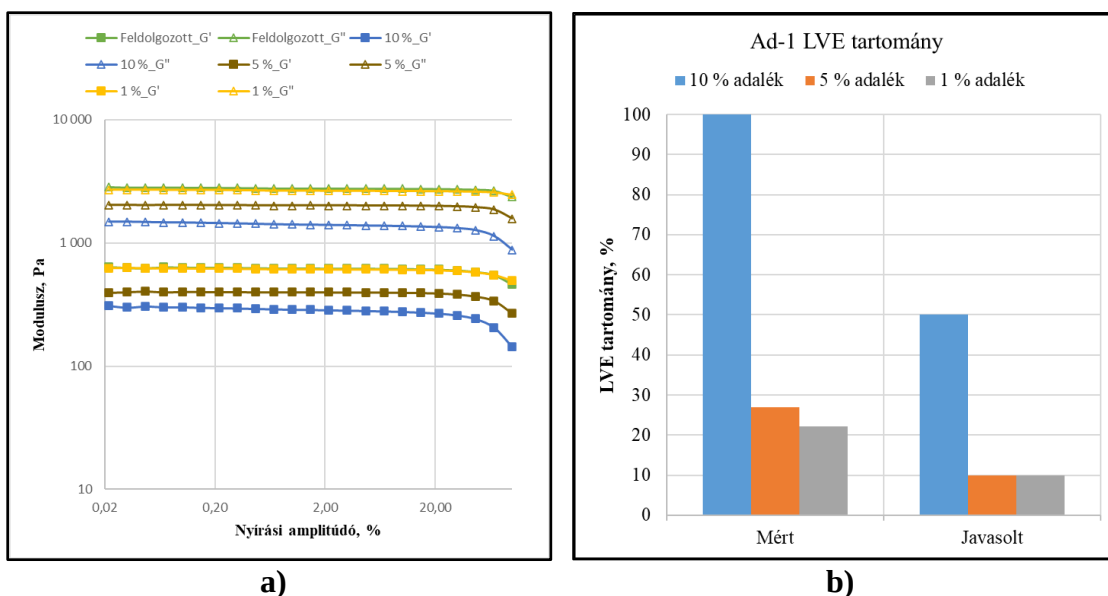
Meghatároztam és összehasonlítottam a minták LVE tartományát is. Azt az értéket tekintettem az LVE tartomány határának, amikor a tárolási modulusz értéke 5%-nál nagyobb mértékben változott. A szoftveres kiértékelés során két LVE értéket kapunk, az egyik a mért, másik pedig a szoftver által javasolt érték. Ezeket a 21. ábra a), illetve b) részén külön tüntettem fel. Az adalékmentes minta mért LVE értéke 8,59 % volt, javasolt pedig 5%. Mivel ezt egyfajta viszonyítási alapnak tekintettem, minden esetben zöld vonallal bejelöltem az ábrákon.



21. ábra: LVE tartomány különböző típusú adalékot tartalmazó minták esetén a) mért, b) javasolt

A 21. ábra alapján 1 % adaléktartalom esetén a kopolimer tartalmú minta kivételével az összes adalék alkalmas volt az LVE tartomány növelésére. A kereskedelmi adalék kiugró értéket mutatott, amely azt mutatja, hogy 100 %-os nyírási amplitúdó esetében, még nem következett be irreverzibilis deformáció a mintában. A kísérleti adalékok közül az észteres funkciós csoportot tartalmazó Ad-2 (M₉) rendelkezett a legszélesebb LVE-tartománnyal, amelyet az imid tartalmú Ad-3 (M₁₀) és Ad-4 (M₁₁) követett. A félészter és szabad karboxil csoportot tartalmazó Ad-1 (M₈) és amid típusú Ad-5 (M₁₂) értéke már kisebb volt, de ezek is alkalmasak voltak LVE tartomány növelésére. 10 % adaléktartalom esetén már több eltérés is tapasztalható az adalékok szerkezetének módosításával. A kereskedelmi adalék továbbra is 100 %, ellenben a félészter és szabad karboxil csoport tartalmú Ad-1 mintája is (M₁). A koncentráció növelése LVE tartomány növekedést eredményezett az amid típusú Ad-5 (M₅) és a Kop jelű kopolimer mintájának (M₆) esetében is. A további három adalék LVE-tartománya viszont csökkent, egyedül az észteres tartalmú Ad-2 (M₂) értéke maradt az adalék mentes felett. Az imid tartalmú Ad-3 (M₃) és Ad-4 (M₄) LVE-értéke 0,2 % alá csökkent a több mint 30 %-ról.

Az adalékok a koncentráció függvényében tehát változatos módon befolyásolták a tárolási modulusz és az LVE tartományok értékeit. Egy széles skálán kezdtem a vizsgálatot, hogy általános betekintést nyerhessek. Megvizsgáltam Ad-1 esetében, hogy egy köztes koncentráció felhasználásával hogyan változnak az adatok.



22. ábra: Ad-1 eltérő adalékkoncentrációk a) tárolási- és veszteségi modulusza, b) LVE tartománya

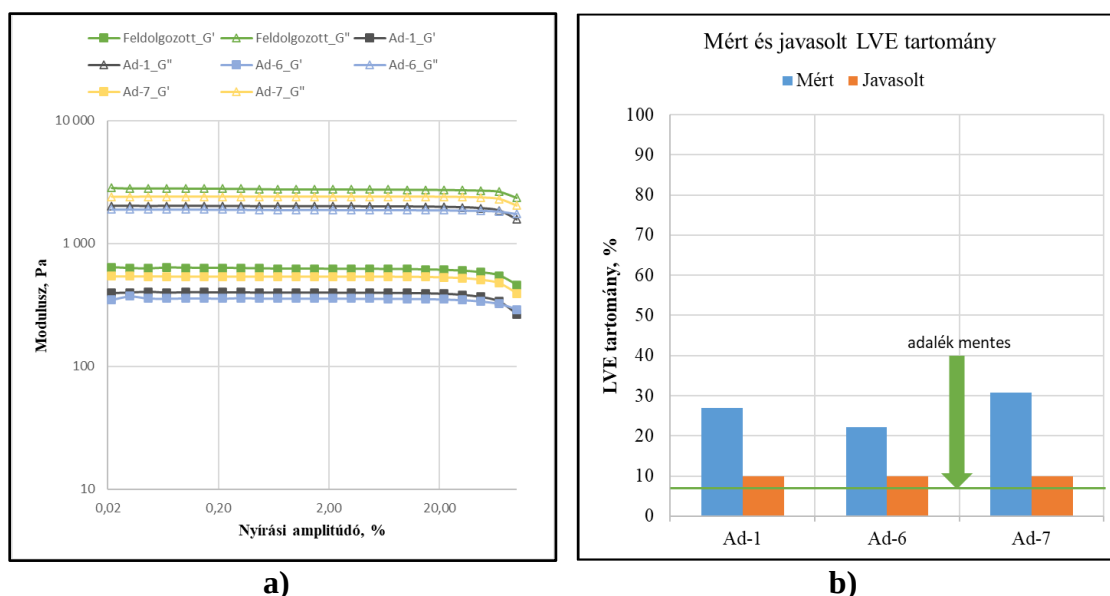
A 22. ábra a) pontjában zölddel jelölt adalékmentes mintához képest az 1 % adaléktartalmú M_8 veszteségi modulusza minimálisan tért el, tárolási modulusza pedig szinte párhuzamosan futott. Az 5 % tartalmú M_15 lágyított már a mintán, de kisebb mértékben, mint a 10 %-os M_1. A korábban megállapított koncentráció növelés lágyító hatása itt is szépen látható.

Összevetettem a mért és javasolt LVE tartományaikat is (22. ábra). Az 5 % adaléktartalom mért LVE tartománya a 10 % és 1 % koncentrációk értéke közé esett. Bár a változás nem lineáris, elmondható, hogy a koncentráció növelésével LVE tartomány növelő hatása is javul. A továbbiakban 5 % adalékkoncentráció felhasználásával dolgoztam. Így a lágyítás mértéke némileg csökkent, míg LVE tartomány növelő hatásuk nőtt.

A kísérleti munka következő fázisában arra voltam kíváncsi, hogy az adalék szerkezetének módosításával milyen mértékű eltérés tapasztalható az LVE tartományban. Ehhez olyan adalékszerkezeteket vontam be a vizsgálatokba, amelyek feltételezhetően csak egy típusú funkciós csoportot tartalmaztak. Ezzel lehetőségem volt azt tanulmányozni, hogy a félészter csoport helyett ugyanolyan szénatomszámú amid csoportok (Ad-6) milyen mértékben befolyásolják a reológiai viselkedést. Egy másik adalékkal (Ad-7) pedig a félészter szénlánc hossz növelésének hatását tanulmányozhattam.

Ezt a két újabb kísérleti adalékot 5 % koncentrációban alkalmaztam a polipropilénben és összehasonlítottam az amplitúdó pásztázás eredményeit az Ad-1 adalékot tartalmazó mintával (23. ábra).

Az Ad-1 adalékhoz hasonlóan Ad-6 és Ad-7 adalékok jelenlétében is lágyító hatást tapasztaltam az adalékot nem tartalmazó mintához képest. Azt állapítottam meg, hogy a funkciós csoport szénláncának hossza nagyobb mértékben befolyásolta a lágyító hatás mértékét, mint a funkciós csoportok típusai. Azaz az adalékmentes keverék görbéihez legközelebb találhatók az Ad-7 jelű, hosszabb szénláncú félészter funkciós csoportot tartalmazó adalékkal készített keverék görbéi. Az Ad-6 jelű adalékot tartalmazó minta görbéi az Ad-1 jelű adalékot tartalmazó minta görbéivel szinte egybe estek. A két adalék azonos hosszúságú szénláncot tartalmazott a funkcionalizált egységekben, de míg az Ad-1 félészter típusú, addig az Ad-6 félamid típusú adalék volt.

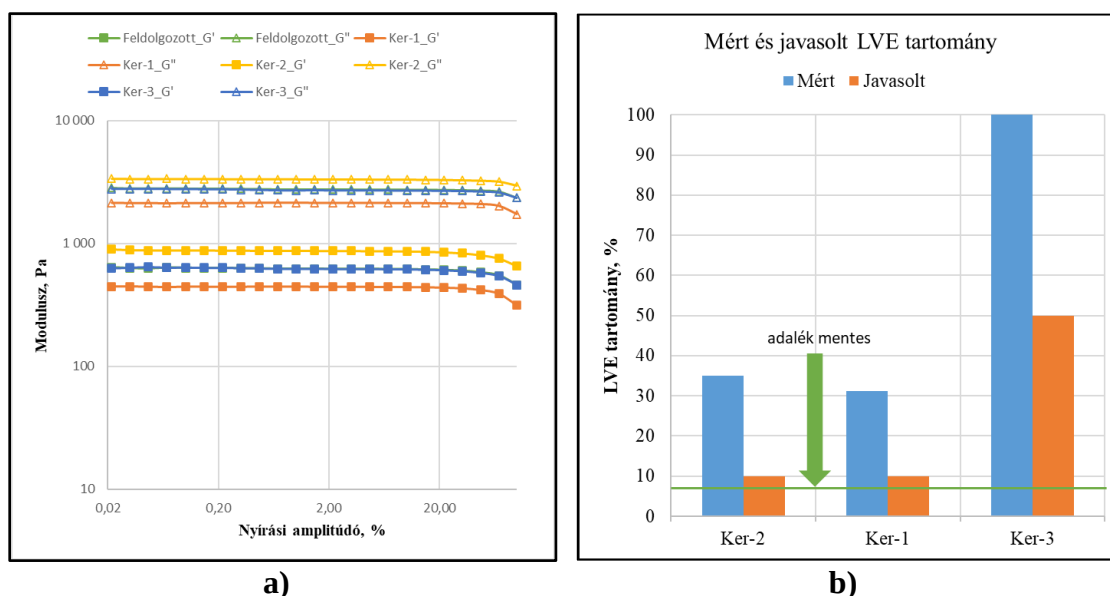


23. ábra: Különböző adalékokkal előállított 5 % koncentrációjú minták a) tárolási- és veszteségi moduluszai b) LVE tartományai

A három keverék LVE tartományait is összehasonlítottam (23. ábra b)). Az Ad-1 jelű, rövidebb szénatomszámú félészter típusú adalékhoz képest a polipropilénben az Ad-7 jelű, hosszabb szénatomszámú félészter típusú adalék nagyobb LVE értéket mutatott, azaz kevésbé lágyította a keveréket. Ezzel szemben az LVE tartományt szűkítette az Ad-6 jelű félamid típusú adalék a polimerben. A szoftver által javasolt LVE tartomány azonban mind a három esetben 10 % volt.

A korábbi, maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén (MA-g-PP) típusú adalék mellett két másik, szintén maleinsav-anhidriddel ojtott polimer típusú adalék hatását is megvizsgáltam, ugyanúgy 5 %-ban, mint a kísérleti adalékok esetén. Az egyik, Ker-2 jelű polimer lánc polietilén (MA-g-PE) volt a polipropilén helyett, míg a Ker-3 jelölésű adalék polimer lánc sztirol-etilén-butilén-sztirol (MA-g-SEBS). A tárolási modulusz

értékek és LVE tartományok vizsgálata során látható, hogy a kereskedelmi adalék koncentrációk mértékétől magas modulusz értékeket és széles LVE tartományt mutatott. Az amplitúdó pásztázás során az MA-g-PP típusú adalékkal előállított minta tárolási- és veszteségi modulusz görbéi vették fel a legalacsonyabb értékeket (24. ábra). Ez az adalék volt az egyetlen, amely lágyította a polipropilént. Az MA-g-PE adalékot tartalmazó minta modulusz görbéi meghaladták az adalék mentes mintára jellemző görbéket. A komplexebb szerkezetű Ma-g-SEBS típusú adalék bekeverése nem befolyásolta az adalékmentes polimer tárolási és veszteségi moduluszait, a 24. ábra szerint párhuzamosan futott a zölddel jelölt mintáéval.



24. ábra: Kereskedelmi forgalomban kapható maleinsav-anhidriddel ojtott polimer típusú adalékot tartalmazó polipropilén a) tárolási- és veszteségi moduluszai b) LVE tartományai

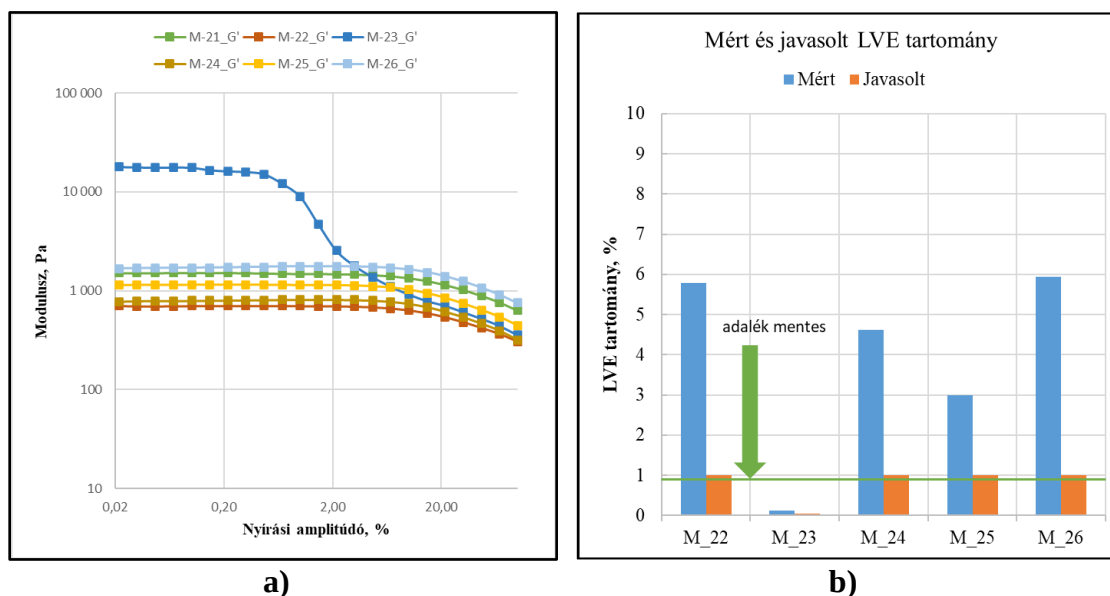
LVE tartományok tekintetében azt állapítottam meg, hogy bár mind a három maleinsav-anhidriddel ojtott polimer adalék alkalmas a tartomány növelésére, a PP és PE alapúval szemben a SEBS alapú az, amely jelentős változást mutat. A 100 %-os mért LVE azt jelzi, hogy az adott nyírásnál még nem következett be irreverzibilis deformáció a mintában.

A maleinsav-anhidriddel ojtott polimer típusú kompatibilizáló adalékanyagok kiválasztásánál az az általános megközelítés, hogy olyan típust használnak, amelynek a polimer lánc a tervezett anyagösszetételben domináns mennyiségben előforduló polimerével egyezik. Ez ugyanis elősegíti az adalék elegyíthetőségét a polimerben. Ezt a szakirodalomban jellemző megközelítést [15-19] alkalmaztam a kísérleti munkámban, és a hulladék kávékapszulák esetében tehát elsőként maleinsav-anhidriddel ojtott PP típust vizsgáltam. Emellett teszteltem a maleinsav-anhidriddel ojtott SEBS típusú

adalékot is a polipropilén hulladék eredete miatt a polimer típusú szennyező komponensek összeférhetőségének javítása érdekében.

A kiválasztott adalékok hatását a kísérleti munka utolsó lépésében kávékapszula hulladékban teszteltem. Ehhez a szelektíven gyűjtött kávékapszulákat kitisztítottam, daráltam, majd hengersizékes feldolgozással elkészítettem a mintákat. A kávékapszula darálékát feldolgoztam magában, illetve adalékoltam két kereskedelmi, maleinsav-anhidriddel ojtott adalékkal, illetve három kísérleti fejlesztésű adalékkal (Ad-1, Ad-6, Ad-7).

A 25. ábra hasonlítja össze a hulladék kávékapszulából készült minta tárolási modulusz görbéit az adalékolt mintákéval. A maleinsav-anhidriddel ojtott PP típusú adalékkal a tárolási modulusz görbék továbbra is alacsonyabb értéket vettek fel a tisztán hulladék alapanyag feldolgozásával előállított mintához képest. Az MA-g-SEBS típusú adalékkal a hulladék kávékapszulához képest nagyobb tárolási modulusz értékeket mértem. A kísérleti adalékok közül Ad-1 és Ad-6 jelölésű adalékokkal hasonló tárolási moduluszokat mértem a vizsgált nyírási amplitúdó tartományban, a kettő közül az amid típusú funkciós csoportokat tartalmazó Ad-6 jelű adalékkal kaptam kismértékben alacsonyabb értékeket, de mindkettő adalék jelenlétében a hulladék PP-hez képest alacsonyabban futottak a görbék. Az Ad-7 jelű, harmadik kísérleti adalékanyagot tartalmazó minta esetében a görbe lefutása teljesen eltért az összes többi mintáétól, és sokkal szűkebb lineáris tartományt kaptam a tárolási modulusz görbén is. Mivel a görbe lefutása a mérés többszöri ismétlése esetén sem változott, ezt a karakterisztikát nem mérési hibának, hanem az anyagi rendszerhez köthető jelenségnek tulajdonítottam.

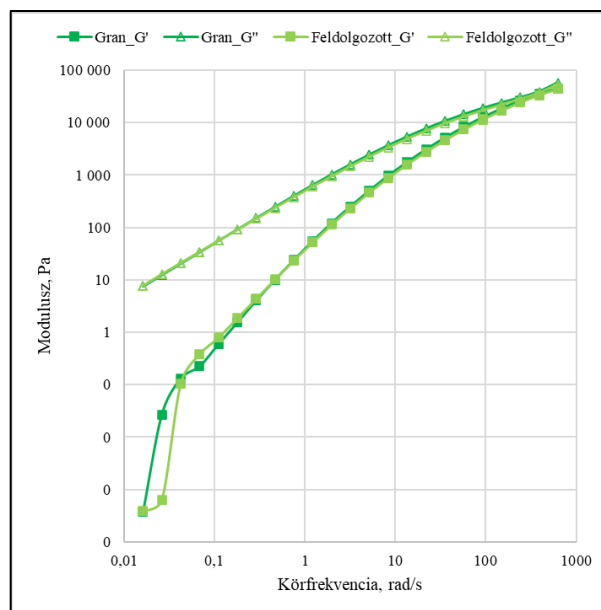


25. ábra: Hulladék alapú különböző adalékokkal előállított 5 % koncentrációjú keverékek a) tárolási moduluszai b) LVE tartományai

Az LVE tartományokat a 25. ábra a) pontja mutatja be. Általánosságban azt állapítottam meg, hogy a hulladék PP alapú mintákra sokkal kisebb LVE értékek jellemzők ugyanazon a vizsgálati hőmérsékleten, mint az originális alapanyag esetén. A zölddel jelölt hulladék kávékapszulának nagyon alacsony, mindössze 0,88 % a mért LVE-értéke. Ez azt jelenti, hogy az adott mérési hőmérsékleten csak nagyon kismértékű nyírást visel el az alapanyag reverzibilis módon. Ezt csak az Ad-7 jelű adalék csökkentette tovább. Az MA-g-SEBS típusú adalékkal érhető el a sorozatban a legnagyobb LVE érték. Ezzel egyező hatást fejtett ki az Ad-6 jelű, amid típusú funkciós csoportokat tartalmazó kísérleti adalék. Az amid csoportokat ugyanolyan szénatomszámú észter csoportra cserélve azt állapítottam meg, hogy az LVE tartomány csökkent, de még 4% feletti volt. Az MA-g-PP típusú adalék jelenlétében az eddigieknél kisebb volt az LVE-érték, de még mindig 3%, vagyis nagyobb, mint a tisztán hulladék PP mintáé. Összességében az Ad-7 kivételével mindegyik adalék alkalmas volt az LVE tartomány szélesítésére, csak a növekedés mértéke nem volt olyan nagy, mint originális PP alapanyag esetén.

4.1.2. Frekvencia pásztázás

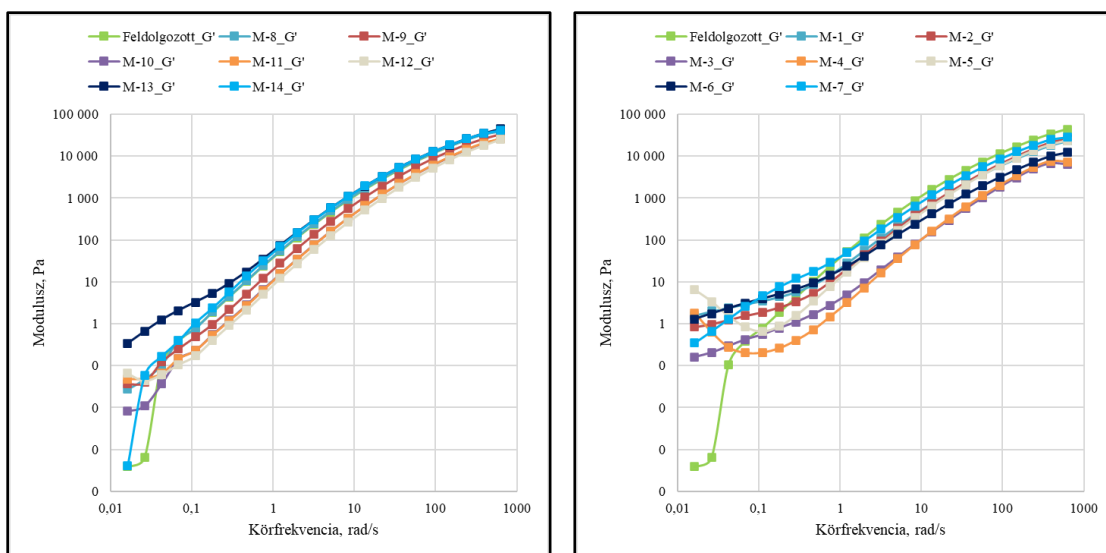
Az amplitúdó pásztázás során a különböző adalékkoncentrációjú minták esetében meghatároztam mért és javasolt LVE tartományt is. A limit értékének eléréséig a minta szerkezete kis mértékben változik csak, LVE tartományon belül van, viszont amint a nyírás meghaladja ezen értéket, irreverzibilisen változik a vizsgált anyag szerkezete, vagyis elhagyja az LVE tartományt. Emiatt a frekvencia pásztázást a minták javasolt LVE tartományán, vagy kisebb nyírási értéken érdemes végezni. Annak érdekében, hogy a frekvencia pásztázások adatait összehasonlíthassam, 10 % nyírás amplitúdó értéket választottam mindegyik minta méréséhez. A 26. ábra mutatja be a granulátum és feldolgozott minta tárolási és veszteségi moduluszait. Mindkét esetben közelítettek egymáshoz a modulusz értékek, de a $G'' > G'$ reláció végig megmaradt, nem kaptam keresztezési pontot. A tárolási modulusz görbéjének alakja és meredeksége keresztkötés nélküli, széles molekulatömeg-eloszlású mintára utalt a várákosoknak megfelelően.



26. ábra: Polipropilén alapanyag veszteségi- és tárolási moduluszai frekvencia pásztázás során feldolgozás előtt és után (190°C, 10 % nyírási amplitúdó)

Az 1 % és 10 % adalékolt minták esetén csak a tárolási modulusz értékeket tüntettem fel (27. ábra), a veszteségi modulusz értékek változása a 3.mellékletben található.

1 % adalékkoncentrációnál a legtöbb görbe lefutása közel párhuzamos. Legmeredekebb görbe a feldolgozott, és a Ker-1 tartalmú (M_14) mintáké, leglaposabb pedig a kísérleti kopolimer tartalmú mintáké (M_13). A kísérleti adalékot tartalmazó minták görbéi és meredeksége nagyon közeliek egymáshoz. A koncentráció növekedés (10%-ra) a görbék ellaposodását eredményezte, amely alapján arra következtettem, hogy molekulatömegeloszlásuk valószínűleg nőtt. Az imid-tartalmú Ad-3 és Ad-4 görbéi vették fel a legalacsonyabb értékeket, 10 rad/s felett párhuzamosan futottak (M_3, M_4). 1-2 rad/s-nél nagyobb frekvencia tartományban a kopolimert tartalmazó PP, kisebb frekvencia tartományban az amid tartalmú Ad-5 PP mintája (M-5) futott felettük. Legmagasabb értéke a feldolgozott PP-nek és a kereskedelmi adalékot tartalmazó PP-nek volt, de a meredekségük nagyobb mértékben tért el kisebb koncentrációhoz képest. A félészter típusú Ad-1 (M-1) és Ad-2 (M-1) jelenlétében a keverékek értékei a két szélső adatsor közé estek. Továbbra is a kísérleti kopolimert tartalmazó PP meredeksége volt a legalacsonyabb.



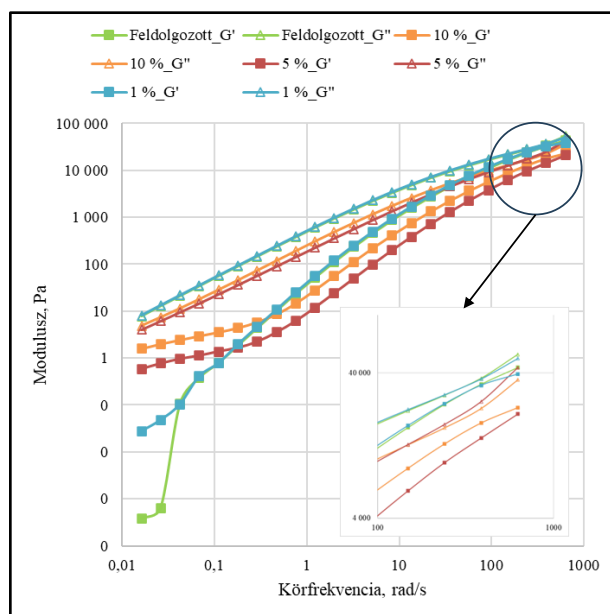
a)

b)

27. ábra: A tárolási modulusz alakulása különböző típusú adalékot tartalmazó minták esetén frekvencia pásztázás során (190 °C, 10 % nyírési amplitúdó) a) 1 % adaléktartalom, b) 10 % adaléktartalom

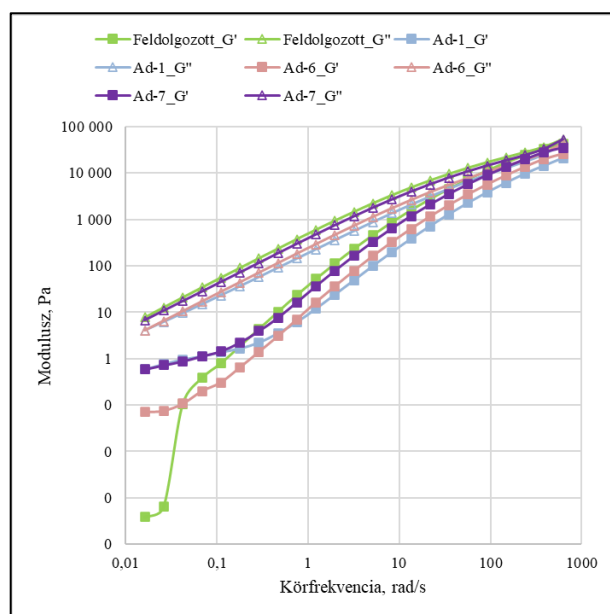
Egyik minta esetén sem keresztezte a tárolási modulusz és veszteségi modulusz egymást, így nem adható meg keresztezési körfrekvencia a kiválasztott mérési paraméterek mellett. Erre mutat egy konkrét példát a 28. ábra az Ad-1 jelű adalékot tartalmazó minták esetében. Így a relatív molekulatömegre és annak eloszlására nem tudtam következtetést levonni. Mivel alacsony frekvencia tartományban a $G'' > G'$ reláció érvényesült, ezért a molekulaszervezetben nem voltak jellemzők a keresztkötések. Adalékok jelenlétében sem alakultak ki keresztkötések.

Az Ad-1 tartalmú minták esetében hasonló következtetésekre jutottam mint az 1 % és 10 % koncentrációk összehasonlításánál (28. ábra). Az adalék koncentrációjának növekedése a görbe ellaposodását eredményezte. 5 % és 10 % esetén a meredekség szemmel láthatólag alig tért el, amíg 1 %-hoz képest jelentősebb a változás. A modulusz értékek nagysága azonban nem a koncentráció függvényében alakult, ugyanis legalacsonyabb értéket az 5 % tartalmú vett fel. Minél kisebb volt az adalék koncentráció, annál jobban közelítették egymást a G' és G'' értékei, de egyik esetben sem tapasztaltam keresztezési pontot.



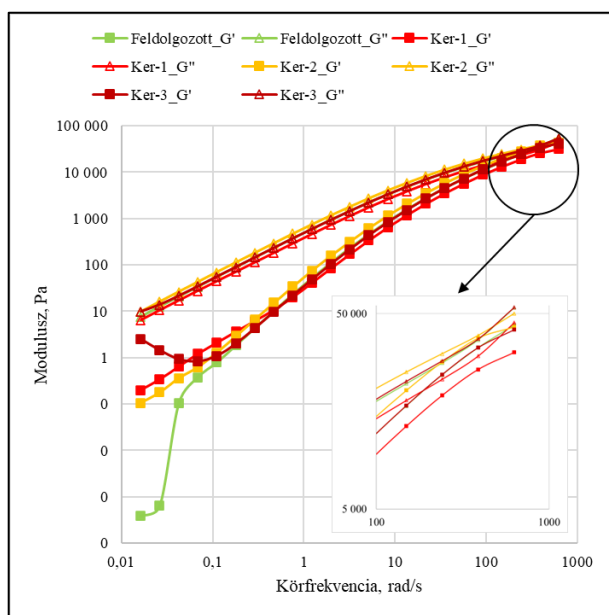
28. ábra: Ad-1 tárolási- és veszteségi modulusza különböző adalékkoncentrációban

Az 5 % adaléktartalmú minták összehasonlítása során (29. ábra) továbbra is a feldolgozott PP meredeksége maradt a legnagyobb. A kísérleti adalékok közül legnagyobb meredekséggel az amid-csoport tartalmú Ad-6, majd a hosszabb szénláncú félészter típusú Ad-7 adalék PP keveréke rendelkezett. Tehát az amid csoportok jelenléte és hosszabb funkciós csoport szélesebb molekulatömeg-eloszlást eredményezett az Ad-1 tartalmú mintához képest. A moduluszok tekintve a hosszabb észter-szénláncú Ad-7 adalékot tartalmazó PP eredményezte a legmagasabb értékeket, ezt követte az Ad-6, végül pedig a rövidebb észterláncú Ad-1 adalékot tartalmazó minta. Keresztezési pont továbbra sem volt látható.



29. ábra: Különböző adalékokkal előállított keverékek tárolási- és veszteségi moduluszai 5 % adalék koncentráció esetén

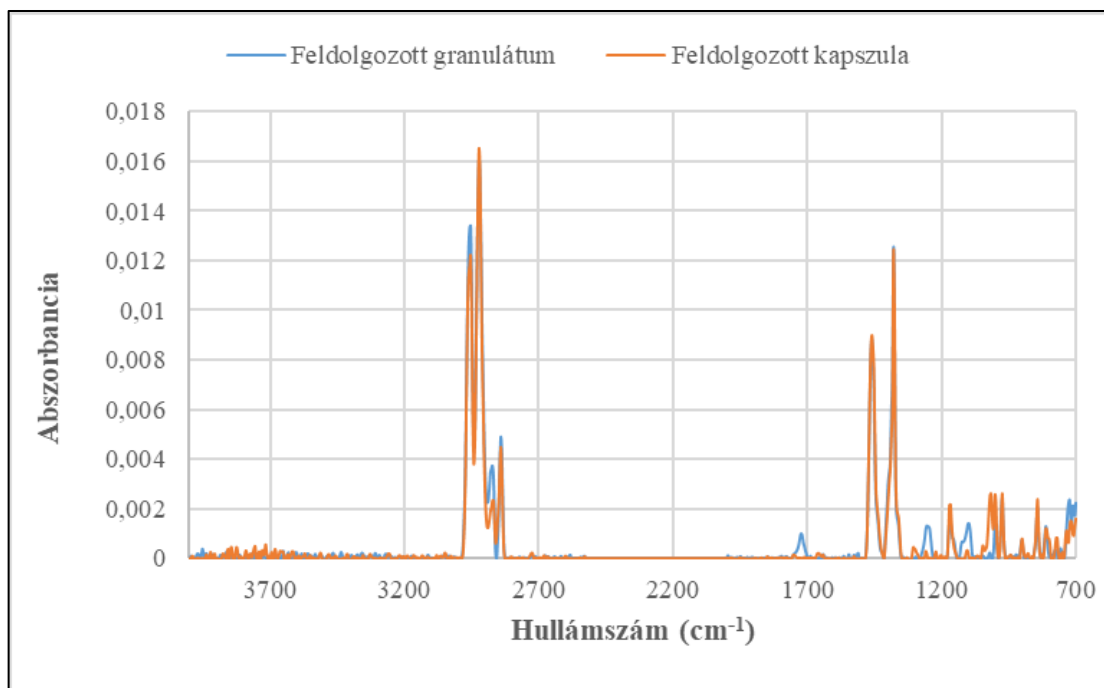
A kereskedelmi adalékokat tartalmazó minták közül a maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén típusú Ker-1 mereksége volt a leglaposabb, amíg a maleinsav-anhidriddel ojtott polietilén (Ker-2) pedig a legmeredekebb (30. ábra). Veszteségi modulusz értékeik a merekség függvényében csökkentek. A tárolási moduluszaik keresztezték egymást. Magas frekvencia tartományban a Ker-2 adalékot tartalmazó minta görbéje volt magas, közel 0,1 rad/s-ig, alacsonyabb frekvencia tartományban Ker-1 és Ker-3 görbéinek értékei alá csökkent. Keresztezési pontot a kereskedelmi adalékok vizsgálata során sem találtam.



30. ábra: Kereskedelmi forgalomban kapható maleinsav-anhidriddel ojtott polimer típusú adalékot tartalmazó polipropilén tárolási- és veszteségi moduluszai 5 % adalék koncentráció esetén

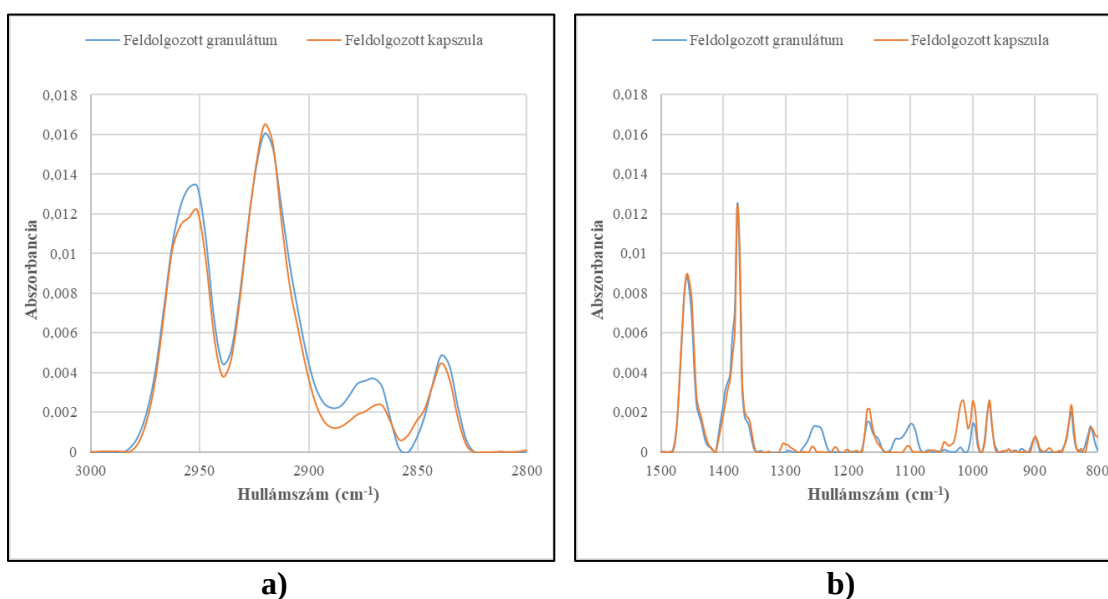
4.2. FT-IR spektrumok kiértékelése

FT-IR spektroszkópiás vizsgálatok kiértékeléséhez mintánkként legalább három párhuzamos mérés átlagát vettem. Jelentős abszorbanciával két hullámszám tartományt találtam, az első tartomány a 3000 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} , a második az 1500 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} . Ez arra vezethető vissza, hogy telített szénhidrogén-csoportok építik fel a PP molekulákat. A 31. ábra a feldolgozott granulátum és kávékapszula abszorbancia csúcsait mutatja be.

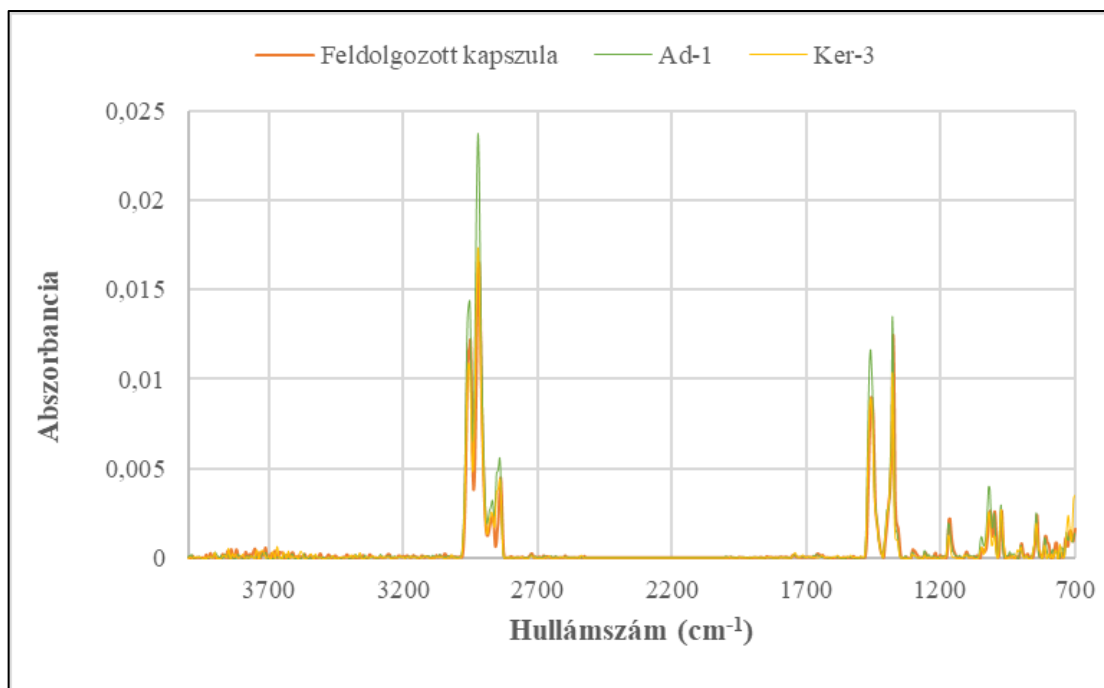


31. ábra: Feldolgozott granulátum és kávékapszula spektruma 4000 cm^{-1} - 800 cm^{-1} hullámszám tartományban

A 32. ábra a) részén 3000 cm^{-1} -2800 cm^{-1} hullámszám tartományban a telített szénhidrogén-csoportok vegyértékrezgésére jellemző csúcsok láthatók. A négy maximum 2951 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} , 2839 cm^{-1} hullámszám értékeknél azonosítható. Az első két rezgés a metil- és a metin-csoportok aszimmetrikus, a második kettő a szimmetrikus vegyértékrezgése. A 32. ábra b) részén az 1458 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs a metil-csoport aszimmetrikus síkbeli deformációs rezgése, amelynek a szimmetrikus párja 1377 cm^{-1} -nél található.

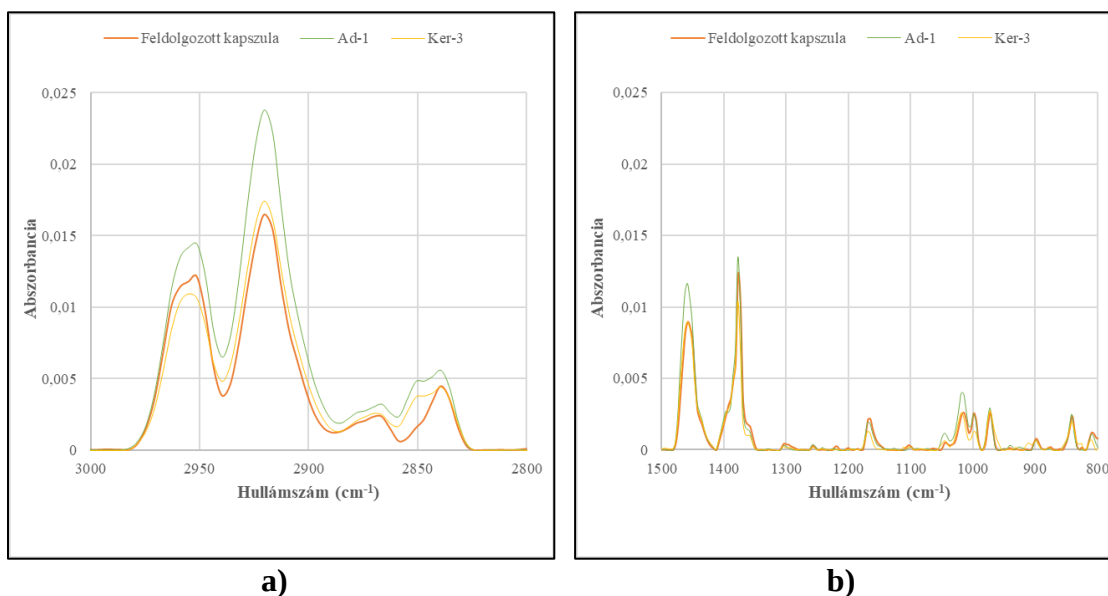


32. ábra: Feldolgozott granulátum és kávékapszula spektruma a) 3000 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} hullámszám tartományban b) 1500 cm^{-1} - 800 cm^{-1} hullámszám tartományban



33. ábra: Feldolgozott és adalékolt kávékapszula spektruma 4000 cm^{-1} - 800 cm^{-1} hullámszám tartományban

A feldolgozott kávékapszula spektrumát összevettem egy kísérleti (Ad-1) és egy kereskedelmi (Ker-3) adalékot tartalmazó mintáéval (33. ábra, 34. ábra). A polipropilénre jellemző csúcsok mellett jelentős abszorbanciával rendelkező csúcs további hullámszámnál nem volt felfedezhető. Az adalékok aránya a minta alapját adó PP-hez képest kicsi, funkciós csoportjaik jellemző hullámszámánál nem jelentek meg csúcsok a spektrumon. Így tehát nem következett be oxidatív degradáció a mintákban.



34. ábra: Feldolgozott és adalékolt kávékapszula spektruma a) 3000 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} hullámszám tartományban b) 1500 cm^{-1} - 800 cm^{-1} hullámszám tartományban

A metil és metin csoportok arányának kiszámításával a lánctüredezésre utaló degradációt vizsgáltam, erre a metil csoportok arányának csökkenése utalhat. Az arányt kétféleképpen határoztam meg. Egyrészt a két csoport aszimmetrikus vegyértékrezgéseinek intenzitásából, másrészt a csúcsok területéből. A mérések során a szórás értéke kicsi, az adatsorok nem tartalmaznak kiugró értéket.

Elsőként a feldolgozott minta értékeit hasonlítottam össze a granulátumával (3. táblázat). A granulátum és hengerszékezett PP minta integrált csúcsainak aránya azonosnak tekinthető, amely arra utal, hogy nem történt lánctüredezés a feldolgozás során. Az amplitúdó pásztázás során tapasztalt közeli veszteségi és tárolási modulusz értékek is ezt támasztották alá.

3. táblázat: Granulátum és feldolgozott minta intenzitás és integrált csúcs alatti terület arányai

Minta száma	metil/metin csoport hullámszám maximumának aránya			Átlag	Szórás	Integrált csúcs terület		Integrált csúcs arány
						Metil csoport	Metin csoport	
Granulátum	0,806	0,781	0,806	0,797	0,014	0,246	0,308	0,799
Feldolgozott	0,855	0,835	0,822	0,837	0,016	0,229	0,284	0,806

A kopolimer tartalmú minták értékei nagy mértékben térnek el a feldolgozott PP-től (4. táblázat). A koncentráció növelése csökkenő metil/metin arányt eredményezett. Az adalék koncentráció növelésével a degradáció fokozódhat, de a kiértékelést megnehezíti, hogy a metin és metilén csoportok aszimmetrikus vegyértékrezgései ugyanott jelennek meg.

4. táblázat: Kopolimert tartalmazó PP és PP minta intenzitás és integrált csúcs alatti terület arányai

adalék koncentráció, %	metil/metin csoport hullámszám maximumának aránya			Átlag	Szórás	Integrált csúcs terület		Integrált csúcs arány
						Metil csoport	Metin csoport	
0	0,855	0,835	0,822	0,837	0,016	0,229	0,284	0,806
1	0,751	0,739	0,748	0,746	0,006	0,130	0,195	0,667
10	0,680	0,696	0,715	0,697	0,018	0,089	0,148	0,601

Az Ad-1 mintái közül a 1 % adaléktartalom növelte a metil/metin csúcsok integrált területeinek arányát, a 10 % közel azonos a feldolgozottal, az 5 % pedig csökkenti, ez a feldolgozás során bekövetkező kismértékű degradációt jelezheti.

5. táblázat: Ad-1 adalék tartalmazó PP és PP minta intenzitás és integrált csúcs alatti terület arányai

adalék koncentráció, %	metil/metin csoport hullámszám maximumának aránya			Átlag	Szórás	Integrált csúcs terület		Integrált csúcs arány
						Metil csoport	Metin csoport	
0	0,855	0,835	0,822	0,837	0,016	0,229	0,284	0,806
1	0,874	0,877	0,907	0,886	0,018	0,367	0,406	0,904
5	0,802	0,779	0,778	0,786	0,014	0,227	0,321	0,707
10	0,799	0,774	0,772	0,782	0,015	0,214	0,258	0,829

Az Ad-2 integrált csúcsainak aránya 1 % adaléktartalom esetében kevesebb mint 0,1 csökkenést mutat, ez az érték elhanyagolható, és arra utal, hogy nem degradálódott a minta. A 10 % koncentráció növelte az arányt, nagyobb mértékben mint Ad-1. Az intenzitások tekintetében az adalékmenteshez képest mindkét minta értéke kisebb.

6. táblázat: Ad-2 adalék tartalmazó PP és PP minta intenzitás és integrált csúcs alatti terület arányai

adalék koncentráció, %	metil/metin csoport hullámszám maximumának aránya			Átlag	Szórás	Integrált csúcs terület		Integrált csúcs arány
						Metil csoport	Metin csoport	
0	0,855	0,835	0,822	0,837	0,016	0,229	0,284	0,806
1	0,792	0,759	0,761	0,771	0,018	0,329	0,413	0,797
10	0,805	0,819	0,797	0,807	0,011	0,216	0,250	0,864

Az Ad-3 az intenzitás és terület arányokat jelentős mértékben csökkentette. Az alacsonyabb koncentráció értékeit a 10 % adalékanyag jelentősen meghaladta.

7. táblázat: Ad-3 adalék tartalmazó PP és PP minta intenzitás és integrált csúcs alatti terület arányai

adalék koncentráció, %	metil/metin csoport hullámszám maximumának aránya			Átlag	Szórás	Integrált csúcs terület		Integrált csúcs arány
						Metil csoport	Metin csoport	
0	0,855	0,835	0,822	0,837	0,016	0,229	0,284	0,806
1	0,689	0,654	0,653	0,665	0,020	0,096	0,167	0,575
10	0,706	0,744	0,719	0,723	0,019	0,205	0,298	0,688

Ad-4 területi arányai kisebb koncentráció esetén nagyobbak voltak, a 10 % adalékkoncentráció századokkal tért el a feldolgozottétól. Az intenzitásnál már nagyobb eltérés látható, az adalékmentes az 1 % és 10 % értékei közé esett.

8. táblázat: Ad-4 adalék tartalmazó PP és PP minta intenzitás és integrált csúcs alatti terület arányai

adalék koncentráció, %	metil/metin csoport hullámszám maximumának aránya			Átlag	Szórás	Integrált csúcs terület		Integrált csúcs arány
						Metil csoport	Metin csoport	
0	0,855	0,835	0,822	0,837	0,016	0,229	0,284	0,806
1	0,860	0,887	0,890	0,879	0,017	0,162	0,182	0,890
10	0,800	0,782	0,824	0,802	0,021	0,309	0,385	0,803

Ad-5 intenzitás arányai egymáshoz közel álltak, csökkenést mutattak a feldolgozottéhoz képest, és a területi arányban is az adalékmentes értéke volt a legmagasabb, az 1 % adaléktartalmúé a legalacsonyabb.

9. táblázat: Ad-5 adalék tartalmazó PP és PP minta intenzitás és integrált csúcs alatti terület arányai

adalék koncentráció, %	metil/metin csoport hullámszám maximumának aránya			Átlag	Szórás	Integrált csúcs terület		Integrált csúcs arány
						Metil csoport	Metin csoport	
0	0,855	0,835	0,822	0,837	0,016	0,229	0,284	0,806
1	0,789	0,760	0,758	0,769	0,017	0,163	0,236	0,691
10	0,751	0,763	0,767	0,760	0,008	0,167	0,218	0,766

Az 5 % adaléktartalmú minták közül a félészter-tartalmú Ad-1 és Ad-7 jelenlétében alacsonyabb területi aránnyal rendelkezett a minta, mint a feldolgozott, amíg a amid típusú Ad-6 minta meghaladta azt. Intenzitása egyedül az Ad-1 mintának volt alacsonyabb, mint az adalékmentesé.

10. táblázat: 5 % adaléktartalmú PP és PP minta intenzitás és integrált csúcs alatti terület arányai

adalék száma	metil/metin csoport hullámszám maximumának aránya			Átlag	Szórás	Integrált csúcs terület		Integrált csúcs arány
						Metil csoport	Metin csoport	
0	0,855	0,835	0,822	0,837	0,016	0,229	0,284	0,806
Ad-1	0,802	0,779	0,778	0,786	0,014	0,227	0,321	0,707
Ad-6	0,845	0,804	0,821	0,823	0,021	0,330	0,391	0,844
Ad-7	0,820	0,861	0,826	0,836	0,022	0,157	0,218	0,720

A kereskedelmi adalékok közül a MA-g-SEBS típusú, Ker-3 adalékot tartalmazó keverék területaránya közel azonos volt a feldolgozottéhoz, amíg a PP és PE alapú minták jelentős értékcsökkenést mutattak. Az intenzitások nagyságrendileg azonos módon viszonyultak az adalékmenteshez, mint a területi arányok.

11. táblázat: Kereskedelmi adalékot tartalmazó PP és PP minta intenzitás és integrált csúcs alatti terület arányai

adalék száma	metil/metin csoport hullámszám maximumának aránya			Átlag	Szórás	Integrált csúcs terület		Integrált csúcs arány
						Metil csoport	Metin csoport	
Feldolgozott	0,855	0,835	0,822	0,837	0,016	0,229	0,284	0,806
Ker-1	0,796	0,781	0,777	0,785	0,010	0,194	0,295	0,658
Ker-2	0,727	0,775	0,761	0,754	0,025	0,307	0,453	0,678
Ker-3	0,860	0,826	0,834	0,840	0,018	0,234	0,289	0,810

A feldolgozott granulátum és feldolgozott kapszula között 0,1 nagyságrendű eltérés látható az intenzitás arányokban, a területi arányoknál pedig két századdal nagyobb az eltérés ehhez képest. Az adalékok jelenléte minden esetben csökkentette az intenzitások és területek arányát is. Az intenzitás arányok rendszerint magasabbak, mint a terület arányok.

12. táblázat: Hulladék kávékapszula alapú minták és feldolgozott hulladék intenzitás és integrált csúcs alatti terület arányai

Minta száma	metil/metin csoport hullámszám maximumának aránya			Átlag	Szórás	Integrált csúcs terület		Integrált csúcs arány
						Metil csoport	Metin csoport	
Feldolgozott	0,855	0,835	0,822	0,837	0,016	0,229	0,284	0,806
M_21	0,748	0,737	0,706	0,730	0,022	0,216	0,314	0,688
M_22	0,559	0,545	0,567	0,557	0,011	0,136	0,302	0,450
M_23	0,598	0,601	0,606	0,602	0,004	0,233	0,460	0,507
M_24	0,616	0,605	0,595	0,605	0,011	0,228	0,456	0,500
M_25	0,603	0,644	0,622	0,623	0,021	0,255	0,495	0,515
M_26	0,612	0,628	0,639	0,627	0,014	0,168	0,339	0,496

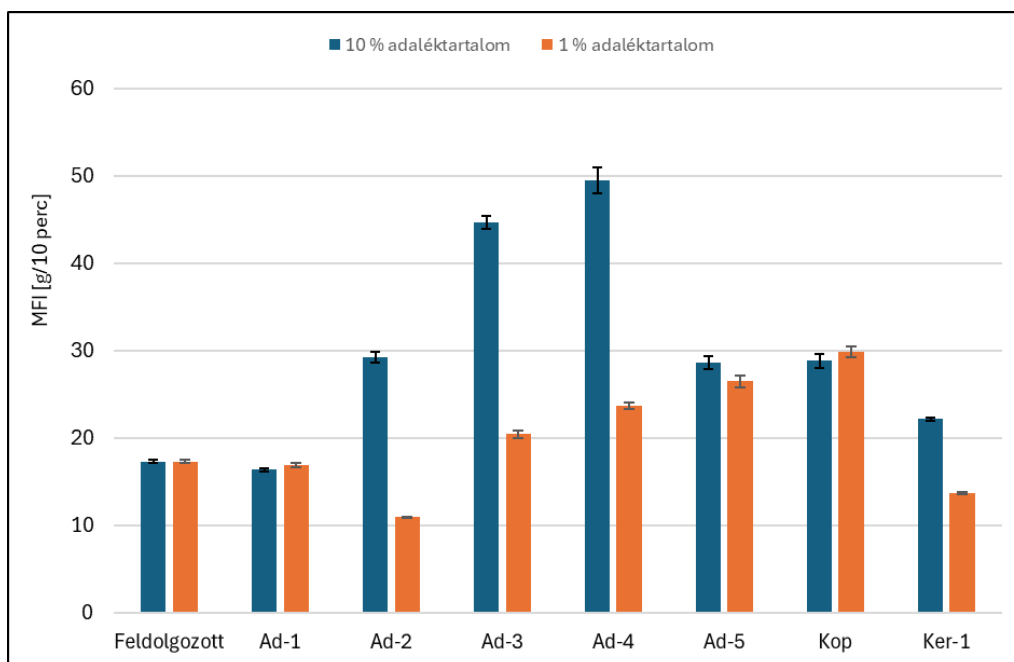
A hengersizékezett granulátum integrált csúcsainak arányához képest százalékosan kiszámoltam a további minták százalékos eltérését. Az arány csökkenése a metilén csoportok számának növekedését jelentheti, amelyek az adalékok szerkezetéből származnak. A 13. táblázatban összesítettem a mintákat, amelyek esetében az eltérés meghaladta az 5 %-ot a feldolgozotthoz képest.

13. táblázat: Integrált csúcsok arányának százalékos eltérése

Adalék száma	Adalék mennyisége [g/100g PP]	Eltérés [%]
Ad-1	1	-25,42
Ad-1	5	-12,30
Ad-2	10	7,15
Ad-3	1	12,10
Ad-3	10	-14,69
Ad-5	1	-28,71
Ad-7	5	-10,68
Kop	1	10,39
Kop	10	-14,34
Ker-1	1	-17,32
Ker-1	5	-18,44
Ker-1	10	-6,34
Ker-2	5	-15,95

4.3. Folyásindex (MFI)

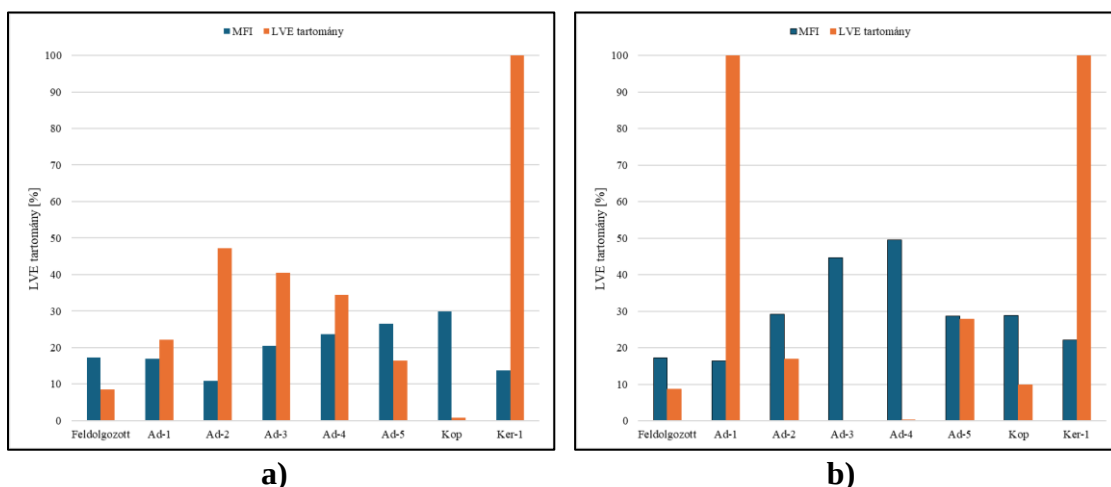
Műanyagok folyási tulajdonságainak egyszerű és gyors meghatározási módszere az MFI, azaz a folyásindex mérés, különböző összetételű minták összehasonlítására is alkalmas azonos mérési hőmérséklet és terhelés esetén. A minták folyásindex mérése 190 °C-on történt, 2,16 kg terhelés mellett. A 35. ábra az 1 % és 10 % koncentrációjú minták MFI értékeit, és azok szórását ábrázolja.



35. ábra: MFI különböző típusú adalékot tartalmazó minták esetén

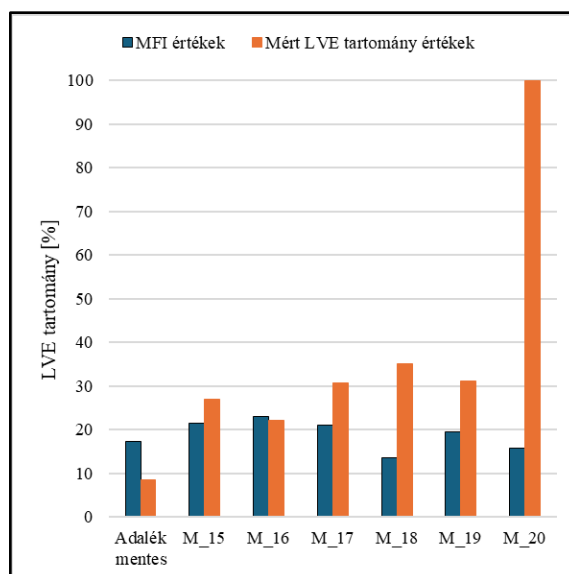
Az MFI értékek növekedésével a minták viszkozitása csökkent, vagyis a minták könnyebben megfolytak. Az azonos adalékokat tartalmazó minták MFI értéke nőtt az adalék koncentráció növekedésével a minták többségénél. Tehát a nagyobb adalékkoncentráció lágyította a mintát, melyet az amplitúdó pásztázás esetében tapasztaltak is alátámasztottak. Ez alól a megállapítás alól kivételt jelentett az Ad-1, amely észter és szabad karboxil funkciós csoportokat tartalmazott, illetve a kopolimer tartalmú Kop. Mivel azonban az értékek közel estek egymáshoz, és a szórások is nagyobbak, annak alátámasztására, hogy lényeges eltérést jelent ez a különbség, ismétlődő mérések szükségesek.

Az MFI értékek mellett feltüntettem a mért LVE tartományokat is (36. ábra) Ahogy az LVE tartomány határa csökkent, az MFI érték nőtt. Például a nagyobb LVE tartományt felvevő minták, mint a kereskedelmi adalékot tartalmazók, illetve a félészter és szabad karboxil funkciós csoportot tartalmazó kísérleti adalékot tartalmazó (Ad-1) minták viszonylag kis MFI értékkel rendelkeztek. Ennek jól láthatóan fordítottja figyelhető meg az M_3 M_4 imides funkciós csoport tartalmú és (Kop) kopolimer tartalmú minták esetében.



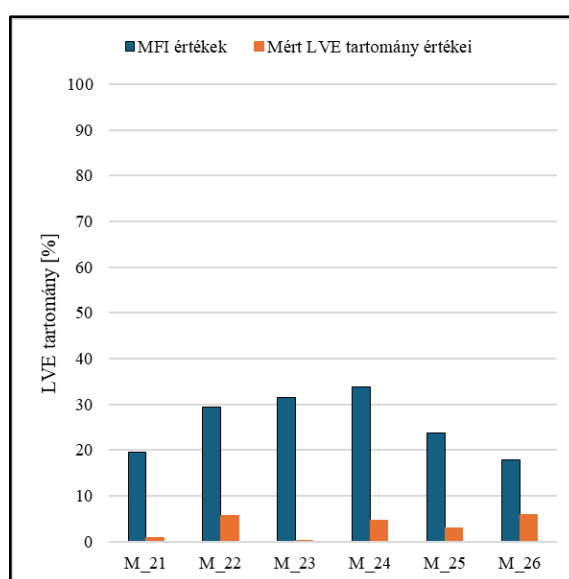
36. ábra: Elterő adalék koncentrációjú minták MFI és LVE tartomány értékei a) 1 %, b) 10 % adalékkoncentráció

Ábrázoltam az 5 % adaléktartalmú kísérleti és kereskedelmi adalékok MFI és LVE tartomány értékeit is (37. ábra). A kísérleti adalékanyagot tartalmazó M_15, M_16, M_17 értéke növekedett, tehát a minta viszkozitása csökkent. Hasonló hatású volt a Ker-1 tartalmú M_19 is, amely polipropilén alapú. A másik két kereskedelmi adalék azonban növelte a granulátum viszkozitását. Összehasonlítva a mért LVE tartományokkal, az értékek változása fordítottan arányos volt, azaz az MFI érték növekedésével az LVE tartomány csökkent.



37. ábra: 5 % adalékkoncentráció MFI és LVE tartomány értékei

A kávékapszula alapú minták MFI értéket a 38. ábra mutatja be. A feldolgozott kapszulához képest az összes kísérleti adalék csökkentette a viszkozitást. A granulátum esetén az Ad-7 eltérő szénlánc hossz tartalmú minta MFI értéke volt a legmagasabb, ezt követte az Ad-1, végül pedig az Ad-6 amid típusú. A kapszula alapú mintáknál a sorrend eltérő, legmagasabb érték az Ad-1, ezt követi az Ad-7, majd az Ad-6 tartalmú. Az észter csoportot tartalmazó minták mindkét esetben jobban csökkentették a viszkozitást. A kereskedelmi adalékok hasonlóan befolyásolták a mintákat, mint a granulátumnál. A PP alapú növelte a viszkozitást, a SEBS alapú maleinsav-anhidriddel ojtott típus csökkentette. Az MFI értékek az originális PP-hez képest magasabbak, de LVE tartományuk jelentős mértékben csökkent.



38. ábra: Hulladék alapú minták MFI és LVE tartomány értékei

A folyásmódosító hatás okán a fröccsöntés paraméterein valószínűleg módosítani szükséges az adalékolt rendszerekben a kompatibilizáló adalékot nem tartalmazó alapanyagokhoz képest, illetve a későbbiekben igazítani kell azon, hogy mennyi MFI változást engedünk meg az adalékolás során. Ellenben ez energiafelhasználás szempontjából előnyös lehet a jövőben, ha kisebb viszkozitású anyagokkal dolgozunk, ugyanis a minták fröccsöntő berendezéssel való feldolgozásánál akár kisebb fröccsnyomás is elegendő lehet.

Az elvégzett mérésekkel és az adalékanyagok szerkezetének ismeretében elsősorban a minták reológiai, folyási jellemzőire következtettem a kutatás során. Az MFI értékek alapján megállapítottam, hogy nagyobb adalékkoncentráció lágyító hatást fejt ki, és hasonló következtetés vonható le a tárolási moduluszok értékeiből is. Egy kivételre adódott példa, amely az amid tartalmú kísérleti adalék volt. Emellett az amplitúdó pásztázás során információt nyertem arról is, hogy adott hőfokon mely adalékok alkalmasak az adalékmentes alapanyagok LVE tartományának növelésére, amely egyben a szerkezeti erősség növekedését is jelenti.

Összefoglalás

Az egyszerhasználatos kávékapszulák népszerűsége az elmúlt évekhez hasonlóan továbbra is növekvő népszerűségnek örvend. Mivel főként műanyagból gyártják, érdemes újrahasznosíthatóságának vizsgálatára figyelmet fordítani. Ellenben mivel több eltérő alapanyagot tartalmaz és hulladék alapú, az újrahasznosítás komplex feladat.

Kísérleti munkám során a kávékapszulákhoz hasonló reológiai tulajdonságú originális granulátum és kávékapszula alapú darálékok reológiai tulajdonságait vizsgáltam eltérő szerkezetű kompatibilizáló adalékanyagok felhasználásával.

Az adalékanyagok között voltak kísérleti fejlesztésű olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékanyagok és kereskedelmi forgalomban kapható maleinsav-anhidriddel ojtott polimer típusúak. Viszonylag széles tartományban, 1 %, 5 %, illetve 10 % adalékkoncentrációval készítettem a mintákat.

A minták minősítésére FT-IR infravörös spektroszkóppal dolgoztam, a reológiai tulajdonságok meghatározásához oszcillációs reométerrel. A minták feldolgozási hőmérsékletén amplitúdó pásztázást végeztem és meghatároztam lineáris viszkoelasztikus tartományukat. Elsősorban a keverékek szerkezeti erősségéről nyújtott információt ez a mérés. A kiválasztott nyírási amplitúdó mellett frekvencia pásztázást is végeztem és összehasonlítottam a mintákat a felhasznált adalékanyagok függvényében. Emellett MFI értékek alapján következtetéseket vontam le az adalékok viszkozitást befolyásoló hatásairól.

Célom volt, hogy az elvégzett mérések alapján olyan kompatibilizáló adalékanyagot válasszak ki a vizsgáltak közül, amely alkalmas a , tehát olyan másodalapanyagok és/vagy termékek legyenek előállíthatóak belőle, amelyek mechanikai és reológiai tulajdonságai további felhasználásra széles körben alkalmasak.

Irodalomjegyzék

- 1 Kalyani Rajee, Coffee Pods Market Report 2024, 2024
- 2 <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/europe-coffee-pods-and-capsules-market>. Ismeretlen szerző. (Letöltés dátuma: 2024.10.12)
- 3 <https://www.nespresso.com/hu/hu/kapszula-ujrahasznositas>. Ismeretlen szerző. (Letöltés dátuma: 2024.10.12)
- 4 Dr. Leitöl Csaba, Települési Hulladékgazdálkodási alapismeretek, Pécs, 2019
- 5 Az Európai Parlament és a Tanács (EU) 2019/904 irányelve egyes műanyagtermékek környezetre gyakorolt hatásának csökkentéséről.
- 6 Rafat Siddique, Jamal Khatib, Inderpreet Kaur, Use of recycled plastic in concrete: A review, 2008
- 7 Francesco Paolo La Mantia, Basic Concepts on the Recycling of Homogeneous and Heterogeneous Plastics, Palermo Italy, 1998
- 8 <https://www.plasticexpert.co.uk/how-is-pp-plastic-recycled>. Ismeretlen szerző. (Letöltés dátuma: 2024.10.12)
- 9 <https://hu.wikipedia.org/wiki/K%C3%A1v%C3%A9kapszula>. Ismeretlen szerző. (Letöltés dátuma: 2024.10.20)
- 10 <https://www.ntotank.com/blog/what-is-polypropylene>. Ismeretlen szerző. (Letöltés dátuma: 2024.10.12.)
- 11 Markó László, Szerves kémia I., Veszprém, 2005
- 12 Markó László, Szerves kémia III., Veszprém, 2002
- 13 Zelenka Zsófia, Műanyag kávékapszulák újrahasznosíthatóságának vizsgálata, Veszprém, 2023
- 14 Michael Tolinski, Additives for polyolefins, Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO, 2015.
- 15 Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János, A polimertechnika alapjai, Budapest, 2007
- 16 Ajitha A.R., Sabu Thomas. Compatibilization of Polymer Blends, 2020.

- 17 Allen Noshay, James E. McGrath, Block Copolymers: Overview and Critical survey, 1977
- 18 Majid Ahmadi, Mahyodin Chamkouri, Hossein Chamkouri, Compatibilization of immiscible polymer blends (R PET/ PP) by adding PP-g-MA as compatibilizer: analysis of phase morphology and mechanical, 2020
- 19 Karen Van Kets, Laurens Delva, Kim Ragaert, Structural stabilizing effect of SEBS-g-MAH on a PP-PET blend for multiple mechanical recycling, 2019
- 20 Sheyda Kordjazi, Zahra Kordjazi, Nadereh Golshan Ebrahimi, The effect of different compatibilisers on the morphology and rheological properties of PP/PET polymer blends, 2022
- 21 Lei Hu, Pascal Y. Vuillaume, Reactive compatibilization of polymer blends by coupling agents and interchange catalysts, 2020
- 22 Z. O. Oyman, T. Tinçer, Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate) powder-filled high-density polyethylene in the presence of silane coupling agents, Ankara Turkey, 2002
- 23 Zelenka Zsófia, Műanyag kávékapszulák újrahasznosíthatóságának vizsgálata, Veszprém, 2024
- 24 Paula Yurkanis Bruice, 2002. An Introduction to the Study of Organic Chemistry.
- 25 Leire Sangroniz, Mercedes Fernandez, Antxon Santamaria, 2023. Polymers and rheology: A tale of give and take.
- 26 Dr. Kristóf János, 2000. Kémiai Analízis II.
- 27 Ulf W. Gedde, Mikael S. Hedenqvist, Minna Hakkarainen, Fritjof Nilsson, Oisik Das, 2021. Applied Polymer Science.
- 28 Nagy Roland, 2012. Reológia. Veszprém.
- 29 Thomas Mezger, 2020. The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers-Vincentz Network
- 30 Dr. Simon-Stóger Lilla, Dr. Varga Csilla, 2023. Gyakorlati Reológia. Veszprém.

Mellékletek

1. melléklet: H949A technikai adatlapja

TECHNIKAI ADATLAP

TIPPLEN H 949 A

Homopolimer fröccstípus

TIPELIN / TIPOLEN / TIPPLEN / TATREN / BRALEN+

A MOL Petrokémia és a SLOVNAFT közös termékcsaládja különféle lehetőségeket kínál

TERMÉKLEÍRÁS

A TIPPLEN H 949 A nagy folyóképeséssel rendelkező, kontrollált reológiájú homopolimer polipropilén fröccstípus. Jó folyóképesége miatt csökkentett ciklusidővel is kitűnően feldolgozható. Antisztatizáló adalékot és gőképzőt tartalmaz.

ALKALMAZÁSI TERÜLET

A TIPPLEN H 949 A vékonyfalú csomagolóedények, háztartási és konyhai felszerelések gyártása alkalmas.

A TIPPLEN H 949 A alkalmas élelmiszerek csomagolására, valamint játékok készítésére, megfelel az élelmiszeripari és játékipari felhasználásra vonatkozó nemzetközi előírásoknak.

FIZIKAI TULAJDONSÁGOK

	Mérési szabvány	Mértékegység	Érték
Folyásindex (MFR) (230 °C / 2,16 kg)	ISO 1133-1	g/10 perc	45
Rugalmassági modulusz (hajlításból) *	ISO 178	MPa	1900
Rugalmassági modulusz (húzásból) *	ISO 527-1,2	MPa	1800
Húzószilárdság *	ISO 527-1,2	MPa	40
Nyúlás folyáshatárnál *	ISO 527-1,2	%	9
Izod ütőszilárdság (bemetszett, 23 °C) *	ISO 180/A	kJ/m ²	3
Lehajlási hőmérséklet (HDT) (0,45 MPa) *	ISO 75-1,2	°C	131
Rockwell keménység *	ISO 2039/2	R skála	104

A megadott adatok nem garantált értékek.

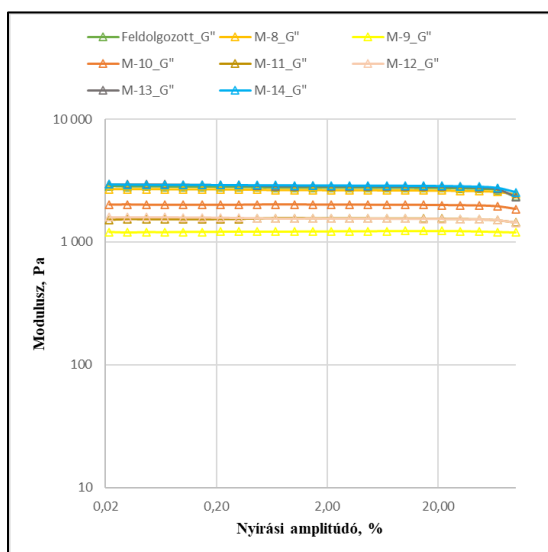
* ISO 1873-2 szerint fröccsöntött próbatesteken végzett mérések átlagértékei.

FELDOLGOZÁS

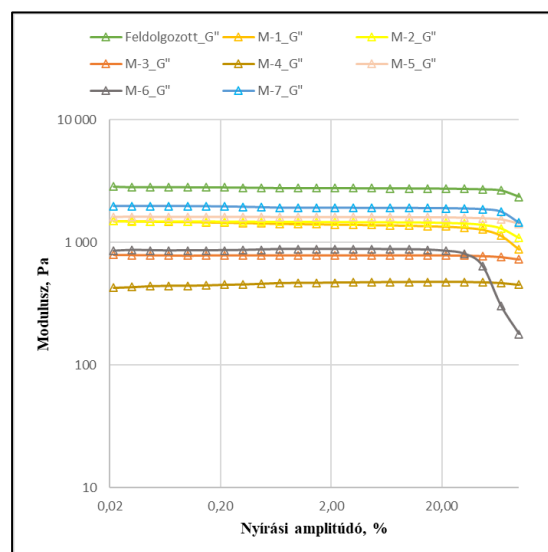
A TIPPLEN H 949 A hagyományos fröccsgépeken problémamentesen feldolgozható.

Ajánlott feldolgozási hőmérséklet 190 – 235 °C.

2. melléklet: A veszteségi modulusz alakulása különböző típusú adalékot tartalmazó minták esetén amplitúdó pásztázás során (190 °C, 1 Hz) a) 1 % adaléktartalom, b) 10 % adaléktartalom

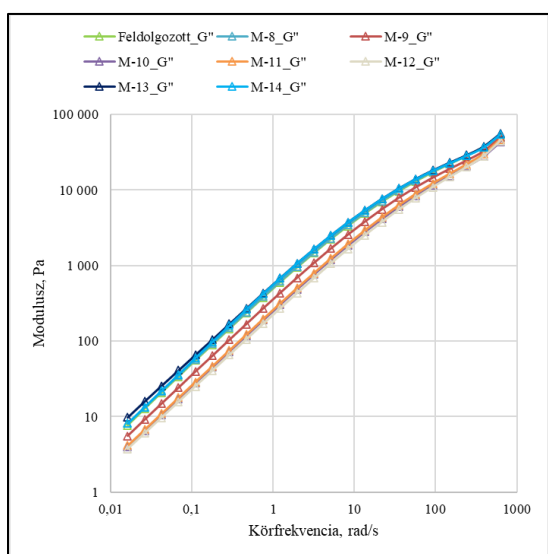


a)

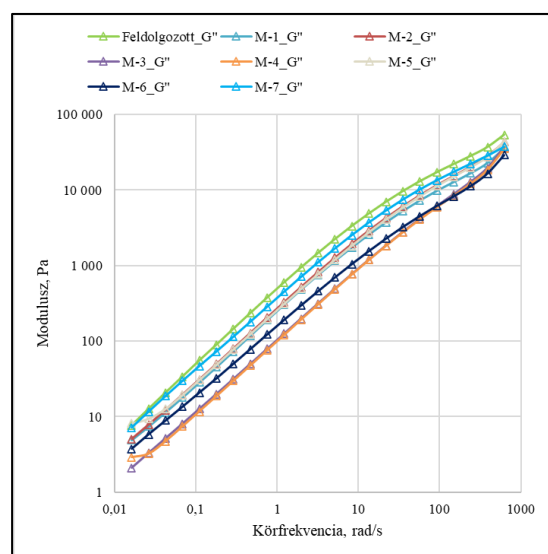


b)

3.melléklet: A veszteségi modulusz alakulása különböző típusú adalékot tartalmazó minták esetén frekvencia pásztázás során (190 °C, 10 % nyírási amplitúdó) a) 1 % adaléktartalom, b) 10 % adaléktartalom

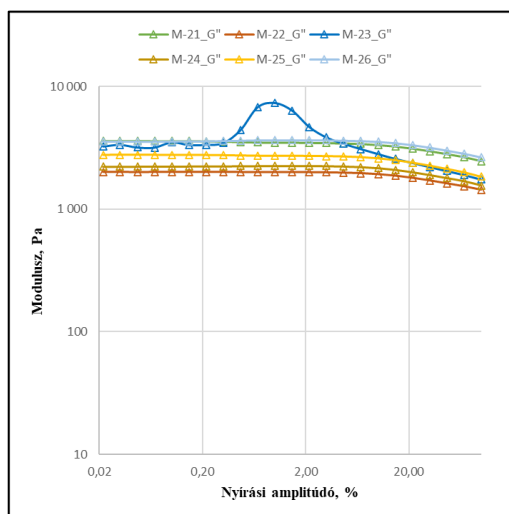


a)

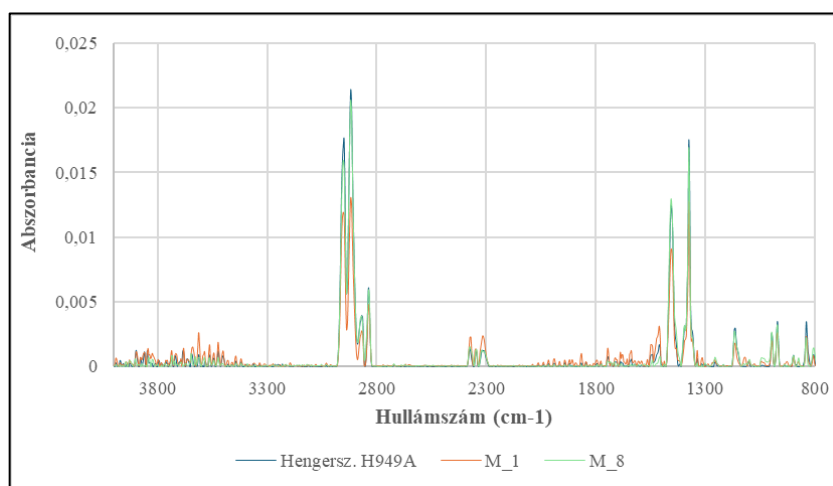


b)

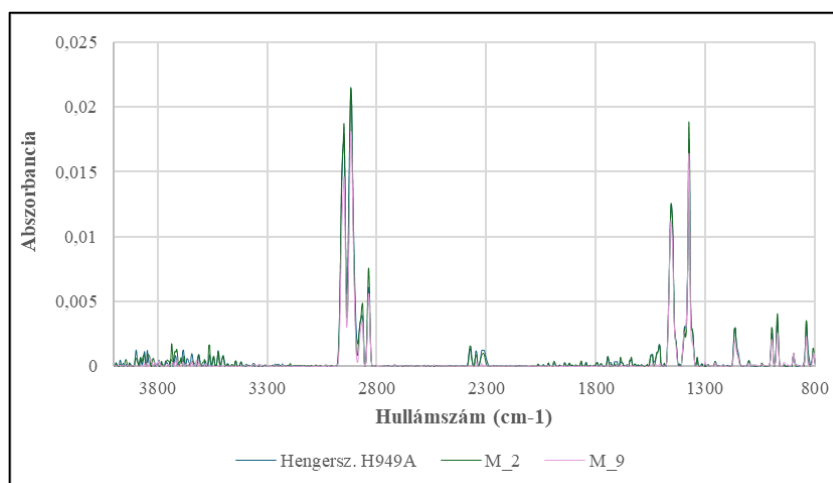
4. melléklet: Hulladék alapú különböző adalékokkal előállított 5 % koncentrációjú keverékek veszteségi moduluszai



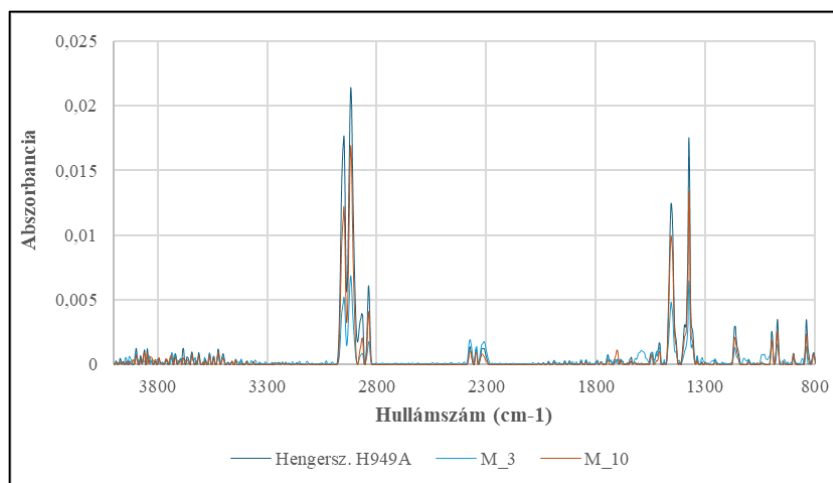
5. melléklet: Hengerszékezett H949A és Ad-1 mintáinak spektruma $4000\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban



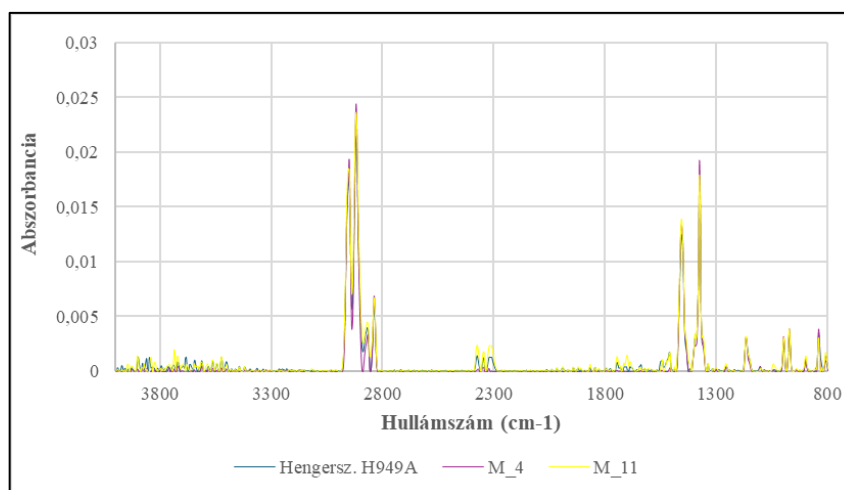
6. melléklet: Hengerszékezett H949A és Ad-2 mintáinak spektruma $4000\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban



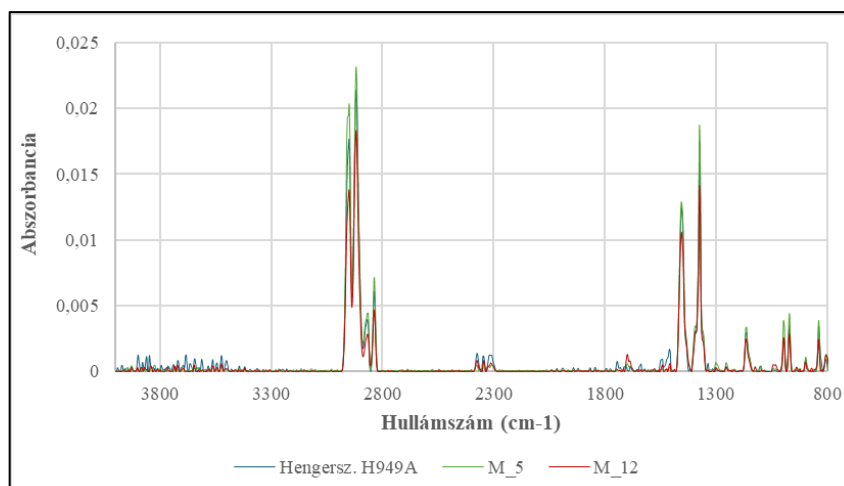
7. melléklet: Hengerszékezett H949A és Ad-3 mintáinak spektruma 4000 cm^{-1} - 800 cm^{-1} hullámszám tartományban



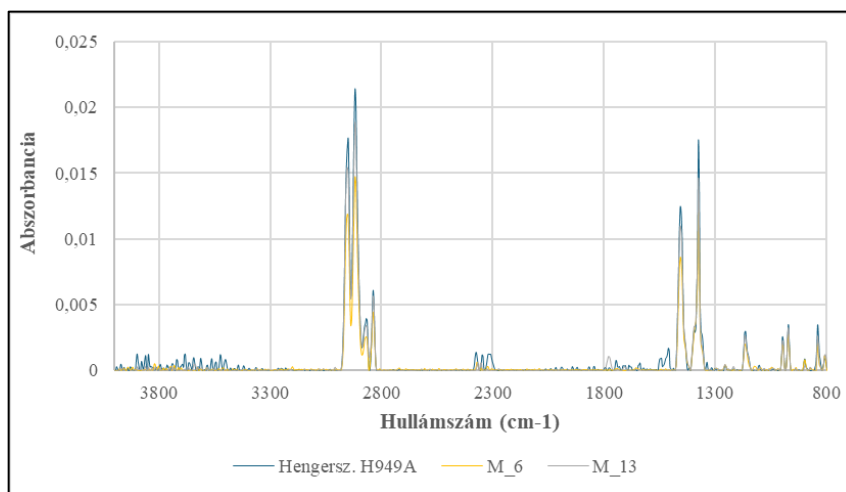
8. melléklet: Hengerszékezett H949A és Ad-4 mintáinak spektruma 4000 cm^{-1} - 800 cm^{-1} hullámszám tartományban



9. melléklet: Hengerszékezett H949A és Ad-5 mintáinak spektruma 4000 cm^{-1} - 800 cm^{-1} hullámszám tartományban



10. melléklet: Hengerszékezett H949A és Kop mintáinak spektruma 4000 cm^{-1} - 800 cm^{-1} hullámszám tartományban



11. melléklet: Hengerszékezett H949A és Ker mintáinak spektruma 4000 cm^{-1} - 800 cm^{-1} hullámszám tartományban

