

**Pannon Egyetem
2012**

**Biológiailag lebomló töltőanyag alkalmazása hulladék
polietilénben**

Készítette: Szluka Nikoletta, Biomérnöki BSc, 2. évfolyam

Témavezető: Dr. Varga Csilla, egyetemi adjunktus

Konzulens: Szakács Hajnalka, tanszéki mérnök

Mérnöki Kar, Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet / MOL
Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	1
1. Irodalmi összefoglaló	2
1.1. Töltőanyagok	2
1.2. Műanyagok	3
1.2.1. Biológiailag lebomló műanyagok	4
1.3. Poliolefinok	5
1.3.1. Polipropilén	5
1.3.2. Nagy sűrűségű polietilén	6
1.4. Poliolefinok felhasználása.....	7
1.5. Újrahasznosítási módszerek.....	8
1.6. Polietilén újrahasznosítása.....	9
1.6.1. Csomagolás.....	9
1.6.2. Gerendák, tartó elemek.....	10
1.6.3. Csövek.....	11
1.6.4. Fröccsöntött termékek	11
1.6.5. Film.....	12
1.6.6. Egyéb területek	12
1.7. Újrahasznosított HDPE alapú kompozitok mechanikai tulajdonságai	13
2. Kísérleti rész	17
2.1. Felhasznált anyagok	17
2.2. Kompozitok összetétele és előállítása	19
2.3. Vizsgálatok	20
3. Eredmények és értékelés	20
3.1. Töltőanyagok szerkezetének összehasonlítása.....	20
3.2. Kompozitok mechanikai jellemzői.....	22
3.2.1. Poliolefin típusának hatása	22
3.2.2. Töltőanyag hatása különböző poliolefinokban.....	23
3.2.3. Biológiailag lebomló töltőanyag hatása.....	25
3.2.3.1. Húzó mechanikai jellemzők alakulása extrudált minták esetén	25
3.2.3.2. Húzó mechanikai jellemzők alakulása préselt minták esetén.....	27
4. Összefoglalás	29
5. Irodalomjegyzék	31

Bevezetés

Napjainkban a környezet megóvása érdekében, valamint a nyersanyagok növekvő ára miatt a műanyagok újrahasznosításának jelentősége egyre inkább növekszik. A környezetvédelmi szabályozások és kormányzati előírások hatására megerősödtek az erőfeszítések az iparban is a környezettel összeférhető anyagok fejlesztése és előállítása iránt. Ennek hatására pl. évente megújuló, biológiailag lebomló anyagokat alkalmaznak a kőolajipari alapanyagok egy része helyett, környezetbarát termékeket és technológiákat vezettek be, az eljárások során olyan megújuló anyagokat alkalmaznak, amelyek összeférhetőek a környezettel, és a feldolgozás során keletkező hulladékok biológiailag lebomló melléktermékké alakíthatók vagy újrahasznosíthatók, így minimális környezetszennyezés várható [1-4].

A hulladék lehet termelési, települési vagy veszélyes a szerint, honnan származik. A műanyag hulladékok kezelésére jellemzően lerakást, energetikai célú hasznosítást, újrafeldolgozást alkalmaztak, illetve ezen felül másodnyersanyagokat állítottak elő belőlük az elmúlt évtizedekben.

A környezetvédelmi előírások szigorodásával azonban egyre inkább előtérbe kerül a műanyagok újrahasznosítása, mivel az égetés vagy lerakás már nem lehet a hulladékok ártalmatlanításának végleges megoldása. Ezek a módszerek ugyanakkor viszonylag egyszerű megoldást kínáltak, nem okozott problémát a műanyag hulladékok változó összetétele. Azonban, ha az újrahasznosítás akár kémiai, akár mechanikai úton történik, akkor első lépés az alapanyag szelekciója kell, hogy legyen. Ez rendkívül időigényes és költséges folyamat, de a legtöbb esetben elkerülhetetlen. Valószínűleg emiatt alkalmazták korábban az égetést vagy lerakást elsődlegesen.

Kísérleti tevékenységemet ebben az évben is biológiailag lebomló töltőanyag alkalmazásával folytattam, de a polimer alapanyag típusát is változtattam. Ezúttal szelektíven gyűjtött ásványvizes palackokról lekerülő polietilén kupakot választottam műanyag mátrixként.

I. Irodalmi összefoglaló

I.1. Töltőanyagok

A töltőanyagok közül néhányan inaktívak, mások aktívak, vagyis erősítő hatást is kifejtenek. Az inaktív töltőanyagok a mennyiséget növelik, ezzel együtt a termék árát csökkentik. Az aktív, vagy erősítő töltőanyagok mechanikai és fizikai tulajdonságokat javítanak.

Az alkalmazott koncentráció széles tartományban változik: a néhány százalék keményítőtől egészen a majdnem 100%-ban alkalmazott fémporokig. Előbbit a biológiai lebomlás elősegítésére alkalmazzák, utóbbit pedig nagy elektromos és hővezető képességű anyagok előállításához. Néhány töltőanyag legjellemzőbb koncentráció-tartományát és az általuk kifejtett hatást az *1. táblázatban* foglaltam össze.

töltőanyag	műanyag	koncentráció, m/m%	javított jellemző
<i>szervetlen</i>			
CaCO ₃	PE, PVC, PPS, PB, UP	<33	ár, fenyesség
talkum	PUR, UP, PVC, EP, PE, PS, PP		fehér pigment, ütőszilárdság, lágyító felvétel
kvarc	PE, PMMA, EP	<45	hő stabilitás, törés
wollastonit	EP, PMMA, PUR, PP, PA, PBT, PVC, UP, PF	~20	elektromos szigetelés, keménység, vízállóság
<i>szerves</i>			
korom	PVC, HDPE, PUR, PI, PE	<60	UV-stabilitás, pigmentáció, térhálósítás
grafit	EP, MF, PB, PI, PPS, UP, PMMA, PTFE	<50	merevség, kúszás
faliszt	PF, MF, UF, UP, PP	<50	zsugorodás, ütőszilárdság
keményítő	PVA, PE, PE	<7	biológiai lebomlás
szén nanocső	PEEK, PMMA, EP	<3	merevség, keménység, vezetőképesség (hő és elektromos)

1. táblázat Töltőanyagok és fontosabb hatásaik

A gyakori megközelítés az, hogy a töltőanyagok alkalmazása főleg a költségsökkentésre irányul, de közülük számos típusnak van nagyon előnyös hatása is a különböző műanyagok tulajdonságaira. Javíthatják a mechanikai tulajdonságokat, különösen a moduluszt, módosíthatják az elektromos jellemzőket, változtathatják a sűrűséget, javítják az égésállóságot és csökkentik a füstképződést az égés során.

A hőre lágyuló műanyagokban nem csak a biológiai lebomthatóság miatt alkalmazzák az ilyen hatású töltőanyagokat, hanem a mechanikai tulajdonságok javítására is. A tulajdonságok javíthatóságának mértéke a töltőanyag típusa mellett többek között a töltőanyag méretétől és alakjától, a polimer és a töltőanyag kölcsönhatásától függ.

A keményítő (*1. ábra*) gyakran kutatott töltőanyag, 1970-től található a kutatására irányuló első publikációk. A keményítő fő alkotóeleme az amiláz, amely a lineáris részt

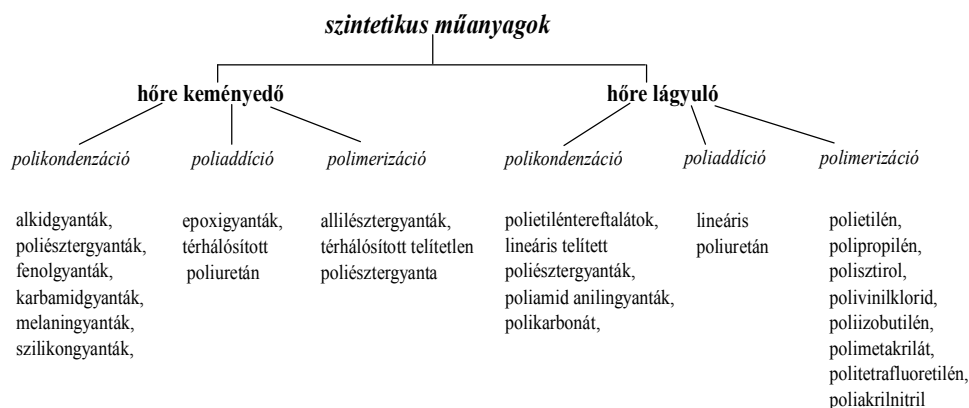
képviseli, a másik pedig elágazó amilopektin. A keményítő a nyersanyagforrástól függően, eltérő arányban tartalmaz amilózt (10-20%) és amilopektint (80-90%). A keményítőmolekulák hidrofil természetűek, mert sok hidroxil-csoportot tartalmaznak. Ezt azt jelenti, hogy a keményítő számos hidrogénkötés kialakításban részt tud venni. Az amilóz vízben oldódik, és spirális szerkezetet alkot, a rövid és elágazó amilopektin láncok képesek spirális szerkezetet létrehozni és kikristályosodni. A hidrofil jellegből adódóan a keményítő szerkezete könnyen változik víz hatására, és ez által az úgynevezett üvegesedési hőmérséklete (T_g) is. A természetes keményítő üvegesedési hőmérséklete 60-80°C. A keményítő sokféle környezetben teljesen lebontható, hidrolizálható mikroorganizmusokkal vagy enzimekkel.



1. ábra Kukoricakeményítő

1.2. Műanyagok

A műanyagok csoportosítása többféleképpen lehetséges. A biológiai hatásokkal szembeni ellenálló képességük alapján beszélhetünk lebomló és nem lebomló műanyagokról. Az alapanyag alapján megkülönböztethetjük a természetes és szintetikus polimereket. A szintetikus polimerek a hővel szembeni viselkedésük alapján lehetnek hőre lágyulóak vagy keményedőek. Különbséget tehetünk közöttük a polimer előállítási reakciójának típusa szerint is (2. ábra).



2. ábra A hőre lágyuló műanyagok egyik lehetséges csoportosítása

Mivel kísérleti munkám során biológiailag lebomló töltőanyagok alkalmazásával foglalkoztam poliolefinekben, csak röviden mutatom be a biológiailag lebomló műanyagok csoportját, és részletesebben foglalkozom szintetikus műanyagok kategóriájában, a hőre lágyuló műanyagok családján belül a poliolefinekkel.

1.2.1. *Biológiailag lebomló műanyagok*

Napjainkban egyre fontosabb szerepet kapnak a biológiai úton lebontható polimerek, alkalmazásuk a vártnál lassabban, de folyamatosan növekszik. A biológiailag lebomló műanyagok azok a műanyagok, amelyek természetes körülmények között, kémiai tulajdonságaikból adódóan vagy mikroorganizmusok közreműködésével a környezetre (kevésbé) ártalmas (víz és szén-dioxid) vagy akár hasznos komponensekké alakulnak [4]. A biológiai lebomlás során a különböző mikroorganizmusok (gombák, baktériumok) hatására olyan változás történik, amelynek során a mikroszervezetek feltárják és a növények számára ismét felvehető formába hozzák a szerves anyagok felépítésében, energia raktározásában és transzportjában résztvevő biogén elemeket.

Világszinten egyre fokozódik a biológiai úton lebontható polimerek kutatása, mert mezőgazdasági felhasználás és hulladékkezelési lehetőség egyaránt rejlik bennük. A lebomló polimerek orvosi területen történő felhasználására pl. varratok, csontpótlás, gyógyszer kapszulák is vannak törekvések. A biológiai úton történő lebonthatóságot, mint fogalmat azonban nem minden esetben használják következetesen.

A hagyományos műanyagok, mint például PE, PP, PVC, a PET alapvetően nem lebomlóak és nem komposztálhatóak. Az ilyen típusú polimerek esetében különböző adalékok alkalmazásával érhető el degradáció. A biopolimerek pl. az élő szervezet által előállított makromolekulák. Ilyenek a poliszacharidok, fehérjék, nukleinsavak, amelyek előállíthatóak megújuló és fosszilis nyersanyagokból egyaránt. Fosszilis alapanyagok

elsősorban a poliészterek vagy a poli (vinil-alkoholok) ok. A megújuló, főként növényi eredetű alapanyagok a keményítő, a poli (hidroxi-alkanoát) (PHA), a politejsav (PLA) vagy a cellulóz-acetát, viszont a hagyományos műanyagokkal pl. (PE, PP) szemben kicsi a szilárdságuk [4].

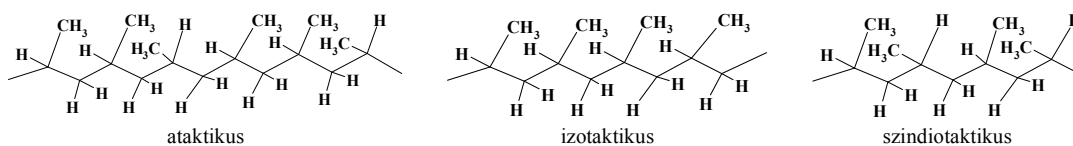
A kőolaj alapon előállított műanyagok részbeni helyettesítése fontos környezetvédelmi szempontból, viszont a biológiailag lebomló műanyagok még nem terjedtek el az áruk és bizonyos hátrányos tulajdonságaik, pl. kis szilárdság, gyenge vízállóság miatt [5].

1.3. Poliolefinek

A hőre lágyuló műanyagok családjában a tömegműanyagok nagyon fontos szerepet töltenek be. A nevük is sugallja, hogy a legnagyobb mennyiségben előállított műanyagokat jelentik. Legfontosabb képviselői a poliolefinek, ezeket a következő fejezetekben mutatom be.

1.3.1. Polipropilén

A polipropilén (PP) átlátszó, részlegesen kristályos szerkezetű műanyag. A polimer láncban lévő metil-csoportok elhelyezkedése alapján három típusát különböztetjük meg: ataktikus, izotaktikus, szindiotaktikus (3. ábra). 100°C felett gyorsan oxidálódik, alacsony hőmérsékleten (-10-20°C) rideggé, törékennyé válik. A hőre lágyuló műanyagok között a legkisebb a sűrűsége, szobahőmérsékleten nem oldható és nem ragasztható.



3. ábra Polipropilén általános képlete

Elektromos szigetelőképessége és dielektromos tulajdonságai nagyon jók. A vízfelvétele kb. 0,2%, ezért mechanikai tulajdonságai gyakorlatilag függetlenek a környezet nedvességtartalmától.

Az ipari gyakorlatban polipropilén homopolimereket, illetve különböző random- és blokk kopolimereket alkalmaznak. Hőállósága a tömegműanyagok között a PP-nek a legnagyobb, nagyobb terhelés nélkül kb. 100-110°C. Részlegesen kristályos szerkezetű polimer, kristályossági foka 60-70%. A kristályos fázis olvadáspontja 165-170°C. Az

amorf részek viszonylag magas üvegesedési hőmérséklete (-5-10°C) miatt azonban a hideg ütésállósága gyenge. 0°C alatt a homopolimer rideg és törékeny.

A kopolimerek üvegesedési hőmérséklete alacsonyabb (kb. -30°C), így hidegállóságuk is jobb. A hőre lágyuló műanyagoknál szokásos valamennyi eljárással jól feldolgozható.

1.3.2. Nagy sűrűségű polietilén

A polietilén is (PE) a hőre lágyuló műanyagok, ezen belül a poliolefinnek családjába tartozik, tulajdonságai nagymértékben függnek a láncok elágazásaitól. A PE-nek két alapvető típusa létezik, a nagy sűrűségű polietilén (HDPE) és a kis sűrűségű polietilén (LDPE). Különbségeiket a 2. táblázatban hasonlítottam össze [6].

Tulajdonságok	HDPE	LDPE
hőtágulási együttható (1 /K)	13X10 ⁻⁵	10X10 ⁻⁵
sűrűség (g/cm ³)	0,941-0,965	0,910-0,925
dielektromos állandó (KHz)	2,32	2,28
szakadási nyúlás (%)	90-800	20-130
üvegesedési hőmérséklet (°C)	-	-80±10
ütésállóság (MPa)	> 110	5,5-96
olvadási hőmérséklet (°C)	138	113
törésmutató	1,54	1,51
húzószilárdság (MPa)	17,9-33,1	15,2-78,6
húzómodulusz (MPa)	413-1034	55,1-172

2. táblázat PE fajtáinak összehasonlítása

Bár azonos kémiai szerkezettel rendelkeznek, a különböző típusú polietilének jelentősen eltérő tulajdonsággal jellemezhető anyagokat jelentenek, mert különböző mértékű az elágazás, a molekulatömeg és a molekulatömeg- eloszlás is.

A PE olvadási hőmérséklete viszonylag kicsi, amint várható is azoknál a polimereknél, amelyekben rugalmas szén-szénkötések vannak és diszperziós apoláris intermolekuláris erők lépnek fel. Jelentős eltérés található a szakirodalmi adatokban a polietilén üvegesedési tartományát tekintve, mert -130°C és -30°C közötti értékeket adtak meg [6]. Az elágazás mértéke nem csak a szilárd állapotban jellemző tulajdonságokat befolyásolja, hanem fontos hatással van az ömledék viselkedésére. A hosszú elágazások jelenlétében kisebb a polimer lánc, összehasonlítva a lineárisabb szerkezetűekkel, és ez csökkenti az ömledék viszkozitást. A PE oxidálható erős oxidáló szerekkel vagy a levegő jelenlétében UV sugárzás hatására magas hőmérsékleten.

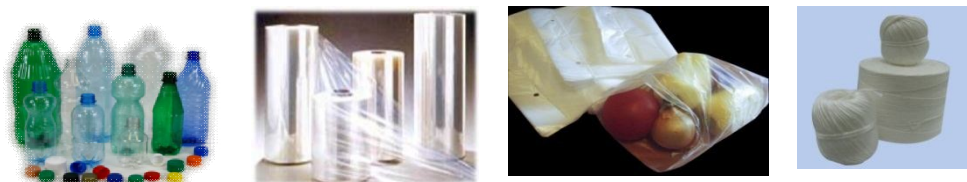
1.4. Poliolefinek felhasználása

A polipropilént legnagyobb mennyiségben csomagolástechnikai célokra használják, mert a hőre lágyuló műanyagoknál használatos feldolgozó eljárásokkal jól megmunkálható pl. üreges testek, fóliák, kötelek, öntapadó ragasztószalagok készülnek belőle. A járműiparban is használatosak a polipropilén kopolimerek egyéb adalékanyagokkal együtt (pl. EPDM gumikkal lökhárítók, karosszéria elemek, spoilerok formájában találkozhatunk velük. Elektromos szigetelése és dielektromos állandója jó, ezért az elektromos iparban is használják pl. elektromos gépek burkolásánál, kapcsolóknál, háztartási-gépek burkolatánál (4. ábra). Ezek mellett más felhasználási területeken is használatos, a nem szőtt textíliák egyik legjelentősebb alapanyaga (pl. poharak, tányérok), egyszer használatos egészségügyi (pl. injekciós fecskendők) és higiéniai cikkek.



4. ábra PP felhasználási termékek

A polietilént széles körben alkalmazzák, mivel olcsó és könnyen feldolgozható. A polietilén felhasználása a csomagolástechnika területén a legjelentősebb. Különböző fajtáit más- és más alkalmazásokban használják. A kis sűrűségű polietilént pl. élelmiszeripari fóliáknál, zsákoknál, stretch fóliáknál (5. ábra) alkalmazzák, a nagy sűrűségű polietilén feldolgozása sokrétűbb, pl. gáz-, ivóvíz- és olajvezetékek, fröccsöntött ipari alkalmazások, kábel- és huzalszigetelés készül belőle.



5. ábra PE felhasználási termékei

1.5. Újrahasznosítási módszerek

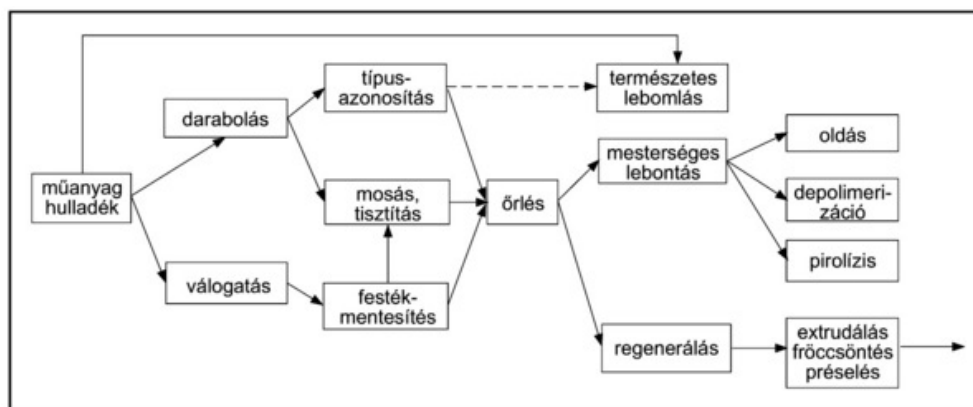
Elvileg a műanyag szinte minden fajtája újrahasznosítható, de a válogatással, gyűjtéssel, tisztítással, újrafeldolgozással járó költségek és nehézségek miatt jelenleg csak a PET, HDPE és PVC újrahasznosítása kifizetődő. Magyarországon többek között a Dunafer, a Dunapack, a Hunguard és a Piszke papír foglalkozik újrahasznosítással. Hazánkban 2003 óta kötelező feltüntetni a csomagolásokon a számokat, amelyek az egyes műanyagok típusának azonosítására szolgálnak (3. táblázat).

<i>sorszámjelzés</i>	<i>műanyag típusa</i>	<i>felhasználási terület</i>
1	PET	üdítő, ásványvizes flakonok, poharak, háztartási és tisztálkodó szerek flakonjai
2	HDPE	játékok, mosószerek, tisztítószerek, samponok, motorolaj flakonjai
3	PVC	csövek, palackok, háztartási olaj palackja
4	LDPE	fóliák, zacskók
5	PP	palackok, joghurtos dobozok, krémsajtok, egyéb tejtermékek dobozai, mustáros, ketchupos flakonok, műanyag edények, tálcák, kulacsok, háztartási szerek flakonjai
6	PS	kávéspoharak, élelmiszeres és joghurtos dobozok, egyéb tejtermékek dobozai

3. táblázat A műanyagok 1988-ban kidolgozott számozási rendszere

A nagy mennyiségben használt műanyagok hulladékainak újrafeldolgozására léteznek megfelelő műszaki megoldások, magas energiatartalmuk miatt energetikai hasznosításra is alkalmasak.

A műanyagok újrahasznosításának lehetőségei három fő csoportba oszthatók: természetes lebomlás, mesterséges lebontás és ún. regenerálás (6. ábra).



6. ábra Műanyagok újrahasznosításának lehetőségei

A műanyag hulladékok újrahasznosításának leghosszabb útja a természetes lebomlás, amely során keletkező anyagok növényi tápanyagként, mint mezőgazdasági eredetű műanyag alapanyagok (pl. cellulóz) nyersanyagai jelennek meg. A természetes

lebomlás történhet napfény hatására (fizikai-kémiai hatás) vagy a talajban mikrobiológiai úton.

A mesterséges lebontás a természetes lebomlással szemben már jelentős gazdasági előnyöket nyújt a hulladékok értékesítésének. Ezen a területen oldást, depolimerizálást, illetve termikus krakkolást alkalmaznak.

Az oldás a műanyag hulladékok viszonylag szűkebb körére korlátozódik. Általában a cellulóz-származékok, a metakrilátok hulladékának feldolgozásában alkalmazzák. A műanyag hulladékok depolimerizálásakor a polimert monomerjeire bontják különböző reakciók során. Elsősorban poliamidok, metil-metakrilátok, polisztirolok lebontására alkalmazott vegyipari eljárás. A termikus krakkolás során különböző értékes termékeket, elsősorban motorhajtóanyagokat állítanak elő.

A regenerálási eljárások a darabolás, őrlés, mosás, újrahasznosításra alkalmas anyag előállítására.

1.6. Polietilén újrahasznosítása

A reciklált HDPE piacát a csomagolóipar, lemezek/gerendák, tartályok, rekeszek, csövek, bútorok és filmek.

A HDPE újrahasznosításának korlátja, különösen az elhasznált minőségű HDPE, a kis környezeti hatásokkal szembeni ellenállás. A homopolimert vékonyfalú palackok (tej és gyümölcslevek) fűjához tervezték. Ez nem megfelelő a legtöbb más típusú, elterjedt műanyag feldolgozó eljárásokhoz és termékekhez, amely miatt nehéz megfelelő alkalmazási területet találni az újrahasznosított HDPE számára. Módosítatlan formában alkalmazható nehéz falú öntött és extrudált termékekhez. Módosítható is, pl. más polimerekkel és adalékokkal keverve befolyásolhatók az újrahasznosított polimerrel előforduló nehézségek. Ez azonban behatárolja az árrést az újrahasznosított alapanyag és az eredeti alapanyag között. A módosított típusokat öntözőcsövek és tejes rekeszek előállítására fejlesztik [6].

1.6.1. Csomagolás

Az újrahasznosított HDPE-t csomagolásként alkalmazzák akár egyrétegű, akár koextrudált palackokhoz. Az első, Food & Drug Administration (FDA) által is megfelelőnek minősített újrahasznosított HDPE-t az Union Carbide állította elő az Egyesült Államokban, amelyet többretegű csomagolóanyagként használtak száraz élelmiszerek csomagolására. Újrahasznosított polimert is tartalmazó palackot alkalmaz

a Proctor &Gamble, SC Johnson Wax és az Unilever is szappanok, fehérítők, és más háztartási vegyszerek csomagolására [6].

A motorolajos flakonok egy másik nagy területét képezik az elhasználódott HDPE újrahasznosításának. A Phillips Petroleum Company az Egyesült Államokban a TropArtic nevű motorolajos flakonjait legalább 25% újrahasznosított HDPE-tartalommal állítja elő. Az Australian Institute of Petroleum és a Plastics and Chemicals Industries Association kutatásokat végeztek 1999-ben arra vonatkozóan, hogy zárt körben lehessen újrahasznosítani a 2-4 literes nagyságú tartóedényeit ugyancsak olajos flakonok formájában. A feldolgozási kísérleteik során sikeresen eltávolították az olaj maradékot a HDPE granulátumokból, amelyek már alkalmasak voltak palackfűjásra. Az 1 literes flakonjaikat 100%-ban újrahasznosított alapanyagból készítették, a 4 literes flakonokat koextrudálták [6].

1.6.2. *Gerendák, tartó elemek*

Újrahasznosított HDPE-t és keverék műanyagot használnak gerendaként (7. ábra), vasúti talpfákban (kötőelemként), padlózatként, piknik asztalokhoz, deszkákhoz és különböző tengerészeti termékekhez. A műanyagból készült elemek előnye, hogy nem rothadnak el, vagy bomlanak le, és ezért jobbak a fánál bizonyos alkalmazási területeken. Erősíthetők más anyagokkal, pl. üvegszállal vagy faliszttel a szilárdság növelése érdekében. Elsősorban a terheket nem viselő termékek előállítására alkalmazzák [6].



7. ábra Újrahasznosított műanyagból készült tartógerenda

A vasúti talpfák jelentős mennyiségű reciklált HDPE elnyelésére lehetnek alkalmasak. Az USA-ban, a vasúti társaságok mintegy 14 millió talpfát cserélnek ki évente a jelenlegi ütemben, és számuk növekszik. A műanyag gerendák környezetvédelmi szempontból előnyösek, nem csak amiatt, hogy újrahasznosított műanyagot tartalmaznak, hanem azért is, mert a kreozotba merített keményfát is helyettesíteni lehet velük, amely veszélyes vegyszernek számít [6].

A falisztet gyakran alkalmazzák újrahasznosított műanyagok szívósságának javítására kültéri és beltéri alkalmazásokhoz egyaránt. A faliszt erősítő típusú töltőanyag a folytonos műanyag mátrixban, az ilyen kompozitok előállításához extrúziós berendezéseket alkalmaznak. A faliszt könnyebb és olcsóbb, mint a hagyományos töltőanyagok, pl. üvegszál és ásványi anyagok. A Trex nevű termék 50-55% reciklált falisztet tartalmaz, a maradék reciklált HDPE, LDPE vagy LLDPE [6].

A műanyag lemezeket is újrahasznosított HDPE-ből készítik. Ezek a fát, fémeket és beton helyettesítik a nem szerkezeti alkalmazásokban. Vágható, fűrható, irányítható és felerősíthető szeggel vagy csavarral, akár a fagerendák, de előnyök a hosszú élettartam és a kismértékű karbantartás miatti igény is. Előállító cégek pl. a Renew Plastics és a Hettinga [6].

1.6.3. *Csövek*

Az újrahasznosított HDPE alkalmazható kis nyomású csövekhez, különösen az árvízvédelemben, a mezőgazdaságban, építőiparban, bányászatban, illetve kommunális létesítményekben a szennyvíz elvezető csövekhez. Ezeket a csöveket gyakran újr felhasznált háztartási hulladékok és „specifikáción kívüli” vagy „széles tartományba eső műanyagok” keverékéből gyártják. LLDPE hozzáadásával a szívósságot lehet javítani, az UV stabilitása fekete színű mesterkeverék hozzáadásával növelhető.

Az ausztráliai Recycled Pipe Manufactures and Recycled Plastics Technology társaságok gravitációs szállító és csatornacsöveket 630 mm átmérőig állítanak elő, és az öntözési iparág számára is készítenek termékeket.

1.6.4. *Fröccsöntött termékek*

A fröccsöntött termékek közé tartoznak pl. a mobil kerti tárolók és komposztálók, rekeszek és kerti létrák. Például a kerti komposztálók 10-20% használt, tejiparból származó HDPE-t tartalmaznak kismértékben ütésálló vagy ütésállóság nélküli kivitelben. Ausztráliában a Brickwood Holdings állítja elő a mobil kerti komposztálókat, amelyekben 50% elhasználódott, tejiparból származó HDPE-t alkalmaznak, egy különleges, habosítással kombinált fröccsöntő eljárással.

A kerti létrát hagyományosan felületkezelte fenyőfából állítják elő, de az újrahasznosított HDPE létrák is egyre inkább mozognak a piacon. Az USA-ban működő Master Mark nevű gyártó állítja, hogy az ő terméke kivételesen erős, hosszú élettartamú és nem kell karbantartani [6].

1.6.5. *Film*

Az elhasználódott HDPE-t sikeresen keverték LDPE-vel vagy LLDPE-vel, amelyből vékony bevásárló szatyrokat és szemetes zsákokat állítottak elő. A tejiparból származó HDPE nehezen használható fel a bevásárló táskákhoz, mert szigorúak az elvárások a szakadási nyúlásra és az ütve- hajlító szilárdságra. A tejiparban használatos műanyagokból extrudált filmeknek pedig nagyon alacsony az ütve- hajlító szilárdsága [6].

1.6.6. *Egyéb területek*

Az újrahasznosított HDPE alkalmazására egy érdekes példa a Meta Morf által előállított bútorok. Az US Plastic Lumber műanyag gerendákat gyárt a hajózás és kézműipar számára. A terméket szerszámmal vágják le a sík lapból, és 100%-ban újrahasznosított HDPE-ből állítják elő. A cég állítja, hogy a műanyag lapok előnyei között szerepel a nagyobb szakítószilárdság a szálakhoz képest, alacsonyabb költség laponként és kiváló nedvességállóság, amely különösen fontos a hidegtárolás során [6].



fekvőrendőr



kertiszék

8. ábra Újrahasznosított HDPE-ből készült termékek

Az újrahasznosított HDPE-ből extrudálással vagy fröccsöntéssel sok más terméket is előállítanak, pl. kerítéselemeket és útszéli jelzőtáblákat, járdaszegélyeket, fekvőrendőrt, búvó nyílások fedeleit (8. ábra). Ezek közül számos területen helyettesítik az újrahasznosított műanyagok a fát vagy a betont. Az előnyök közé tartozik a nagyobb szívósság, alacsonyabb karbantartási költség (pl. nincs szükség az útszéli táblák festésére), és munkahelyi egészségügyi és biztonsági előnyöket is jelentenek annak köszönhetően, hogy könnyebbek a termékek.

1.7. Újrahasznosított HDPE alapú kompozitok mechanikai tulajdonságai

A szakirodalomban kevés publikációt [7] találtam a hulladék polietilénből készített kompozitokra, és azok mechanikai tulajdonságaira vonatkozóan. Ennek talán az lehet az oka, hogy a kutatók sokkal inkább a probléma gyakorlati megoldására fókuszáltak, és nem a tudományos eredmények publikálására.

Wichman és munkatársai széleskörűen tanulmányozták HDPE hulladékok mechanikai tulajdonságait. Szerintük [7] faliszt előnyösen alkalmazható hulladék PE tulajdonságainak javítására. Ők egyrészt abból indultak ki, hogy a csomagolóiparban jelentős mennyiségű poliolefin keletkezik hulladékként, és az szelektíven visszagyűjthető. Viszont többnyire papírral szennyezett másodnyersanyagokról van szó, pl. a dobozokon lévő címke miatt. Másrészt, amíg az újrahasznosított műanyagok szakítószilárdsága rendszerint jó, általában kicsi az anyagok merevsége, a kúszási ellenállása, így alkalmazásuk korlátozott. Ugyanakkor, ha az újrahasznosított műanyagokat fa vagy más természetes szállal kombináljuk, a merevséget és a kúszási ellenállást nagymértékben lehet javítani. Ilyen töltőanyagok alkalmazása mellett a papírszennyeződések hatása elhanyagolhatóvá válik, hiszen hasonló jellegű szálakat alkalmaznak a műanyagban. A kompozitokat ikercsigás extruderben állították elő, az extrudált szálakat préselték.

Mivel a hulladékok mechanikai újrahasznosítása kapcsán a legfontosabb kérdés, hogy az újonnan, eredeti alapanyagból előállított termék tulajdonságai elérhetőek-e, Wichman és munkatársai kísérleti munkájuk során mind eredeti, mind pedig hulladék alapanyagból készítettek faliszt tartalmú kompozitokat. A hulladék ellenőrzött körülmények között keletkezett, mert a kutatók palackokat fűjtak, megtöltötték tejjel, a szokásos elosztási ciklusokon végigvitték, majd eladták. Miután a tejet elfogyasztották, a palackokban lévő kis mennyiségű tej maradékával néhány napig tárolták. A palackokat kiöblítették, mosták és granulátumokká aprították. Címkéket és a ragasztót nem tartalmaztak a regenerátumok.

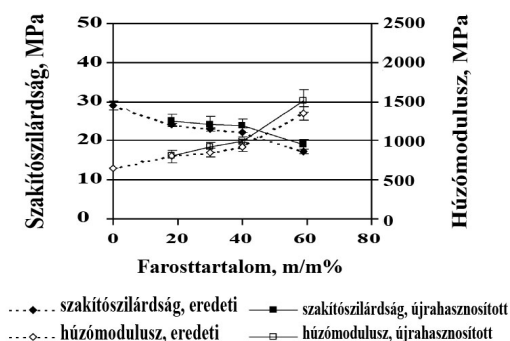
A 4. táblázat hasonlítja össze az eredeti és újrahasznosított HDPE tulajdonságait, amelyeket a kompozitok előállításához alkalmaztak. Láthatjuk, hogy az újrahasznosított HDPE kompozitok teljesítménye legalább olyan jó volt, mint az eredeti HDPE alapanyagból készült kompozit a vizsgált farosttartalom tartományban.

tulajdonságok	eredeti HDPE	újrahasznosított HDPE tejes flakonok
MFI (g/10min)	0,727	0,715
szakítószilárdság (MPa)	33,3	34,4
húzómodulusz (MPa)	587	660
szakadási nyúlás (%)	71,9	33,8

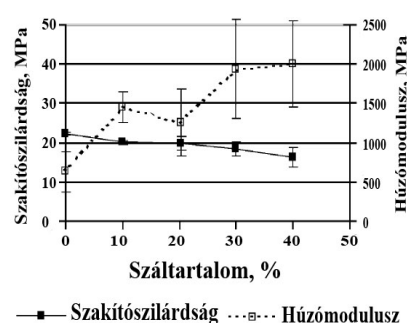
4. táblázat Eredeti és újrahasznosított HDPE tulajdonságai

Az eredeti alapanyag szakítószilárdsága 33,3 MPa értéket mértek. Legnagyobb eltérés a szakadási nyúlásban volt tapasztalható. Az eredeti HDPE alapanyag szakadási nyúlása kétszerese volt az újrahasznosított alapanyagra mért értéknek.

A farostot tartalmazó kompozitok szakítószilárdságát és moduluszát a (9. ábrán) hasonlították össze. A legtöbb esetben az újrahasznosított és eredeti műanyaggal készült kompozitok közötti különbség mindössze 0,1% volt szakítószilárdság és a modulusz esetén is a vizsgált farost koncentráció tartományban.



9. ábra A kompozit szakítószilárdságának és moduluszának összehasonlítása [7]

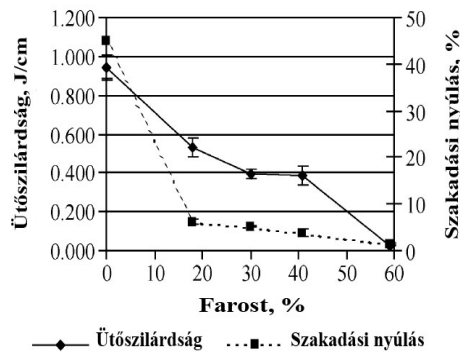


10. ábra Kompozitok szakító húzószilárdságai [7]

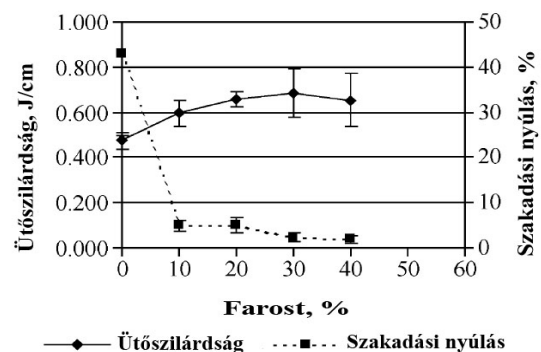
Újra feldolgozóból származó, vegyes HDPE palackból készült kompozitok tulajdonságait is vizsgálták (10. ábra). A kupakokat és gyári tartozékokat (pl. mosószer adagolót) eltávolították, a címkéket viszont nem. Így a műanyag olyan arányban tartalmazta a címkéket és a ragasztót, amely általában jelen van egy vegyes HDPE hulladékáramában. A palackokat langyos vízzel öblítették, szárították és aprították, de nem tisztították vagy dolgozták fel más módon. Az alapanyag szempontjából még lényeges továbbá, hogy a 25%-a újrahasznosított műanyag.

Ugyanakkor nem lehet közvetlenül összehasonlítani az újrahasznosított alapanyagot az eredeti műanyaggal, mert a regranulátum HDPE homo - és kopolimerek keveréke. A farost hatását ebben az alapanyagban 0-40% koncentrációtartományban tanulmányozták. A kompozitok előnyös szakító jellemzőket mutattak (10. ábra). A polimer alapanyaghoz képest mindössze néhány (1-2) MPa-lal csökkent a szakítószilárdság egészét 30% farosttartalomig. 40% farost alkalmazásokat jelentősebb, 18%-os csökkenést tapasztaltak. Meg kell jegyezni, hogy a húzómodulusz szórása meglehetősen nagy (akár ± 500 MPa) volt, különösen a nagyobb farosttartalmú kompozitok esetén, így körültekintően kell kezelni az eredményeket.

A farost beépítésével mind a szakadási nyúlás, mind pedig az ütésenergia csökkenő tendenciát mutatott HDPE kompozitokban, ahogyan az (11. ábrán) látható az eredeti tejes palackból származó alapanyag esetén. Az ütésállóság és szakadási nyúlás változását az újrahasznosított HDPE palackból készült kompozitok esetén a 12. ábra mutatja be. Érdekes, hogy 40%-ig a farost növeli a minták ütésállóságát. Ennek oka nem teljesen ismert, de a különböző HDPE polimerek korlátozott összeférhetőségével összefüggésben lehet.



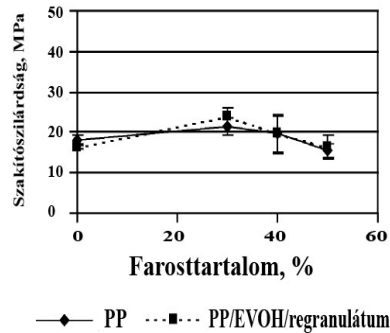
11. ábra Farostot tartalmazó kompozitok ütésállósága és szakadási nyúlása (eredeti tejes palackból származó HDPE esetén) [7]



12. ábra Farostot tartalmazó kompozitok ütésállósága és szakadási nyúlása (vegyes összetételű feldolgozásból származó HDPE palack esetén) [7]

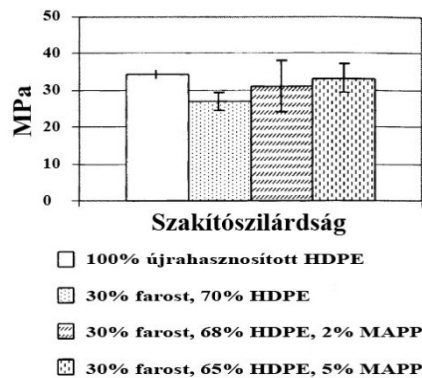
Vegyes összetételű, feldolgozásból származó PE alapanyag esetén számottevő javulást mértek (12. ábra). A kiindulási polimer ütésállósága (már) csak feleakkora volt, mint a tisztán tejes flakomból származó alapanyagé, de farost bedolgozásával javítani tudták az ütésállóságot. Mintegy 30% farost tartalomnál érték el a maximumot, 0,65J/cm értéket. Ez 30%-kal nagyobb az alapanyagnál. 40% farost esetén csökkenni kezdett az ütésállóság, a 20% farostot tartalmazó mintával megegyező értéket mértek.

Közismert és jól megalapozott, hogy fa vagy más természetes szálak kompaundálása, azaz összedolgozása, poliolefinekkel gyenge adhéziót eredményez a szálak és a mátrix között. Számos kutató vizsgálta a tulajdonságok potenciális javítási lehetőségeit, az erősítő szálak és a mátrix közötti tapadás javításával [8; 9; 10; 11; 12]. A legígéretesebb adalékok poláris csoportokat tartalmaznak. Valójában a többrétegű ketchup-os palackok azért lehettek eredményesek (13. ábra), mert az etilén-vinil-alkoholban (EVOH) és a ragasztóanyagban is vannak poláris csoportok.

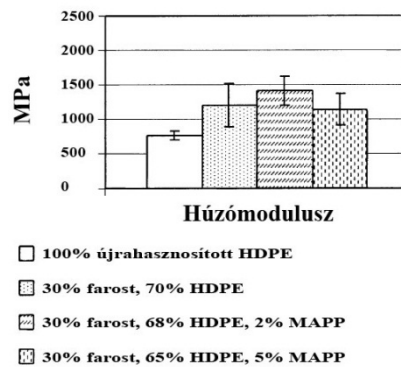


13. ábra A többrétegű ketchup-os palack szakítószilárdsága [7]

A maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén (MAPP) például javítani tudja HDPE/farost kompozitok tulajdonságait. A 30% farostot és 2%, illetve 5 % MAPP (Hercoprime, Himont) adalékot tartalmazó kompozitok szakítószilárdságát a 14. ábra mutatja, húzómodulusát pedig a 15. ábra. A felhasznált HDPE újrahasznosított vegyes tejes palackból származik. A száltartalmat valamennyi esetben azonosan 30%-os értéken tartották, és a polimer mátrix koncentrációját módosították a kompatibilizáló adalék koncentrációjának megfelelően. A farost/HDPE közötti gyenge kölcsönhatásra utal, hogy a polimerhez képest, közel 20%-os szakítószilárdság csökkenést tapasztaltuk. Ez a csökkenés mérsékelhető a nagyobb mennyiségű kompatibilizáló adalék hozzáadásával. 5% MAPP adalék alkalmazásakor csak 5% körüli csökkenés volt mérhető.



14. ábra Adalékot tartalmazó kompozitok szakítószilárdsága [7]



15. ábra Adalékot tartalmazó kompozitok húzómodulusa [7]

A moduluszt tekintve (15. ábrán) a farost hatására 38%-os növekedést tapasztaltak, azaz 30% farosttal jelentősen növelhető a polimer merevsége. 2% kompatibilizáló adalék hatására további javulás mérhető. Az adalék koncentráció túlzott növelése azonban az adalékot nem tartalmazó kompozit szintjére csökkenti a moduluszt, mert valószínűleg lágyító hatást fejt ki.

2. Kísérleti rész

A környezetvédelem jelentőségének növekedésével a biológiailag teljes vagy részben lebomló kompozitok kutatására nagy figyelmet fordítottak az elmúlt két évtizedben. Nagy erőfeszítéseket tettek annak érdekében, hogy a petrokémiai alapanyagokból előállított műanyagokat biopolimerekkel, illetve biokompozitokkal helyettesítsék.

Egyfajta megoldás lehet, ha a tömegműanyagokban, pl. PP-ben vagy PE-ben, biológiailag lebomló komponenseket alkalmazunk. Így részben biológiailag lebomlóvá lehet tenni a készterméket, ezáltal csökkenthető a környezetterhelés, másrészt gazdasági szempontból is kedvező lehet, mert olcsó alapanyagokból indulunk ki.

Kísérleti munkám során ezért különböző összetételű, biológiailag lebomló töltőanyagot alkalmaztam polipropilén és polietilén mátrixban. Vizsgáltam egyrészt a polimer alapanyag típusának hatását. Ebben a kísérletsorozatban kereskedelmi forgalomban kapható PP és PE polimerek mellett hulladék HDPE alapanyagot is használtam. Kísérleti munkám második részében különböző összetételű biológiailag lebomló töltőanyagokat alkalmaztam hulladék HDPE alapanyagban. Az alapanyag és a töltőanyagok, illetve a feldolgozási körülmények hatását mindegyik esetben a húzó mechanikai jellemzők változásán keresztül vizsgáltam.

2.1. Felhasznált anyagok

A kompozitok mátrixanyagaként kereskedelmi forgalomban kapható PP (MFI=9g/10perc, (230°C, 2,16kg) Ineos GmbH) és HDPE (TIPELIN 7100S, MFI=0,1g/10 perc (190°C, 2,16kg), TVK Nyrt.) típusú polimereket alkalmaztam. A hulladék alapanyagokat (16. ábra) az MFI-értékkel minősítettük.



16. ábra Felhasznált kupakok

Kék színű kupak esetében $2,77 \pm 0,055$ g/10perc, zöld/sárga kupak esetén pedig $3,995 \pm 0,296$ g/10perc volt az MFI értéke. Mindkét esetben a szabványban meghatározott mérési körülmények között mértük a folyásindexet, azaz 230°C-on és 2,16kg terhelés mellett.

A kompozitok töltőanyaga a Pannon Egyetem, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén előállított kukoricakeményítőből készült biológiailag lebomló töltőanyag volt. A keményítőtartalmú töltőanyagok fontosabb jellemzőit az 5. táblázatban foglaltam össze.

<i>reagens típus</i>		
	<i>KM-1</i>	<i>KM-2</i>
töltőanyag típusa	poliészter	poliészter-amid
kukorica- keményítőtartalmú alapanyag	98,8	89,3
funkcionalizált növényolaj-származék	1	10
poliol	0,2	-
polialkohol-amin	-	0,7
reagens tömegarányok (apoláris/poláris)	5	14

4. táblázat Kísérleti keményítőtartalmú töltőanyagok komponensei

A mintegy 50m/m% kukoricakeményítőt tartalmazó töltőanyagokat (KM-1 és KM-2) a Tanszéken kidolgozott kétlépcsős eljárással állítottam elő. Az első lépésben készítettem a kukoricakeményítőt tartalmazó alapanyagot, amelyhez biológiailag lebomló komponenseket, pl. glicerint használtam fel. A második lépésben ehhez az alapanyaghoz adtam hozzá a 4. táblázatban feltüntetett reagenseket a megfelelő molarányban. A komponensek közötti kötések kialakítása érdekében több napig tartó hőkezelést alkalmaztam.

Az idei kísérlet sorozatban a töltőanyag szárítási körülmények hatását is tanulmányoztam, ezért választottam a hőkezelés időtartalmát az 5. táblázatban összesített adatoknak megfelelően.

Szárítási körülmények		BIO-M1	BIO-M2	BIO-M3	BIO-M4	BIO-M5	BIO-M6
hőmérséklet (°C)	időtartam (óra)						
105	24			x	x		x
105	48	x	x			x	
keményítőtartalmú alapanyag jele		KM-2	KM-2	KM-2	KM-1	KM-1	KM-2

5. táblázat Szárítási körülmények a különböző töltőanyagok esetén

A szárítás első lépésében 80°C-on tartottam a keményítőtartalmú anyagokat 24 illetve 48 órán keresztül. A második lépésben, 105°C-on folytatódott a szárítás az 5.

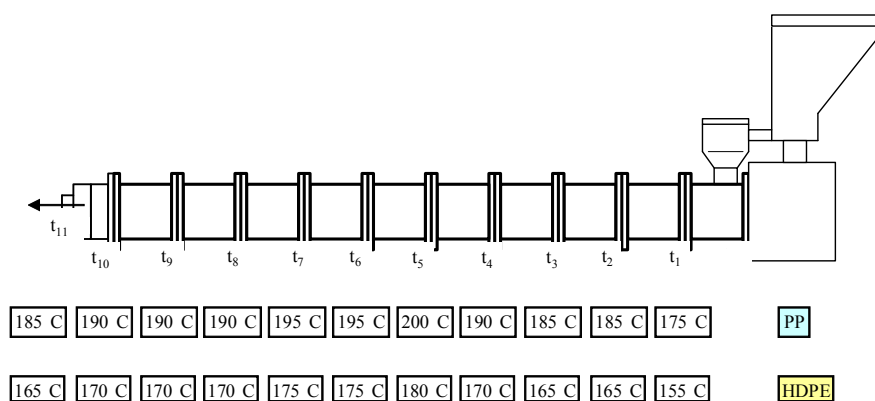
táblázatban megadottaknak megfelelően. A BIO-M6 minta a BIO-M3 mintához képest a szárított réteg vastagságában tért el (17. ábra).



17. ábra Szárítás során alkalmazott rétegvastagságok

2.2. Kompozitok összetétele és előállítása

A biológiailag lebomló töltőanyagot tartalmazó kompozitokat LabTech gyártmányú LTE20-44 típusú ikercsigás extruderben állítottam elő. A korábbi tanszéki előkísérletek alapján meghatározott hőmérsékletprofil, csiga konfiguráció és fordulatszámok (18. ábra) mellett készültek a megfelelő összetételű minták (6. táblázat).



18. ábra Kompozitok előállítása ikercsigás extruderben különböző polimer alapanyagok esetén

Mivel a feldolgozás során alkalmazott 150-180°C közötti hőmérséklet-tartományban a töltőanyag a keményítőtartalma miatt károsodhat, így a töltőanyagot a 6-os zónához csatlakozó oldaladagolóval kevertem az ömledék állapotban lévő polimerhez. Így csökkenteni tudtam a tartózkodási időt az extruderben, ezáltal a termékek korábban tapasztalt elszíneződése is csökkenthető volt.

minta jele	töltőanyag jele	polimer	minta jele	töltőanyag jele	polimer
BIO-EXT-M1	BIO-M1	PP	BIO-EXT-M8	BIO-M3	HDPE (z/s)
BIO-EXT-M2	BIO-M1	HDPE	BIO-EXT-M9	BIO-M4	HDPE (k)
BIO-EXT-M3	BIO-M1	HDPE (k)	BIO-EXT-M10	BIO-M4	HDPE (z/s)
BIO-EXT-M4	BIO-M1	HDPE (z/s)	BIO-EXT-M11	BIO-M5	HDPE (k)
BIO-EXT-M5	BIO-M2	HDPE (k)	BIO-EXT-M12	BIO-M5	HDPE (z/s)
BIO-EXT-M6	BIO-M2	HDPE (z/s)	BIO-EXT-M13	BIO-M6	HDPE (k)
BIO-EXT-M7	BIO-M3	HDPE (k)	BIO-EXT-M14	BIO-M6	HDPE (z/s)

6. táblázat Biológiailag lebomló töltőanyagot tartalmazó kompozitok összetétele (k: kék színű kupak; z/s: zöld/sárga színű kupakok 50/50 arányú keveréke)

A minták hővel szembeni érzékenységét is tanulmányoztam, vagyis az extrudált mintákból préseléssel lapokat is készítettem. HDPE polimer alapanyagok esetén 150°C-on, 1,4MPa; PP alapanyag esetén 180°C-on, 1,4MPa nyomáson. Ezekből a lapokból a húzóvizsgálatokhoz szükséges 10 x 2 x 90 mm méretű próbatesteket kivágtam.

2.3. Vizsgálatok

A keményítőtartalmú anyagok összetételbeli különbségét FT-IR spektrumok alapján állapítottuk meg, amelyeket *TENSOR 27* típusú Fourier transzformációs infravörös spektrométerrel vettük fel. A FT-infravörös spektrométer irányítását és az adatok feldolgozását *Opus5.5* szoftverrel végeztük.

A TENSOR 27 egy kompakt FT-IR-MIR spektrométer, amely egyaránt alkalmas olyan folyadék, illetve szilárd minták kvalitatív és kvantitatív analízisére, amelyek IR aktív komponenst, alkotórészt tartalmaznak. A molekulák kémiai szerkezetkutatásának egyik leghatékonyabb módszere. A mérések előtt felvettük a referencia-spektrumot (háttér-spektrum), majd ezután végeztük el az egyes méréseket. A H₂O és CO₂ molekulák kompenzációját a szoftver végezte el. Mivel az ATR egységgel történő mérések során nem tudjuk elkerülni ezen anyagok jelenlétét, kompenzáció során a szoftver egyszerűen kivonta a H₂O és CO₂ molekulák jellemző rezgéseit az adott anyagra jellemző spektrumból.

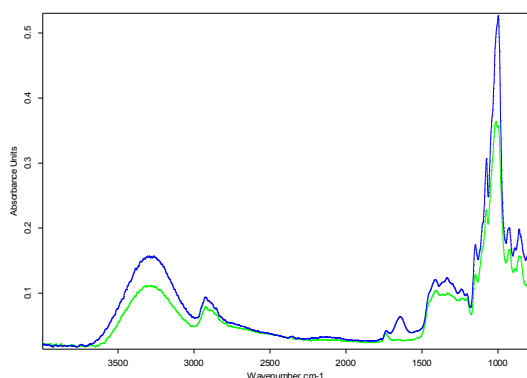
Az extrudált szálak és a préselt lapokból kivágott próbatestek húzó jellemzőit is INSTRON 3345 típusú univerzális szakítógéppel határoztuk meg 90mm/perc keresztfejelmozdulási sebesség mellett. A laboratóriumban a hőmérséklet 23°C, a relatív páratartalom pedig 50% volt. A vizsgálat előtt valamennyi mintát szárítószekrényben kondicionáltam 5 órán keresztül, 80°C-on.

3. Eredmények és értékelés

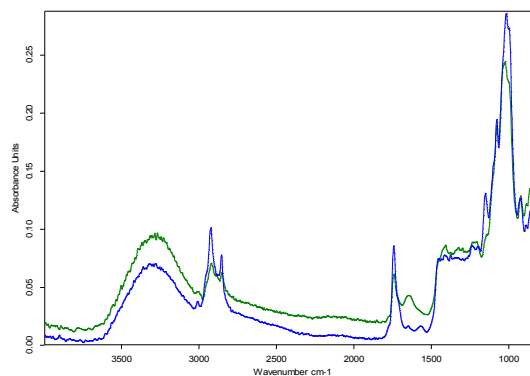
3.1. Töltőanyagok szerkezetének összehasonlítása

A KM-1 összetételű keményítőtartalmú alapanyagból előállított minták FT-IR spektrumában az eltérő intenzitáson kívül két eltérés fedezhető fel (19. ábra). A karbonil-rezgésekre jellemző tartományban (1900-1600 cm⁻¹) kis intenzitással jelenik meg mindkét anyagban a karboxil-csoportban lévő karbonil- csoport (1738 cm⁻¹), de a BIO-M4 összetételű anyagban 1645 cm⁻¹ hullámhossznál újabb csoportra utaló rezgést találunk. Ez szén-szén kettős kötésre utaló vegyértékrezgés.

A másik különbség az 1000 cm⁻¹-nél megjelenő csúcsban van, mert a BIO-M4 esetében nagyobb intenzitással jelenik meg. Ez a rezgés az alkoholra jellemző –C-O-vegyértékrezgés.



19.ábra BIO-M4 és BIO-M5 jelű töltőanyagok FT-IR spektrumának összehasonlítása (kék: BIO-M4; zöld: BIO-M5)



20.ábra BIO-M2 és BIO-M3 jelű töltőanyagok FT-IR spektrumának összehasonlítása (kék: BIO-M2; zöld: BIO-M3)

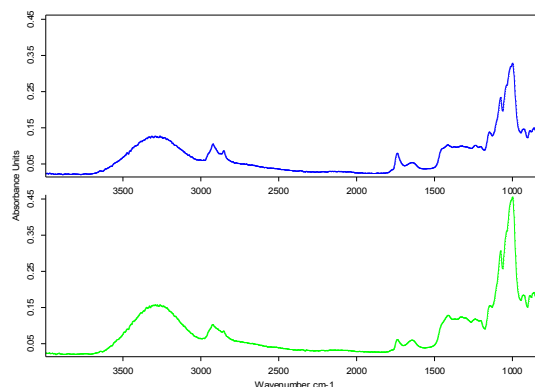
A szerkezet szempontjából olyan következtetésre jutottam, hogy a hosszabb ideig (48 óra), 105°C-on történő szárítás hatására (BIO-M5 jelű minta) telített szerkezetű biokomponenst állítottunk elő. Ezt az alapján állapítottam meg, hogy a 24 óráig hőkezelt minta (BIO-M4) FT-IR spektrumában volt szén-szén kettős kötésre utaló vegyértékrezgés, a 48 órás szárítás utáni mintában nem.

KM-2 összetételű keményítőtartalmú alapanyagból előállított minták (BIO-M2 és BIO-M3) FT-IR spektrumában több eltérést is felfedeztem (20. ábra). Ilyen például, hogy az 1645 cm⁻¹ körül megjelenő szén-szén kettős kötésre jellemző rezgés a rövidebb ideig (24 óra) tartó hőkezeléssel előállított mintában (BIO-M3) nagyobb intenzitással jelenik meg. A legnagyobb eltérést az OH csoportra jellemző rezgések és a szénhidrogén-csoportok intenzitás arányában fedeztem fel. Ez információt nyújtott a biokomponensben lévő metilén-csoportokra jutó hidroxil-csoportok számáról, vagyis a minta polaritásáról. Összehasonlítottam az 3317cm⁻¹ megjelenő OH vegyértékrezgés és a 2924 cm⁻¹-nél jellemző metilén-csoport aszimmetrikus vegyértékrezgés intenzitásainak arányát (7. táblázat).

töltőanyag jele	(alkoholos) OH vegyértékrezgés		-CH ₂ - vegyértékrezgés		intenzitás arány (OH/CH ₂)
	cm ⁻¹	abszorbancia	cm ⁻¹	abszorbancia	
BIO-M2	33,7	0,070058	2924	0,101354	0,691
BIO-M3	33,7	0,126772	2924	0,105113	1,206
BIO-M6	33,7	0,145199	2924	0,113755	1,276

7. táblázat Metilén-csoport aszimmetrikus vegyértékrezgés összehasonlítása

A BIO-M3 jelű minta polaritása majdnem kétszerese a BIO-M2 jelű mintának az intenzitásarányok alapján, ami valószínűleg annak köszönhető, hogy rövidebb (24 óra) szárítási időtartamot választottam 105°C-on a BIO-M3 jelű minta előállításakor.



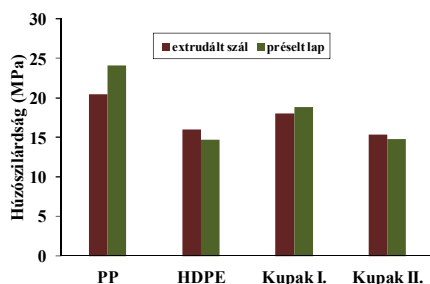
21.ábra BIO-M3 és BIO-M6 jelű töltőanyagok FT-IR spektrumának összehasonlítása (kék: BIO-M3; zöld: BIO-M6)

A szárításkor alkalmazott rétegvastagság hatását vizsgáltam a BIO-M3 és BIO-M6 minták esetében (21. ábra). Az FT-IR spektrumban a hidroxil- és metilén-csoport intenzitásarányában nem tapasztaltam jelentős különbséget (7. táblázat). Eltérés az 1738 cm^{-1} és 1645 cm^{-1} hullámszámoknál található rezgések egymáshoz viszonyított arányában volt. BIO-M3 minta esetében kevesebb telítetlen kettős kötés valószínűsíthető a karboxil-csoporthoz képest, mint BIO-M6 minta esetén.

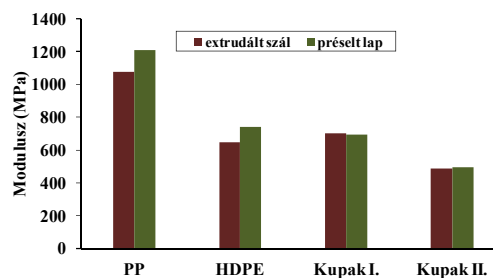
3.2. Kompozitok mechanikai jellemzői

3.2.1. Poliolefin típusának hatása

Kísérleti munkámat azzal kezdtem, hogy a keményítőtartalmú töltőanyagot, amelyet korábbi kísérleteim során PP mátrixban alkalmaztam, polietilén alapú kompozitok előállítására használtam is. Kereskedelmi forgalomban kapható polietilénből és ásványvizes palackokból származó polietilén kupakból is kompozitokat állítottam elő. Vizsgáltam az extrudált minták és préselt lapok húzó mechanikai jellemzőinek alakulását is (22. és 23. ábrák).



22. ábra Húzószilárdság alakulása a poliolefin típusának függvényében



23. ábra Modulusz alakulása a poliolefin típusának függvényében

A húzószilárdságot (22. ábra) tekintve a poliolefinek közül a PP-nek volt a legnagyobb húzószilárdság értéke az extrudált és préselt mintánál egyaránt. A HDPE húzószilárdsága a PP-hez képest extrudált szál esetén 22%-kal volt kisebb, préselt lap esetén pedig 64%-kal kaptam kisebb eredményt. Ez összhangban van a két kereskedelmi polimerre adatlap szerint megadott értékekkel.

A hulladék kupakok esetén sem kaptam jelentős különbséget az extrudált szál és a préselt minta értékei között. Ez azt jelenti, hogy a polimer a második hőkezelésre (extrudálás utáni préselés) nem volt érzékeny. Kupak I (kék) és Kupak II (zöld/sárga) az extrudált és préselt lap között mindkét esetben kb. 22%-os eltérést mértem a kereskedelmi HDPE húzószilárdságához képest.

Modulusz (23. ábra) vizsgálatakor is a PP-nél kaptam a nagyobb értékeket mindkét minta esetében. A tiszta HDPE-hez képest a Kupak I (kék) extrudált szálát vizsgálva 280 MPa-lal nagyobb értéket kaptam, viszont a Kupak II (zöld/sárga) kupaknál csökkenést mutatott 165 MPa-lal.

A préselt lapokat összehasonlítva a HDPE és a Kupak I (kék) között 50 MPa-os különbség volt, míg a Kupak II esetében 150 MPa csökkenést tapasztaltam. Az eltérő mértékű csökkenés valószínűleg az eltérő hulladék tulajdonságoknak volt köszönhető.

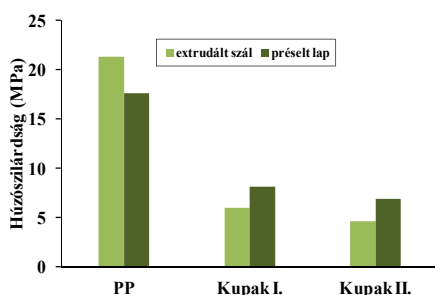
3.2.2. *Töltőanyag hatása különböző poliolefinekben*

A korábbi kísérleteimben alkalmazott KM-1 típusú töltőanyagot (BIO-M1) három poliolefin alapanyagban alkalmaztam és vizsgáltam a poliolefin változtatásának húzó jellemzőkre gyakorolt hatását. A kereskedelmi polietilénből nem tudtam kompozitokat előállítani, mert olyan magas feldolgozási hőmérsékleten kellett volna előállítani a mintákat, amelyen a keményítőtartalmú töltőanyag már jelentősen károsodik.

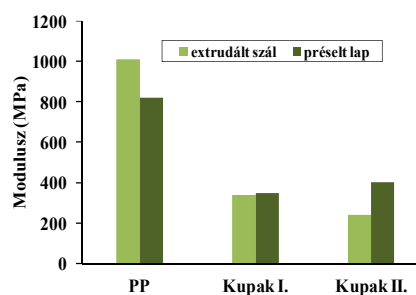
A keményítő tartalmú töltőanyagot is tartalmazó poliolefinok húzószilárdságának tanulmányozása (24. ábra) során azt állapítottam meg, hogy a tiszta PP alapanyagot tartalmazó minta mindkét esetben (extrudált szál és préselt lap) nagyobb húzószilárdsággal rendelkezik a HDPE alapú Kupak I (kék) és Kupak II (zöld/sárga) mintákhoz képest.

Extrudált szálaknál a PP-hez viszonyítva Kupak I és Kupak II esetében átlagosan 70%-kal kisebb értéket kaptam. Préselt mintáknál 55%-os volt ez a különbség.

Kupak I és Kupak II extrudált és préselt lap összehasonlításakor az egymáshoz viszonyított értékek mintegy 2 MPa különbséget mutattak. Viszont mindkét esetben a préselt lap húzószilárdsága volt nagyobb 2,3 MPa-lal. Ez azért fontos eredmény, mert azt jelenti, hogy a második hőhatás ellenére nem romlott a minták szilárdsága a keményítő tartalmú komponensek hatására.



24. ábra Húzószilárdság alakulása keményítőt is tartalmazó poliolefin típusának hatása függvényében



25. ábra Modulus alakulása keményítőt is tartalmazó poliolefin típusának hatása függvényében

Modulusz (25. ábra) esetében is a PP alapanyagot tartalmazó keményítő töltőanyagú mintának volt nagyobb az értéke mind extrudált szál, mind a préselt lap esetében. PP-hez viszonyítva az extrudált Kupak I (kék) és Kupak II (zöld/sárga) esetében ugyanúgy, mint a húzószilárdság esetében, jelentős (70%-os) csökkenés mutatkozott. Préselt lapnál ez valamennyivel kevesebb, mintegy 58%-kal volt kisebb a kupakokra jellemző érték. Extrudált szálak esetében Kupak I és Kupak II között a különbség 90 MPa körüli. A préselt lapok szintén nagyobb modulusz eredményeket adtak az extrudált szálhoz képest.

Arra a következtetésre jutottunk, hogy nem csak a keményítőtartalmú töltőanyag összetételét kell igazítanunk a polietilén alapanyaghoz, hanem hogy a kupak alapanyag esetén valószínűleg nem sikerült megfelelő keverési viszonyokat biztosítani az extrudálás során, ezért a csigakonfiguráció változtatását követően folytattam a kísérleti munkát.

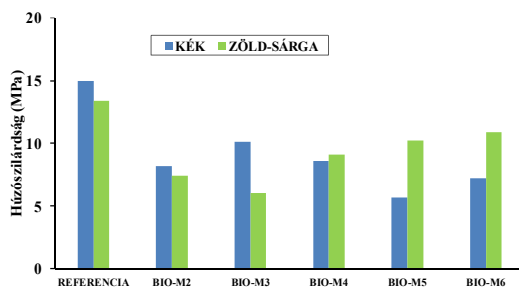
3.2.3. *Biológiailag lebomló töltőanyag hatása*

A különböző ideig hőkezelt keményítőtartalmú töltőanyagokat kék, illetve zöld/sárga összetételű, tanszéki szelektív hulladékgyűjtésből származó ásványvizes palackoktól elkülönített kupakokban alkalmaztam.

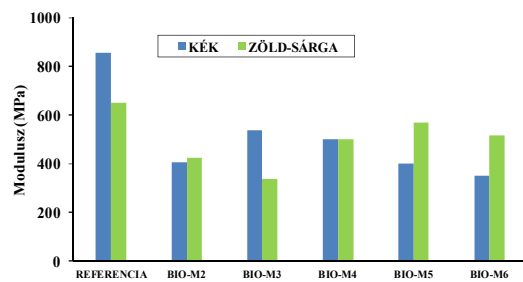
Vizsgáltam a különböző töltőanyagok típusának és a hulladék alapanyagának a húzó mechanikai jellemzőkre gyakorolt hatását extrudálás után és préselést követően is.

3.2.3.1. Húzó mechanikai jellemzők alakulása extrudált minták esetén

Az extrudált minták húzóvizsgálata során azt tapasztaltam, hogy a keményítőtartalmú komponensek bedolgozása egyértelmű csökkenést okozott a húzószilárdságban a kék és a zöld/sárga hulladék HDPE alapanyag esetén egyaránt (26. ábra). A referencia névvel ellátott minta a tiszta hulladék alapanyagból extrudált mintát jelöli.



26. ábra Húzószilárdság alakulása a biológiailag lebomló töltőanyag típusának függvényében



27. ábra Modulusz alakulása a biológiailag lebomló töltőanyag típusának függvényében

A keményítőtartalmú minta összetétele azonban jelentősen befolyásolta a csökkenés mértékét. Ezen belül a BIO-M4 és BIO-M5, valamint a BIO-M2, BIO-M3 és BIO-M6 minták hasonlíthatóak össze az értékelés során a keményítőtartalmú anyaghoz alkalmazott komponenseket tekintve.

A BIO-M4-es mintát 105°C hőmérsékleten 24 óráig, a BIO-M5 mintát viszont 48 óráig szárítottam a kompozitban történő felhasználás előtt. Azt figyeltem meg az FT-IR spektrumok alapján, hogy a töltőanyag végső szerkezetében különbség van, amelynek a hatása jelentős volt a kék kupakból előállított kompozit húzó jellemzői szempontjából. A BIO-M4 alkalmazásakor a referenciához képest 43%-kal, a BIO-M5 minta esetén pedig 62%-kal volt kisebb a kompozit húzószilárdsága. A zöld/sárga kupak alapanyag esetén ez a hatás ugyancsak jelentős volt, ugyanis a BIO-M4 jelű töltőanyagot tartalmazó kompozit húzószilárdsága 32%-kal volt kisebb, mint a referenciára jellemző érték. BIO-M5 töltőanyag alkalmazásakor pedig 24% volt a csökkenés. A kék kupakhoz

képest tehát kisebb mértékű tulajdonság romlást tapasztaltam mindkét töltőanyag esetén.

A BIO-M2 minta esetében a kupak alapanyag színe nem befolyásolta a húzószilárdságot. A BIO-M2 és BIO-M3 mintáknál, a kék alapanyagot tartalmazó mutatta a nagyobb értékeket, ez valószínűleg az eltérő szárítás időtartamának volt köszönhető. A BIO-M3 és BIO-M6 mintánál a kék kupak esetében a szárítás során alkalmazott rétegvastagság jelentősen befolyásolta az értékeket. A másik esetben (zöld/sárga kupak) a BIO-M3 minta jóval rosszabb eredményt produkált a BIO-M6 mintához képest.

A húzószilárdságot tekintve kék kupak alapanyag esetén a KM-2 összetételű töltőanyag alkalmazása a legelőnyösebb, és a töltőanyagot csak 24 órán keresztül kell 105°C-on hőkezelti (BIO-M3). KM-1 összetételű töltőanyag is előnyös lehet, ugyancsak 24 órás, 105°C-os hőkezelés esetén (BIO-M4).

A zöld/sárga kupak esetén a KM-1 töltőanyag az előnyös, akár 24 órát (BIO-M4), akár 48 órát (BIO-M5) hőkezelttem. A KM-2 összetételű, BIO-M3 jelű minta körülményei között előállított töltőanyag viszonyt előnyösen alkalmazható, ha a minta rétegvastagságát megváltoztatom (BIO-M6).

Modulusz vizsgálatokor (27. ábra) a BIO-M2 és BIO-M4 összetételű mintáknál nem volt jelentősége a kupak alapanyagának, mert mindkettőnél szinte egyforma értékeket kaptam. Az előbbi alkalmazásakor 400MPa, utóbbi esetén mintegy 500MPa nagyságú modulusz értékeket kaptam. Ez azt jelenti, hogy BIO-M2 esetében felére csökkent a jellemző, a BIO-M4 esetén pedig mintegy 23%-kal csökkent a modulusz. A referencia értékeket is figyelembe véve kisebb tulajdonságrontó hatást tapasztaltam a zöld/sárga kupak esetében.

Változást tapasztaltam viszont a BIO-M3, BIO-M5 és BIO-M6 mintáknál. Azt figyeltem meg, hogy a BIO-M5 jelű zöld/sárga alapanyagú mintánál a 48 órás szárítási idő volt a megfelelő, mert csak 80 MPa-lal kisebb értéket kaptam a tisztán hulladék alapanyaghoz képest. Ugyanakkor 70MPa-lal nagyobb értéket kaptam a BIO-M4 jelű ugyanolyan komponensekből előállított töltőanyagot tartalmazó mintához képest.

A BIO-M3 és BIO-M6 mintánál a kék kupak esetében az alkalmazott szárítási körülmények (időtartamok) nem voltak meghatározóak, hanem a rétegvastagság befolyásolta az értéket. 180MPa-os csökkenést okozott a BIO-M6 alkalmazása, zöld/sárga kupak alapanyagból előállított mintáknál is befolyásolt a szárított

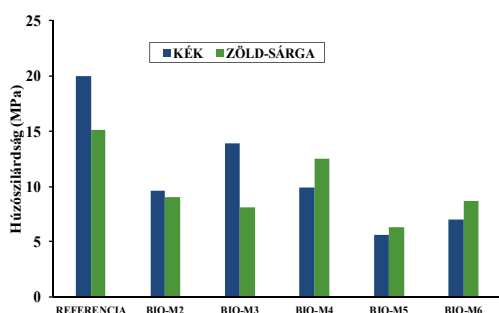
rétegvastagság. A modulusz változások mind kék, mind pedig zöld/sárga alapanyag esetén a húzószilárdságnál tapasztaltaknak megfelelően alakultak.

A BIO-M2 (48 óra) és BIO-M3 (24 óra) összehasonlításakor a kék kupak esetében a 24 órás szárítás volt a megfelelő, ekkor kaptam nagyobb értéket. A zöld/sárga kupak esetében viszont a BIO-M2-nél megfigyelt érték a 48 órás szárításnak volt köszönhető. A 48 óráig szárított töltőanyag alapján (BIO-M2) alkalmazásakor alapanyag típusától (szilárdságától) függetlenül kaptam a 400MPa körüli értéket. A szárítási idő csökkentésével (BIO-M3) jelentős volt a hatás közötti különbség az alapanyagtól függően.

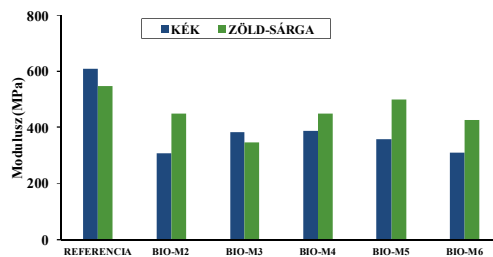
Azt a konklúziót vonhatom le az extrudált szálak modulusz eredményei alapján, hogy számomra a legmegfelelőbb összetétel a zöld/sárga alapanyag esetében, ha KM-1 jelű töltőanyagot és 48 órás szárítási körülményeket alkalmazok. Míg a kék kupak esetében a KM-2 jelű töltőanyag és 24 órás szárítási körülmények (BIO-M3) adták a legelőnyösebb értékeket.

3.2.3.2. Húzó mechanikai jellemzők alakulása préselt minták esetén

Ugyanúgy, mint az extrudált szálnál, a keményítőtartalmú anyag bedolgozása egyértelmű csökkenést okozott a húzószilárdságban, a kék, illetve a zöld/sárga alapanyag esetén egyaránt (28.ábra). Megfigyelhető az is, hogy a keményítőtartalmú minta összetétele jelentősen befolyásolta a csökkenés mértékét a préselt kompozitok esetén is.



28. ábra Húzószilárdság alakulása a biológiailag lebomló töltőanyag típusának függvényében



29. ábra Modulusz alakulása a biológiailag lebomló töltőanyag típusának függvényében

Megállapítható, hogy a BIO-M2 töltőanyag alkalmazásakor a polimer alapanyaga nem befolyásolta az értéket préselés hatására sem, hiszen ugyanúgy 9 MPa körüli értéket kaptam mindkét alapanyagra. Ez az érték körülbelül 2 MPa-lal volt nagyobb az

extrudált szálakra mért értékeknél. Ez azt jelenti, hogy bár jelentősen csökkent a húzószilárdság BIO-M2 jelű töltőanyag bedolgozásakor, a második feldolgozási lépés, azaz egy második hőhatás nem károsította a kompozitokat.

A BIO-M4 és BIO-M5 jelű töltőanyagok alkalmazásakor a szárítás időtartama jelentősen befolyásolt. Kék kupak esetén 9,9 MPa-t mértünk a BIO-M4 felhasználásakor, ami 51%-kal volt alacsonyabb, mint a 100%-ban kék kupakból előállított minta húzószilárdsága. Ugyanennél a keményítőtartalmú, de eltérő ideig hőkezelt (BIO-M5) alapanyagnál 72%-kal csökkent a minta húzószilárdsága. BIO-M4 esetében 21%, BIO-M5 esetében pedig 11% volt a különbség a kék, illetve a zöld/sárga alapanyagot tartalmazó mintákat összehasonlítva. Mindkét töltőanyagnál a zöld/sárga kupak alapú kompozitokra jellemző érték volt nagyobb. Ez alapján úgy tűnik, hogy a 48 óráig, 105°C hőmérsékleten történő szárítás számunkra nem előnyös, mert a BIO-M5 jelű töltőanyaggal drasztikus húzószilárdság csökkenés volt mérhető. Érdeemes azonban kiemelni, hogy BIO-M4 bedolgozásakor megközelíthető a zöld/sárga kupakra jellemző húzószilárdság, mindössze 17%-os különbség van a kettő között.

A húzószilárdság eredményeket tekintve a KM-2 összetételű töltőanyag szárítási körülményei (BIO-M2 (48 óra), BIO-M3 (24 óra) és BIO-M6 (24 óra)) nagy mértékben befolyásolták az előállított kompozitok tulajdonságait. A 105°C-on történő szárítás időtartamának változtatása kék kupak alapanyag esetén jelentős különbséget okozott. Míg a 48 órás 105°C-os szárítási időtartammal 10MPa alatti húzószilárdságot kaptam (BIO-M2), addig a szárítási idő 24 órára csökkentésével (BIO-M3) a töltőanyagot tartalmazó kompozit húzószilárdsága 13,9 MPa volt.

A zöld/sárga kupak alapanyag esetén gyakorlatilag nem volt jelentősége a szárítás időtartamának, mert egyformán kis húzószilárdság értékeket kaptam a BIO-M2 és BIO-M3 töltőanyag alkalmazásakor is (~ 9MPa).

A minta rétegvastagságának megváltoztatásával (BIO-M6) kék PE kupak esetén jelentősen csökkent a húzószilárdság, míg zöld/sárga kupaknál nem okozott különbséget a BIO-M3 töltőanyagot tartalmazó kompozithoz képest.

A préselt minták húzószilárdságát tekintve is az állapítható meg, hogy a kék kupakból származó darálékban a KM2 összetételű töltőanyag (BIO-2 és BIO-M3) alkalmazása az előnyös, különösen akkor, ha rövidebb ideig (24 óra) hőkezeltük 105°C-on (BIO-M3). KM-1 összetételű minta (BIO-M4 és BIO-M5) esetében kisebb húzószilárdság mintá állítható elő, és ez esetben is a rövidebb ideig tartó 105°C-os hőkezelés a jobb.

KM-2 összetételű töltőanyag a zöld/sárga kupak alapanyagban gyakorlatilag hőkezelési körülményektől függetlenül- mintegy felére csökkenti a húzószilárdságot. KM-1 töltőanyag (BIO-M4 és BIO-M5) alkalmazása előnyösebb, de csak, ha 24 órás hőkezelési időtartamot választunk a 105°C-os lépésnél.

A préselt minták modulusz eredményét (29. ábra) tekintve a BIO-M2, BIO-M3 és BIO-M6 mintánál a szárítás körülményei befolyásolták az értékeket. A BIO-M2 minta 48 órán át történő szárítása adta e minták közül a nagyobb értéket a zöld/sárga kupak esetében. Megfigyelhető, hogy a BIO-M2 és BIO-M5 mintánál a töltőanyag jelentősen befolyásolta az értékeket a különböző kupakok esetében. Mindkét töltőanyag esetén zöld/sárga kupakra kaptam a nagyobb modulusz értékeket megközelítőleg a 100% kupakra jellemzőeket. Kék kupak alkalmazásakor mintegy 20 %-os csökkenést tapasztaltam a zöld/sárga alapanyagból készített, ugyanezeket a töltőanyagokat tartalmazó kompozitokhoz képest. Ugyanakkor viszont fontos szempont, hogy a modulusz tekintetében legjobbnak mondható minta húzószilárdsága a legkisebb az összes minta közül. Kék kupaknál a BIO-M2 és BIO-M3 számú anyagnál 24 órás szárítási körülményeket alkalmazva kaptam a nagyobb értékeket. A BIO-M3 és BIO-M6 mintáknál különbséget találtam a kupak alapanyagoknál, valószínűleg a hőkezelt töltőanyag rétegvastagságnak köszönhetően.

Azt az eredményt vonhatom le a préselt minták moduluszát tekintve, hogy a zöld/sárga kupak esetében a KM-1 jelű töltőanyag és a 48 órás szárítási időtartam a megfelelő (BIO-M5). A kék kupakból előállított mintáknál KM-1 jelű töltőanyag a hőkezelési időtartamtól függetlenül előnyös lehet (BIO-M4 és BIO-M5), viszont itt a KM-2 jelű töltőanyagot alkalmazva (4MPa) a különbség a kettő között.

4. Összefoglalás

Kísérleti munkám során, a Tanszéken kidolgozott összetételű keményítőtartalmú töltőanyag alkalmazásának hatását vizsgáltam PE-ben. Megállapítottam, hogy a töltőanyag összetétele és aránya nagymértékben befolyásolta a kompozitok húzó tulajdonságait.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy mind a keményítőtartalmú töltőanyag összetétele, azaz az előállítás során alkalmazott hőkezelési időtartam, mind pedig a hulladék alapanyag típusa befolyásolta a húzó jellemzők alakulását. Az extrudálás során kék színű kupak alapanyag esetében a KM-2 összetételű töltőanyag alkalmazása volt az

előnyösebb és a 24 órán keresztül 105°C-on történő szárítás. A zöld/sárga színű kupak alapanyag alkalmazásakor viszont a KM-1 töltőanyag használata adta a jobb eredményt, amikor a keményítőtartalmú töltőanyagnak 48 órán át tartó 105°C-os szárítási hőmérsékletet biztosítottam.

Jelentős az a hatás, hogy a préselt minták esetében nem romlottak a húzó mechanikai jellemzők, annak ellenére, hogy újabb hőhatásnak tettem ki a keményítő tartalmú töltőanyagot tartalmazó kompozitot.

Mivel ezen kísérletek során kompatibilizáló adalékok hatását nem vizsgáltam, és a komponensek összeférhetőségének kritikus szerepe van a mechanikai tulajdonságok alakulásában, a későbbiekben a töltőanyag komponenseinek változtatása mellett ezen adalékok hatását is szeretném tanulmányozni.

5. Irodalomjegyzék

- [1] H.-J. Sue and S. Wang and J.-L. Jane *Morphology and mechanical behaviour of engineering soy plastics* **Polymer** **1997**, 38, 5035-5040.
- [2] Ming-Fu Huang, Jiu-Gao Yu, Xiao-Fei Ma *Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites* **Polymer** **2004**, 45, 7017-7023.
- [3] L. Avérous, C. Rringant, L. Moro *Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites* **Polymer** **2001**, 42, 6565-6572.
- [4] Shinji Ochi *Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fiber and starch-based biodegradable resin* **Composites Part A** **2006**, 37, 1879-1883.
- [5] Yongshang Lu, Lan Tighzert, Patrice Dole, Damien Erre *Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources* **Polymer** **2005**, 46, 9863-9870
- [6] F. LA Mantia: *Handbook of Plastics Recycling* 2006
- [7] Susan E. Selke, Indrek Wichman: *Wood Fiber/polyolefin composites* **Composites Part A** **2004**, 35, 321-326.
- [8] Károly Renner, János Móczó, Béla Pukánszky *Deformation and failure of PP composites reinforced with lignocellulosic fibers: Effect of inherent strength of the particles* **Composites Science and Technology** **2009**, 69, 1653-1659.
- [9] J. Móczó, B. Pukánszky *Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties* **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** **2008**, 14, 535-563.
- [10] L. Dányádi, T. Janecska, Z. Szabó, G. Nagy, J. Móczó, B. Pukánszky *Wood flour filled PP composites: Compatibilization and adhesion* **Composites Science and Technology** **2007**, 67, 2838-2846.
- [11] Dominkovics Z., Dányádi L. Pukánszky B.: *Falaszt erősítésű PP kompozitok- az erősítőanyag reaktív felületmódosítása* **Műanyag és Gumi** **2006**, **43**, 517-523.
- [12] Pataki P., Imre B., Földes E., Pukánszky B.: *Természetes anyagok a műanyagiparban- alapanyagok és adalékok* **Műanyag és Gumi** **2012**, 49, 12-18.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Varga Csilla, egyetemi adjunktusnak, hogy figyelemmel kísérte munkámat, és nagyon sok hasznos szakmai tanáccsal látott el annak elvégzése során, valamint, hogy segítette a TDK dolgozatom elkészítését. Szeretnék még köszönetet mondani Szakács Hajnalkának gyakorlati tanácsaiért és segítségéért.

Köszönettel tartozom még a MOL Ásványolaj-és Széntechnológiai Intézeti Tanszék dolgozóinak, akik mindvégig segítették munkámat. Különösen Lepsényi István és Horváth Dániel technikusoknak, laboratóriumi munkám során nyújtott segítségükért.

Jelen dolgozat a Baross Gábor Program (REG_KD_09_2-2009-0026) és a TÁMOP-4.2.2/B-10/1/-2010-0025 projektek keretében készült. A TÁMOP-4.2.2/B-10/1/-2010-0025 projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

2012. november 5.

.....

Szluka Nikoletta