



**XXXII. OTDK
2015**

Kémia és Vegyipar Szekció



Olefin–maleinsav–anhidrid
kopolimer alapú kompatibilizáló
adalékok alkalmazása hulladék
PET/HDPE blendek
összeférhetőségének javítására

Készítette:

Kis-Jakab Kálmán

Vegyésszmérnök, 4. évfolyam

Témavezető:

Dr. Varga Csilla

Egyetemi adjunktus

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

Tartalomjegyzék

Rövidítések	3
1 Irodalmi rész	4
1.1 Hulladékhasznosítás	4
1.2 Műanyagok	8
1.2.1 Polietilén-tereftalát (PET)	9
1.2.2 Polietilén (PE)	10
1.3 Polimer blendek	13
1.4 Összeférhetőség javításának módszerei	14
1.5 PET újrafeldolgozásának lehetséges módszerei és hatásai	16
2 Célkitűzés	20
3 Kísérleti rész	20
3.1 Felhasznált alapanyagok	20
3.2 Blendek előállítása	21
3.3 Vizsgálati módszerek	22
3.3.1 Húzó jellemzők meghatározása	22
3.3.2 Charpy ütve hajlító vizsgálat	22
3.3.3 Reológiai vizsgálatok	23
4 Eredmények értékelés	23
4.1 Alapanyag jellemzők meghatározása	23
4.2 Kompatibilizáló adalék hatása	25
4.3 Feldolgozási módszer hatása	29
5 Összefoglalás	33
6 Irodalomjegyzék	34
7 Köszönetnyilvánítás	36
Mellékletek	37

Rövidítések

Jelölés	Megnevezés
ABS	Akrilnitril-butadién-sztirol
EPDM	Etilén-propilén kaucsuk
HDPE	Nagy sűrűségű polietilén
LDPE	Kis sűrűségű polietilén
LLDPE	Lineáris kis sűrűségű polietilén
MFI	Folyásindex (Melt Flow Index)
PA	Poliamid
PBT	Poli(butilén-tereftalát)
PE	Polietilén
PET	Poli(etilén-tereftalát)
PF	Fenol-formaldehid
PS	Polisztirol
PUR	Poliuretán
PVC	Poli(vinil-klorid)

1 Irodalmi rész

1.1 Hulladékhasznosítás

Természetvédelem, tiszta környezet, védj a Földet! Ezeket a jelmondatokat egyre többet hangoztatjuk, egy egészségesebb világ elérésének érdekében. De vajon hogyan törekszünk, és törekszünk-e egyáltalán ennek elérésére?

Erre a válasz egyrészt a környezeti szabályok és direktívák bevezetése, amely az ipari termelést szabályozza, másrészt a lakosság hulladékainak szelektív gyűjtése.

Az ipari termelés folyamán a környezet óvására több fázison is lehetőség nyílik, nyersanyag kitermelésekor, alapanyag vagy késztermék szállításkor, gyártás folyamán és értékesítés után is.

A direktívák betartása gazdasági szempontból is célszerű, mivel a termelés során keletkezett hulladékok újrahasznosításával plusz profitra tehetnek szert a vállalatok.

2010-ben a világon napi 3,5 millió tonna hulladék keletkezett, és ez az érték folyamatosan nő, 2025-re elérheti a napi 6 millió tonnát is, amelynek a tárolása, újrahasznosítása egyre nagyobb problémát jelent világszerte. A hulladék termelése főleg a fejlett és dinamikusan fejlődő országokban, azon belül a városokban jelentős, mert a városi termelés akár négyszerese is lehet a vidéki termelésnek. A növekvő problémára azonban már egyre több település, ország tesz ellenlépéseket. A kaliforniai San Francisco például kitűzte célul, hogy 2020-ra a mostani 55 %-os hulladékfeldolgozást 100 %-ra növeli. Példa értékű a japán Kawaszaki is, ahol évente 565 ezer tonnával több hulladékot dolgoznak fel, mint amennyit termelnek.

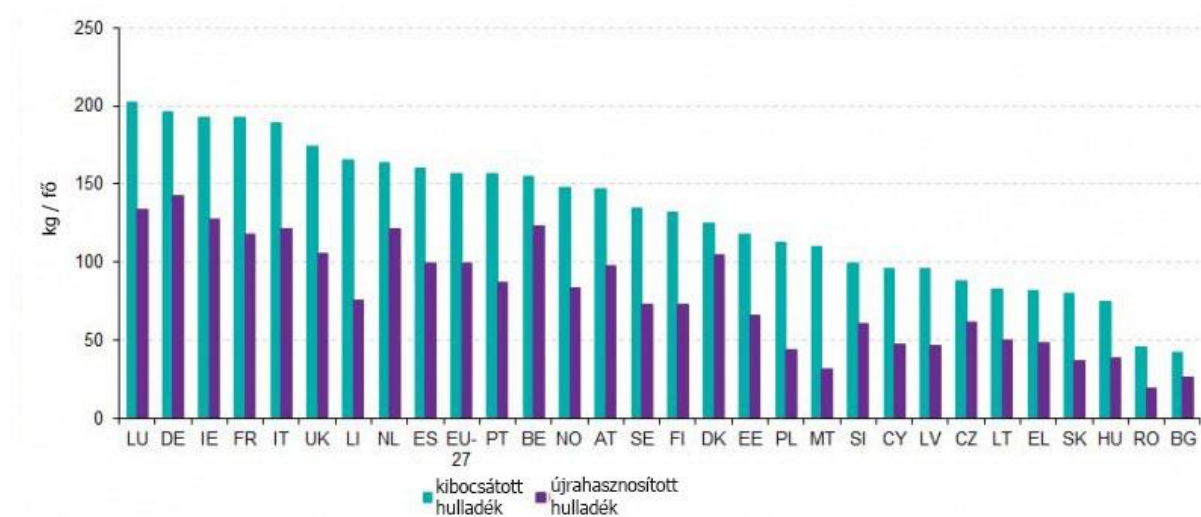
Az Európai Unióban is szabályzat írja elő a hulladék kibocsátását, szelektív gyűjtését és feldolgozását. A legutóbbi rendeletet 2008-ban írták elő minden uniós tagállamnak, azaz a Hulladék Keretirányelv rendelkezésének átültetését 2010-ig, amit Magyarországon kicsit megkésve, de sikerült bevezetni. A hulladékról szóló (2012. évi CLXXXV.) törvény 2013 január 1-én lépett hatályba, amely előírja többek között a gyárak kötelező szelektív hulladékgyűjtését, valamint tiltja az elhelyezés céljából való veszélyes hulladék behozatalát.

[1.]



A környezetszennyezés egyik fő szegmensként a műanyag hulladékokat tartjuk számon, melyeknek lebomlása több száz év is lehet. Például egy PET palack teljes lebomlása akár 450 évig is eltarthat. A műanyag hulladék elhelyezése így plusz földterületeket és vízfelületeket igényelhet, ráadásul a bomlásuk során keletkezett vegyületek szennyezhetik is ezeket a területet.

Mit lehetne tenni annak érdekében, hogy megállítsuk a műanyag hulladékok termelését? Egyszerű a válasz: Hasznosítsuk újra! Ha egyszer meg tudtuk enni a joghurtot a dobozából, miért ne ehetnénk meg még egyszer abból? Ennek azonban nem olyan könnyű a megvalósítása, hiszen egy nagy problémába ütközünk (ha a higiéniát nem is vesszük figyelembe), a műanyag szelektivitásába. Ugyanis nem sokan viszik vissza a joghurtos poharat személyesen a gyártóhoz, hogy újratöltsék. A szeparálás megvalósítása két lépcsőben történik, első fokon a műanyagot a többi hulladéktól, másodfokon a különböző típusú, fajtájú, tulajdonságú műanyagokat különítik el egymástól.



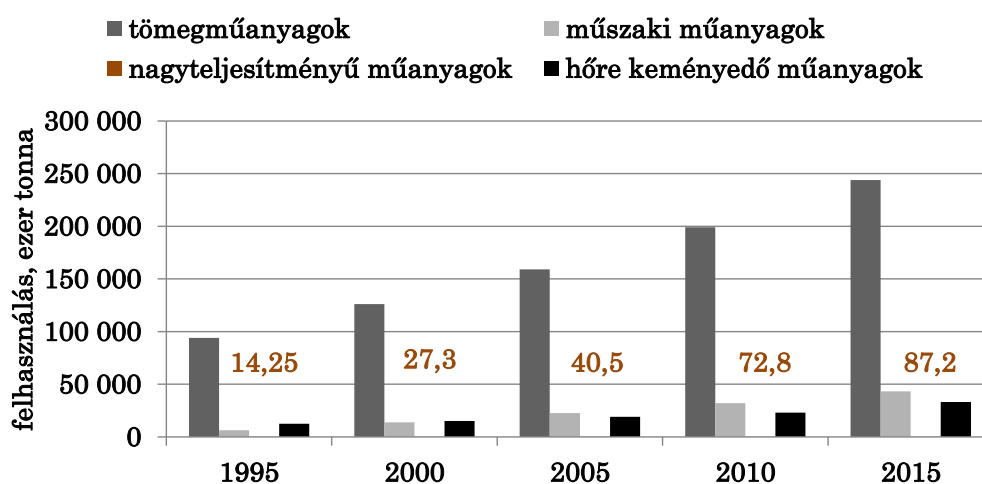
1. ábra Európai Unió tagállamonkénti hulladék termelése és újrahasznosítása

A környezettudatos országokban az elsőfokú elkülönítésre, azaz a műanyagot más anyagtól való szétválasztására mára nem csak lehetőséget teremtettek, hanem előírásokat is bevezettek, melyek szabályozzák a gyárak szelektív hulladékgyűjtését, valamint lerakó/gyűjtő helyek elérhetőségét magánszemélyek számára. Hazánkban sajnos a kiépítettség és lehetőség ellenére a szemét 25 %-a kerül szelektív hulladékgyűjtésre, ezzel az uniós tagállamok sorában az utolsók között szerepel Magyarország (1. ábra). [2.]



2. ábra A szelektív hulladékgyűjtés

Egy amerikai felmérés szerint az elmúlt majdnem 60 évben a műanyagtermelés 1,5 millió tonnáról 245 millió tonnára nőtt a világon (3. ábra). Európa ennek mintegy 25 %-át produkálja [2.].



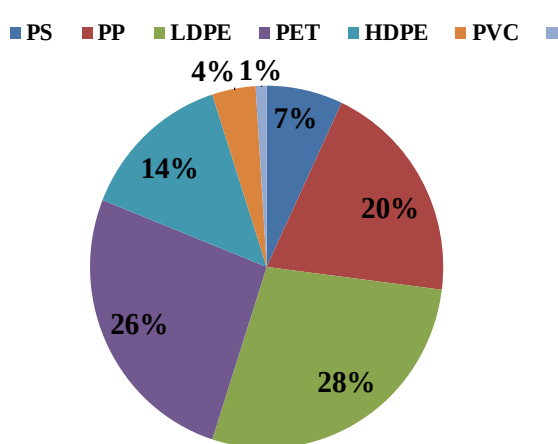
3. ábra A műanyag felhasználás alakulása világszerte

A PET néven közismert palackokon nyomon követhetjük a változásokat. Az első PET palack már az 1970-es években fogyasztói kézbe került, újrahasznosításának azonban kellett egy kis idő, hogy felzárkózzon, de ahogyan nőtt a legyártott PET palackok mennyisége, úgy nőtt az igény az újrahasznosításra is [2.,3.].

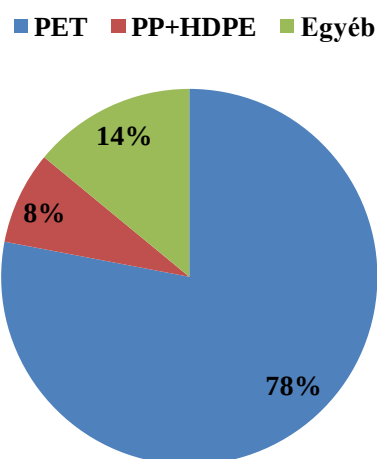
Az 1970-es években a felhasznált PET mennyisége elenyésző volt a mai értékhez képest, mára azonban az egyik legfontosabb műszaki műanyaggá vált elsősorban annak köszönhetően, hogy a palackgyártásban elterjedten alkalmazzák [3.].

Csak Magyarországon 40.000 tonna PET-et használnak fel palackfűvásra évente. A jövőben várható, hogy ez az érték még emelkedni fog, hiszen 2015-re már évi 28 millió tonna PET-felhasználást jósolnak világszerte [4.,3.].

Magyarországi viszonylatban évente 4,5 millió tonna települési szilárd hulladék keletkezik. Ehhez képest 700 ezer tonna az éves műanyagtermelés, amelynek közel 40 %-a (kb. 250 ezer tonna) csomagolási céllal készül (4. ábra). A felhasznált műanyag típusok köre igen széles, a hulladékok szelektív begyűjtése, illetve hasznosítása azonban csak néhány, a lakosok számára is jól felismerhető típusra megoldott, vagy gazdaságosan megoldható. A 2012-es évben lakosságtól szelektíven begyűjtött műanyag hulladékok fajtánkénti megoszlását mutatja az 5. ábra [1.,3.].



4. ábra Műanyag csomagolás kibocsátás és saját célú felhasználás Magyarországon (2012) [1.]

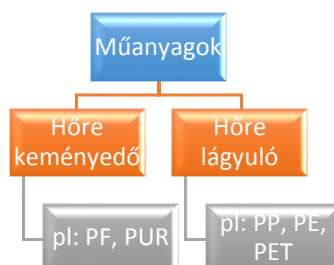


5. ábra Lakosság szelektív hulladékgyűjtés típusonkénti megoszlás 2012-ben [1.]

A legnagyobb mennyiségben a PET palackot gyűjtötte a lakosság, a kép azonban nem olyan pozitív, ha azt nézzük, hogy az összesen begyűjtött mennyiség nem érte el a 17 ezer tonnát. Ez a csomagolási célú műanyag kibocsátásnak csak 6,5 %-a volt. Az Európai Unió által elvárt minimális arányt ugyan teljesítettük, de csak azért, mert ezt a mennyiséget kiegészítette még ipari oldalról 45 ezer tonna csomagolási műanyag hulladék [1.]. Ez azonban a lehetőségekhez képest mégis nagyon alacsony. Különösen akkor, ha figyelembe vesszük azt, hogy egy 2011-es felmérés szerint az amerikai lakosság a műanyag palackoknak már legalább 94%-át képes újrahasznosítani, és 2011-ben több mint 2,6 milliárd fontnyi, azaz mintegy 1,3 millió tonna műanyag palackot hasznosítottak újra [2.,3.,5.].

1.2 Műanyagok

A műanyagok kémiai szerkezetük szerint mintegy 70 csoportba sorolhatók (a polimer blendeket és az adalékolt műanyagokat is hozzávéve, körülbelül 500 csoporttal számolhatunk). Alapvetően a ciklikus hő hatására mutatott viselkedésük alapján, két fő csoportba osztjuk őket, hőre keményedő és hőre lágyuló műanyagok [6.,7.].



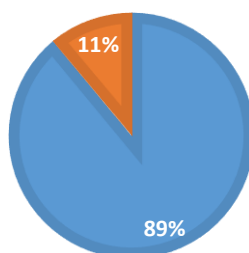
6. ábra A műanyagok csoportosítása hővel szembeni viselkedésük alapján

Az ismételt hő hatására is szilárd állapotban maradó (legfeljebb bomló, degradálódó) műanyagok a hőre keményedő műanyagok (nevezik még duroplasztoknak, térhálós- és hőre nem lágyuló műanyagoknak is). Legfontosabb sajátysága a térhálós szerkezet. A csoport nevét is onnan kapta, hogy régen ez a térhálósodás csak magas hőmérsékleten ment végbe, azonban ma már a technológia előrehaladtával számos duroplaszt típus szobahőmérsékleten is térhálósítható. A hőre nem lágyuló polimerek túlnyomó többségében a polimert alkotó molekulaláncokat elsődleges, kovalens keresztkötések kötik össze egymással, és az anyagdarab egyetlen óriásmolekulának tekinthető. A polimer nem tud olvadt állapotba kerülni a keresztkötések kialakulása után, hiszen azok megakadályozzák a makromolekulák egymáshoz képesti elmozdulását, vagyis a folyást. A kovalens kötések nagy összetartó energiája miatt az ilyen térhálós polimerek viszonylag magas hőmérsékletig hőállóak [6.].

A hőre keményedő műanyagok kiemelkedő képviselői az epoxi poliészter és vinil-észter gyanták, fenoplasztok, egyes poliuretán típusok.

A hőre lágyuló műanyagok ismételten megolvasztható anyagok (termoplasztikus), a polimer molekulái közt másodlagos erők jellemzőek, amelyek viszonylag alacsony hőmérsékleten felbomlanak, és az anyag olvadt, nagy viszkozitású ún. ömledék állapotba kerülnek. Ezért feldolgozásuk egyszerű képlékeny alakítás (fröccsöntés, extrúzió, kalanderezés, melegen /vákuummal/- formázás stb.). Ez a csoport adja a szintetikus polimerek legsikeresebb, legnagyobb volumenben gyártott hányadát.

■ Hőre lágyuló ■ Hőre keményedő

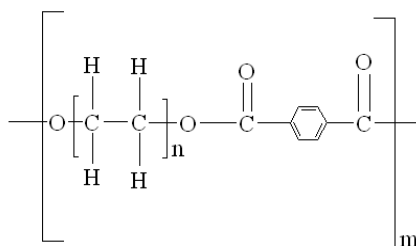


7. ábra Hőre lágyuló, és hőre keményedő műanyagok gyártása 2014-ben (összes termelés 325 millió tonna)

A hőre lágyuló műanyagok sikerének kulcsa tulajdonságaikban rejlik, hiszen szilárdságuk kitűnő, hőállóságuk kiemelkedő, valamint a kúszás- és feszültségrelaxáció lecsökkentésében mutatott műszaki előnyeik is kitűnőek. Ezért találjuk a hőre lágyuló csoportjában a legjobb mátrixanyagokat a nagyszilárdságú kompozitokhoz is. Legismertebb képviselői a polietilén (PE), polipropilén (PP), poli(vinil-klorid) (PVC) és a PET [7.].

1.2.1 Polietilén-tereftalát (PET)

A poli(etilén-tereftalát)-ot (PET) először 1941-ben állították elő, ipari termelése 1953-ban kezdődött meg. A hőre lágyuló műszaki műanyagok egyik leggyakoribb és legfontosabb képviselője. A poliészterek csoportjába soroljuk, hiszen főláncuk észtercsoportot (-COO-) tartalmaz (8. ábra), ezen belül a részlegesen kristályos polimerek közé tartozik, mert vannak benne kristályos és amorf részek egyaránt [6.].



8. ábra PET monomere (n=1)

Az amorf szerkezetnek oka a PET-ben lévő gyűrűk miatti alacsony üvegedési hőmérséklet (90 °C), valamint a kis mobilitás [8.]. Mivel a PET kristályok növekedési sebessége nagyon lassú, a feldolgozási paraméterekkel befolyásolható a kristályos és az amorf részek aránya. Gyors lehűtéssel amorf anyagot lehet előállítani, 70 °C felett azonban elkezdődik a kristályosodás. Az amorf szerkezetű PET-et palackfúvásnál, a nagyobb kristályossági fokkal rendelkezőt pedig nagyobb teljesítményű termékekhez alkalmazzák [6.,9.].

A részlegesen kristályos PET keménysége, kopásállósága nagy, sűrűdési tulajdonságai jók, tartósan hőálló, vegyszerálló és gázzáró. Olvadáspontja 260-270 °C. Jellemző tulajdonságai a kis vízfelvétel (0,5 %), kiváló mechanikai és elektromos tulajdonságok, jó méretstabilitás, kis kúszási hajlam. Hő- és hidegállósága jó, tartósan igénybe vehető -60-130°C közötti hőmérséklet tartományban. Mikroorganizmusoknak, UV-sugárzásnak ellenáll. Gyenge savak, lúgok, olajok, zsírok és aromás szénhidrogének nem támadják meg, csak oxidáló ásványi savak roncsolják, lúgoldatok, fenol, krezol és származékaik oldják [10.].

Az amorf típus víztiszta, fényes felülettel rendelkezik. Körülbelül 65°C-ig használható hosszabb ideig. Méretstabilitása jó, de vegyszerállósága gyengébb a kristályos típusokhoz képest, feldolgozás során jellemző zsugorodása kicsi. A legtöbb tulajdonságát tekintve megegyezik a részlegesen kristályos típussal [11.].

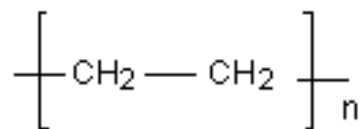
1.1. táblázat A poli(etilén-tereftalát) tulajdonságai

Tulajdonság	Érték
Sűrűség (g/cm ³)	1,3
Üvegedési hőmérséklet (°C)	95
Olvadáspont (°C)	255
Rugalmassági modulusz (GPa)	2,47-3
Nyakképződési deformáció (%)	3-4

A PET felhasználása széleskörű a jó tulajdonságainak, és feldolgozási kezelhetőségének köszönhetően. Legfontosabb felhasználása a textilipar, ahol alapanyagként (műszál) alkalmazzák, valamint az élelmiszeripar, ahol palackok, evőkészletek, csomagolófóliák formájában fordul elő. De találkozunk vele az elektromosiparban szigetelőként, kapcsolóként, a járműiparban a közlekedési eszközök alkatrészeiként, és gyakran megfigyelhetjük precíziós mechanikai eszközök alkatrészeként is [6.].

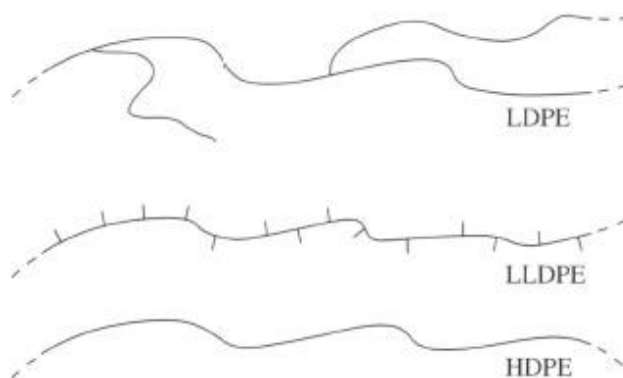
1.2.2 Polietilén (PE)

A polietilén (PE) a legnagyobb tömegben előállított szintetikus polimercsalád, a poliolefinek közé tartozik. 1933-ban állították elő először etilén és benzaldehid nagynyomású reakciójával (9. ábra). Ipari termelése 1939-ben indult el. Főként a hadiiparban használták kiváló szigetelő hatása miatt. Manapság a műanyaggyártás 29-30 %-át teszi ki a polietilén gyártása [6.].

**9. ábra PE monomere**

A különböző PE típusokat sűrűségük alapján csoportosítják, hiszen szorosan összefügg az egyes típusok molekulaszervezetével és alkalmazástechnikai tulajdonságaival. Három fő típusa (10. ábra) [6.,12.]:

- kissűrűségű, LDPE
- nagysűrűségű, HDPE
- lineáris kissűrűségű, LLDPE

**10. ábra PE három fő típusa**

A kissűrűségű polietilén (LDPE) gyártását az iparban nagy nyomáson (150-350 MPa), magas hőmérsékleten (80-300 °C), kb. 100 ppm koncentrációjú oxigén, vagy peroxid iniciátorok mellett végzik. Az LDPE viszonylag kis sűrűségét (0,92 g/cm³) a viszonylag kismértékű kristályosság (40-65 %) okozza. Ez pedig abból következik, hogy az LDPE lánc elég sok elágazást tartalmaz: 1000 szénatomra 15-30 darab rövid (2-5 szénatomos) elágazás jut, ami (nyilván) gátja a kristályosodásnak [6.].

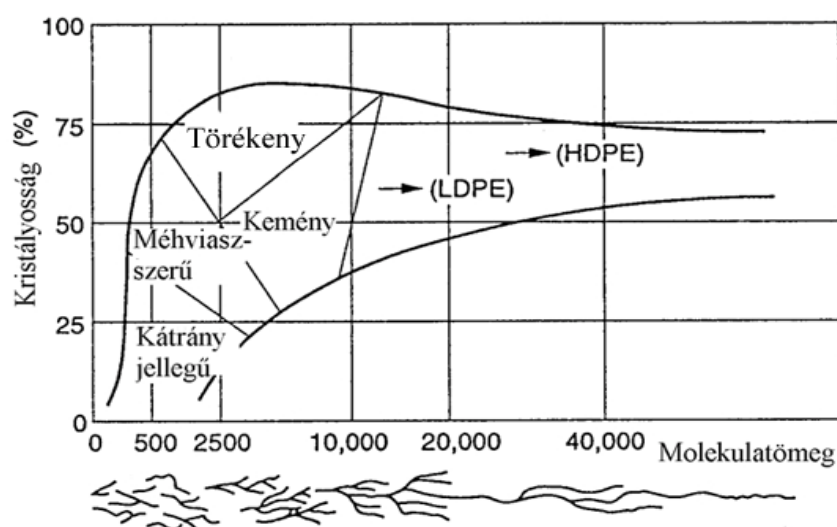
A nagysűrűségű polietilént (HDPE) kisnyomású technológiával állítják elő különböző katalizátorok alkalmazásával. A Ziegler-eljárással 0,2-0,4 MPa nyomáson 50-75 °C-os hőmérsékleten képződik HDPE, a Phillips-technológia közepes nyomású (3-4 MPa), 90-160 °C hőmérsékletű eljárás. Katalizátorként króm-trioxidot használnak. Az alkalmazott hőmérséklettől függően homogén (120-160 °C) vagy kicsapásos (90-100 °C) oldatpolimerizáció játszódik le. A keletkezett polimer szabályos szerkezetű, alig tartalmaz elágazásokat (3 metilcsoport 1000 szénatomonként) [6.].

A lineáris kissűrűségű polietilén (LLDPE) a további katalizátor kutatások eredménye. A Phillips Petroleum Co. eljárásában Cr-, Ti- és Mg-vegyületekből összeállított katalizátorral szintén heterofázisú oldatpolimerizációt folytatnak le, amelyben nemcsak etilén monomert, hanem 3-5 % hexén-1 monomert is használnak. Az oldat polimerizációt 2,5-10 MPa nyomáson, 25–300 °C-on végezik szénhidrogénes közegben. Az LLDPE tehát tulajdonképpen kopolimer, amelyben a hexén monomer mindenképpen (rövid) oldalláncokat eredményez, mégis ez a PE fajta az LDPE-nél magasabb szintű szabályosságot és jobb mechanikai tulajdonságokat eredményez [6.].

1.2. táblázat A PE három fő típusának összehasonlítása [13.].

Tulajdonság	LDPE	HDPE	LLDPE
Sűrűség (g/cm ³)	0,910-0,925	0,935-0,960	0,918-0,940
Olvadáspont (°C)	110-120	130-140	110-120
Húzószilárdság (MPa)	7,5-14,0	14,5-38,0	10,0-17,5
Szakadási nyúlás (%)	90-800	90-800	400
Keménység (Shore D)	45	65	55

A PE használata a kiváló tulajdonságai miatt terjedt el a hétköznapi életben és az ipar területein egyaránt. A különböző szerkezetű polietilének más és más tulajdonságokkal rendelkeznek. Az eltérések alapvető oka a molekuláris szerkezetben keresendő. Az elágazások gátolják a makromolekulák szoros, hosszú távú rendezettségének kialakulását. Ebből következik, hogy a kristályossági fok és természetesen az ezzel összefüggő tulajdonságok (olvadáspont, sűrűség, gázáteresztő képesség stb.) eltérőek (11. ábra).



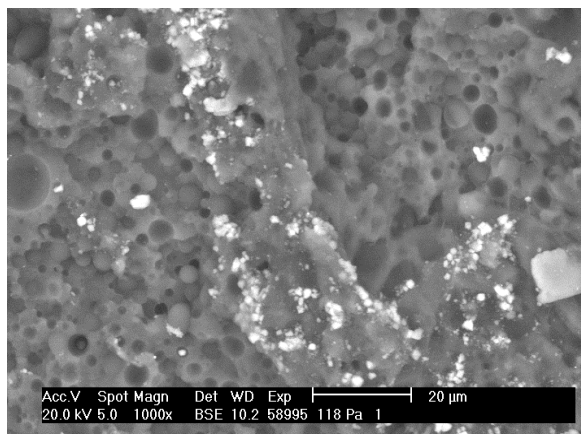
11. ábra Az etilén polimerek családja a kristályosság és a móltömeg függvényében (az elágazottság jelölésével)

A PE vékony rétegben áttetsző, parafinszerű tapintású műanyag. Az amorf részeknek köszönhetően hidegállósága kiváló ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), viszont mechanikai tulajdonságai gyengék, rugalmassági modulusza és szakítószilárdsága a hőre lágyuló műanyagok között a legkisebb. A PE vegyszerállósága kiváló, szobahőmérsékleten nincs oldószere, csak magasabb hőmérsékleten (kb. $60\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$) támadják meg szerves oldószerek, valamint koncentrált oxidáló jellegű, erős savak. Elektromos szigetelőképessége igen nagy, és kúszóáram szilárdsága is kitűnő. Gázzáró képessége rossz, csak vízgőzzel szemben jó. Meggyújtva könnyen ég [6.].

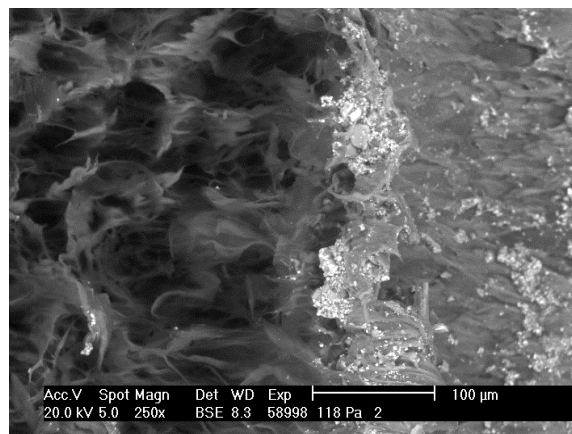
1.3 Polimer blendek

Polimer blendnek nevezzük a legalább két polimerből vagy kopolimerből álló keveréket. A keverési arány többnyire 10:90 és 50:50 % közötti érték, de minden makromolekuláris komponensnek több mint 2 $\text{m}/\text{m}\%$ -ban jelen kell lennie. Ha az összekevert polimerek egyike minimális mennyiség alatt van, akkor az már adaléknak tekinthető. A polimer blendek komponensei lehetnek lineáris, elágazó vagy térhálós szerkezetű polimerek, illetve kompozitok, amelyek nem kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz [6.].

Általában az egyik komponens jobban összefüggő fázist, úgynevezett mátrixot alkot, amiben eloszlik (finoman diszpergálva) a másik polimer, tehát a blendek alap összetartását az okozza, hogy a hosszú szénláncok fizikailag összegabalyodnak, így létrehozva az egymásba hatoló és félig egymásba hatoló hálót (12. ábra, 13. ábra). Normál esetben polimer-polimer elegyedése nem jön létre, ezt egy úgynevezett elegyedési küszöb korlátozza, amely sok változótól függ, mint például az összetétel, a molekulatömeg, a hőmérséklet, a nyomás. Az elmúlt évtizedek kiterjedt kutatásai során több mint 1600 elegyedési kritériumot sikerült azonosítani a két, három vagy négy komponenst tartalmazó blendek esetében, így ezt a területet gyakorlatilag a nem elegyedés uralja. Mivel ritkán alkalmazható egy blend, mert sem mechanikai, sem pedig feldolgozási jellemzők tekintetében nem kedvező, ezért általában kiegészítik olyan adalékokkal, amelyek kapcsolatot létesítenek mindkét polimerrel, egyfajta „hidat képezve” [6., 14., 15.].



12. ábra Jól összeférhető komponensek a blendben



13. ábra Kevésbé elegyedő komponensek a blendben

A polimerek kutatása során kiderült, hogy ismert polimerekből keveréssel előállíthatunk azért jó tulajdonságú anyagokat is. Összetett gazdasági és műszaki problémákra egyszerű megoldást jelenthetnek ezek a keverékek, épp ezért a polimer blendek ma a tudományos és ipari érdeklődés középpontjába kerültek. Már számos blendnek kereskedelmi szempontból is jelentősége van, ilyen például a PET/PA újrahasznosított műanyagokból gyártott pántolószalagok.

A polimer blendek műanyag-műanyag, műanyag-gumi és gumi-gumi csoportokba sorolhatók. Segítségükkel a sokkal drágább anyagok felhasználása csökkenthető és/vagy a tulajdonságok is javíthatók. Lehetőség van az ütésállóság növelésére (pl. EPDM), a vegyszerállóság javítására (pl. PE), hőállóság korrigálására (pl. PA). Sokszor használnak blendeket a feldolgozhatósági tulajdonságok optimalizálására, így például a nagy hőállóságú polimerek alacsonyabb hőfokon, gazdaságosan fröccsönthetők, extrudálhatók. Amely polimerek között szinergikus kölcsönhatások alakulnak ki, azokból nagy teljesítményű anyagokat lehet fejleszteni. Az ipari műanyag hulladékok újrahasznosításában is nagy szerepe lehet a polimer blendeknek, hiszen a polimerek széles skálája megtalálható ezekben, valamint a szelektálás pontosságára nem kell sok energiát fordítani, illetve sok esetben az adalékok eleve megtalálhatók a hulladékban [6.].

1.4 Összeférhetőség javításának módszerei

Két vagy több jó tulajdonsággal rendelkező polimer összekeverésekor ritkán alakul ki szoros kapcsolat a komponensek között. Az ilyenkor keletkezett inhomogén massa egyes komponensei veszítenek tulajdonságaikból, nem jön létre közöttük kapcsolat, és az eredményül kapott elegy funkcióját veszti. A blendeknél olykor elég, hogy az alkotó molekulák

összegabalyodnak, így hozva létre egy szilárd műanyagot, de az alkotó elemek között egyéb kölcsönhatás nem jön létre.

A kapcsolat hiányának oka az alap polimerek, vagy kopolimerek molekulái felépítésének funkciós csoportjaiban keresendő. Ha eltérő ionos szerkezettel rendelkeznek ezek a csoportok, akkor nem jön létre kémiai kötés, vagy kisebb ráhatással megszűnik az. Gyakorlatilag a műanyagok feltalálása óta foglalkoznak ennek a problémának a megoldásával, ennek köszönhetően mára rengeteg lehetőséget (pl. adalékot, feldolgozási technológiát) dolgoztak ki az ilyen anyagok összeférhetőségének javítására. Ilyenkor általában létre kell hoznunk egy „hidat” a műanyagot alkotó komponensek között, és javítani kell a komponensek egymásban való oldhatóságát.

A hőre lágyuló műszaki műanyagok közül a leggyakrabban a következő polimereket alkalmazzák blendként, a PET, a PA vagy az ABS. Ezeket kombinálhatjuk egymással is vagy más hőre lágyuló műanyagokkal, mint pl. PE és PP, vagy nagy teljesítményű műanyaggal, poliszulfonnal bár ez kevésbé gyakori [19.,20.].

A komponensek közötti kapcsolat kialakítására többféle módszerrel történhet. A nem elegyedő blendekben nem-reaktív ojtott vagy blokk-kopolimerek eredményesen alkalmazhatók kompatibilizátorként [18.]. Ezeket a kopolimereket tekinthetjük felületi ágensnek a blendekben, mivel a felületen koncentrálnak és emulgálószerként működnek. A magas koncentráció miatt nincs esélyük, hogy a felületen mozogjanak vagy, hogy a mátrixban micellákat alkossanak. Ráadásul a legtöbb ojtott vagy blokk-kopolimer, melyet kompatibilizáló adalékként alkalmazhatunk, az előkészítési folyamatuk miatt a kereskedelmi forgalomba nem nagyon található meg. Emiatt vezették be alternatívaként, a reaktív blend technológiát, hogy kompatibilizálják az alkotó polimereket [18.]. Ilyenkor funkciós csoportokat alakítanak ki a feldolgozás során, melyek képesek egy vagy több komponenssel is kapcsolatot létesíteni. Ezek az „in situ” kopolimerek általában a felületen helyezkednek el és így alakítanak ki kapcsolatot a két polimer komponensei között. A blendekben alkalmazott funkciós csoportok a mátrixok összeférhetőségét javítják. A kopolimerek és kapcsoló ágensek tartalmazhatnak anhidridet vagy epoxi csoportot, leggyakrabban azonban amin vagy karboxil csoportot tartalmaznak, de alkalmaznak oxazolint is. Ezek javítják a felületi adhéziót és mechanikai tulajdonságokat [18.].

A hulladék újrahasznosításban elég gyakran alkalmazzák a PET/PP polimer keveréket, mivel nem kell szétválasztani őket és a feldolgozási költségük is így sokkal kedvezőbb. Ha az eltérő összetételű PET/PP hasznosításakor a feldolgozási profilon nem változtatunk, ikercsigás extruderben 250 °C-on 150-500 csigafordulatszámmal előállítva a két polimer között gyenge kölcsönhatás alakult ki a blendben. A felületkezelt gumi adagolásával a kölcsönhatás javul a

PET és a PP között, ennek hatására jelentősen megváltoznak a kompozit tulajdonságai és kiváló mechanikai tulajdonságok érhetők el (58 MPa húzószilárdság) [16.].

Azért használnak PET szálakat PP mátrixban más szálak (szén, aramid, egyéb polimerek) ellenében, mert megfelelő formában áll a rendelkezésre, alacsony sűrűségű, de nagy moduluszal rendelkezik (2760 MPa), illetve transzkristályos morfológia alakul ki a PP-ben. PP/PET felülete kompatibilizáló adalékkal tovább módosítható [17.].

PBT vagy hagyományos sztirol-blokk kopolimer társítása egy poláris műanyaggal rendszerint nem hatékony módosítás [21.]. Ezeknél a blendéknél sem a kívánt szemcseméret, sem a határfelületi kapcsolat nem megfelelő. A kopolimerhez gumit adagolva vizsgálták a részecskeméretet és a kapcsolódást [21.]. A gumiszerű mag ellenáll a külső hatásoknak, a felületkezelt állandó részecskeméretet és alakot ad, így széles határt hagy a feldolgozásnak. A megfelelő összetétel és jó kompatibilitás elősegíti a blendben az adhézió létrejöttét. Az is lehetséges, hogy a gumi/PBT blend tartalmaz polikarbonátot, hogy elősegítse a diszperziót. A PET kémiai és fizikai is hasonló, mint a PBT, azonban olvadáspontja magasabb, ami biztosítja a magasabb feldolgozási hőmérsékletet, így lassabb a kristályosodás sebessége [20.].

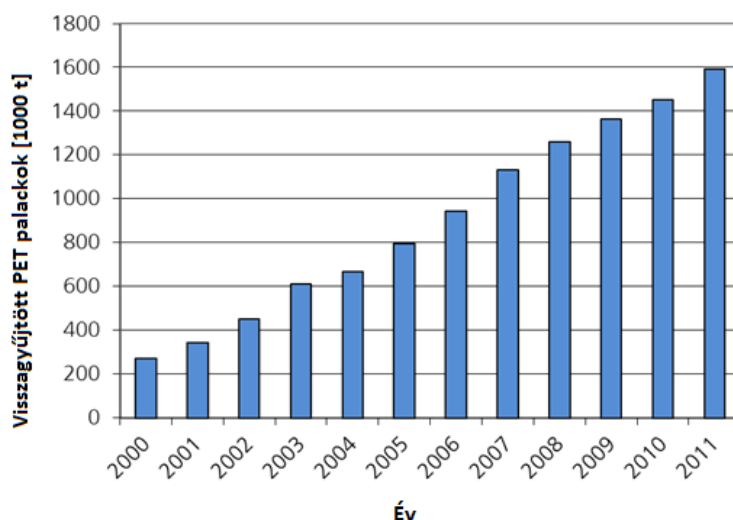
PET és a polisztirol (PS) nem elegyedik egymással és összeférhetetlen, mivel a PS nem tartalmazza a szükséges funkcionális csoportokat. De a megfelelő adalék alkalmazásával a PS elegyedik a PET-ben. Ha sztirol-glicidil-metakrilát kopolimert keverünk az elegyünkbe kompatibilizáló adalékként, akkor javul a felületi adhézió és a mechanikai tulajdonságok [18.].

A komponensek közötti kapcsolat létrehozására az egyik leghatékonyabb módszer olyan adalékok hozzáadása az elegyhez, amelynek molekula szerkezetében mind apoláris, mind poláris funkciós csoport megtalálható [17.,21.].

1.5 PET újrafeldolgozásának lehetséges módszerei és hatásai

A PET palackok az összes csomagolási hulladékok jelentős hányadát adják és viszonylag könnyen szelektálhatóak, következésképpen a műanyag palackok jelentős része gazdaságosan újrahasznosítható [23.,24]. Az elmúlt évek során Európában, az újrahasznosításra visszagyűjtött palackok száma jelentősen emelkedett. 2011-ben mintegy 1.590.000 tonna használt PET palackot hasznosítottak újra Európa szerte (14. ábra), ami a piacon megjelenő összes PET palack körülbelül 51 %-át jelenti [25]. Bizonyos országokban, mint például Németországban, Izlandon, Norvégiában és Svédországban, az újrahasznosított mennyiség az összesnek mintegy 90 %-át tette ki. Ráadásul a PET akár 100 %-ban is újrahasznosítható és gyakorlatilag többször is újra beolvasztható és újrahasznosítható. Mára a PET palackokat újrahasznosító iparág jól felépített üzletággá vált. A használt PET palackokból készült regranulátumokból eddig főként

műszálként alkalmazták a textiliparban vagy újra PET palackokká alakították. Az utóbbi időben azonban egyre gyakrabban hasznosítják a műszaki iparban. Az újrahasznosítással a PET műanyagot már zárt anyag-körforgásként kezelhető, jelentősen csökkentve ezáltal az értékes természeti erőforrások, például kőolaj kiaknázását [25.].



14. ábra Az Európában szelektíven gyűjtött, használt PET palackok mennyiségének a növekedése [25.]

A PET palackok újrahasznosításában és visszadolgozásában Olaszország mindig is az élen járt, ezt a tényt erősíti meg a Montelloban működő új hulladékfeldolgozó üzem, ahol a válogatást, és alapanyag visszanyerést egy integrált rendszer végzi. Jelenleg ez az egyik legkorszerűbb eljárás Európán kívül is. A műanyag hulladék válogatásán kívül teljesen automatizált a feldolgozó sor, amit ISO 9000 szerinti minőségirányítási rendszerben működtetnek. A végtermék tulajdonságai gyakorlatilag a tiszta PET alapanyagével egyenértékűek. A gyártó sor kevesebb energiát és munkabért igényel, mint a többi szelektív gyártó sor. Az automatizáltság miatt nincs szükség kézi szabályozásra és beavatkozásra. A PVC-t, és egyéb fémrészeket két röntgensugaras detektorral érzékelik, és szűrik meg [25.].

A bálázott hulladékot dobszűrőben megtisztítják a csekély mértékű szennyeződéstől. Háromféle módszerrel, mechanikai (súrlódás), fizikai (hő) és vegyszeres kezeléssel távolítják el a címkét és a ragasztót. Ezután a palackokat száraz és nedves körülmények között méretre aprítják és előmosással (magas hőmérséklet és tömény vegyszeres oldat) teljesen megtisztítják az idegen szennyeződéstől.

Ez az üzem 2500 kg jó minőségű PET darálékot állít elő óránként, amelyben a PVC szennyeződés koncentrációja kisebb, mint 40 ppm, a poliolefin mennyisége pedig 10 ppm alatt van. A gyártó sor üzemeltetésében még az is figyelemre méltó, hogy ugyanazt a vizet használják

fel a mosáshoz, öblítéshez, hűtéshez, amit a ciklus végén összegyűjtenek és kezelnek. A hulladékfeldolgozás működtetésének szempontjából nem csak környezetkímélő, de gazdaságos megoldás is [24.].

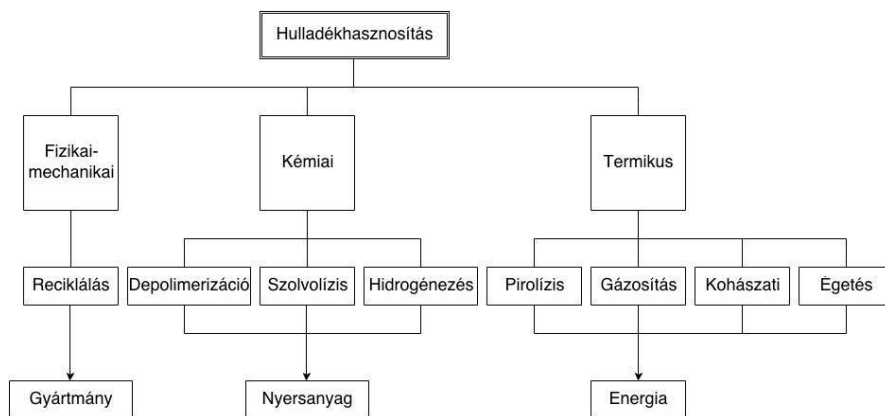
A PET ártalmas anyag, ha azt nézzük, hogy a környezeti hatásoknak elég ellenálló és nehezen bomlik, így mindenképpen az egyetlen út az újrahasznosítás. Az újrahasznosított PET-nek két fő forrása lehet; a gyártás közben keletkezett és a felhasználás utáni hulladék.

A különválogatott műanyag feldolgozását a szakirodalom négy fő csoportra osztja [6.,7.]:

- elsődleges (mechanikai újrafeldolgozással, az eredetivel azonos tulajdonságú termékek előállítása),
- másodlagos (mechanikai újrafeldolgozással, értékcsökkentett termékek előállítása),
- harmadlagos (a kémiai újrafeldolgozás),
- negyedleges (energia visszanyerés).

Az elsődleges újrahasznosítás csak hatékonyan szétválasztott, teljesen szennyeződésmentes hőre lágyuló polimerek esetében lehetséges. Ez tulajdonképpen a mechanikai hasznosítás egyik típusa. Az anyagában történő hasznosítás előfeltétele a tisztaság és a homogenitás, ezért a legtöbb esetben már csak a másodlagos, vagyis a többnyire értékvesztéssel járó újrahasznosítással számolnak. Ezeknél a műanyagoknál legfeljebb csak fizikai változás történik, tehát alapvető tulajdonságaik hasonlóak az eredeti termékekhez [6.,7.].

A PET és egyéb polimerek kompatibilitását az újrahasznosítás érdekében két szempontból vizsgálják. Egyrészt a PET palack darálékban található más polimer anyagokból (pl. polietilénből vagy polipropilénből készült zárókupak) származó szennyeződések káros hatásának kompatibilizáló szerekkel való enyhítését, másrészt az újrahasznosítási folyamat során bekövetkezett minőségromlás (PET esetében elsősorban ridegedés) kompenzálását vizsgálják, azaz, hogy mely anyagokat célszerű a PET-hez keverni. Az adalékanyagok kiválasztásakor figyelembe kell venni a PET flakon-darálék tulajdonságait és a termékfejlesztési irányokat. Ezek alapján lehet adalékanyag csoportokat megválasztani, valamint a kiválasztott adalék típusát és mennyiségét [6.,7.].



15. ábra Műanyag újrahasznosítás lépései [7.]

A harmadlagos feldolgozás többnyire a különböző makromolekulák darabolásán alapuló megoldásokon alapszik, ahol a lebomlott polimerláncból új polimer gyártható [6.,7.].

A kémiai újrahasznosítás esetén olyan anyagok alakulnak ki, melyek maguk a polimer komponensei vagy egy másodlagos értéknövelt termékei. A PET depolimerizációs lehetőségei a hidrolízis, metanolízis, aminolízis és glikolízis, ebből az iparban a glikolízis és metanolízis a használatos. Ha glikolízis esetében etilén-glikolt, dietilént és dipropilén-glikolt és a propilén-glikolt alkalmaznak akkor oligomerek, oligoészter diolok/poliolok keletkezhetnek [6.,26.].

A negyedleges feldolgozásnál, amit más néven termikus hasznosításnak is nevezünk, a hulladék energiatartalmának nagy részét hő- vagy villamos energia formájában nyerjük ki [6.,7.].

2 Célkitűzés

Kísérleti munkám során olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú kompatibilizáló adalékok alkalmazását vizsgáltam hulladék PET/HDPE blendek összeférhetőségének javítására, extrudált és fröccsöntött termékekben egyaránt. Négy, különböző funkciócsoporthal rendelkező kísérleti és egy kereskedelmi adalék hatását tanulmányoztam.

3 Kísérleti rész

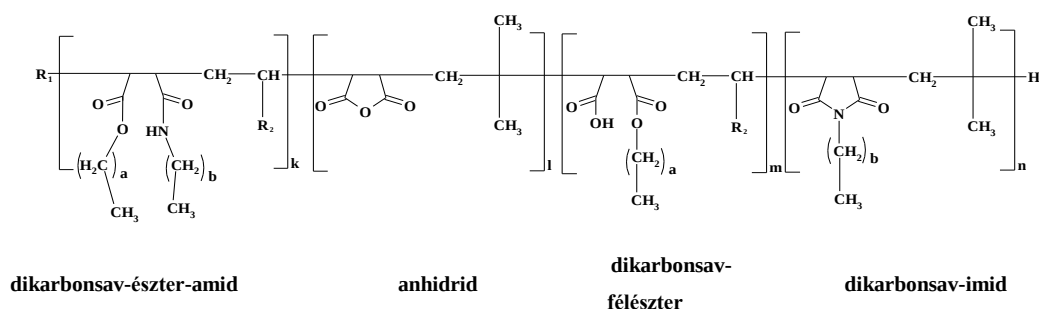
3.1 Felhasznált alapanyagok

A kísérleti munkám során különböző hulladék PET palack alapanyagait alkalmaztam, mivel eltérő színekben kerülnek forgalomba. Az előzetes minősítéshez a hulladékok MFI (Melt Flow Index) értékét határoztam meg (3.1. táblázat). A hulladékban található egyéb, az ipari előállítás során felhasznált adalékokat nem ismerjük.

3.1. táblázat Felhasznált alapanyagok folyásindexe

alapanyag	PET-1	PET-2	PET-3	HDPE
MFI, $\frac{g}{10 \text{ perc}}$ (255 °C, 2,16 kg)	20,0 $\pm$ 1,1	10,3 $\pm$ 1,0	13,4 $\pm$ 1,0	5,2 $\pm$ 0,1

A MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszéken PET palack szelektív gyűjtése során nyolc különböző színű (kék, rózsaszín, zöld, sárga, fehér, piros, narancssárga és fekete) kupakot különítettünk el. A minősítő vizsgálatok eredményeit követően a nyolc darálékot egyenlő arányban alkalmaztuk a blendekben. A blendekben a komponensek közötti kölcsönhatás javítása céljából négy különböző olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú kompatibilizáló adalékot szintetizáltunk, amelyeknek valószínűsített szerkezetét a 16. ábra szemlélteti [3.].



16. ábra Kompatibilizáló adalékok valószínűsített szerkezete (R_1 : olefin monomer szénatom számának megfelelő hosszúságú alkil-lánc; R_2 : R_1 -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 3.2. táblázat tartalmazza. Az adalék poláris jellegét elsősorban a szintézis során kialakított négy különböző funkciós csoport (anhidrid, félészter, észter-amid és imid) arányával változtattuk [3.].

3.2. táblázat Kompatibilizáló adalékok legfontosabb analitikai jellemzői

jellemző	A1	A2	A3	A4
savszám, mg KOH/g minta	12,8	79,1	33,1	106,2
elszappanosítási szám, mg KOH/g minta	95,3	157,7	126,5	206,2
molekulatömeg (M_w)*, g/mol	3520	3650	3660	3660
polidiszperzitási tényező	1,30	1,51	1,42	2,00
<i>funkciós csoportok aránya, %</i>				
anhidrid	8	15	12	40
félészter	2	85	38	60
észter-amid	45	0	25	0
imid	45	0	25	0

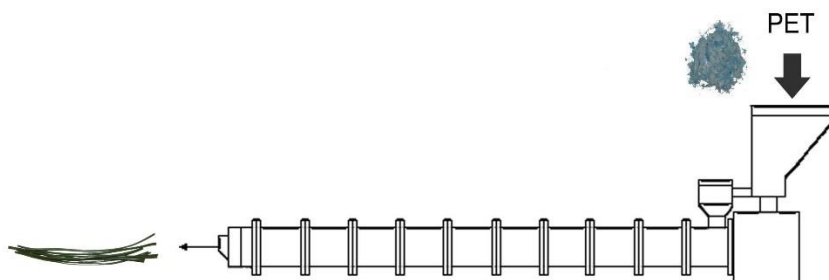
*PS standardra vonatkoztatva

A kompatibilizáló adalékok funkcionális csoportjainak arányát savszámuk, illetve elszappanosítási számuk meghatározásával ellenőriztük. Emellett a funkciós csoportok arányát egy korábban kidolgozott FT-IR módszerrel [13.] is meghatároztuk. Két adalék (A2, A4) csak anhidrid és félészter származékot tartalmazott, eltérő volt az észter lánc típusa is, mert A2 adalékban alifás, A4 adalékban aromás észter lánc található. A másik két adalék mind a négy funkciós csoportot tartalmazta, A1 adalékban nagyobb arányban találhatók az észter-amid és imid funkciós csoportok, mint A3 adalékban. A funkciós csoportok eltérő koncentrációja lehetővé tette, hogy tanulmányozzuk hatásukat a blendék mechanikai jellemzőire. A kísérleti adalékok mellett POLYBOND 3009 típusú kereskedelmi adalék hatását is vizsgáltuk. Ez az adalék maleinsav-anhidriddel ojtott PE, amelynek MFI értéke 3-6 g/10 min (190 °C, 2,16 kg), ojtott maleinsav-anhidrid-tartalma 1^m/m% [3.].

3.2 Blendék előállítása

A kísérleti minták készítése során több lépésben 0,1 ^m/m% adalékot tartalmazó blendeket állítottam elő. Az első lépésben az adalékot laboratóriumi hengerszéken (LRM-M-100 LabTech, Engineering) bedolgoztam a hulladék polietilénbe 180 °C-on. Ezt követően a hengerszéken kapott anyagokat ledaráltam, a darálékot 10 ^m/m%-ban kevertem hulladék PET-tel, és ikercsigás extruderben, 100-as fordulatszám alkalmazása mellett homogenizáltam. A

kereskedelmi adalék esetében 0,5 % koncentrációt alkalmaztam. Egyrészt az extrudált szálak, másrészt a granulátumból fröccsöntött próbatestek mechanikai tulajdonságait határoztam meg.



21. ábra PET/HDPE kompozitok előállítása ikerszigás extruderben

3.3 Vizsgálati módszerek

Az előállított adalékok szerkezetét, illetve azok hatékonyságát különböző módszerekkel vizsgáltam.

3.3.1 Húzó jellemzők meghatározása

Az extrudált szálak és fröccsöntött próbatestek (17. ábra) húzóvizsgálata INSTRON 3345 univerzális szakítógéppel történt, 90mm/perc keresztfej-elmozdulási sebesség mellett. A vizsgálatok során a környezeti hőmérséklet minden esetben 23 °C, a relatív páratartalom 37 % volt. A mérés pontossága ± 1 % volt. A mintákat a vizsgálatok előtt 105 °C-on, 5 órán keresztül szárítottam. A mérési eredmények tizenöt párhuzamos minta átlagértékéből származnak [3.].



17. ábra A mechanikai vizsgálatokhoz alkalmazott extrudált szálak és fröccsöntött próbatest

3.3.2 Charpy ütve hajlító vizsgálat

Az ütvehajlító vizsgálatokat CEAST Resil Impactor berendezésen ISO 179 szabvány szerint végeztük. A vizsgálatok során „A” típusú, bemetszett próbatesteket alkalmaztam.

3.3.3 Reológiai vizsgálatok

A kompozitok reológiai vizsgálatát CEAST Smart RHEO 2000 típusú készülékkel végeztem, szárított mintákból 275 °C-on (1. Melléklet), a 3.3. táblázat megadott nyírási sebesség-tartományban. A mérés megkezdése előtt az adott hőfokon 180 másodperc előfűtést alkalmaztam a mérési hőmérsékleten [3.].

3.3. táblázat A reológiai vizsgálatok paraméterei (275°C)

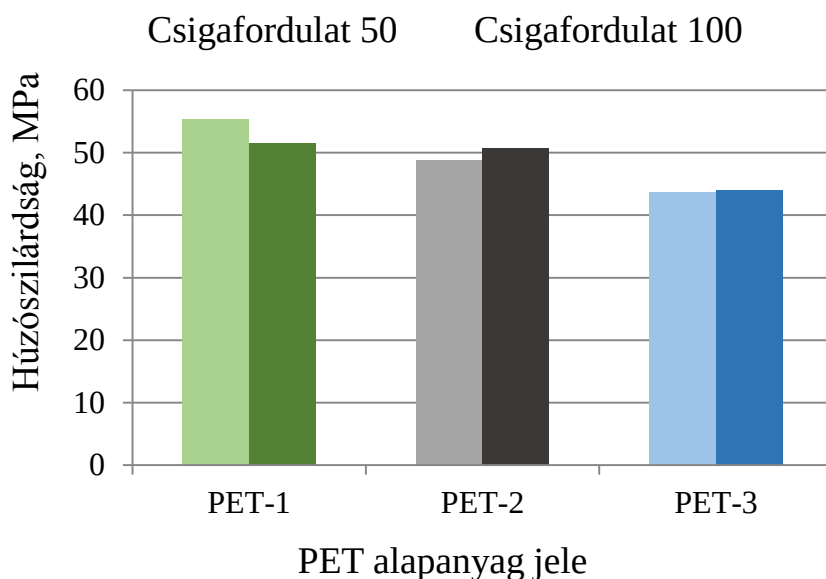
Mérési pont	Nyírási sebesség $1/s$	Mérési pont	Nyírási sebesség $1/s$	Mérési pon	Nyírási sebesség $1/s$
1	64000	8	1500	15	20
2	50000	9	1000	16	15
3	20000	10	500	17	10
4	10000	11	200	18	5
5	5000	12	100	19	2
6	3000	13	50		
7	2000	14	40		

4 Eredmények értékelés

4.1 Alapanyag jellemzők meghatározása

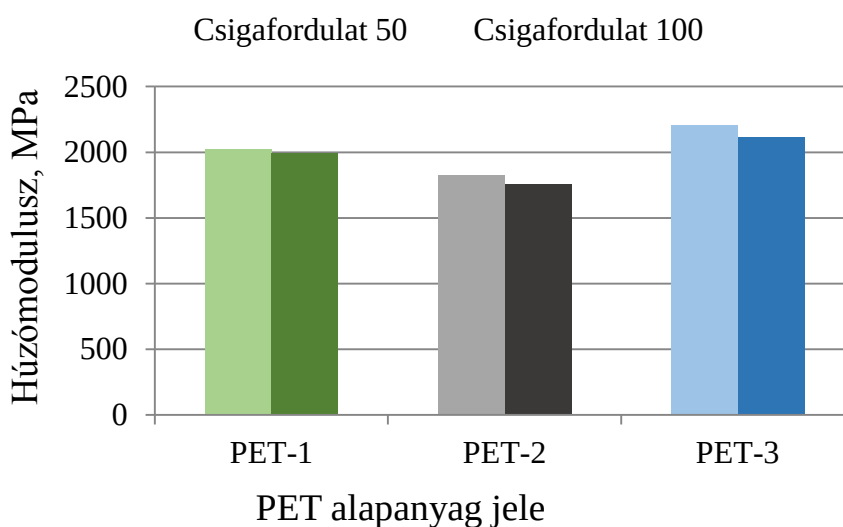
A PET alapanyagok extrúziós feldolgozási körülményeinek hatását vizsgáltam reológiai és mechanikai tulajdonságok szempontjából egyaránt, amelyhez különböző extruder csiga fordulatszám mellett feldolgoztam a PET alapanyagot. A mechanikai tulajdonságok a 18. ábra, a viszkozitásgörbék a 19. ábra szerint alakultak.

A feldolgozás során alkalmazott csigafordulatszám növelésének nem volt jelentős hatása sem a húzószilárdságra, sem a húzómodulusra a különböző PET alapanyagok esetén. Eltérést a PET alapanyagok minősége alapján mértem a húzószilárdságban (18. ábra), az értékek 54MPa és 44 MPa között változtak.



18. ábra Extrudált hulladék PET alapanyagok húzószilárdsága

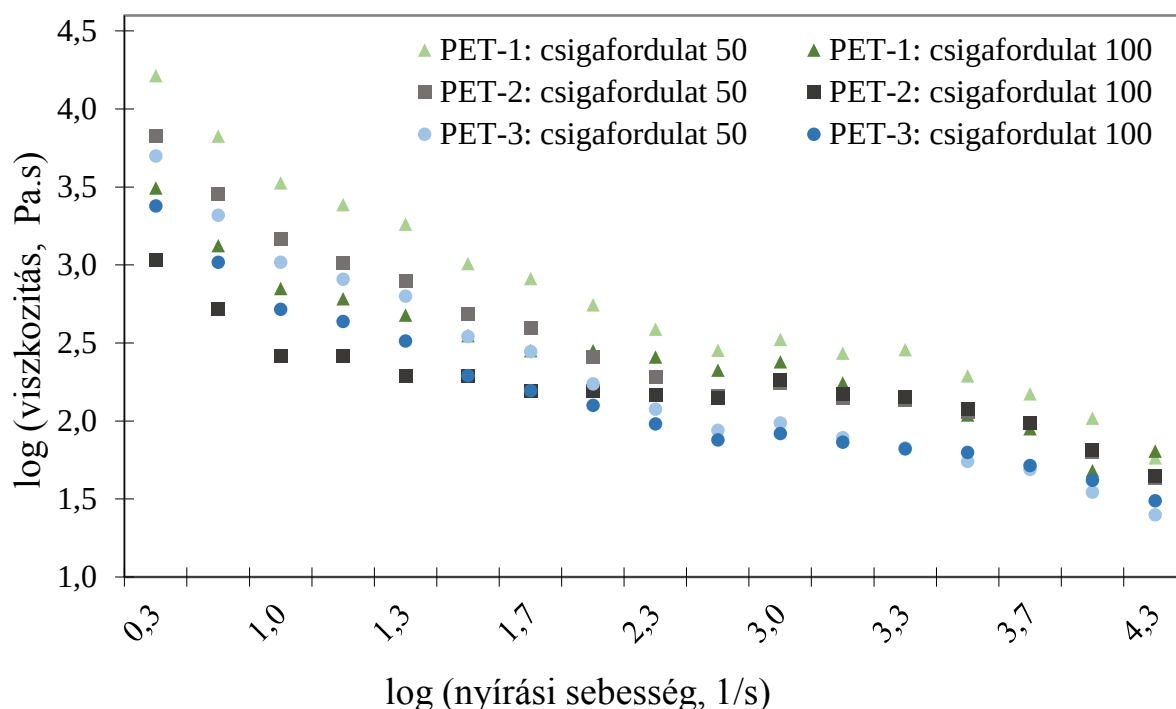
A húzómodulusz értékét a szakítógörbe kezdeti szakaszán a meredekségéből határozzuk meg, amely mindegyik PET esetben 1900 és 2100 MPa közötti értéknek adódott (19. ábra). A különböző fordulatszámokon feldolgozott alapanyagok modulusza azonosnak tekinthető.



19. ábra Extrudált hulladék PET alapanyagok húzómodulusza

Az extruder csiga fordulatszámot a feldolgozás során 50 és 100 között változtattam, az így előállított minták viszkozitását mértem kapilláris reométerrel. A viszkozitás a várakozásoknak megfelelően csökkent a fordulatszám növelésével az extrúzióra jellemző nyírási sebesség tartományban mindegyik PET alapanyagnál (20. ábra). A fröccsöntésre jellemző nyírási sebességek esetén a különböző fordulatszámokon előállított minták viszkozitása közötti különbség fokozatosan eltűnt. Ez azt eredményezi, hogy a minták extrúziós feldolgozása során

a hőmérsékletek kismértékű módosítására lehet szükség, fröccsöntés esetén azonban ugyanolyan paraméterek mellett állíthatók elő a minták.



20. ábra Extrudált hulladék PET alapanyagok viszkózitásgörbéjének alakulása

4.2 Kompatibilizáló adalék hatása

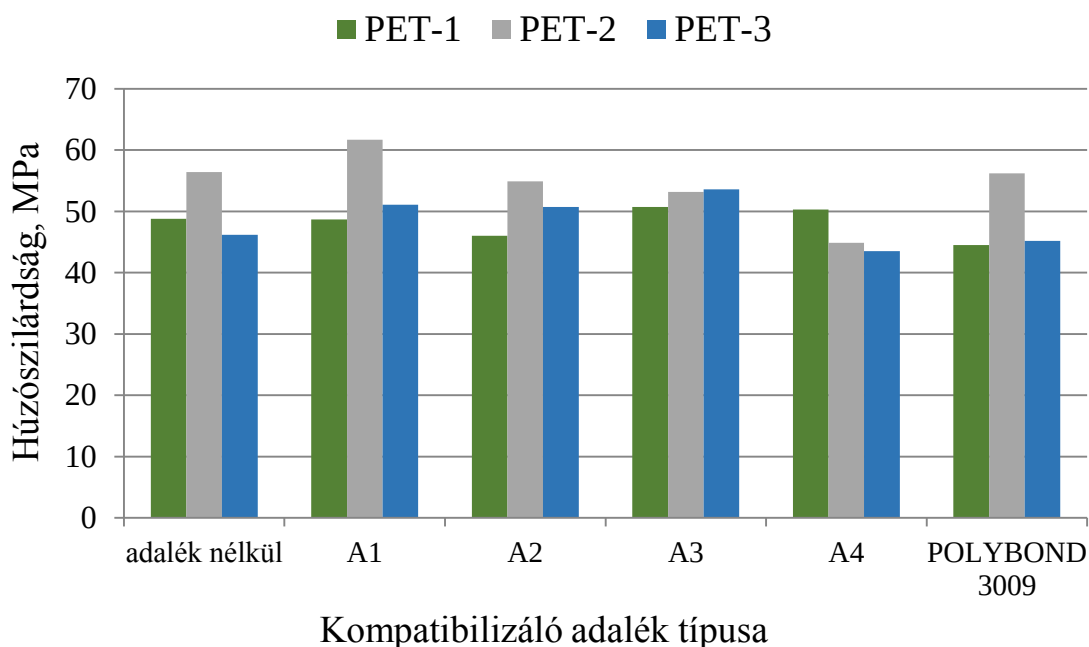
A PET és HDPE egymással nem elegyedő blendet alkotnak, vagyis a társításuk gyenge mechanikai tulajdonsággal rendelkező terméket eredményez. A mechanikai tulajdonságok javításához az összeférhetőség növelése szükséges, ehhez különböző szerkezetű kompatibilizáló adalékokat alkalmaztam.

A 21. ábra a 90/10 összetételű PET/HDPE blendek húzószilárdságának alakulását mutatja a különböző összetételű adalékok alkalmazása és extrúziós feldolgozás esetén. A kompatibilizáló adalékot nem tartalmazó, 10 % hulladék HDPE-tartalmú blendek húzószilárdsága 5-7 %-kal meghaladta a kiindulási, tisztán PET alapanyagra jellemző húzószilárdság értékeket. A különböző PET alapanyagból előállított, adalékot nem tartalmazó PET/HDPE blendek (referencia minták) húzószilárdsága között 10 % különbséget mértem.

Az adalékok hatása eltért egymástól, és több esetben változott a felhasznált PET alapanyaggal. A4 jelű kísérleti adalék jelenlétében a húzószilárdság a referencia minta értékét érte csak el vagy csökkent ahhoz képest. A kereskedelmi adalék alkalmazásával ugyancsak a referencia értékét sikerült elérni valamennyi PET alapanyag esetében. Így tehát az anhidrid és félészter csoportokat tartalmazó adalék a kereskedelmi adalék hatását közelítette meg. A1-A3

jelű kísérleti adalékok hatása között azonban lényeges eltérés mutatkozott. Míg PET-1 alapanyag alkalmazásakor az adalék nélküli minta húzószilárdságát sikerült elérni mindhárom adalék jelenlétében, addig PET-2 alapanyag felhasználásával A1 adalék mellett a húzószilárdság mintegy 10 %-kal növekedett. Eközben A2 és A3 adalékokkal a referenciára jellemző értéket kaptam. PET-3 alapanyag esetében mindhárom adalék a húzószilárdság átlagosan 10 %-os növekedését eredményezte. Habár A1 adalék esetében sikerült az adalékot nem tartalmazó blend húzószilárdságához képest javulást elérni két alapanyag esetében is, A3 jelű adalék kiegyensúlyozott teljesítményt nyújtott a különböző minőségű PET alapanyagok felhasználásakor, mert mindhárom esetben sikerült legalább 50 MPa húzószilárdságot elérni. Tekintettel arra, hogy az újrafeldolgozott PET hulladék alapanyagok minősége széles tartományban változhat, ahogy az előző fejezetben részben bemutattam, lényeges szempont lehet az adalék szerkezetének kiválasztásakor, hogy mennyire érzékenyek az alapanyag minőségének változására a PET/HDPE blend húzó mechanikai jellemzői.

Jelentős eredménynek számít az is, hogy a kísérleti adalékok esetenként még a széles körben alkalmazott maleinsav-anhidriddel ojtott polimer típusú, kereskedelmi adaléknál is hatékonyabbnak bizonyultak, holott kisebb koncentrációban alkalmaztam a kísérleti adalékokat.



21. ábra Kompatibilizáló adalék típusának hatása a húzószilárdságra 90/10 összetételű PET/HDPE blendek esetén

A húzómodulusz szempontjából az adalékot nem tartalmazó blendék esetén számottevő eltérést nem tapasztaltam, így a különböző PET alapanyagokból készült blendék húzómodulusza 1800-2000 MPa közé esett.

A1 és A2 jelű adalékok alkalmazásával azonos modulusz értékeket értem el mindhárom PET alapanyag esetén. PET-1 alapanyag felhasználásakor azonos mértékben, 10 %-kal csökkent a húzómodulusz a két adalék hatására. PET-2 és PET-3 alapanyagok esetén A1 és A2 adalékok mellett azonban 15 %-os javulás érhető el.

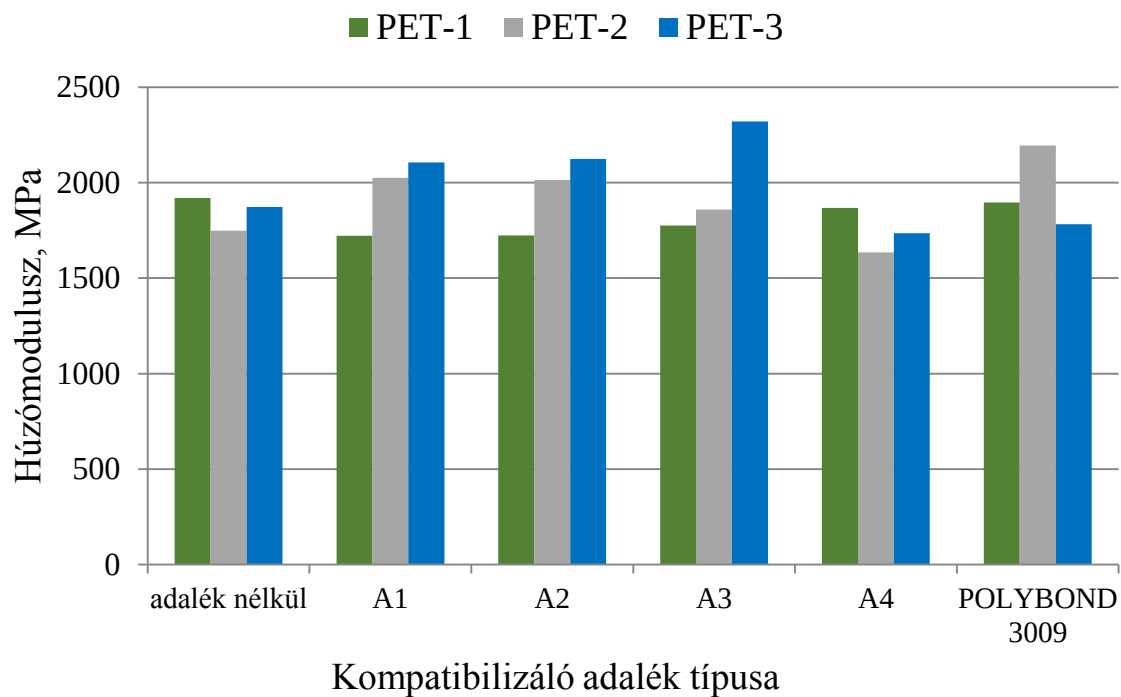
A3 adalék alkalmazásával a PET-1 és PET-2 alapanyagokból készült blendék húzómodulusza nem változott. PET-3 alapanyag esetén ismét jelentős, 24 %-os modulusz javulást kaptam.

A4 adalék mellett a húzómodulusz egyik PET alapanyag alkalmazásával sem változott az adalék nélküli mintáéhoz képest. Ez az adalék annak ellenére, hogy nem javította a húzómoduluszt, a PET alapanyag minőségi különbségét ellensúlyozni tudta.

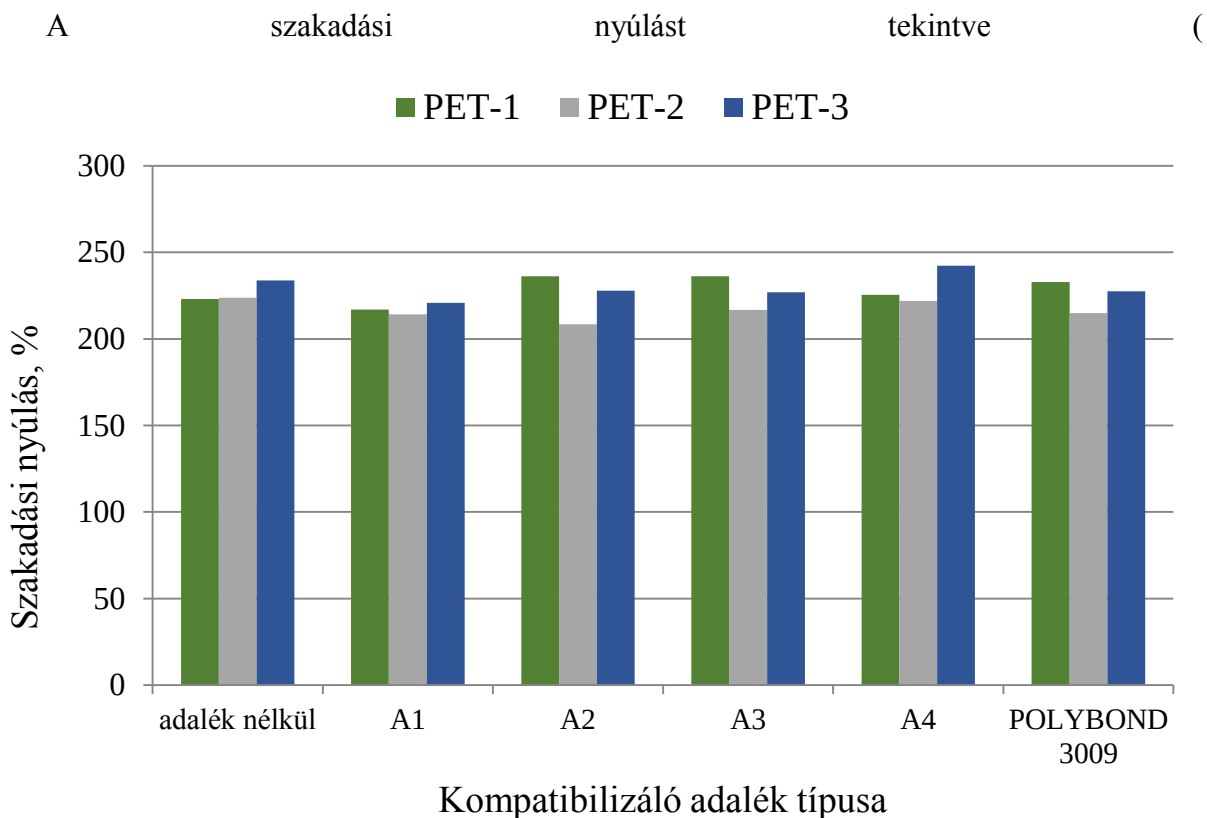
A kereskedelmi adalék alkalmazása PET-1 és PET-3 alapanyagokból készült blendék esetében nem okozott változást, PET-2 alapanyagból kiindulva azonban jelentős 25 %-os növekedést eredményezett.

A kompatibilizáló adalékot tartalmazó minták modulusz értékei PET-2 és PET-3 alapanyagok alkalmazása esetén jellemzően nagyobbak adódtak, mint a referencia mintáké.

A határfelületi kölcsönhatásokra, az az összeférhetőség alakulása, a moduluszra jellemző tendenciák alapján azonban messzemenő következtetést nem lehet levonni, mert a szakítógörbe kezdeti szakaszán határozzuk meg, ahol a határfelületi tönkremeneteli jelenségek még nem játszanak szerepet.



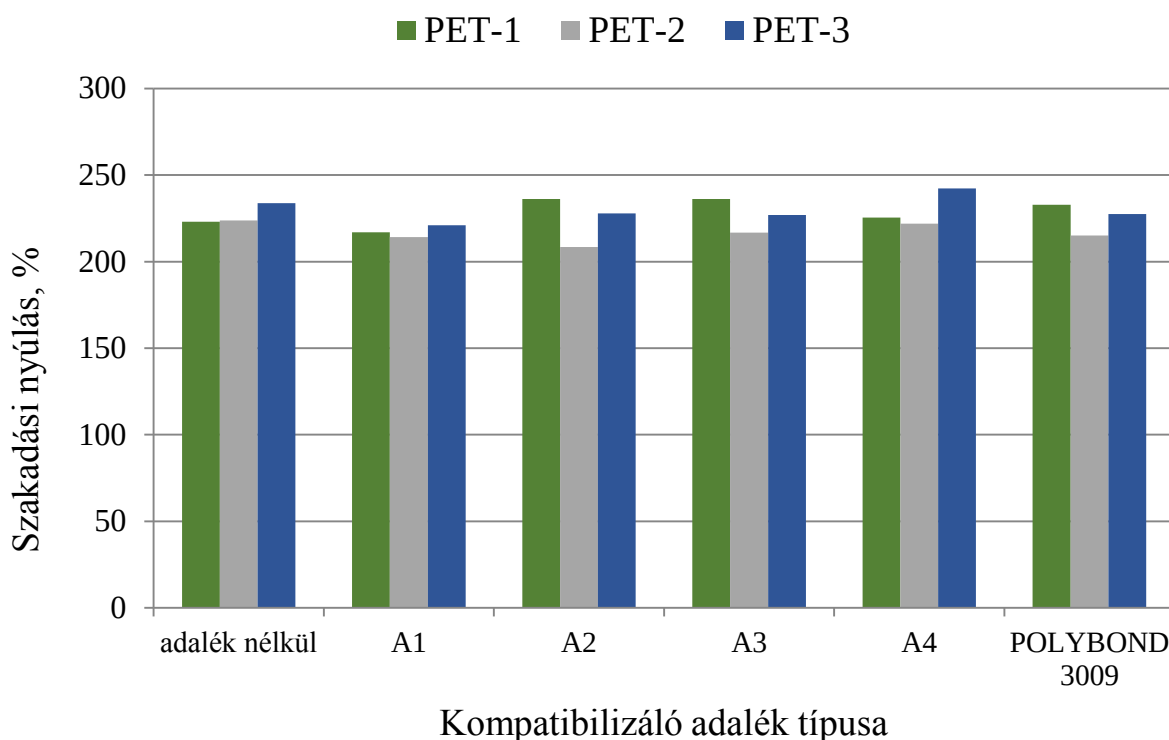
22. ábra Kompatibilizáló adalék típusának hatása a húzómodulusra 90/10 összetételű PET/HDPE blendék esetén



23. ábra) az adalékot nem tartalmazó blendék között nem volt különbség, mindegyik esetben

220 % körüli értéket számoltam. PET-1 alapanyag esetében kismértékű, 5-7 %-os javulás mérhető egyes kísérleti adalékok és a kereskedelmi adalék jelenlétében.

A szakadási nyúlásnál összességében nem tapasztaltam jelentős különbséget az adalékok jelenlétében, sem a kísérleti adalékok, sem a kereskedelmi adalék esetében. Az alkalmazott PET alapanyag minősége sem okozott számottevő szakadási nyúlás változást egyik adalék alkalmazásakor sem, mert az értékek jellemzően a 210-240 %-os tartományban találhatók.

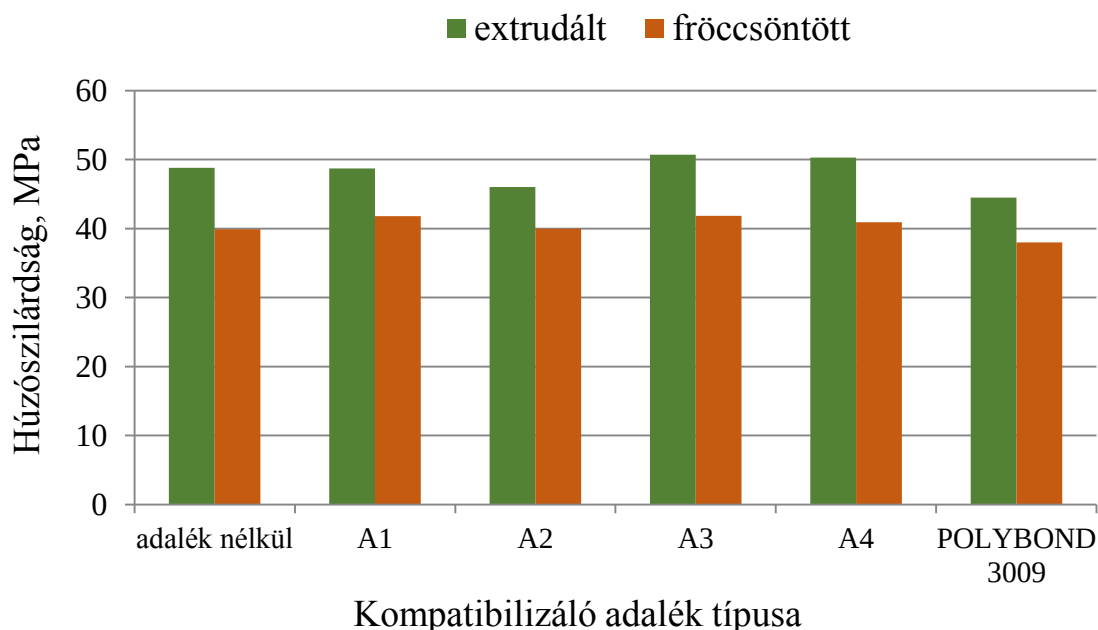


23. ábra Kompatibilizáló adalék típusának hatása a szakadási nyúlásra 90/10 összetételű PET/HDPE blendek esetén

4.3 Feldolgozási módszer hatása

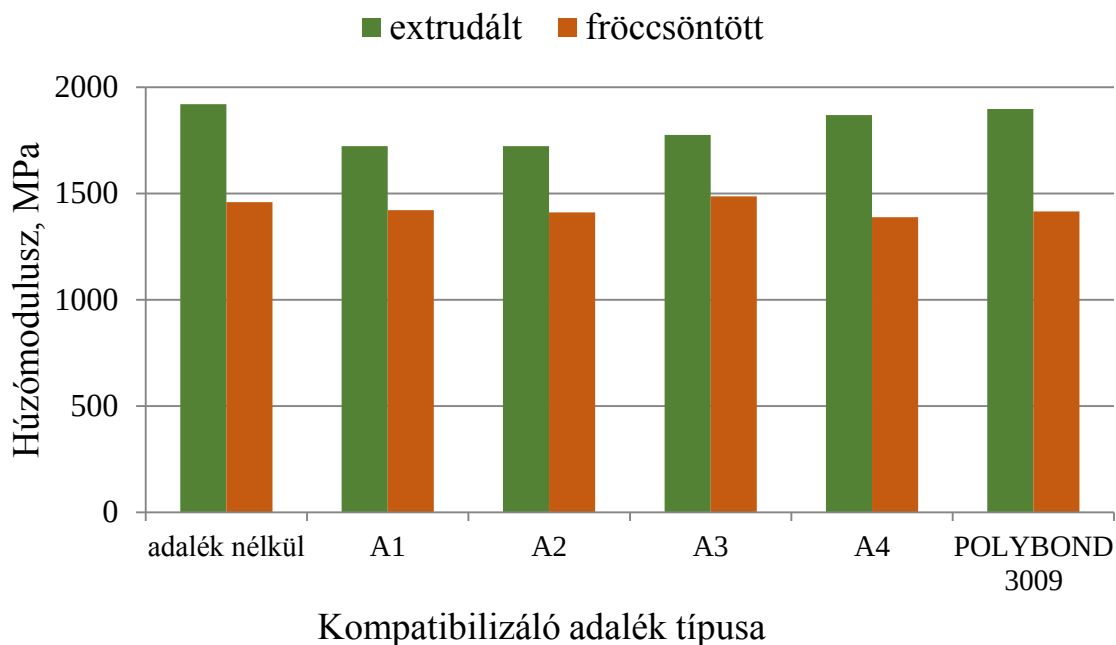
PET-1 alapanyag esetén vizsgáltam az extrúzió után a fröccsöntés hatását a húzó és ütő mechanikai jellemzőkre. Ez lehetőséget nyújtott a feldolgozás során fellépő igénybevételek hatásának tanulmányozására. Húzószilárdság esetében (24. ábra) a fröccsöntött minták között nem mértem különbséget. Mind a kísérleti adalékok, mind pedig a kereskedelmi adalék esetén az adalék nélküli blendre jellemző, 40 MPa körüli értéket mértem. A fröccsöntött PET hulladékokból készült blendek húzószilárdsága 40-42 MPa közötti értéknek adódott, vagyis ez esetben annak volt jelentősége, hogy a 10 % HDPE-tartalom ellenére sikerült a tiszta alapanyagra jellemző húzószilárdságot elérni. Kompatibilizáló adalék alkalmazásával és szerkezetének módosításával viszont nem sikerült a fröccsöntött mintáknál jelentős különbséget

elérnem. A kismértékű pozitív hatás, ami az extrúziós feldolgozással előállított mintáknak jelentkezett, a fröccsöntés hatására sajnos eltűnt.



24. ábra Feldolgozási módszer hatása a húzószilárdságra 90/10 összetételű PET/HDPE blendek esetén

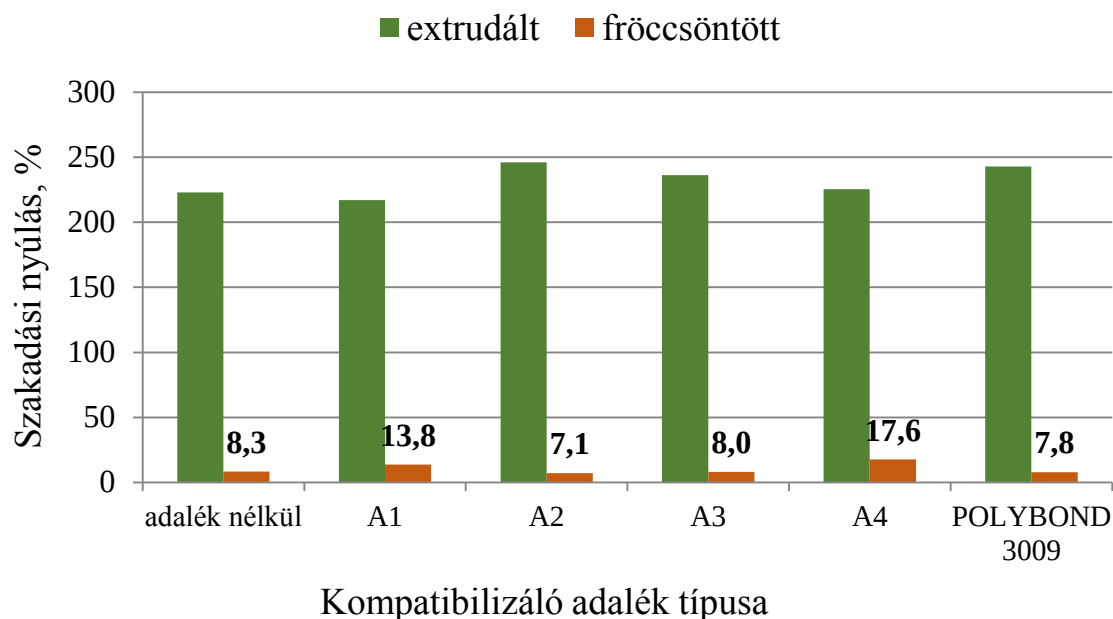
A fröccsöntés hatására az adalék nélküli minta modulusza 20 %-kal csökkent (25. ábra), így 1500 MPa-hoz közeli értéket kaptam. Az extrudált szálból mért modulusz értékekhez viszonyítva ugyanúgy csökkenés következett be az adalékot tartalmazó minták esetében is, függetlenül attól, hogy kísérleti olefin-maleinsavanhidrid kopolimer alapú adalékot vagy kereskedelmi adalékot alkalmaztam. Adalékok alkalmazásakor a fröccsöntött minták moduluszában sem tapasztaltam változást az adalékot nem tartalmazó blendhez képest, ahogyan a húzószilárdság esetében sem. Az extrudált minták esetében tapasztalt különbségek a referenciához képest a fröccsöntött mintáknál gyakorlatilag eltűntek.



25. ábra Feldolgozási módszer hatása a húzómodulusra 90/10 összetételű PET/HDPE blendek esetén

A fröccsöntött minták szakadási nyúlása (26. ábra), akár az adalék nélküli, akár az adalékot tartalmazó mintákat tekintjük, egy nagyságrenddel kisebbnek adódott, mint az extrudált mintáké.

Az adalékot nem tartalmazó blendhez képest két kísérleti adalék (A1 és A4) jelenlétében azonosan nagyobb szakadási nyúlást mértem. A többi adalék alkalmazásával a referencia minta értékét értem el. A fröccsöntött minták esetében az adalék alkalmazásával a húzószilárdságot növelni ugyan nem tudtam az adalékot nem tartalmazó mintához képest, a minta rugalmasságát viszont sikerült javítani egyes kompatibilizáló adalékokkal. A1 és A4 adalékok jelenlétében az extrudált minták szakadási nyúlása a referenciához közelinek adódott, a többi adalék alkalmazásakor sikerült nagyobb szakadási nyúlást elérni extrúziós feldolgozás esetén. Ez az ellentétesirányú változás azt mutatta, hogy a blendek rugalmassága számottevően befolyásolható a feldolgozási módszer kiválasztásával.

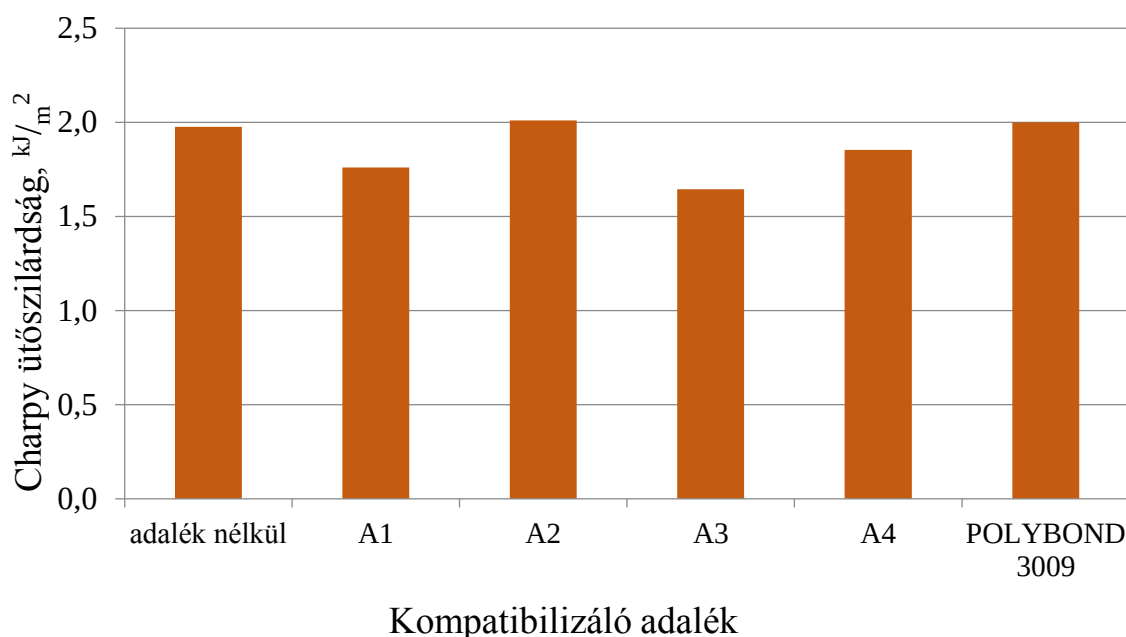


26. ábra Feldolgozási módszer hatása a szakadási nyúlásra 90/10 összetételű PET/HDPE blendek esetén

A bemetszett próbatesteken mért Charpy ütőszilárdságot, azaz a minták dinamikus igénybevételekkel szembeni ellenálló képességét tekintve (27. ábra) $2,0 \text{ kJ/m}^2$ körüli értékeket mértem az adalékot tartalmazó blendekre és a referenciára is. Az eredmények közötti különbség nem tekinthető számottevőnek, mert a szórásra $0,3 \text{ kJ/m}^2$ értéket számítottam, kivétel az A3 adalékot tartalmazó mintára, amelynél a szórás $0,1 \text{ kJ/m}^2$ volt.

Azt azonban érdemes kiemelni, hogy egyes húzó mechanikai tulajdonságok javulása mellett nem romlott a minták ütőszilárdsága a kísérleti adalékok alkalmazásakor. Ezen tulajdonságok ilyen irányú változása a szakirodalom alapján a komponensek jobb összeférhetőségével magyarázható.

Emellett az is fontos eredmény, hogy a kereskedelmi adalékhoz képest sikerült olyan adalékot előállítani, amely jobb teljesítményt nyújtott, ha a mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatást összességében tekintjük.



27. ábra Fröccsöntött 90/10 összetételű PET/HDPE blendek Charpy ütőszilárdsága („A” típusú bemetszés)

5 Összefoglalás

Kutatómunkám során tisztítatlan hulladék PET palack alapanyagaiból állítottam elő 10/90 arányú HDPE/PET blendeket, amelyeknek mechanikai jellemzőit vizsgáltam. Eredményeim alapján megállapítottam, hogy a PET alapanyag minősége, a feldolgozási módszer, illetve a kompatibilizáló adalék szerkezete jelentősen befolyásolták a blendek húzó tulajdonságait. Fröccsöntéssel előállított minták esetén az adalékok alkalmazásának nem volt jelentős hatása a húzószilárdság javításában, a minták rugalmasságát azonban egyes adalékszerkezetek alkalmazásakor növelni lehetett. Jelentős eredmény ugyanakkor, hogy 10 % HDPE bekeverésével is sikerült a tisztán PET hulladék újrafeldolgozásával előállított minta húzószilárdságát elérni.

A kísérleti adalékok szerkezetének az extrúziós feldolgozással előállított blendek esetén volt elsősorban jelentősége. A PET alapanyag minőségétől függően akár 10 %-kal is javítható volt az adalékot nem tartalmazó PET/HDPE blend húzószilárdsága a megfelelő adalék jelenlétében, 0,1 m/m% koncentráció esetében. Sikerült olyan adalékot is szintetizálnom, amelynek hatékonyságára a PET alapanyag minősége nem volt befolyással. Vagyis ha az alapanyag húzószilárdsága egy bizonyos (44-50 MPa) tartományban változott, az adott adalék jelenlétében legalább 50 MPa húzószilárdsággal jellemezhető blendet elő tudtam állítani.

6 Irodalomjegyzék

- [1].**Wégner Krisztina**; Egy hatékonyabb hulladékgazdálkodás felé; *Műanyag és gumiipari évkönyv*; 2013.; 27-32.
- [2].**American Chemistry Council**; Two Decades of Progress in Plastics Recycling; **Plastics Engineering**; 2013. május; 34-36.
- [3].**Kis-Jakab Kálmán Molnár Tímea, Varga Csilla, Bartha László**; Kompatibilizáló adalékok alkalmazása hulladék PET/HDPE blendék összeférhetőségének javítása; **Műanyag és gumi**; 2014. 51/10; 389-393.
- [4].**Macskási Levente**; A világ műanyag alapanyag gyártása-előre jelzés 2015-ig; **Műanyag és gumi**; 2009. 46/10; 388-391.
- [5].**Jianwei Zhang, Dazhi Jiang**; Interconnected multi-walled carbon nanotubes reinforced polymer-matrix Composites; **Composites Science and Technology**; 2011. február; 466-470.
- [6].**Füzes László**; Műanyagok anyag és technológia kiválasztás; **Bagolyvár Könyvkiadó**; 1994.
- [7].**La Mantia Francesco**; Handbook of Plastic Recycling; 2006.
- [8].**Vargha Viktória**; A "PET", mint korunk egyik legmodernebb műanyaga; **Műanyag és Gumi**; 2004. 41/1; 34-39.
- [9].**Pritchard Geoffrey**; Plastics Additives; **Chapman&Hall**; 1998.
- [10].**Dr. Bánhegyi György**; Poli(etilén-tereftalát) (PET) újrafeldolgozása a tulajdonságok javításával; **Műanyagipari Szemle**; 2006. /6
- [11].**Strong Brent**; Plastics materials and processing; **Pearson Prentice Hall**; 2006..
- [12].**Pritchard Geoffrey**; Plastics Additives An A-Z Reference; London: Chapman&Hall, 2006.
- [13].**Csilla Varga**; Műanyag kompozitokhoz alkalmazható kompatibilizáló adalékok előállítás és vizsgálata; **PhD értekezés, Pannon Egyetem, Veszprém**; 2010.
- [14].**C. Vasile A.K. Kulshreshtha**; Handbook of Polymer Blends and Composites; **Volume 3A**; 2003.
- [15].**Ica Manas-Zloczower**; Mixing and Compounding of Polymers: **Theory and Practice**; 2009.

- [16].**B. Ballauri M. Trabuio, and Francesco La Mantia**; Compatibization of Recycled Polymethyleneterephthalate/Polypropylene Blends Using a Functionalized Rubber; **Chem Tec Publishing**; 1996.
- [17].**C.Saujanya, S.Radhakrishnan**; Structure development and properties of PET fibre filled PP composites; **Polymer**; 2001.; 4537-4548.
- [18].**M.-Y. Ju, F.-C. Chang**; Compatibilization of PET/PS blends through SMA and PMPI dual; **Polymer**; 2000.; 1719-1730.
- [19].**R.J. Shields, D. Bhattacharyya, S. Fakirov**; Oxygen permeability analysis of microfibril reinforced composites from PE/PET blends; **Composites: Part A**; 2008.; 940-949.
- [20].**Caio T. Ferreira, César A.B. Perez, Denise Hirayama, Clodoaldo Saron**; Recycling of polyamide (PA) from scrap tires as composites and blends; **Journal of Environmental Chemical Engineering**; 2013.; 762-767.
- [21]. **Somma Pivsa**; Effect of Additive on Crystallization and Mechanical Properties of Polymer Blends of Poly(Lactic Acid) and Poly[(Butylene Succinate)-co-Adipate]; **Energy Procedia**; 2013; 563-571.
- [22].**V. Tanrattanakul, A. Hiltner, E. Baer, W.G. Perkins, F.L. Massey, A.Moet**; Toughening PET by blending with a functionalized SEBS block copolymer; **Polymer**; 1997.; 2191-2200.
- [23].**Pál Károlyné**; A műanyag hulladék, mint másodnyersanyag felhasználása; **Műanyagipari Szemle**; 2006. /6
- [24].**Dr. Lehoczki László**; PET hulladékok feldolgozása; **Műanyagipari Szemle**; 2010.
- [25].**Frank Welle**; Twenty years of PET bottle to bottle recycling; **Conservation and Recycling**; 2011.; 865-875
- [26].**N.D. Pingale, S.R. Shukla**; Microwave assisted ecofriendly recycling of poly (ethylene terephthalate) bottle waste; **European Polymer Journal**; 2008.; 4151-4156
- [27].**Heinz Langhals Dominik Zgela, Thorben Schlücker**; High Performance Recycling of Polymers by Means of Their Fluorescence Lifetimes; **Green and Sustainable Chemistry**; 2014.; 144-150

7 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 TDK dolgozatom elkészítését.

Köszönettel tartozom még a Tiszta Világ Kémiai Vizsgáló Laboratórium és az MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék dolgozóinak, akik mindvégig segítették munkámat. Külön köszönetet mondanék Lepsényi István, Horváth Dániel és Heller Balázs technikusként. Végezetül köszönetet szeretnék még mondani Molnár Tímeának a dolgozatom elkészítésénél nyújtott segítségéért.

Veszprém, 2014. december 3.

.....

Kis-Jakab Kálmán

Mellékletek

1. Melléklet:

1. Melléklet A Smart Rheo 2000 típusú reométer főbb jellemzői

Modell	Smart Rheo 2000
Kód	7041.000.2 (egyetlen) 7042.000.2 (kettős)
Alkalmazási terület	Minőség ellenőrzés, kutatás és fejlesztés
Erő tartomány	Max 20 kN
Dugattyú sebesség	Max 1200 mm/min Min 0.0024 mm/min (sorozat 500 000:1)
Henger típusa	Egyetlen vagy dupla furat
Furat(ok) átmérője	Standard 15 mm (választható 9,55, 10, 12, 20 mm)
Henger munkahossza	290 mm
Henger anyaga	Nitriddel edzett acél
Választható henger anyag	Speciális korrózió- és kopásálló rozsdamentes acél (Stavax)
Fő váz	Két oszlopos merev váz
Dugattyú-meghajtó	"Brushless" szervó motor, frekvencia-vezérelt digitális vezérlő
Hőmérséklet határ	50-450 °C
Hőmérséklet szenzor	n.2 Pt100 szenzor
Hőmérséklet pontosság	±0,2°C állandó és egyenletes a hengernek megfelelő ISO 11443 alapján
Kapilláris típusa (cserélhető, különböző L/D arány)	Standard optimalizált kapilláris rendszer (a kapilláris bemenetétől fix távolságra nyomásátalakító hely)
Töltő cella (nem kötelező opció)	Összeszerelve gyors csere támogatása, 1-50 kN határ között
Nyomás átalakító (nem kötelező opció)	Merev rúd konfiguráció az egyszerű és gyors installációhoz (magas T verzió 100 Mpa és 450°C-ig)
Félautomta tisztítás (választható)	Az eszköz vázára egyszerűen felszerelhető pneumatikus henger, egy és dupla furatú hengerekhez
Füstelszívó kör	Szellőző rács a henger felett, és állítható légszűrő a henger alatt. Csatlakoztatás egy külső kifúvó ventilátorhoz.