



Reciklált PET mechanikai tulajdonságainak és hőállóságának kiegyensúlyozott javítása adalékolással és utókristályosítással

Készítette: Slezák Emese

Konzulensek: Dr. Bordácsné Bocz Katalin

tudományos munkatárs

*BME Szerves Kémia és
Technológia Tanszék*

Dr. Ronkay Ferenc

címzetes egyetemi tanár

fejlesztőcsoport vezető

Jász-Plasztik Kft.

2022

Tartalom

Rövidítések jegyzéke.....	2
Mennyiségek és mértékegységek jegyzéke.....	3
1. Bevezetés.....	4
2. Irodalomkutatás.....	6
2.1. PET előállítása, felhasználása	6
2.2. A PET elasztomerrel történő módosítása az ütőmunka növelése érdekében	7
2.3. A PET kristályosodási viselkedése	12
2.4. A PET utókristályosítása.....	15
2.5. A vonatkozó irodalom összefoglalása, a dolgozat célkitűzései	18
3. Kísérletek	19
3.1. Felhasznált anyagok	19
3.2. Próbatétel készítés	20
3.2.1. Extrúzió	20
3.2.2. Fröccsöntés.....	20
3.2.3. Kristályosítás	21
3.3. Vizsgálati módszerek	21
3.3.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)	21
3.3.2. Izod ütővizsgálat	22
3.3.3. Dinamikus mechanikai analízis (DMA).....	22
3.3.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	22
4. Eredmények.....	23
4.1. Elasztomer tartalom hatása az ütőszilárdságra.....	23
4.2. A kristályosítás hatása az ütőszilárdságra	27
4.3. A morfológia változása a kristályosítás során.....	30
4.4. A dinamikus mechanikai tulajdonságok és a hőállóság változása a kristályosítás során	37
4.5. Az ütőmunka és a merevség változásának együttes értékelése.....	43
5. Összefoglalás.....	44
6. Megoldásra váró feladatok	46
7. Irodalomjegyzék.....	47

Rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Jelentése
ABS	akrilnitril-butadién-sztirol (acrylonitrile-butadiene-styrene)
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry)
DMA	dinamikus mechanikai analízis (dynamic mechanical analysis)
EBA-GMA	etilén-butil akrilát-glicidil metakrilát terpolimer (ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer)
E-GMA8	etilén és 8 tömegszázalék glicidil-metakrilát (ethylene and 8 weight% glycidyl methacrylate)
EPR	etilén-propilén kopolimer (ethylene-co-propylene rubber)
H-MW	nagy molekulatömeg (high molecular weight)
KRF	kristályos fázis (crystalline phase)
L-MW	kis molekulatömeg (low molecular weight)
MAF	mobilis amorf fázis (mobile amorphous fraction)
M-MW	közepes molekulatömeg (medium molecular weight)
NR	nemreaktív szemcse (nonreactive particle)
OPET	eredeti poli(etilén-tereftalát) (original (poly (ethylene terephthalate)))
PC	polikarbonát (polycarbonate)
PET	poli(etilén-tereftalát) (poly (ethylene terephthalate))
PMMA	poli(metil-metakrilát) (poly (methyl methacrylate))
PTW	PTW típusú etilén-butil akrilát-glicidil metakrilát terpolimer (PTW type ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer)
R	reaktív szemcse (reactive particle)
RAF	rideg amorf fázis (rigid amorphous fraction)
RPET	reciklált poli(etilén-tereftalát) (recycled (poly (ethylene terephthalate)))
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia (scanning electron microscopy)
TEI	ütésállóságot javító határfázis (toughening enhancer interphase)
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia (transmission electron microscopy)

Mennyiségek és mértékegységek jegyzéke

Mennyiség	Jelentése és mértékegysége
E'	tárolási modulusz (storage modulus) [MPa]
E''	veszteségi modulusz (loss modulus) [MPa]
IV	határviszkozitás (intrinsic viscosity) [dl/g]
mbar	millibar (millibar) [mbar]
min	perc (minute) [min]
m/m%	tömegszázalék (weight percent) [%]
rpm	percenkénti fordulatszám (revolutions per minute) [rpm]
tan δ	veszteségi tényező (loss factor) [-]
T _g	üvegesedési hőmérséklet (glass transition temperature) [°C]
T _m	kristályolvadási hőmérséklet (crystalline melting point) [°C]

1. Bevezetés

Az utóbbi években kiemelt fontosságúvá vált a műanyagok újrahasznosítása, mivel kiderült, hogy az eddigi lineáris modell nem tartható fenn hosszú távon. Alternatívaként a cirkuláris gazdaság bevezetését szorgalmazzák, amelyben az anyag- és energiaáramlás zárt körök formájában valósul meg. Ennek legfontosabb pilléreit a termékek élethosszának maximalizálása, a fogyasztás mérséklése és a megújuló energiaforrások alkalmazása jelentik [1].

A műanyag újrahasznosítás két legfontosabb módja a mechanikai (anyagában történő), illetve a kémiai újrahasznosítás. Előbbi a gyártás során keletkező hulladék, selejt, vagy visszagyűjtött hulladék tisztítását, aprítását és újrafeldolgozását foglalja magába. A többszöri ömledék állapotú feldolgozást azonban korlátozzák a polimerek romló mechanikai és reológiai tulajdonságai [2]. A kémiai újrahasznosítás célja a műanyag depolimerizációja értékes komponensekké, amelyek kiindulási anyagként szolgálhatnak.

A poli(etilén-tereftalát) (PET) az egyik legnagyobb mennyiségben alkalmazott tömegműanyag: 2020-ban 70 millió tonnát állítottak elő belőle [4]. A PET-et elsősorban a csomagolóiparban használják fel műanyag palackok gyártására, amelyek rövid életsiklusokat követően hulladékként végzik. Magyarországon évente 1,4 – 1,6 milliárd PET palack hulladék keletkezik, amelynek kb. 35 %-át hasznosítják újra hazánkban, a többit külföldre szállítják [5]. A PET lebontható monomereire – tereftálsav, dimetil-tereftalát, bisz(2-hidroxietyl)-tereftalát és etilén-glikol – de részleges depolimerizációval oligomerek és más kémiai anyagok is kinyerhetőek. Különböző technológiák léteznek a PET lánc hasítására, például metanolízis, glikolízis, hidrolízis, ammonolízis vagy aminolízis, attól függően, hogy milyen reagenst alkalmaznak. Közös bennük, hogy általában magas hőmérsékletre, emelt nyomásra és katalizátorra van szükség a sikeres reakcióhoz, így alapanyag- és energiaigényük miatt költségesek ezek a folyamatok [3].

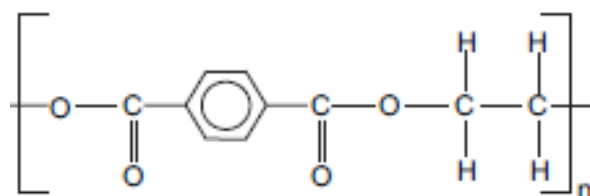
A PET-et hosszabb életsiklusú, műszaki műanyagként csak korlátozottan alkalmazzák, amely azzal magyarázható, hogy meglehetősen rideg, illetve amorf formában kicsi a hőállósága. Kutatásom célja a PET ütésállóságának és mechanikai jellemzőinek egyidejű javítása etilén-butil akrilát-glicidil metakrilát terpolimerrel (PTW) történő reaktív szívósítással és utókristályosítás segítségével. Korábbi kutatások alapján bizonyított, hogy a PTW a reciklált PET ütőszilárdságát hatékonyabban javítja, mint az eredetiét [6], azonban az elasztomerrel történő társítás a szilárdság és a merevség csökkenését okozza. Céлом az elasztomerrel

kompaundált minták utólagos kristályosításának hatásának vizsgálata a mechanikai tulajdonságokra. Az originális alapanyag – mint referencia – mellett élelmiszeripari csomagolási hulladékból származó, reciklált PET darálék módosítását és vizsgálatát terveztem. A polimer mechanikai jellemzőinek javításával új, potenciális felhasználási területek nyílhatnak meg a PET előtt, így ígéretes alternatívája lehet a jelenleg alkalmazott szerkezeti műanyagoknak (pl. akrilnitril-butadién-sztirol (ABS), polikarbonát (PC)).

2. Irodalomkutatás

2.1. PET előállítása, felhasználása

A PET egy szemi-aromás, termoplasztikus poliészter (1. ábra), amely a feldolgozási körülményektől függően lehet amorf vagy részben kristályos állapotú is. Leggyakrabban tereftálsav és etilén-glikol észterezésével, vagy dimetil-tereftalát és etilén-glikol átészterezésével állítják elő. Feldolgozása extrúzióval, fröccsöntéssel, illetve különböző fűvási technológiákkal történik (fröccsfűvás, extrúziós fűvás, nyújtvfűvás). Egyik fő alkalmazási területe szálként történő használata ruházathoz, szőnyegekhez és kötelekhez. Nyúlással és zsugorodással szembeni ellenállóképessége, számos kémiai vegyülettel szembeni rezisztenciája és kopásállósága teszi igazán vonzó alapanyaggá. Ömledék-szálképzéssel nagy molekulatömegű szál hozható létre. Egy másik felhasználási módját a filmek és membránok képezik. Előbbiek a fényképészetben, az elektronikában és a csomagolóiparban terjedtek el, hála átlátszóságuknak, alacsony gáz- és vízpára áteresztő képességüknek. A PET membránok pedig felhasználhatóak vízvizsgálathoz, szűréshez és kromatográfiás mérésekhez. Emellett nagy volumenben gyártanak belőle üdítőitalos palackokat, oxigén- és szén-dioxid záró tulajdonsága pedig alkalmassá teszi szénsavas italok tárolására is [7]. Fröccsfűvás során biaxiális orientációval jelentősen javíthatóak mechanikai és gázzáró tulajdonságai, de a legtöbb feldolgozás eljárásnál ez a módszer nem alkalmazható [8].



1. ábra: PET ismétlődő egysége [9]

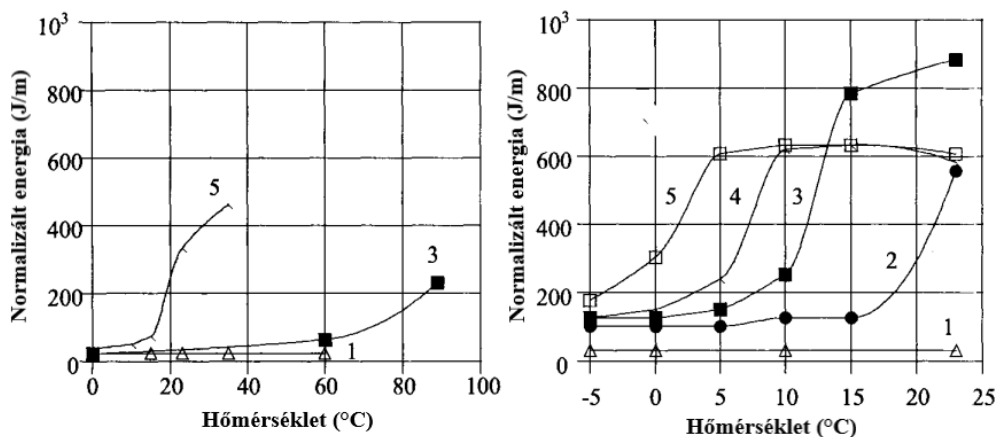
Látható, hogy PET textil- és csomagolóipari alkalmazása jelentős, ám szerkezeti anyagként történő felhasználása korlátozott. Ez két fő okra vezethető vissza. Egyrészt hidrolízissel szembeni érzékenysége és lassú kristályosodási kinetikája megnehezíti a feldolgozását. Másrészt alacsony üvegesedési hőmérséklete gátolja amorf állapotú, míg gyenge ütésállósága a szemikristályos állapotban történő felhasználását [10].

2.2. A PET elasztomerrel történő módosítása az ütőmunka növelése érdekében

A részben kristályos PET ütőszilárdsága kicsi, ridegsége miatt háttérbe szorul a műszaki területeken. Erre jelent megoldást a szívósítás, amely történhet kopolimerizációval, vagy elasztomerekkel történő kompaundálással.

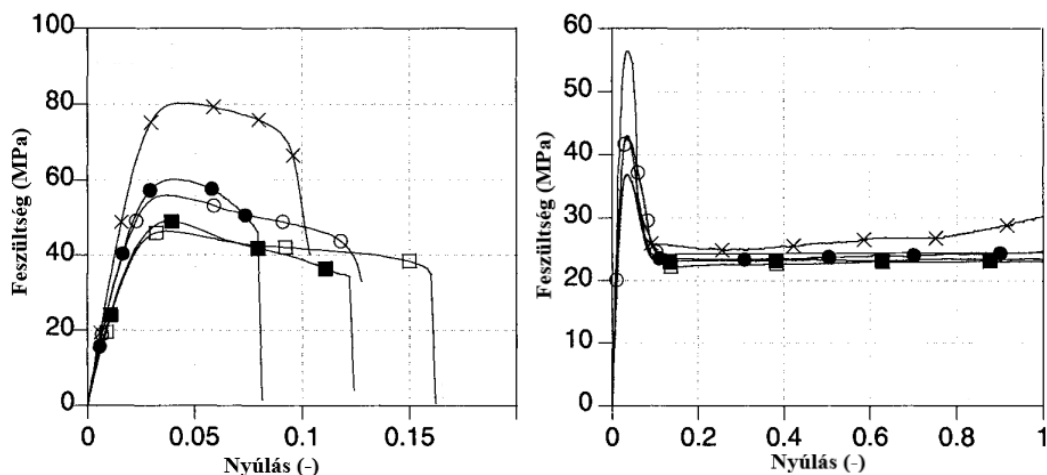
Az elasztomer polimermátrixba történő bevitele kivitelezhető kopolimerizációval, ez azonban a kristályos fázis mennyiségének csökkenésével jár, sőt az is előfordulhat, hogy egyáltalán nem megy végbe kristályosodás. A kompaundálás jobb alternatívának bizonyul, ám az ütőszilárdság szempontjából kritikus tényezőt, a diszperziót nehéz kontrollálni a feldolgozás során.

Billon és Meyer [10] az amorf és szemikristályos PET mag-héj szerkezetű elasztomer szemcsékkel történő kompaundálását tanulmányozta. A mag-héj technológia emulziós polimerizáción alapuló módszer, amelynek során gömb alakú elasztomertartalmú fázisok jönnek létre (magok), amelyeket merev héjszerkezet vesz körül. A módszer lehetővé teszi az elasztomer szemcsék méretének és alakjának szabályozását, a merev héj pedig biztosítja a kompatibilitást a mátrixszal. Kísérleteik során nagy határviszkozitású (IV) PET-et, és kétféle, hasonló kémiai összetételű mag-héj elasztomert – butil-akrilát maggal és poli(metil-metakrilát) (PMMA) héjjal – használtak. Az egyik komponens héjszerkezete reaktív epoxi csoportokat tartalmaz elősegítve az elasztomer PET láncvégekhez történő kapcsolódását, míg a másikban nincsenek epoxi csoportok. A mintakészítéshez először szárították a PET-et (150 °C, 4 óra), majd ikercsigás extruderben kompaundálták a komponenseket, végül próbatesteket fröccsöntöttek belőle. A receptúrák 7-21 m/m% elasztomert tartalmaztak. A különböző kristályossági fokú mintákhoz a fröccsöntőszerszám hőmérsékletét változtatták: 5 °C-os mellett 8 %, míg 145 °C esetén 30 % kristályos részarányt mértek. A szívósítás hatékonyságát Izod ütésvizsgálattal vizsgálták különböző hőmérsékleteken, amelynek eredményeit a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra: Részben kristályos (bal) és amorf (jobb) minták törési energiája a hőmérséklet függvényében. Tiszta PET (1), PET + 14 % nem reaktív (NR) (2) / reaktív (R) (3) adalék, PET + 21 % NR (4) / R (5) adalék [10]

A tönkremenetel módját video-extenzométerrel ellátott szakítógéppel vizsgálták. A feszültség-megnyúlás görbék 50 mm/min sebesség mellett a 3. ábrán láthatóak. A mag-héj szemcsék hatására a mechanikai jellemzők alig változnak, mindössze a Young-modulusz és a folyási feszültség esetén figyelhető meg kismértékű csökkenés. A tiszta PET minták – mind a részben kristályos, mind az amorf – térfogatváltozás nélkül szakadtak el, míg a szívósított minták esetében térfogatnövekedést figyeltek meg, amely akár a 15 %-ot is elérte. Ezek alapján megállapították, hogy a tisztán PET-ből készült minták tönkremenetele során nem történik kavitáció, míg a módosítottak esetén igen.



3. ábra: Szakítógörbék: szemikristályos (bal) és amorf (jobb) PET minták esetén, különböző mag-héj komponens esetén: tiszta PET (X), PET + 14 % NR (○), PET + 14 % R (●), PET + 21 % NR (□), PET + 21 % R (■) [10]

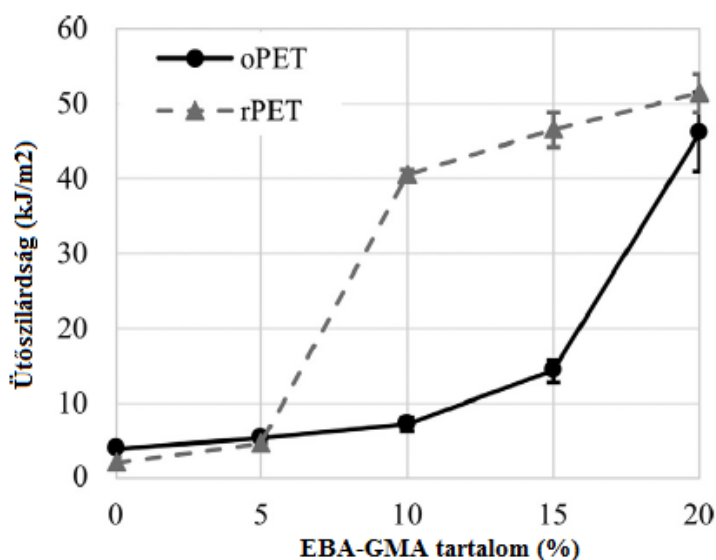
A mag-héj elasztomerek hatásosságának morfológiai hátterét transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) elemezték. A reaktív epoxi csoportokat tartalmazó szemcsék egyenletesen eloszlottak a PET mátrixban, míg a nemreaktív adalékban a szemcsék aggregálódtak. Ez a jelenség az amorf és a részben kristályos minták esetén is megfigyelhető. A szferolitos mikroszerkezet méretei alapján az is feltételezhető, hogy az egyes reaktív szemcsék képesek a szferolitos szerkezeten belül eloszlani, míg a nemreaktív aggregátumok a szferolitokon kívül helyezkednek el. A szívósítás miatt kismértékű göcképző hatás is megfigyelhető, ez azonban nem közvetlenül a szemcsék miatt következik be, mivel nem figyelhető meg transzkristályos réteg a környezetükben. Az Izod ütővizsgálatot követően a töretfelületek elemzése azt is megmutatta, hogy míg kavitációs üregek csak ritkán láthatóak a reaktív szemcsék belsejében, addig a nem reaktív próbatestek esetén a kavitáció minden esetben a szemcse-mátrix határfelületen következett be.

Kutatásuk alapján megállapítható, hogy a mag-héj szemcsék szívósító hatása a kavitációs üregek képződése révén történik, amelyek lokális zavart idéznek elő a minta feszültség mezőjében, és így plasztikus deformáció, vagy más, energiaelnyeléssel járó tönkremeneteli mód érvényesül. Fontos továbbá, hogy míg amorf PET esetén mindkét elasztomer rendszer hatásos volt, addig a részben kristályos PET esetén a hatékony szívósításhoz megfelelő adhézióval rendelkező és homogénen diszpergált elasztomer szemcsék szükségesek, amely reaktív szívósítással érhető el [10].

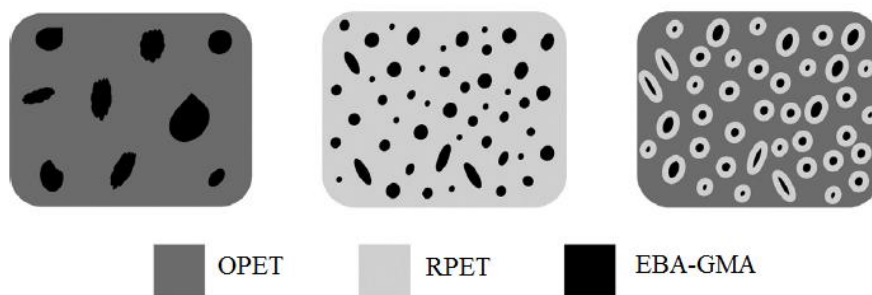
Loyens és Groeninckx [8] részben kristályos, elasztomer tartalmú PET rendszerek ütőszilárdságát tanulmányozták. Etilén-propilén kopolimer (EPR), maleinsav anhidriddel (MA) ojtott EPR (EPR-g-MA), glicidil-metakriláttal ojtott EPR (EPR-g-GMAx), és etilén-glicidil metakrilát kopolimer (E-GMAx) hatását vizsgálták. Az EPR-t a kompatibilizáló szerekkel előkeverték, granulálták, majd ezután adták hozzá a polimer mátrixhoz. A keverékekből hidraulikus préssel lapot formáztak 280 °C-on. Hornyolt Izod ütővizsgálattal és SEM-mel elemezték a mintákat. Megállapították, hogy a MA-val kompatibilizált keverékek ütőszilárdsága alig nőtt, szemben a GMA tartalmú mintákkal, ahol jelentősen javult az ütőmunka. Ez azzal magyarázható, hogy a MA által indukált kompatibilizációs reakció során nem tud finom fázisszerkezet kialakulni. Leghatékonyabbnak az EPR-g-GMAx-szel kezelt keverék bizonyult. A nagy E-GMAx tartalom azonban szintén kedvezőtlennek bizonyult a térhálósodási reakciók miatt, amelyek szabálytalan morfológiai képződmények kialakulásához vezetnek. A polimer mátrix bifunkcionalitásának köszönhetően mindkét láncvégével képes elreagálni vagy egy elasztomer szemcsével, vagy két különbözővel. A másik reakció a reaktív kompatibilizálás

során keletkező szekunder hidroxil molekulák jelenlétéből fakad, amelyek lehetővé teszik az E-GMAx láncok közti keresztkötéseket. Az optimális összetétel a PET/(EPR/E-GMAx) keverékek közül a 30 m/m% diszpergált fázis tartalmú, és azon belül kevesebb, mint 50 m/m% E-GMA8-at tartalmazó volt. Az ütésállóság javításának hatékonyságát elsősorban a diszpergált fázis morfológiája határozza meg. A szemcsék közti távolság is fontos tényező, amelynek kritikus értéke 0,1 μm és függetlennek tűnik a GMA funkcionalitásától, mennyiségétől, a kompatibilizáló természetétől, és a polimerlánchoz történő kapcsolás módjától (ojtás, kopolimerizáció).

Egy másik tanulmányban Bocz és társai [6] a PET mátrix molekulatömegének ütésállóságra gyakorolt hatását vizsgálták. Reciklált PET alkalmazásával a megnövekedett reaktív láncvégi csoportok és rövidebb, de mozgékonyabb láncok miatt már kisebb elasztomer tartalom (10 %) mellett is jó ütőszilárdságot mutat, míg az eredeti PET esetén hasonló eredmények csak nagyobb etilén-butil akrilát-glicidil metakrilát terpolimer (EBA-GMA) tartalommal érhetőek el (4. ábra). A rövidláncú, nagy reaktivitású RPET molekulák jobb diszperziót biztosítanak, mivel több kémiai kötést létesítenek az elasztomerrel. Eredeti PET-hez kis mennyiségű reciklátumot adva az RPET szívósítást javító határfázisként (TEI) viselkedik, ahogy azt az 5. ábra is mutatja.

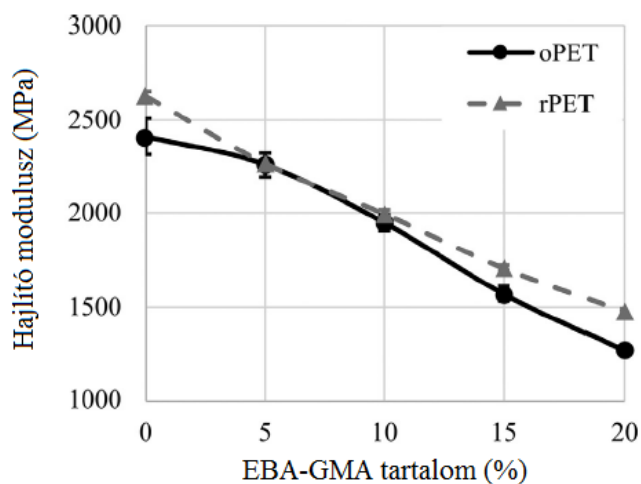


4. ábra: Izod ütőszilárdság az EBA-GMA tartalom függvényében eredeti és reciklált PET esetén [6]



5. ábra: Szívósított OPET (balra), szívósított RPET (középen), és RPET, mint ütészállóságot javító határfázis (TEI) (jobbra)

Az ütőszilárdság szignifikáns javítása mellett azonban az egyéb mechanikai jellemzők jelentősen csökkentek. A 6. ábra a hajlító modulusz értékének változását szemlélteti az EBA-GMA tartalom függvényében. OPET esetén az Izod ütőszilárdság nagymértékű növekedése 20 % PTW tartalom mellett következik be, ám a szilárdsága 50 %-kal kisebb, mint a 100 % OPET-é. Ezzel szemben a már 10 % EBA-GMA arány mellett is kiemelkedő ütőszilárdságot mutató RPET keverék merevsége 25 %-kal kisebb a tiszta RPET-hez viszonyítva. Kutatásom egyik fő motivációja e cikk eredményei, és a mechanikai tulajdonságok javításában rejlő lehetőségek voltak.



6. ábra: Hajlító modulusz az EBA-GMA tartalom függvényében OPET és RPET minták esetén

Ezen kutatás folytatásaként Ronkay és társai [11] a PET víztartalmának ütőszilárdságra gyakorolt hatását elemezték, és rájöttek, hogy bizonyos víztartalom mellett, feldolgozás során a hidrolitikus degradációnak köszönhetően előállítható az a rövidláncú, reaktív PET frakció,

amely az EBA-GMA-val történő hatékony reakcióhoz szükséges. Ennek eredményeként mintegy 6-szoros javulást értek el a hornyolt ütőszilárdságban mindössze azzal, hogy kihagyták a PET alapanyag konvencionális szárítási lépését.

2.3. A PET kristályosodási viselkedése

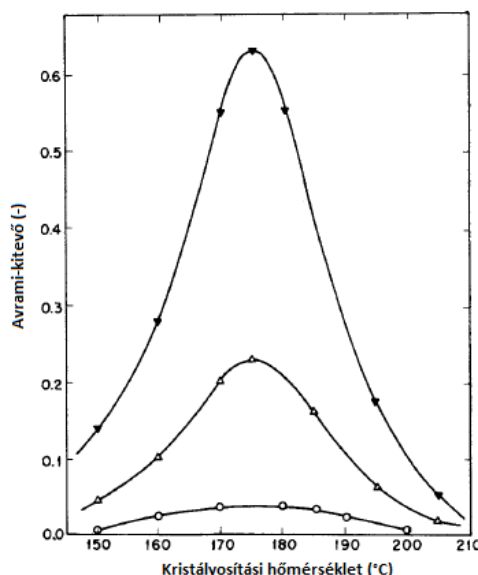
A kristályosítás általában a polimer üvegesedési hőmérséklete fölé történő melegítéssel történik és gyakran kíséri molekuláris orientáció. 100 % kristályossági fok sosem érhető el polimerek esetén, mivel nem rendelkeznek egységes molekulatömeggel, illetve a kristályos rendeződés kinetikailag gátolt folyamat. A maximális kristályos részarányt számos külső és belső tényező határozza meg. Elengedhetetlen a szűk molekulatömeg eloszlás, a lineáris láncszerkezet és a nagy molekulatömeg. Az üvegesedési hőmérséklet (T_g) alatt a polimer láncok merevek, majd elérve a T_g -t hajlékonyabbá válnak. T_g felett nyújtva az anyagot a feltekeredett és összegabalyodott láncok elkezdnek széthajtogatódni és kiegyenesedni. Ezen tényezők mellett a nyomás, a molekuláris orientáció mértéke és a környezet is befolyásolja a kristályosodás mechanizmusát és a morfológiát. A gócképzők szintén megváltoztatják a PET kristályosodását [12].

A PET kristályosítható polimer kémiai és geometriai szabályossága miatt. A kristályosság foka és a kialakuló morfológia erőteljesen befolyásolja a polimer tulajdonságait. A nagyobb kristályos részarányú polimerek magasabb T_g -vel rendelkeznek: az amorf PET T_g -je 65-70 °C közötti, míg a részben kristályosé ennél 15-20 °C-kal magasabb lehet. Emellett a szemikristályos polimereknek nagyobb a modulusza, a húzószilárdsága, a keménysége és ellenállóbbak az oldószerekkel szemben, ám ütési tulajdonságaik gyengébbek. A PET kristályosítását termikusan vagy feszültség/deformáció előidézésével hozzák létre. Termikus kristályosítás T_g fölé melegítéssel és az adott hőmérsékleten tartással történik. A polimer opálossá válik a kialakuló szferolitos szerkezet miatt. A feszültség hatására történő kristályosodás során nyújtják vagy orientálják a melegített polimert és ennek hatására a láncok újrendeződnek. A kristályosodás két fő szakaszra: a gócképződésre és a szferolitok növekedésére bontható. A folyamat T_g és a kristályolvadási hőmérséklet (T_m) között következik be, ám az ömledék gyors hűtése esetén csak korlátozottan tud végbe menni [12].

A PET kristályosodási kinetikájának vizsgálatára kiváló módszer a DSC-ben végzett izoterm kristályosítás. Lu és Hay [13] mind az ömledékből történő hűtésen át (ömledék kristályosodás), mind az üveges polimer fűtésén át (hidegkristályosodás) eljutva a

kristályosodási hőmérsékletre elemezte az izoterm kristályosodást 20 K széles hőmérséklettartományban. A hidegkristályosításhoz a mintákat 320 K-re helyezték be a készülékbe, majd 160 K/min sebességgel fűtötték a kívánt hőmérsékletre (390 – 410 K), és ott tartották, míg a görbe vissza nem tért a kaloriméter alapvonalához. A forró kristályosításhoz a polimert előbb az olvadási hőmérséklet fölé melegítették, majd 160 K/min sebességgel a kristályosítási hőmérsékletre hűtötték (480 – 500 K), és megfelelő ideig ott tartották. Megállapították, hogy a PET kristályosodása két, egymástól elkülöníthető lépésből – a primer és a szekunder kristályosodásból – áll, amelyek konszekutívak. A két folyamat határvonala az a kritikus kristályossági fok, ahol az Avrami-kitevő értéke hirtelen változik 2,6-ról körülbelül 1,2-re. Az Avrami-elemzéssel meghatározták, hogy a primer kristályosodás heterogén gócképzéssel és háromdimenziós szférikus növekedéssel, míg a szekunder kristályosodás a már meglévő szferolitokon belüli lineáris növekedéssel történik.

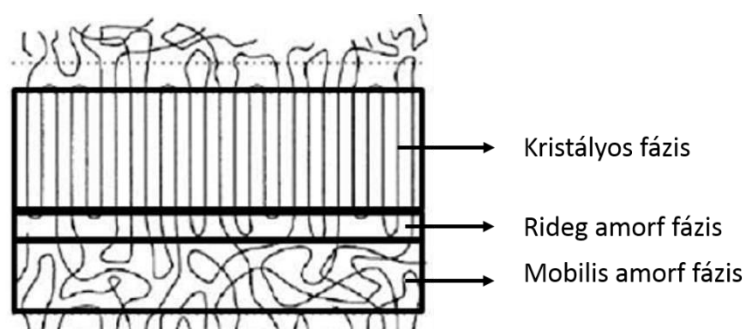
Lin [14] szintén az izoterm kristályosodást tanulmányozta DSC segítségével. A minta termikus előéletének törléséhez 10 percen át 290 °C-on, ömledék állapotban tartotta a mintát, majd 320 °C/min sebességgel lehűtötte a kristályosítási hőmérsékletre. Az Avrami-kitevő változásából szekunder kristályosodásra következtetett, és a csökkenés hasonló volt a Lu és Hay által megállapítottéhoz: megközelítőleg 3-ról 1,5-re változott. Azt tapasztalta, hogy a kristályosodás lassul a molekulatömeg növekedésével, illetve a hőmérséklet emelkedésével a 175 – 210 °C-os tartományban (7. ábra).



7. ábra: Avrami-kitevő (k) a kristályosítási hőmérséklet függvényében, különböző molekulatömegű PET minták esetén: ○: 15.000 g/mol, △: 21.000 g/mol, ▼: 36.000 g/mol [14]

A polimer minősége is befolyásolja kristályosodási hajlamát. Torres és munkatársai [15] eredeti és reciklált PET termikus viselkedését vizsgálta feldolgozás előtt és után. A rövidebb láncokból eredő nagyobb mobilitás mellett további tényezőket határoztak meg, amelyek elősegítik a reciklált PET kristályosodását. A jelenlévő szennyeződések és ciklikus, illetve lineáris oligomerek képesek gócképzőként funkcionálni. A csökkent határviszkozitás és molekulatömeg szintén elősegíti a láncok gyorsabb rendeződését. A termikus és mechanikai előélet is növelheti a kristályos részarányt: a palackokból származó darálék a nyújtás hatására, míg a granulátumok a hő hatására kristályosodnak, sőt a fröccsöntés során bekövetkező molekuláris orientáció is hozzájárul a relatív kristályos hányad növeléséhez.

A legújabb kutatások szerint háromfázisú modellel írható le a PET morfológiája [16]. Eszerint az amorf fázis két, eltérő tulajdonsággal rendelkező részre tagolható. A kristályos fázis mellett közvetlenül elhelyezkedő rideg amorf fázis (RAF) molekulái kevésbé mozgékonyak, míg a mobilis amorf fázisban (MAF) a láncok szabadabban mozognak. A klasszikus, kétfázisú modellben szereplő amorf fázisnak az utóbbi feleltethető meg. A kristályos részarány mellett a RAF és MAF mennyisége és jellemzői is befolyásolják a termék mechanikai tulajdonságait. A részben kristályos polimerek háromfázisú morfológiai modelljét a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra: Részben kristályos polimerek morfológiája a háromfázisú modell szerint [17]

Badia [18] és társai e három fázis hatását vizsgálta a reciklált PET tulajdonságaira. A polimer ömledékállapotú feldolgozása során a kiindulási dietién-glikol egységek száma csökken, és etilén-glikollá alakulnak át. Ezzel párhuzamosan lánctördelődés következik be, amely rövidebb, hidroxil végcsoportú termékek keletkezéséhez vezet, és csökkenti a PET molekulatömegét. Az újrafeldolgozás mikroszerkezetre gyakorolt hatását a háromfázisú modell alapján vizsgálták. A degradációt elsősorban a MAF hasadása indukálta, továbbá megfigyelték a rövidebb PET láncok RAF-fá történő újra rendeződését is. A kristályosítás során az újrafeldolgozási ciklusok számának növekedésével egyre gyorsabban kezdődött el a kristályosodás, azonban a KRF (kristályos fázis) nagysága alig változott. A bimodális olvadási

karakterisztika elemzésével megállapították, hogy a kristályos egységek kisebb lamella vastagsággal rendeződtek. A lánc-tördelődés hatására csökkenő MAF fázis miatt növekszik a szabadtérfogat, így az üveges fázis nagyrugalmas fázissá történő relaxációjának aktiválási energiája csökkent. A RAF fázis szerepe jelentős, mert képes a kristályosodás vagy üvegesedés prekursoraként viselkedni. Szakítóvizsgálat során indukálhatja a nyújtás hatására bekövetkező kristályosodást, amely növeli a PET ridegségét.

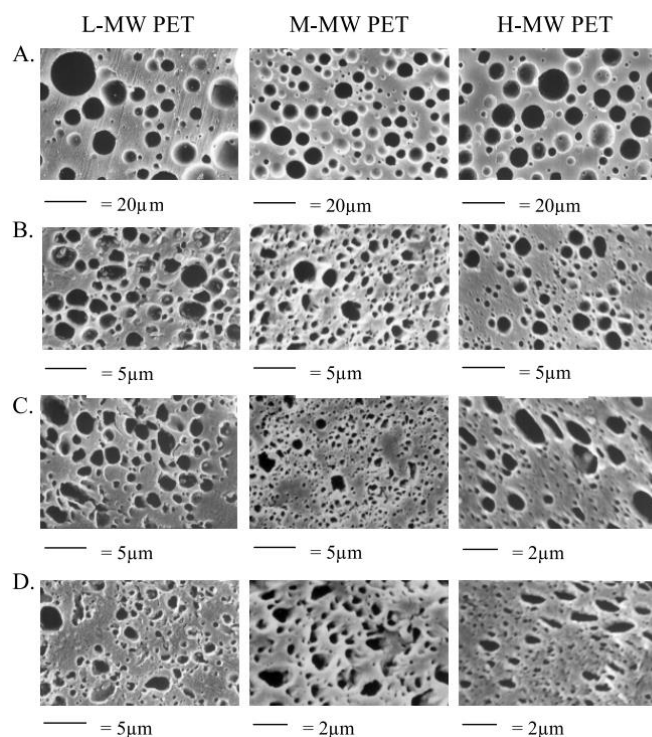
2.4. A PET utókristályosítása

A polimerek kristályossági foka befolyásolja a mechanikai (szilárdság, modulusz) és termikus jellemzőket. Az amorf PET hőállósága és merevsége utókristályosítással javítható. Ennek során a polimert hőkezelésnek vetik alá oly módon, hogy a kristályosodás feltételei rendelkezésre álljanak. Ennek köszönhetően a feldolgozás során a gyors hűtéssel befagyasztott kristályosodás folytatódik, és nő a műanyag kristályos részaránya.

Loyens és Groeninckx [8] a mátrixpolimer jellemzőinek (molekulatömeg, kristályos részarány), valamint a hőmérséklet hatását vizsgálták az elasztomerrel kompaundált, szemikristályos PET ütésállóságára. A diszpergált fázis etilén-propilén kopolimer (EPR), valamint etilén és 8 m/m% glicidil-metakrilát (E-GMA8) keverékéből állt, utóbbi kompatibilizáló-szerként szolgált. A komponenseket előre összekeverték, ezután adták hozzá a PET-hez, így egy hatékonyan szívosított polimer rendszerhez jutottak. A kísérletek során 3-féle PET-et: kis (L-MW), közepes (M-MW) és nagy (H-MW) molekulatömegűt vizsgáltak, a különböző kristályos részarányt pedig a préselés paramétereivel szabályozták (présszerszámban eltöltött idő vagy présszerszám hőmérséklete).

A mátrix molekulatömegének hatását reométerrel vizsgálták. A tiszta PET esetén a molekulatömeg növekedésével nő az ömledékviszkózitás, amelyre az emelkedett nyomatókértékekből következtek. A különböző mátrixok nyomatóéka hasonló tendenciát mutatott az idő függvényében: a betáplálási periódus után a nyomatóék enyhén nőtt, ami kémiai reakciók lejátszódására utal. Ezután enyhén csökkenni kezd, majd vízszintes platóba hajlik a görbe. Az E-GMA8 tartalom növelésével az ömledékviszkózitás nagyobb értékek felé tolódik el. A reaktívan kompatibilizált keverékek nyomatóéka jóval a nem reaktív additivitási vonal felett helyezkedik el, amely az egyes komponensek nyomatóékának tömeg szerint súlyozott átlaga. A megnövekedett értékek a GMA és PET végcsoportok közti kompatibilizációs reakcióval magyarázhatóak.

A polimer keverékekben a morfológia kialakulását két kompetitív folyamat határozza meg: a cseppek szétesése és a koaleszcencia. A végső szemcseméret nagymértékben függ a keverék komponenseinek viszkozitásától, a viszkozitás aránytól, a nyírássebességtől és a határfelületi feszültségtől. A különböző összetételek morfológiáját a 9. ábra mutatja be. Látható, hogy kompatibilizáló-szer nélkül a molekulatömegtől függetlenül durva szerkezet keletkezett. E-GMA8 adagolásával jelentősen csökkent a diszpergált fázis mérete, azonban a komponens arányának további növelése már nem eredményezett szignifikáns változást az L-MW és M-MW minták esetén. A H-MW mátrixú keverékek ezzel szemben erősebb diszpergált fázis koncentráció és összetétel függést mutattak. Utóbbi a csökkent végcsoport mennyiséggel magyarázható, amely miatt kevesebb határfelületi ojtás történik.



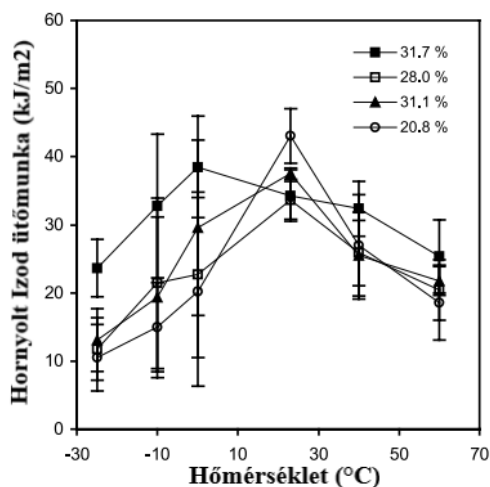
9. ábra: SEM felvételek a különböző molekulatömegű PET mátrixok esetén

A PET/EPR/E-GMA8 arányok: 70/30/0 (A), 70/27/3 (B), 70/22,5/7,5 (C), 70/18/12 (D) [8]

A részben kristályos PET minták hornyolt Izod ütőmunkája igen alacsony, ám elasztomer hozzáadásával jelentős javulás érhető el. A mátrix molekulatömege azonban itt is erős befolyásoló tényező. Az L-MW minták még a gumi szemcsék megfelelő diszpergálása esetén is ridegen törnek, nem tudják stabilizálni a terjedő repedést, ütőmunkájuk nem éri el az 5 kJ/m²-t. Az M-MW minták 20 m/m% elasztomer tartalomig szintén ridegen törnek, míg 30 m/m%-nál már szívós viselkedést mutatnak. Kevés E-GMA8 hozzáadása nagymértékben

növeli az ütőmunkát, további kompatibilizáló adagolása pedig további javulást idéz elő. A H-MW keverékek mind szívós anyagként viselkednek, azonban kis E-GMA8 mennyiségnél még nem változik nagymértékben az ütőmunka. Jelentős javulás csak nagyobb mennyiség hozzáadásakor figyelhető meg.

A PET köztudottan érzékeny a kristályosodás körülményeire, a préselés hőmérséklete és a préselés ideje kettős hatást gyakorol a kristályosodására. Egyrészt befolyásolja a primer gócképződést és/vagy a szferolitok növekedési sebességét, ezzel közvetve a végső kristályos hányadra is hatással van. A PET kristályosodási sebessége 180 °C körül a legnagyobb, így a szerszámban töltött idő, illetve hőmérséklet csökkentése gátolja a gyors és teljes kristályosodást. A paraméterek változtatása a keverék morfológiáját is módosítja: az izoterm kristályosodás hőmérsékletének csökkentése 180 °C alá növeli a részecskék méretét. Az ütőmunkát a hőmérséklet függvényében ábrázolva különböző kristályossági fokú minták esetén (10. ábra) látható, hogy a kristályos részarány növekedésével a rideg és szívós állapot közti átmenet hőmérséklete csökken. Azonban figyelembe kell venni a diszpergált fázis morfológiáját is: a részecskék közti távolság csökkenésével csökken a rideg és szívós állapot közti átmenet hőmérséklete, függetlenül a kristályosság mértékétől.



10. ábra: Hornyolt Izod ütőmunka a hőmérséklet függvényében, különböző kristályossági fokú mátrixok esetén. Összetétel: 70/22,5/7,5 [8]

2.5. A vonatkozó irodalom összefoglalása, a dolgozat célkitűzései

Az olvasott szakirodalom alapján megállapítható, hogy a polimer mátrix molekulatömege jelentősen befolyásolja mind a kristályosodást, mind a PET-elasztomer reakciókat. A reciklált PET mindkét szempontból kedvezőbbnek bizonyul az eredeti anyaggal szemben, a jelenlévő kisebb molekulatömegű láncoknak köszönhetően. Az elasztomer adalék megfelelő eloszlottsága és a kialakuló morfológia kulcsfontosságú a hatékony ütőszilárdság növeléshez: minél finomabb szerkezet jön létre, annál jobb a keverék ütőszilárdsága. Továbbá a kristályos részarány hatással van a mechanikai és termikus jellemzőkre, sőt a háromfázisú modell szerint a merev amorf fázis aránya is befolyásolja a polimer tulajdonságait. Jellemző továbbá, hogy a polimer elasztomerrel történő adalékolása a merevség csökkenésével, míg kristályosítása az ütőmunka romlásával jár.

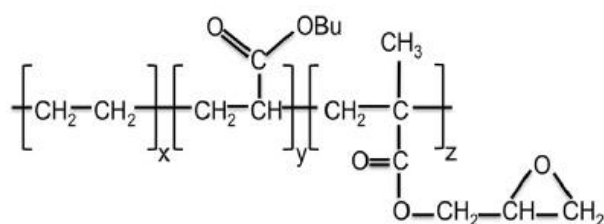
Ezek alapján a következő célkitűzéseket fogalmaztam meg: eredeti, illetve reciklált anyag viselkedésének összehasonlítása különböző EBA-GMA tartalmak (0-5-10-15 %) mellett. A különböző ideig tartó kristályosítás (0-20-40-60-180 s) hatására kialakuló morfológiai változások felderítése. Az ütésállóság, a merevség és a hőállóság alakulásának nyomon követése a kialakuló morfológia függvényében, a háromfázisú (kristályos / merev amorf / mobilis amorf) szerkezet figyelembevételével.

3. Kísérletek

3.1. Felhasznált anyagok

Az originális anyag NeoPET 80 (Neo Group, Litvánia) típusú PET (OPET) volt, amelynek határviszkozitás (IV) értéke $0,80 \pm 0,02$ dl/g ($M_w = 27.400$ g/mol GPC-vel mérve) és térfogati sűrűsége $0,97$ g/cm³. Újrahasznosított anyagként ipari minőségű reciklált PET örleményt (RPET) (JP Pack Kft., Magyarország) alkalmaztam, amelynek IV értéke $0,56 \pm 0,03$ dl/g volt ($M_w = 16.900$ g/mol, GPC-vel mérve) [6]. A reciklált anyag élelmiszeripari csomagolásból származik, lemez extrudálás és termoformázása során keletkezett örlemény. Adalékként Elvaloy PTW-t (11. ábra) alkalmaztam, amely 66,75 m/m% etilént, 28,00 m/m% butil-akrilátot és 5,25 m/m% glicidil-metakrilátot tartalmaz. Folyásindexe 12 g/10 min (190 °C, 2,16 kg), olvadáspontja 72 °C és üvegesedési hőmérséklete -55 °C [19].

Az eredeti anyagból (OPET), illetve a tálca darálékból (RPET) 4 - 4 különböző PTW tartalmú összetételt készítettem, amelyet az 1. táblázat tartalmaz.



11. ábra: Elvaloy PTW kémiai szerkezete [19]

1. táblázat: Vizsgált összetételek

PET típusa	PET (m/m%)	PTW (m/m%)
Eredeti	100	0
	95	5
	90	10
	85	15
Reciklált	100	0
	95	5
	90	10
	85	15

3.2. Próbatétel készítés

3.2.1. Extrúzió

A kompaundálást LTE 26-48 (Labtech Scientific, Thaiföld) típusú, ikercsigás extruderen hajtottam végre. A PET-et az extrúziót megelőzően 3 órán át szárítottam 160 °C-on, majd 1 órán át 90 °C-on. A szárítási hőmérséklet csökkentésének oka a PTW idő előtti megömlésének elkerülése volt, mivel, ha az elasztomer még a garatba öntés előtt ömledék állapotba kerül, akkor nehezebb adagolni. Az originális PET esetén 270 – 285 °C között változtak a zónahőmérsékletek, míg a reciklált polimer esetén 250 – 260 °C között. Az extruderben uralkodó nyomást a 2. táblázat tartalmazza. Megfigyelhető, hogy a nyomás a PTW-tartalom függvényében közel lineárisan emelkedik, az OPET esetében nagyobb, míg az RPET esetében kisebb meredekséggel. A fordulatszám az eredeti anyag esetén 50 rpm körüli volt, megközelítőleg 70 % motorterhelés mellett, míg a reciklált anyag esetén 90 rpm csigaforgási sebesség és 40 % körüli relatív motorterhelés volt jellemző.

2. táblázat: Extrúzió során mért nyomásértékek

Minta (-)	Nyomás (bar)
100 % OPET	50
95 % OPET+ 5 % PTW	64
90 % OPET + 10 % PTW	79
85 % OPET+ 15 % PTW	86
100 % RPET	43
95 % RPET + 5 % PTW	47
90 % RPET + 10 % PTW	49
85 % RPET + 15 % PTW	56

3.2.2. Fröccsöntés

A granulátumokból négy óra 150 °C-on történő szárítást követően 2 mm-es lapkákat fröccsöntöttem Mitsubishi 50MetII fröccsgépen. A zónahőmérsékletek az eredeti anyag esetén 275 – 265 °C között, míg a reciklált PET esetén 255 – 245 °C között változtak. A szerszámtemperáló hőmérséklete 40 °C volt. Az utónyomás két 50 MPa nyomású, 2 s-os lépésben történt.

3.2.3. Kristályosítás

A fröccsöntött lapkákat 150 °C-ra előmelegített Memmert Une 200 szárítószekrényben, két alumínium tömb között hőkezelttem 20 – 40 – 60 – 180 s-on át, 0 % relatív páratartalom mellett.

3.3. Vizsgálati módszerek

3.3.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A kvázi amorf, illetve a kristályosított mintákon egy felfűtési DSC vizsgálatot végeztem nitrogén atmoszférában. A hőmérsékletet 20 – 320 °C között változtattam, 20 °C/perc sebességgel.

A kristályosítással elért kristályossági fokot DSC segítségével határoztam meg a kristályolvadási csúcs alapján. Az értékeket korrigáltam a felfűtés során kikristályosodott anyaghányaddal, illetve a minta PTW tartalmával. A számításhoz az alábbi képletet alkalmaztam:

$$KRF = \frac{\Delta h_m - \Delta h_{cc}}{\Delta h_m^0 \cdot (1 - w_{PTW})} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Ahol KRF a kristályos részarány (%), Δh_m a minta tömegre fajlagosított olvadáshője (J/g), Δh_{cc} a hidegkristályosodás tömegre fajlagosított hője (J/g), Δh_m^0 a 100 %-ban kristályos PET tömegre fajlagosított olvadáshője (140 J/g), w_{PTW} pedig a PTW tömegtörtje a keverékben (-) [18].

A kristályos fázis aránya mellett a MAF relatív nagyságát is meghatároztam a DSC görbék alapján, az üvegesedési átmenetnél mért fajhőváltozásból, az alábbi egyenlet segítségével:

$$MAF = \frac{\Delta c_p}{\Delta c_p^0 \cdot (1 - w_{PTW})} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Ahol MAF a mobilis amorf fázis relatív nagysága (%), Δc_p a minta fajhőváltozása (J/(g*K)), Δc_p^0 pedig az amorf PET fajhőváltozása az üvegesedésnél (0,405 J/(g*K)). A RAF relatív aránya (%) KRF és MAF ismeretében az alábbi módon adható meg [18]:

$$RAF = 100 - MAF - KRF \quad (3)$$

A PTW-t nem tartalmazó, kristályosítatlan OPET és RPET mintákon emellett Avrami-kristályosítást végeztem. Ehhez nitrogén atmoszférában 320 °C-ra hevítettem a mintát 50 K/perc sebességgel, majd 5 percen át ott tartottam. 50 K/perccel lehűtöttem 220 °C-ra, majd 30 percen át kristályosítottam ezen a hőmérsékleten.

3.3.2. Izod ütővizsgálat

A fröccsöntött lapkákból 10 mm széles próbatesteket vágtam ki, majd políroztam fel, átlagos 3 µm felületi érdességig. A lapkákat horonnyal láttam el, majd 5,5 J-os Izod kalapáccsal ütöttem el őket, amelynek üresjárási energiája 0,02 J volt. A méréssel a PTW adalék ütésállóságra gyakorolt hatását vizsgáltam.

3.3.3. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

A DMA mérés során dinamikus húzóvizsgálatot végeztem a próbatesteken 10 Hz frekvenciával, 10 – 140 °C-os tartományban, 3 °C/perc felfűtési sebesség mellett. A próbatestek hossza 30 mm, szélességük 8 mm körüli, vastagságuk 2 mm volt. A befogási távolság 20,08 mm volt. A módszer segítségével következtettem a kristályosítással elért szilárdság és hőállóság javulásának mértékére.

3.3.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

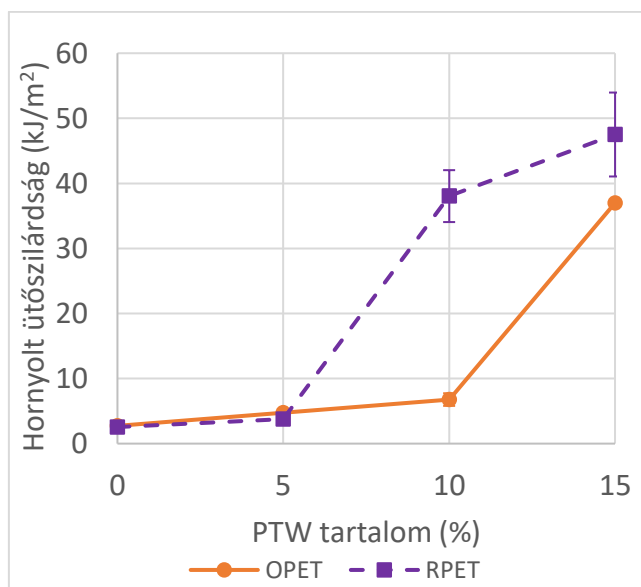
Az Izod ütővizsgálat során alkalmazott, PTW-t tartalmazó próbatesteket akrilgyantába ágyaztam és políroztam, majd két órán át, szobahőmérsékleten toluolban áztattam, hogy kioldjam belőle a PTW szemcséket. Ezután egy éjszakán át vákuum szárítószekrénybe helyeztem a mintákat 60 °C és 90 mbar nyomás mellett, hogy eltávolítsam a felületről a vegyszer maradványait. Ezt követően aranyréteggel vontam be a csiszolatokat, és Zeiss EVO MA10 pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltam, amely szekunder és visszaszórt elektron detektorral rendelkezik. A gyorsító feszültség 16 kV, az elektronnyaláb szélessége 472, a munkatávolság 10,5 – 12 mm volt. A mintákról 500-szoros és 5000-szeres nagyításban készítettem fotókat.

4. Eredmények

4.1. Elasztomer tartalom hatása az ütőszilárdságra

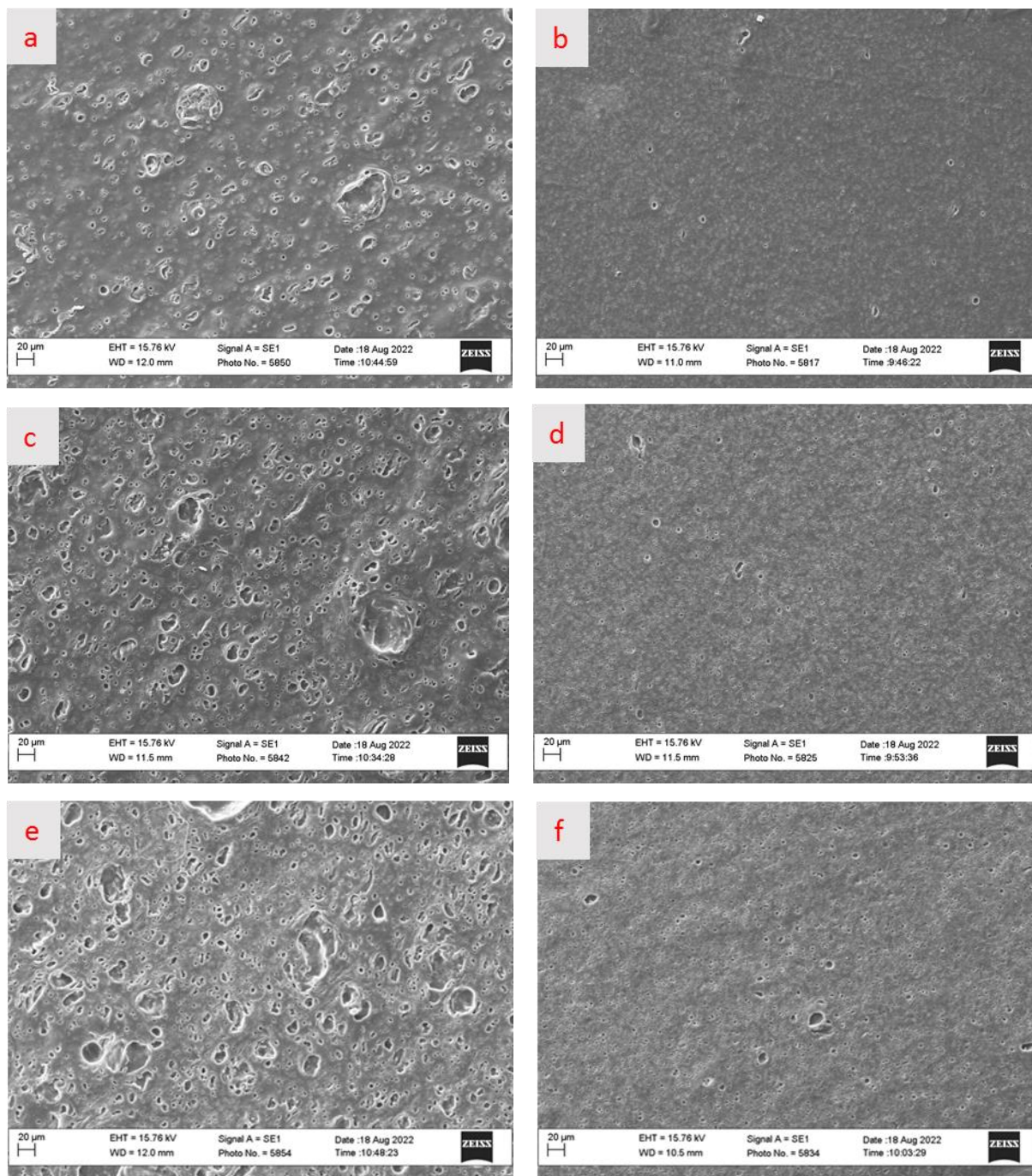
A részben kristályos PET alkalmazását nehezítő tényezők egyikét, a ridegséget, PTW adalék hozzáadásával javítottam, amely a korábbi kutatások alapján [6] hatékony ütészállóság javító komponens.

A kristályosítatlan minták ütőszilárdságát a PTW tartalom függvényében ábrázolva (12. ábra) látható, hogy az eredeti PET esetén jelentős szívósítás csak 15 % PTW hozzáadásával érhető el, míg a reciklált anyag már 10 % elasztomer tartalom mellett is szívósan viselkedik. Az OPET+15 % PTW minták ütőszilárdsága azonban nem éri el az RPET+10 % PTW mintákét sem. A 10 % PTW tartalomnál kialakuló ütőszilárdság növekedés az eredeti és a reciklált anyag között mintegy 500 %. Mivel a reciklált PET-ben rövidebb, de több molekulalánc van, így az eredeti anyaghoz képest nagyobb számú láncvéggel rendelkezik, amely képes kémiai kötést létesíteni a PTW szemcsékkel, így hatékonyabb szívósítás érhető el. A Bocz és társai [6] által elért eredményeket sikeresen reprodukáltam: 10 % PTW tartalom mellett $40,0 \text{ kJ/m}^2$ körüli ütőszilárdságot értek el a reciklátum esetén, esetemben ez szinte megegyező, $39,6 \text{ kJ/m}^2$ volt. Az OPET csökkent ütőszilárdsága a TEI kisebb mértékű kialakulásával magyarázható, és mivel nincsenek reaktív rövid (kis átlagos molekulatömegű) láncok, a PET és PTW közti reakció nem tudja felvenni a versenyt a PTW szemcsék térhálósodásával, ami így durva szerkezet kialakulásához vezet [6], amelyet a SEM felvételek is igazolnak (13 - 14. ábra).



12. ábra: Kristályosítatlan PET minták hornyolt Izod ütőszilárdsága az elasztomer tartalom függvényében, kristályosítás előtt

A PTW hozzáadásának hatására kialakult szerkezetet SEM segítségével vizsgáltam és a 13-14. ábrákon szemléltettem, amelyek a nagyítás mértékében különböznek.

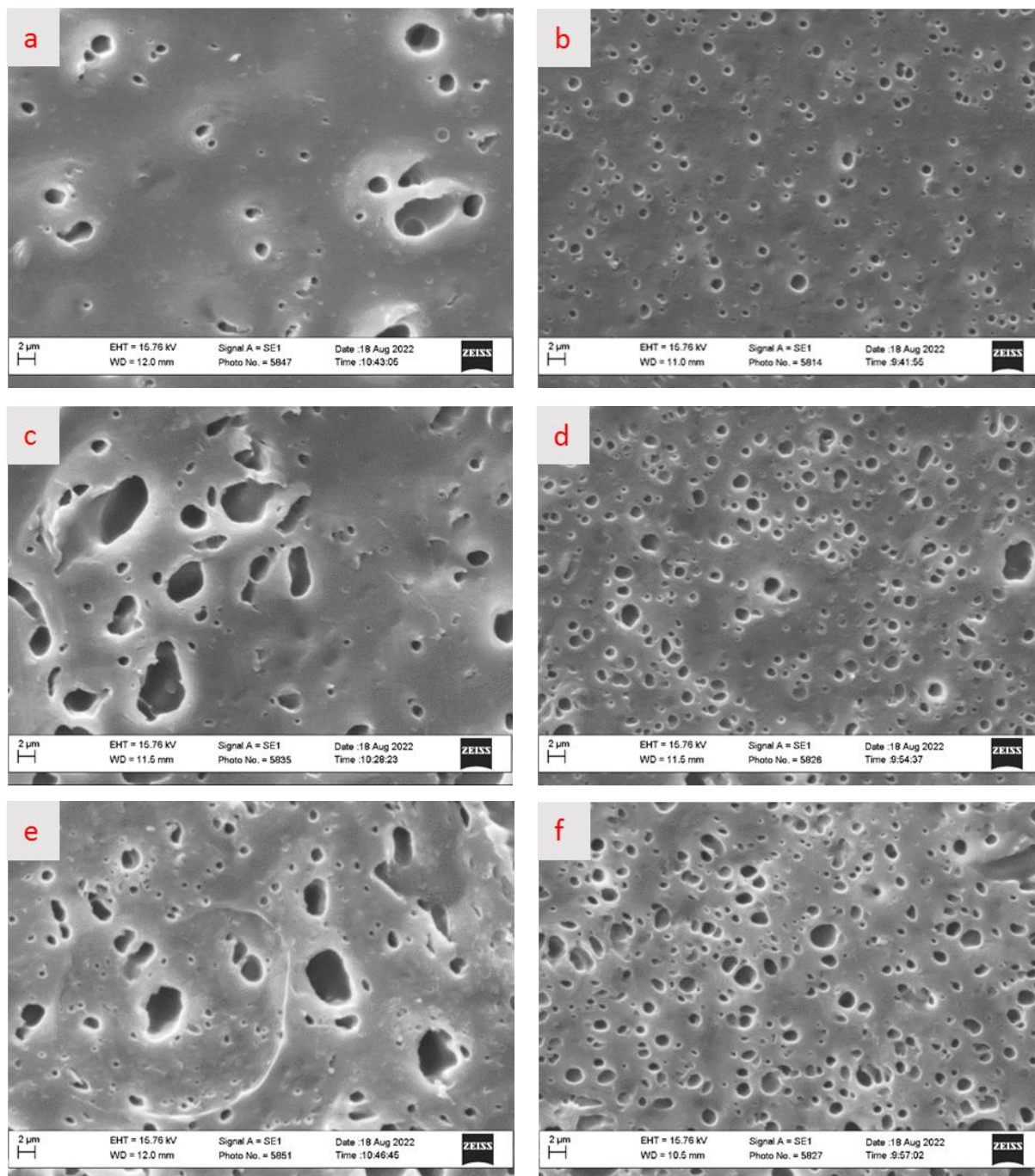


13. ábra: Különböző PTW tartalmú, kristályosítatlan minták SEM képe 500x nagyításban:

a: OPET + 5 % PTW, b: RPET + 5 % PTW, c: OPET + 10 % PTW, d: RPET + 10 % PTW, e: OPET + 15 % PTW, f: RPET + 15 % PTW

Jól látható a különbség a reciklált, illetve eredeti PET mátrixú minták között: előbbiek esetén a PTW kis átmérőjű, szabályos gömbalakú szemcsék formájában oszlik el, míg az eredeti anyagnál sokkal durvább a szerkezet: nagyméretű és szabálytalan szemcsék jellemzőek,

amelyek lehetséges, hogy részben térhálósodtak [6]. A gumiadalék eloszlása és szemcsemérete, tehát kritikus tényezők a szívósítás szempontjából, ahogy azt Loyens és Groeninckx [8] is megfogalmazták tanulmányukban.

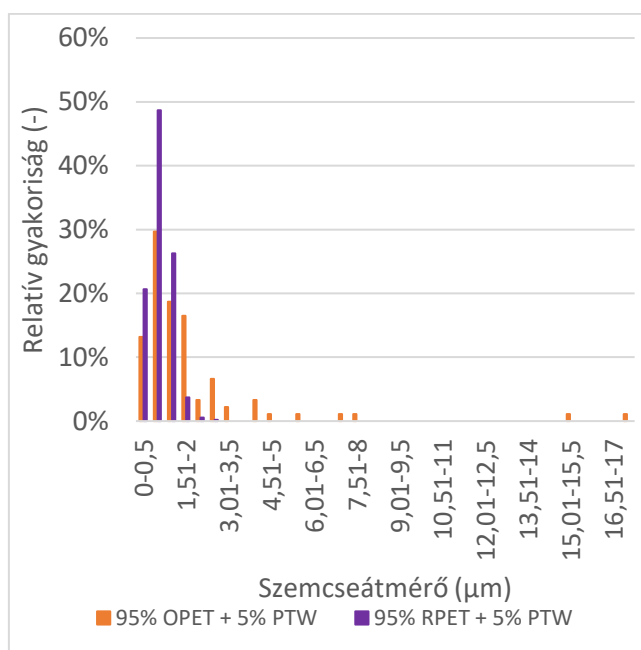


14. ábra: Különböző PTW tartalmú, kristályosítatlan minták SEM képe 5000x nagyításban: a: OPET + 5 % PTW, b: RPET + 15 % PTW, c: OPET + 10 % PTW, d: RPET + 10 % PTW, e: OPET + 15 % PTW, f: RPET + 15 % PTW

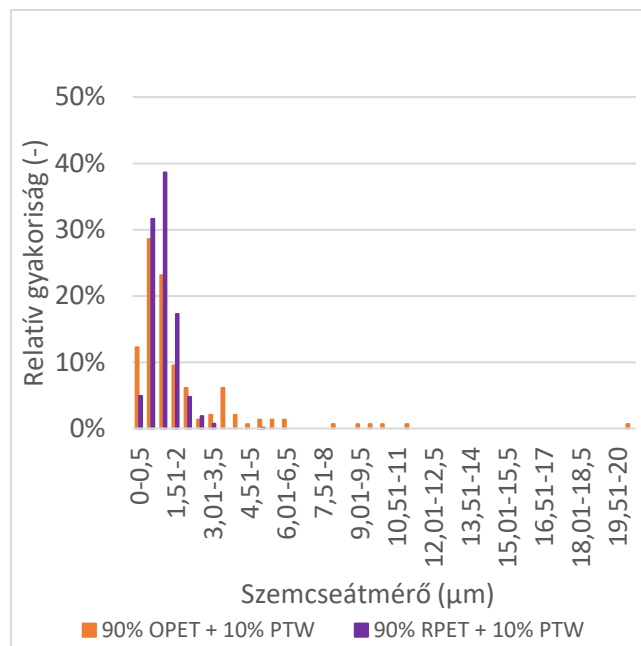
A 13-14. ábrák alapján az is látható, hogy 5 % PTW tartalom esetén mindkét mintában elsórtan helyezkednek csak el az adalék szemcsék, ezért nem jelentős az ütőszilárdság javító

hatás. Az RPET esetében már 10 % PTW tartalomtól látható, hogy a szemcsék közti távolság lecsökken. OPET esetén nagyobb PTW tartalom mellett is megfigyelhetők durva szemcsék, de növekvő elasztomer arány mellett nő a kisméretű szemcsék mennyisége is, amely az ütésállóság javulásában is megnyilvánul.

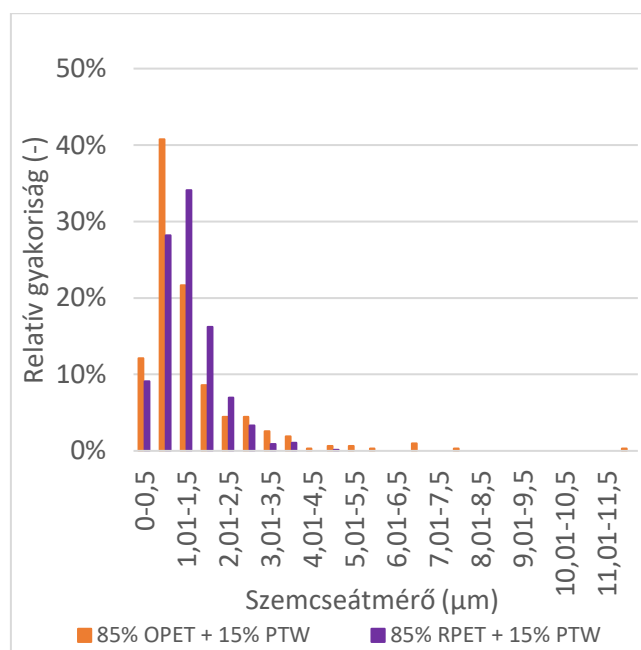
A kristályosítatlan minták SEM felvételeiből meghatároztam a PTW szemcsék átmérőit, és eloszlásukat a 15-17. ábrákon szemléltettem. Az RPET mátrixú mintákban a PTW szemcsék átmérőinek eloszlása minden vizsgált elasztomer tartalom esetében szűk (0-3 μm), ezzel szemben az OPET mátrixú összetételek esetén sokkal szélesebb a szemcseméret tartománya: 0–20 μm . Megjegyzendő azonban, hogy 15 % PTW tartalom mellett a legnagyobb szemcsék csak 11 μm körüliek, és az 1 μm körüli pórusok aránya 10 %-kal nagyobb, mint a kisebb elasztomer tartalmú összetételeknél. Ez megerősíti a megfelelő diszperzió kialakulásának fontosságát az ütőmunka javításában.



15. ábra: 95 % OPET + 5 % PTW szemcseméret eloszlása



16. ábra: 90 % PET + 10 % PTW szemcseméret eloszlása

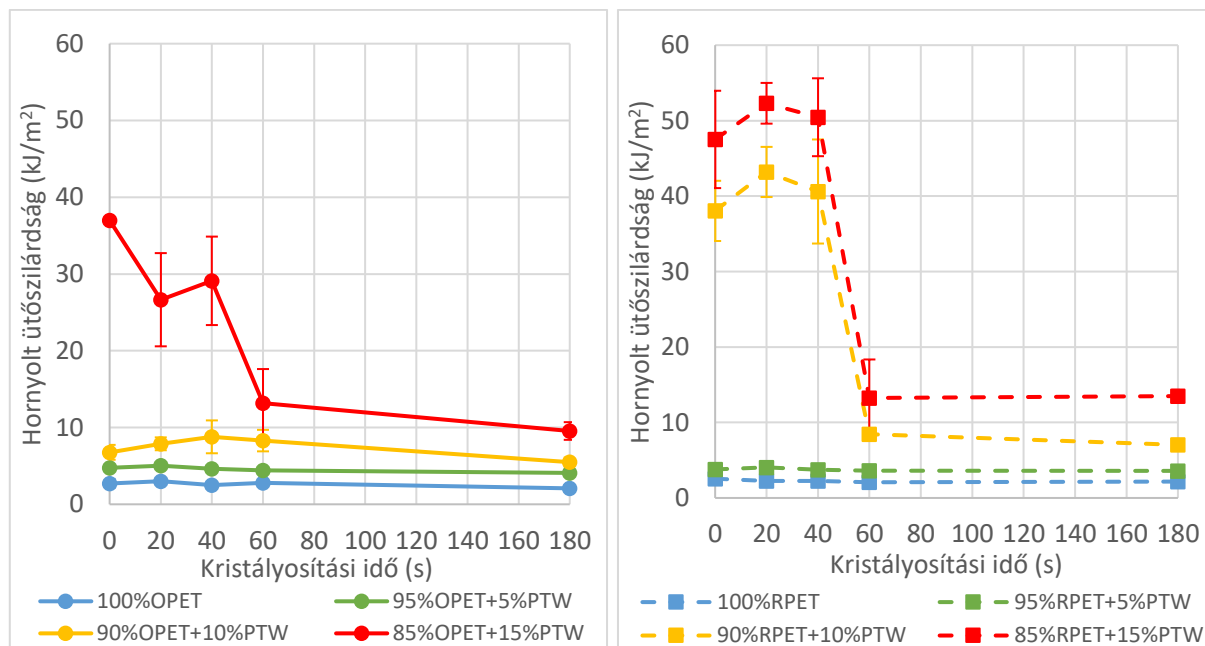


17. ábra: 85 % PET + 15 % PTW szemcseméret eloszlása

4.2. A kristályosítás hatása az ütőszilárdságra

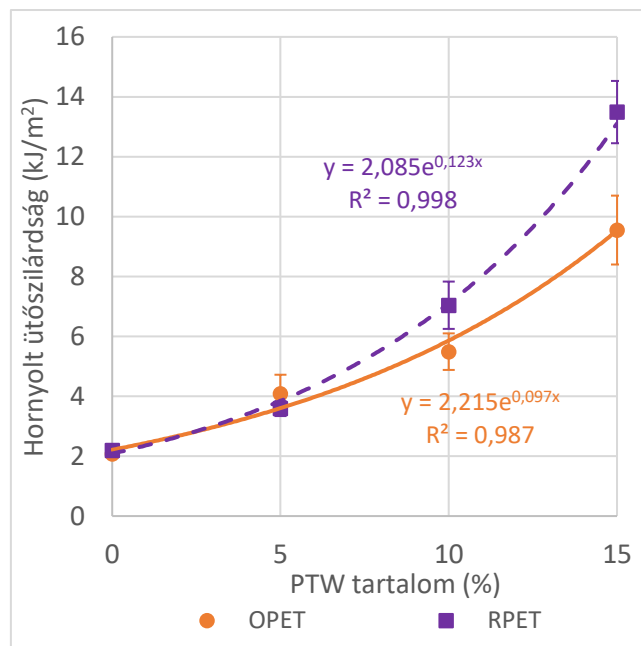
Kutatásom elsődleges célja az ütésállóság és a merevségi jellemzők, valamint a hőállóság együttes növelése voltak. Ezért az elasztomerrel történő adalékolás és az utókristályosítás paramétereinek egymásra gyakorolt hatását is vizsgálom.

A 18. ábra az ütőszilárdság változását mutatja a 150 °C-on végzett hőkezelés hatására, a kristályosítási idő függvényében. Kis kristályosítási idők (20 s és 40 s) mellett az ütőszilárdság bizonyos esetekben kismértékben még nő is az amorf mintákhoz képest. 60 s kristályosításnál a korábban szívós viselkedést mutató minták ütőszilárdsága töredékére csökken, s már nem változik tovább lényegesen a 180 s kristályosításnál sem. Az ütészállóság javítás ennek ellenére nagyobb PTW tartalmak esetén is sikeresnek mondható, mivel a 15 % PTW tartalmú minták ütőszilárdsága 5-6-szorosa az adalékmentes kristályosított mintáknak.



18. ábra: Izod ütőszilárdság a kristályosítási idő függvényében: OPET (bal) és RPET (jobb)

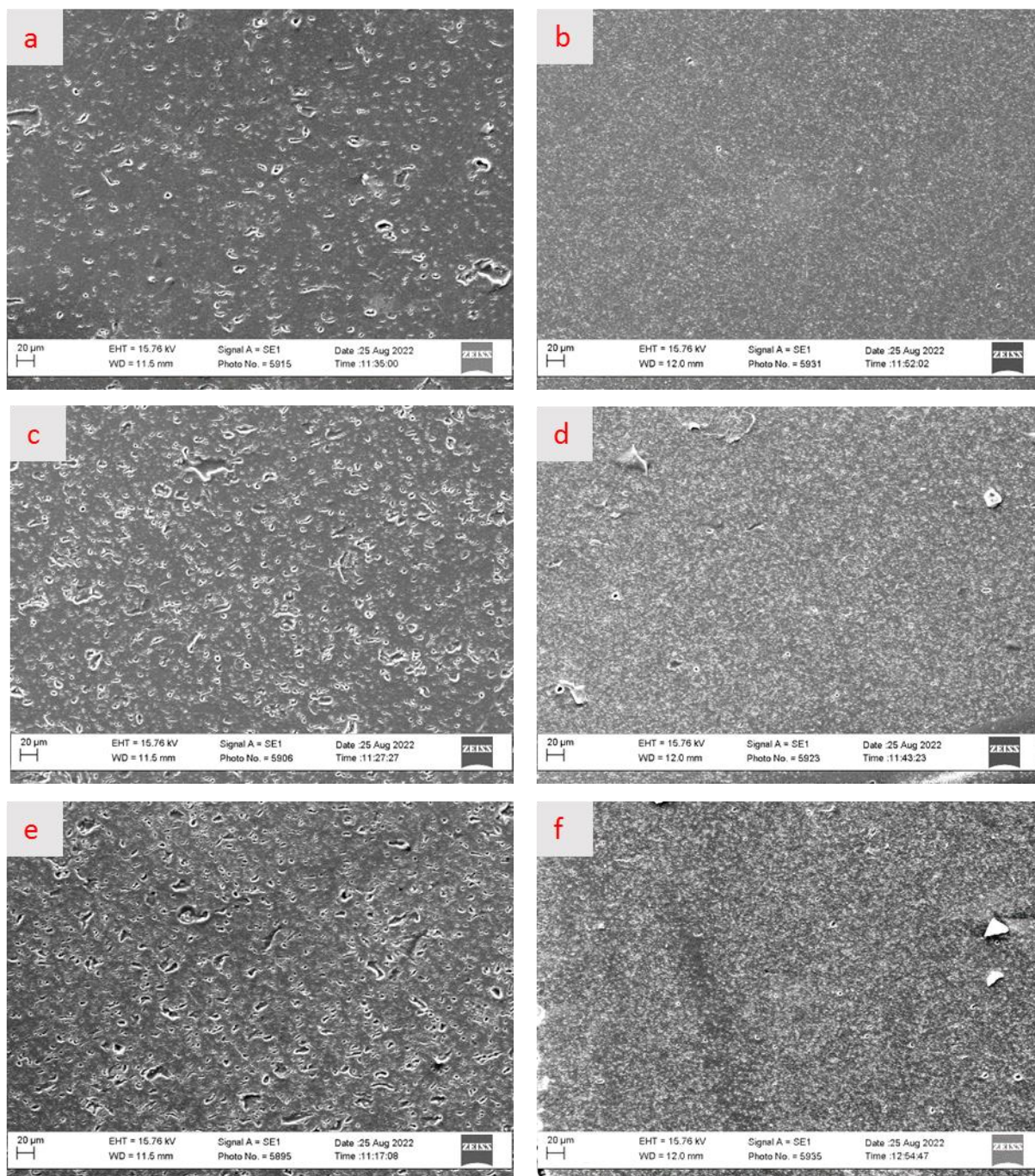
A 19. ábra a 180 s-on át kristályosított minták ütőszilárdságát szemlélteti a PTW tartalom függvényében. Látható, hogy kristályosítás után az ütőszilárdság értékek már nem ugrás-szerűen, hanem – a vizsgált összetétel tartományt tekintve – exponenciális jelleggel változnak a PTW tartalom függvényében, és kisebb a különbség az OPET és az RPET viselkedése között, mint a kristályosítatlan minták esetén (12. ábra).



19. ábra: 180 s-on át kristályosított PET minták Izod ütőszilárdsága az elasztomer tartalom függvényében

A 19. ábra a 12. ábra eredményeit összehasonlítva látható, hogy a 15 % PTW tartalmú minták ütőszilárdsága mintegy harmadára esett vissza. Nem figyelhető meg a kritikus PTW tartalomhoz tartozó hirtelen ütőszilárdság-növekedés sem, az értékek változása mindkét esetben közelebb vannak az exponenciális növekedési trendhez. Az RPET-nél bár kristályosított esetben is jobb eredményeket értünk el, mint az OPET-tel, azonban a különbség nem olyan jelentős, 15 % PTW tartalomnál 30 % a növekmény.

Megvizsgáltam a 180 s-ig kristályosított minták morfológiáját is annak érdekében, hogy az esetlegesen kialakuló szerkezetváltozásokat felderítsem. A PTW ugyanis a kristályosítás hőmérsékletén már ömledék fázisba kerül, ami hatással lehet a diszpergált szemcsékre. A SEM vizsgálatok során azonban nem tapasztaltam jelentős eltérést a kristályosítatlan mintákhoz képest (20. ábra). Ez alapján megállapítható, hogy a mechanikai tulajdonságok változását a kristályosítás során nem a PTW eloszlottságának változása okozza.

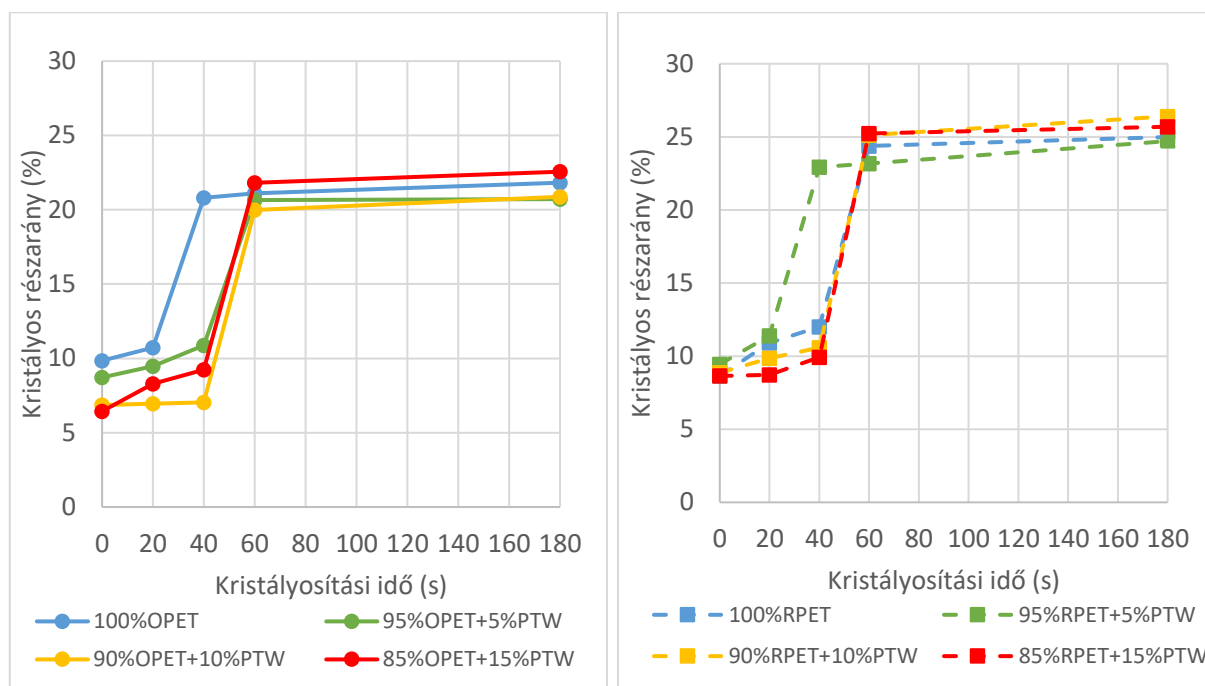


20. ábra: Különböző PTW tartalmú, 180 s-on át kristályosított minták SEM képe 500x nagyításban: a: OPET + 5 % PTW, b: RPET + 5 % PTW, c: OPET + 10 % PTW, d: RPET + 10 % PTW, e: OPET + 15 % PTW, f: RPET + 15 % PTW

4.3. A morfológia változása a kristályosítás során

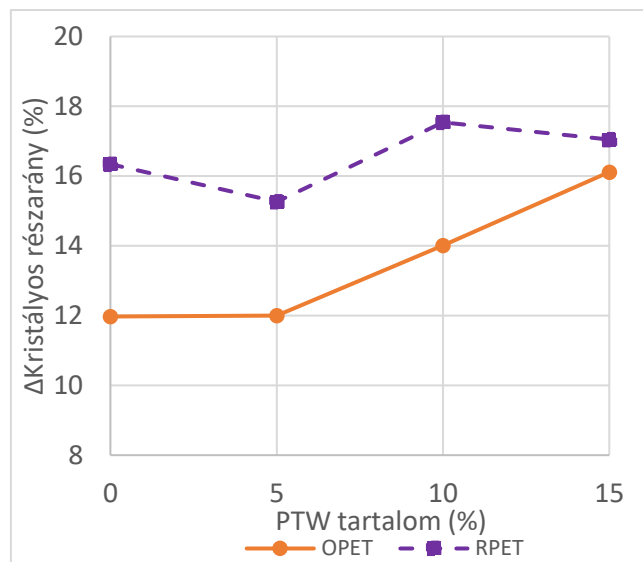
A továbbiakban a PET mátrixok anyagszerkezettani változásait vizsgáltam, az ütészilárdságváltozások okának felderítése érdekében. A DSC görbék (Melléklet I-IV. ábrák) alapján meghatározott kristályos részarányokat a kristályosítási idő függvényében ábrázoltam

(21. ábra). Látható, hogy a minták kristályossága 60 s-ig nőtt, afelett azonban már alig változott. Ez alapján a választott kristályosítási idők megfelelőnek tekinthetők. A legnagyobb relatív kristályosságot a 90 % RPET + 10 % PTW minták esetén tapasztaltam, ahol 180 s után 26 % volt ez az érték. Az azonos PTW tartalmú OPET-RPET párokat vizsgálva látható, hogy a reciklált anyagnál rendre nagyobb kristályos hányad érhető el, mint az eredetnél. Ez jó egyezést mutat a szakirodalommal [15]. A 21. ábra alapján arra lehet következtetni, hogy a PTW kevésbé van hatással a kristályosodás folyamatára, mint a kristályosítási idő, hiszen a felfutás jellege és a maximális kristályos hányadok közti különbség csekély. A kristályos részarány PTW tartalomtól való függését a Melléklet XIII. és XIV. ábrája szemlélteti.



21. ábra: PET minták kristályos részaránya a kristályosítási idő függvényében: OPET (bal) és RPET (jobb)

A 22. ábra a kristályos részarány változását szemlélteti a 180 s és 0 s kristályosítás között. Az RPET esetén nagyobb mértékben nőtt a kristályosság, mint az OPET-nél, továbbá megállapítható, hogy nincs egyértelmű kapcsolat a PTW tartalommal.

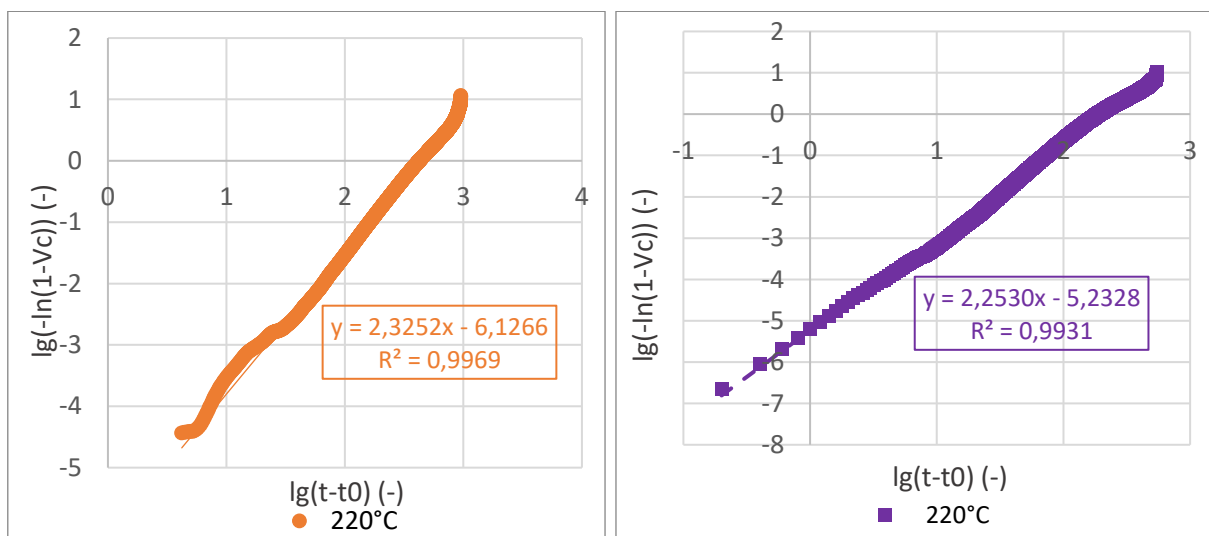


22. ábra: Kristályos részarány változása 180 s kristályosítás után, a kristályosítatlan mintához képest, a PTW tartalom függvényében

A 100 % OPET és RPET mintákon izoterm kristályosítást végeztem 220 °C-on, majd az Avrami-egyenlet alapján meghatároztam n és k értékét. Az összefüggések a 23. ábrán láthatóak, a meghatározott értékeket pedig a 3. táblázat foglalja össze.

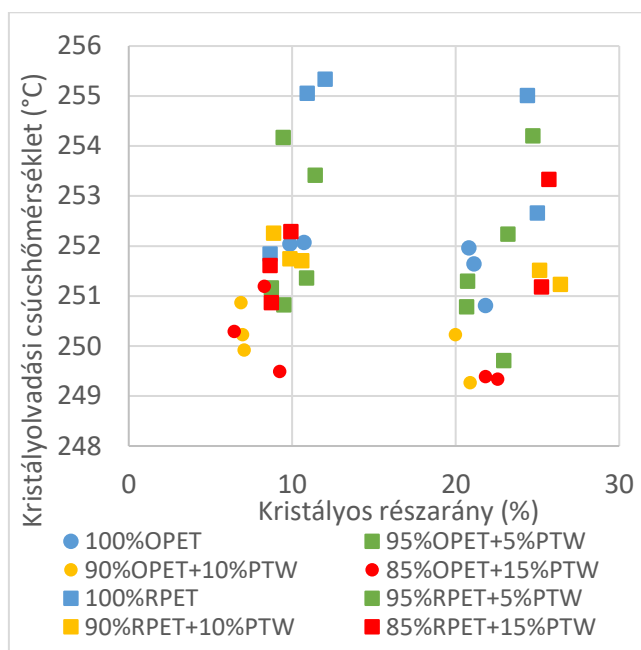
3. táblázat: Avrami-kitevők értéke

Minta	Hőmérséklet (°C)	t _{1/2} (s)	n (-)	k (-)
100 % RPET	220	311	2,25	9,33*10 ⁻⁶
100 % OPET	220	547	2,32	7,47*10 ⁻⁷

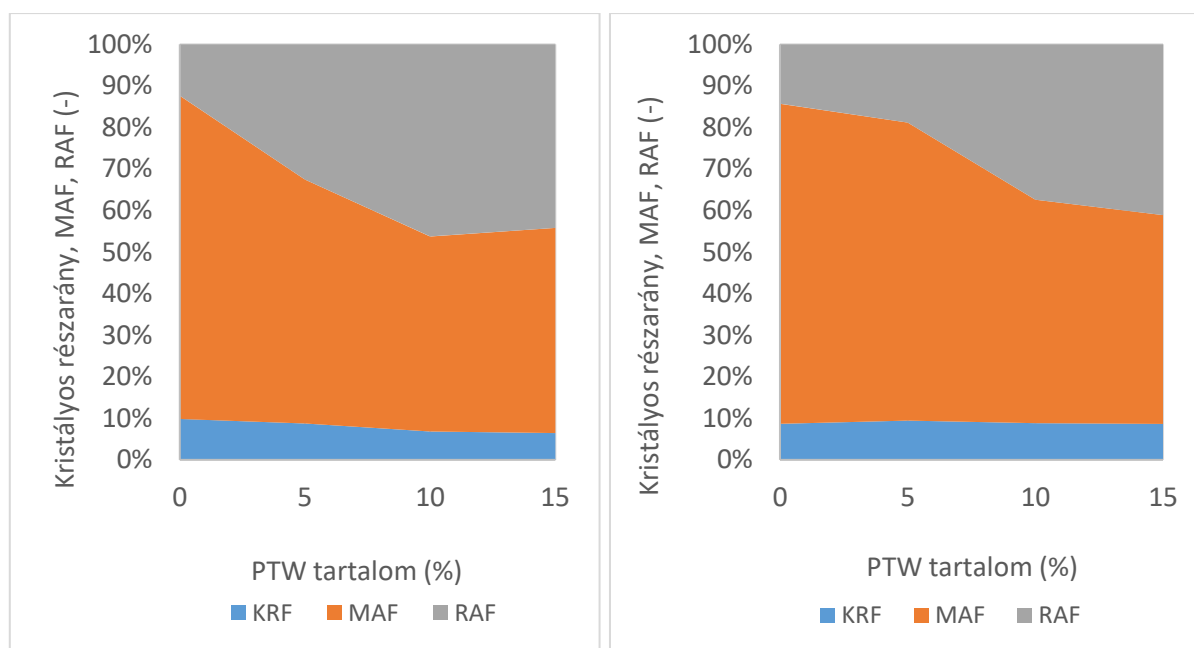


23. ábra: Avrami-összefüggés ábrázolása: OPET (balra) és RPET (jobbra)

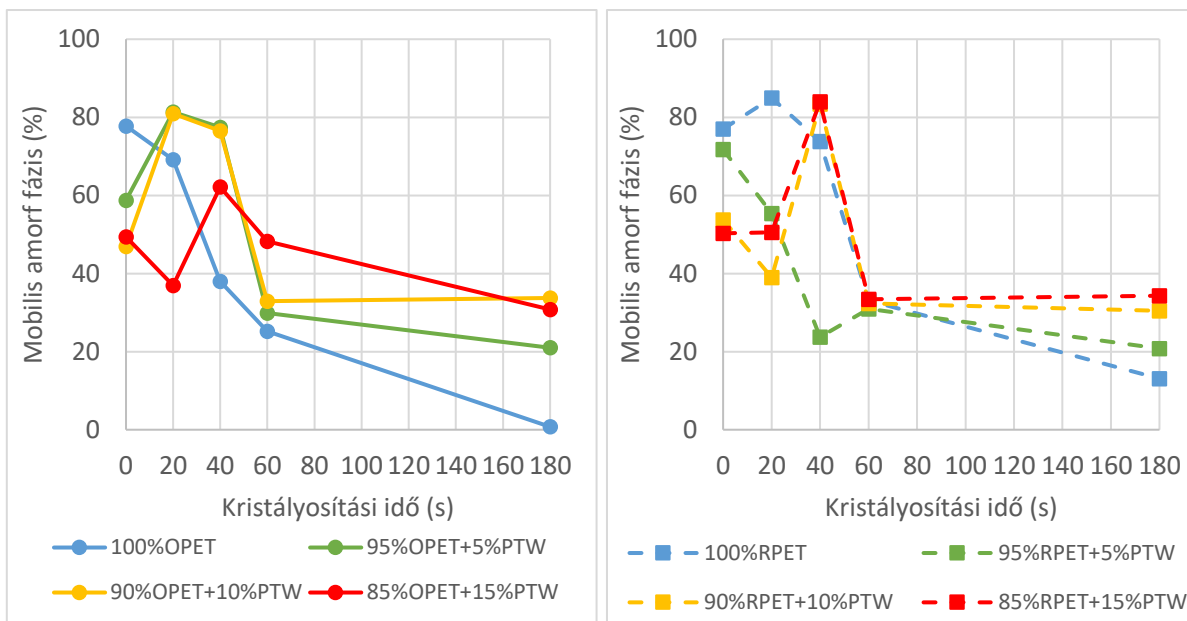
A kristályolvadási csúcshőmérséklet – a Gibbs-Thompson összefüggés alapján – kapcsolatban van a kristályos képződmény felület/térfogat arányával, ami elsősorban a kialakuló lamellamérettől függ. A 24. ábrán a kristályolvadási csúcshőmérsékleteket ábrázoltam a kristályos részarány függvényében. A két mennyiség között nem látható korreláció, ami arra utal, hogy a kristályosodás során nem (csak) a meglévő lamellák/krisztallitok növekednek, hanem új rendezett képződmények is kialakulnak. A kristályolvadási csúcshőmérséklet kristályosítási időtől való függését a Melléklet XXII. ábrája szemlélteti. Megállapítható továbbá, hogy a PTW tartalom nem befolyásolja lényegesen az olvadási hőmérsékletet (Melléklet XX. és XXI. ábrák).



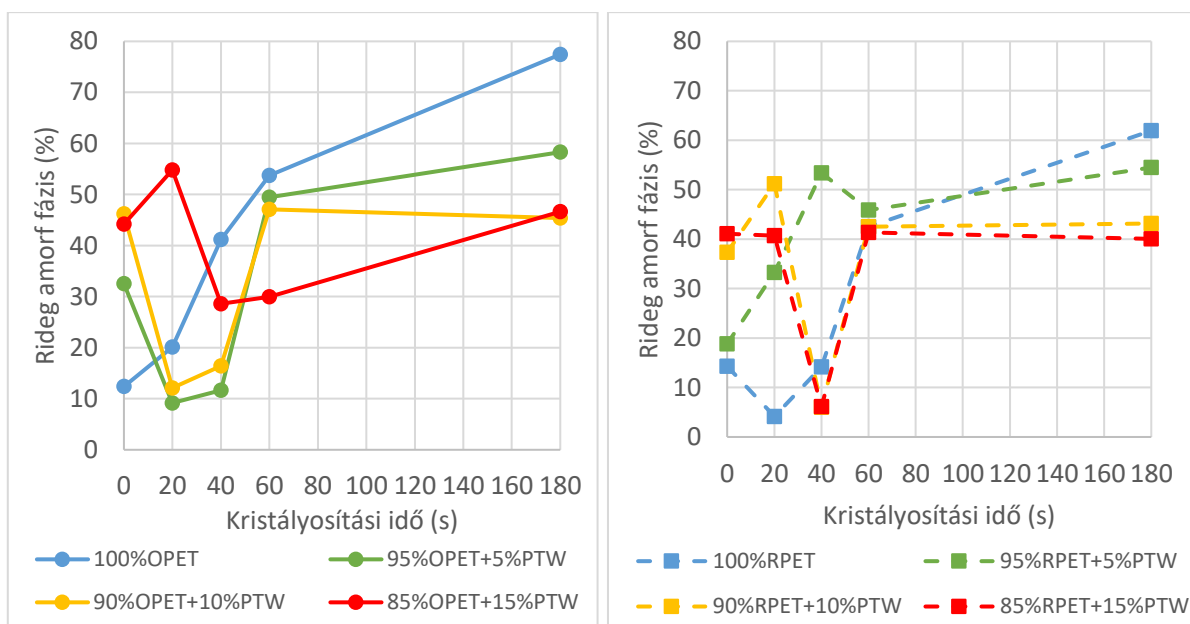
fázis körüli molekulaláncok, hanem a PTW szemcsékhez közvetlenül, elsődleges kémiai kötéssel kapcsolódó polimer láncok csatlakozó szegmensei is immobilisak, így azok is RAF fázisként jelentkeznek. A MAF aránya (26. ábra) rövidebb kristályosítási idők mellett nő, majd 40 s után csökkenni kezd mindkét PET mátrix esetén. Valószínűsíthető, hogy a hőkezelés kezdetén a polimermolekulák relaxálódnak a fázishatáron, a kényszerben lévő láncszegmensek mobilisabbá válnak, amely a MAF/RAF arány növekedéséhez vezet. Később már a kristályosodás lesz a domináns folyamat, amely ismét kényszert jelent a láncoknak, így a RAF aránya növekszik.



25. ábra: KRF, MAF és RAF a PTW tartalom függvényében, kristályosítatlan minták esetén:
OPET (bal), RPET (jobb)

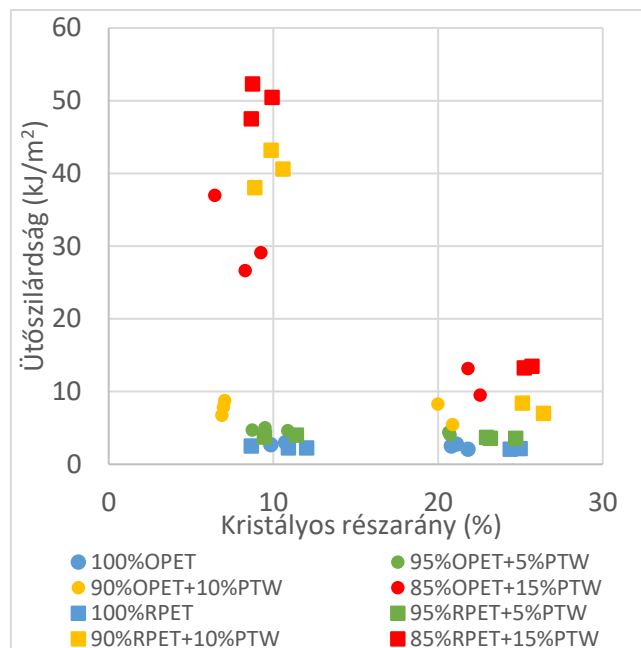


26. ábra: MAF a kristályosítási idő függvényében: OPET (bal) és RPET (jobb)



27. ábra: RAF a kristályosítási idő függvényében: OPET (bal) és RPET (jobb)

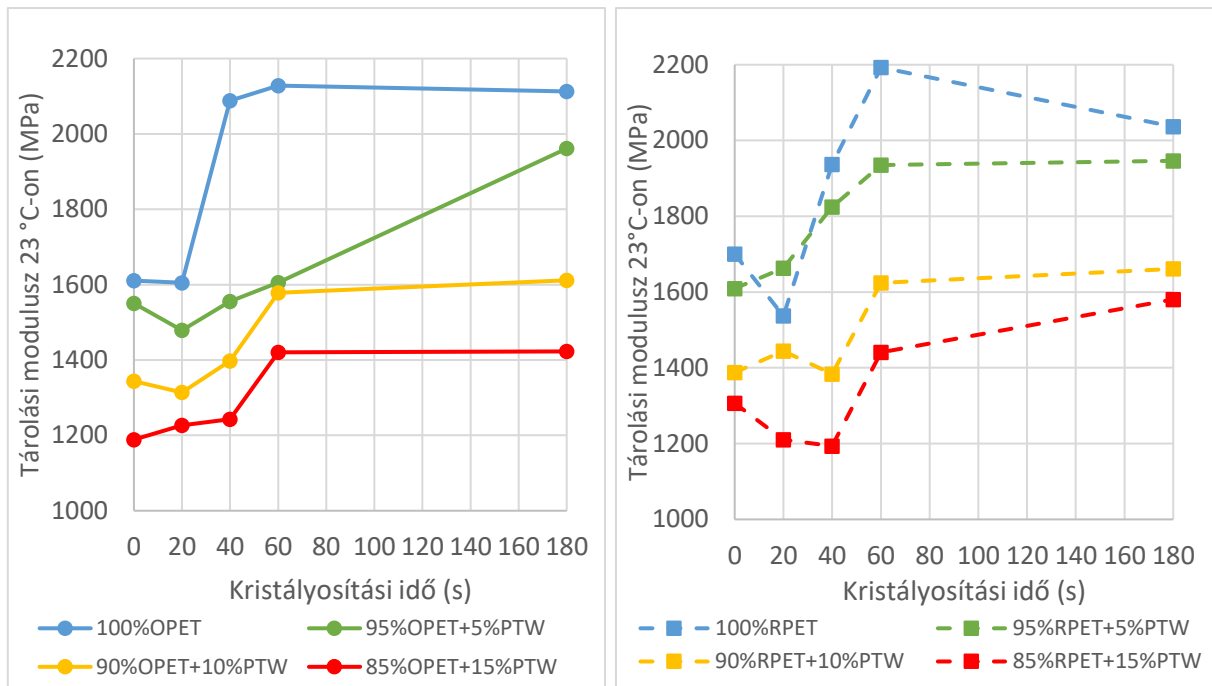
A RAF fázis a szakirodalom alapján [16] elsősorban a kristályos fázis körül helyezkedik el, így a DSC vizsgálatok alapján lenne összefüggés KRF és MAF között, de a 25. ábra szerint nincs ilyesmiről szó. Ez is alátámasztja azt az elméletünket, hogy a RAF mennyiségét nemcsak a kristályos részhányad, hanem a PTW tartalom is befolyásolja. A 28. ábra a RAF és a kristályos részarány kapcsolatát szemlélteti, ám itt sem figyelhető meg egzakt összefüggés.



29. ábra: Izod ütőszilárdság a kristályos részarány függvényében

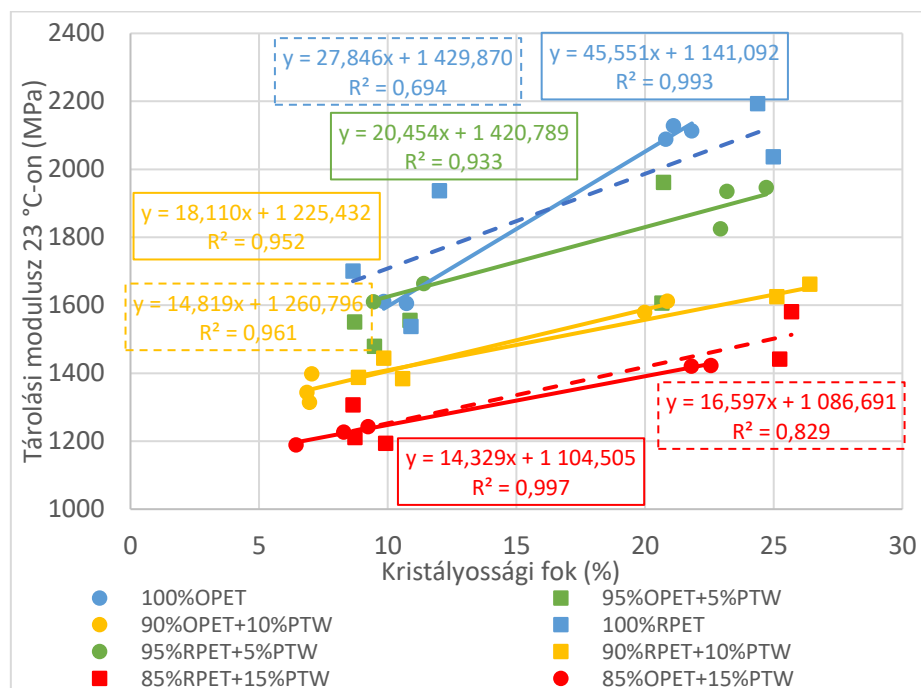
4.4. A dinamikus mechanikai tulajdonságok és a hőállóság változása a kristályosítás során

Az elasztomer hatására a merevség általában csökken, amely a szobahőmérsékletű tárolási modulusszal jellemezhető. A hőkezeléssel azonban nemcsak a merevség, hanem a hőállóság növelése is cél utóbbi a 90 °C-os modulusszal áll kapcsolatban. A DMA görbékből (Melléklet IV. és V. ábra) meghatároztam a 23 °C-on, illetve a 90 °C-on mért tárolási moduluszt (E'), valamint az üvegesedési hőmérsékletet. Utóbbit a veszteségi tényező ($\tan\delta$) maximumából számítottam, amely a veszteségi (E'') és tárolási modulusz hányadosa. A 23 °C-os E' értékek esetén 60 s-os hőkezelési időig növekedés figyelhető meg, amely azután már közel konstans lesz (30. ábra). A legjobb eredmény a 100 % RPET esetén figyelhető meg 60 s után, amely 2190 MPa volt. A PTW tartalom növekedésével csökken az E' , azonos PTW tartalmú OPET/RPET pároknál pedig általában hasonló értékeket tapasztaltam. Ez alól az 5 % PTW tartalmú összetételek voltak kivételek, ahol csak a 180 s-os pontban ért el hasonló merevséget az OPET, mint az RPET.



30. ábra: 23 °C-on mért E' a kristályosítási idő függvényében: OPET (bal) és RPET (jobb)

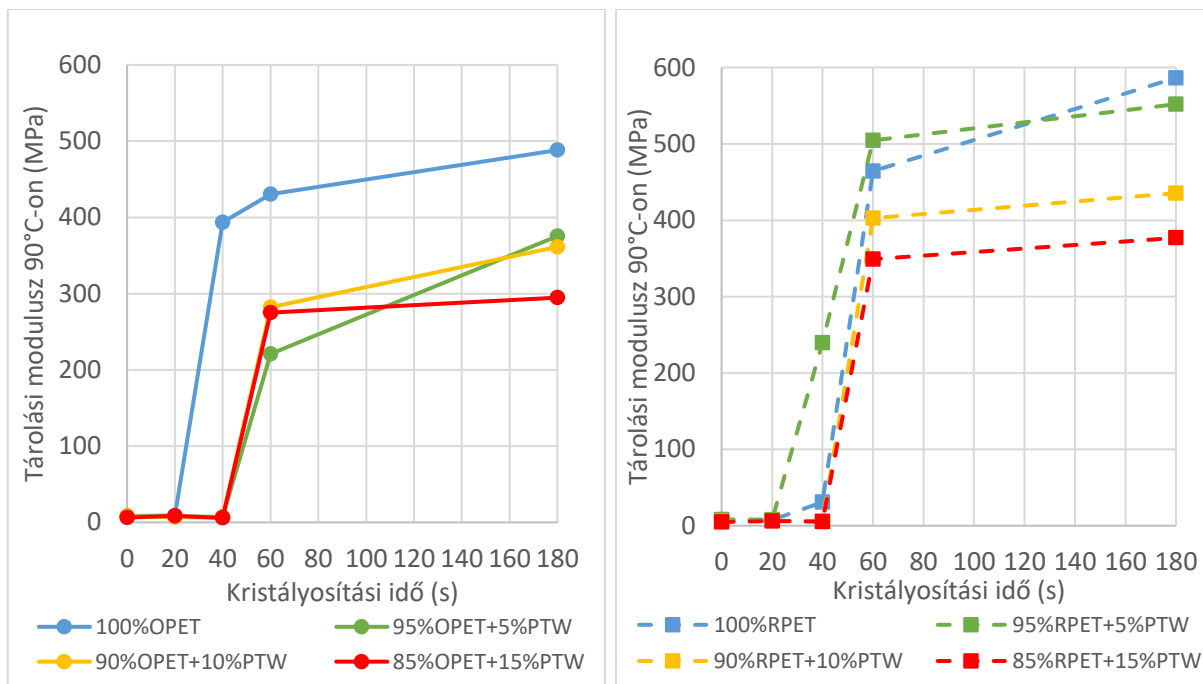
A 31. ábra a kristályosság függvényében szemlélteti a 23 °C-os E' -t, amely alapján látható, hogy a kristályossági fok növelésével egyenesen arányosan javul a tárolási modulusz.



31. ábra: 23 °C-on mért E' a kristályos részarány függvényében

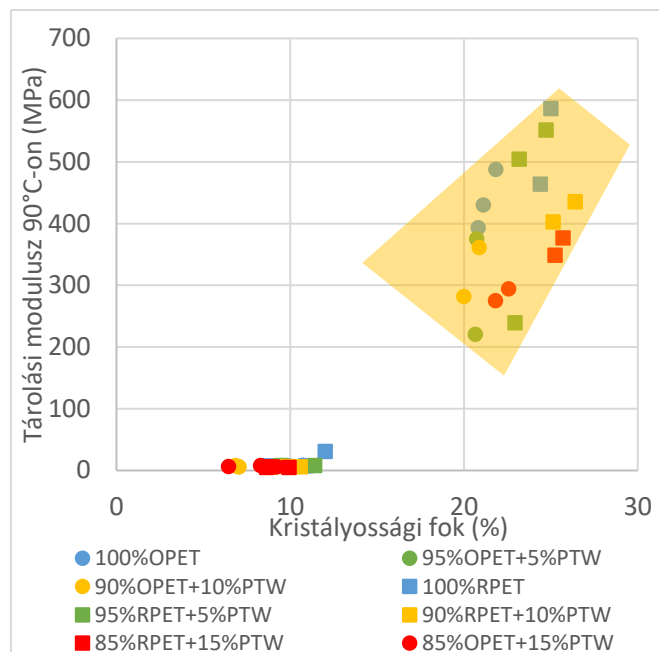
A legjobb hőállósági eredményt 180 s kristályosítási időnél értem el, az OPET mintáknál 290-480 MPa-lal, míg az RPET összetételeknél 370-580 MPa-lal tapasztaltam

nagyobb tárolási modulusz értékeket 90 °C-on (32. ábra). Ez annak köszönhető, hogy az utókristályosítással kialakuló kristályos hányad gátolja a hőmérséklet emelésével beinduló szegmensmozgást.

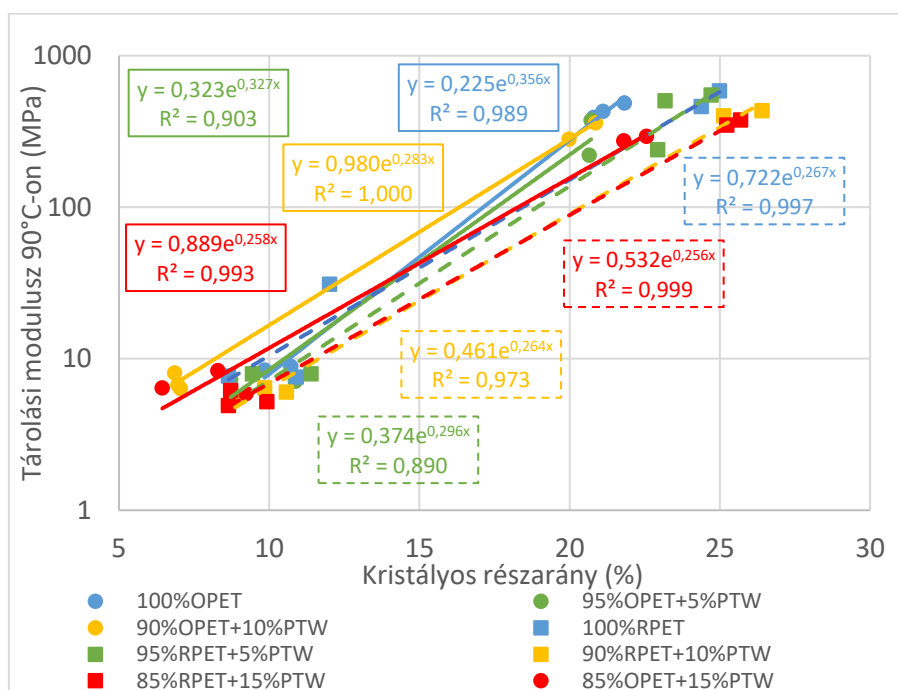


32. ábra: 90 °C-on mért E' a kristályosítási idő függvényében

Látható továbbá, hogy szükség van egy minimális kristályos részarány átlépésére (kb. 18 %-nál) ahhoz, hogy a 90 °C-os modulusz értéke jelentősen javuljon (33. ábra). A 90 °C-on mért E' és a relatív kristályos hányad között exponenciális kapcsolatot fedeztem fel (34. ábra), az illesztett trendvonalak egyenlete a 4. táblázatban látható.



33. ábra: 90 °C-os E' a kristályos részarány függvényében

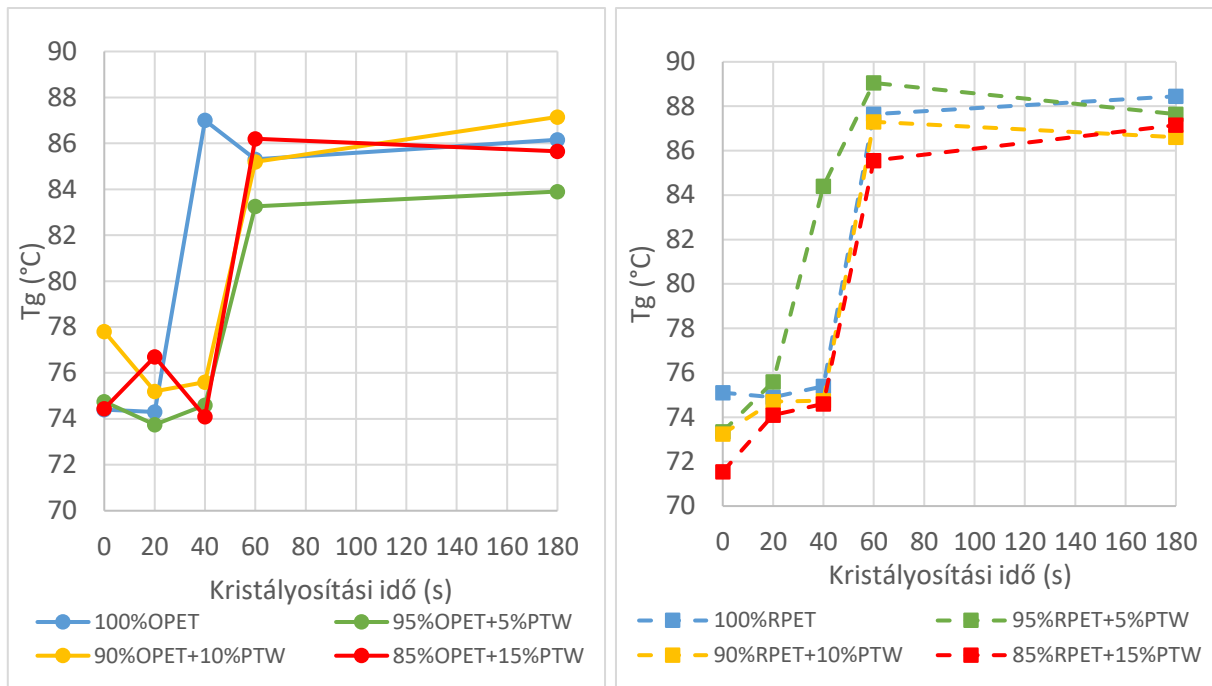


34. ábra: 90 °C-on mért E' a kristályos részarány függvényében, trendvonalakkal

4. táblázat: Illesztett trendvonalak konstansai és determinációs együtthatói

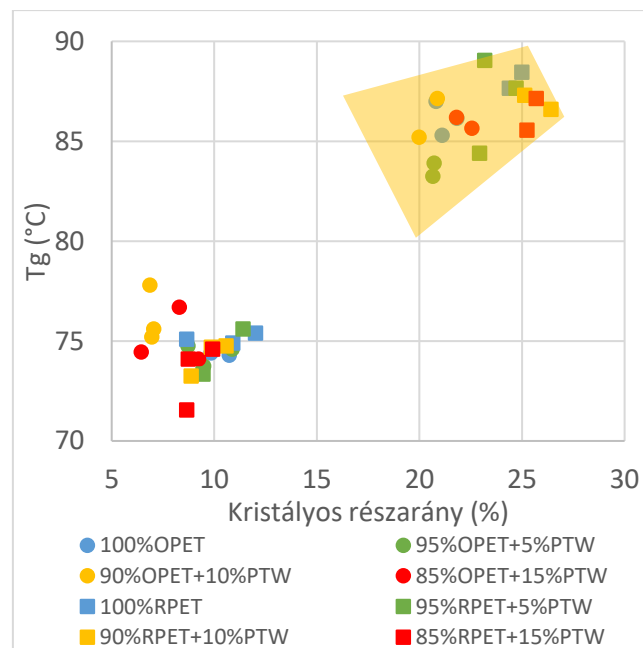
Minta	Preexponenciális tag (-)	Kitevő (-)	R ² (-)
100 % OPET	0,225	0,356	0,989
95 % OPET + 5 % PTW	0,323	0,327	0,903
90 % OPET + 10 % PTW	0,980	0,283	1,000
85 % OPET + 15 % PTW	0,889	0,258	0,993
100 % RPET	0,722	0,267	0,997
95 % RPET + 5 % PTW	0,374	0,296	0,890
90 % RPET + 10 % PTW	0,461	0,264	0,973
85 % RPET + 15 % PTW	0,532	0,256	0,999

Az üvegesedési hőmérséklet az üveges és a nagyrugalmas fizikai állapot közötti átmenethez tartozó hőmérséklet(tartomány), ahol beindul a szegmensmozgás. A hőre lágyuló polimerek esetén alkalmazhatóságuk felső kritikus hőmérsékletét adja meg. Az utókristályosítással a T_g magasabb hőmérséklettartomány felé tolódik el (35. ábra), így a polimer magasabb hőmérsékletig lesz alkalmazható a merevség jelentős romlása nélkül, amely jó megoldást jelent az alacsony hőállóságú PET alkalmazásának bővítésére. Látható, hogy a PTW tartalom nem igazán befolyásolja a T_g értékét, annak ellenére, hogy a molekulák egy része kovalens kötéssel kapcsolódik a PTW szemcsékhez. Ez annak köszönhető, hogy a PTW 70 °C körüli hőmérsékleten megolvad és már nem jelent kényszert a PET láncoknak.



35. ábra: Üvegesedési hőmérséklet a kristályossági idő függvényében

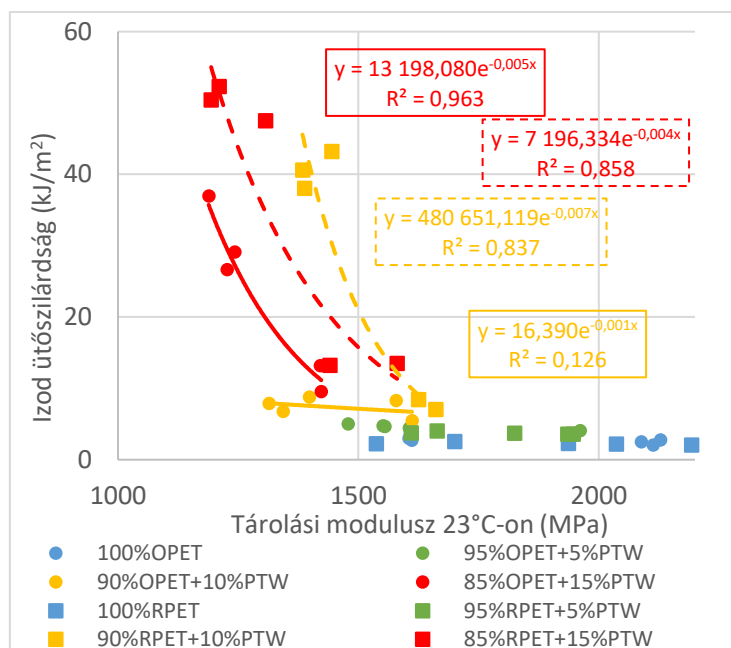
Az üvegesedési hőmérséklet kapcsán hasonló trend figyelhető meg (36. ábra), mint a 90 °C-os E' esetén (33. ábra): jelentős javulás csak egy meghatározott kristályossági fok (18 %) felett történik. Az alatt 75 °C körül mozognak az értékek PTW tartalomtól függetlenül, míg felette 85-90 °C között változnak. Ez a jelenség a korábbi, kritikus kristályos hányadról szóló feltételezésemet erősíti meg.



36. ábra: T_g a kristályos részarány függvényében

4.5. Az ütőmunka és a merevség változásának együttes értékelése

Az ütőszilárdság és a merevség (23 °C-os E') közötti kapcsolatot a 37. ábra szemlélteti. Nagyobb PTW tartalom (10-15 %) esetén exponenciális összefüggés fedezhető fel a paraméterek között: E' növelésével csökken az ütőszilárdság. Fontos megjegyezni azonban, hogy az RPET esetén hasonló modulusz értékekhez nagyobb ütőszilárdság társul, azaz a mátrix gyengébb minőségű reciklátumra cserélésével jelentős javulást értem el a tulajdonságokban.



37. ábra: 23 °C-os E' függvényében ábrázolt ütőszilárdság

Az üvegesedési hőmérsékleteket a PTW tartalom függvényében is vizsgáltam (Melléklet: XVII.-XIX. ábra).

5. Összefoglalás

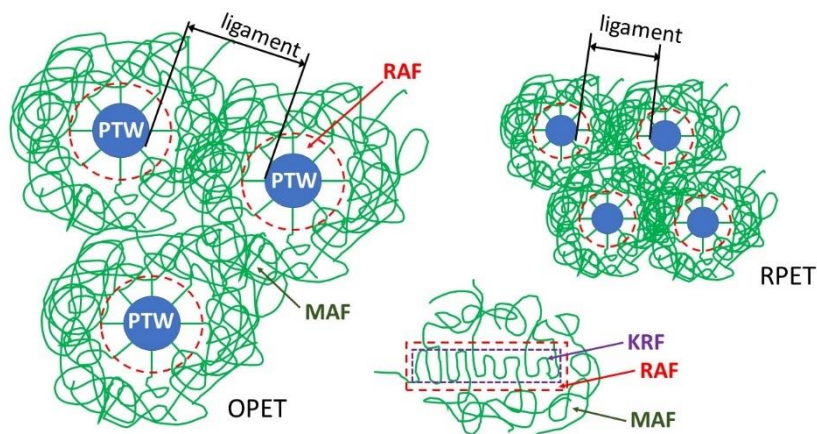
Kutatásom célja eredeti, illetve reciklált PET ütőszilárdságának és hőállóságának növelése volt. Ennek során 0-5-10-15 % PTW elasztomer tartalmak mellett vizsgáltam az anyagok morfológiáját, illetve dinamikus mechanikai tulajdonságait. A kísérletek során a mintákat különböző ideig (0-20-40-60-180 s) 150 °C-on kristályosítottam, és vizsgáltam a hőkezelés során kialakuló morfológiai változásokat, valamint ezek hatását az ütőállóság, a merevség és a hőállóság alakulására, a háromfázisú (kristályos / merev amorf / mobilis amorf) szerkezet figyelembevételével.

Kísérletekkel igazoltam, hogy az RPET és OPET ütőszilárdsága egy-egy adott PTW tartalom felett (ez RPET-nél csupán 10 %, OPET-nél viszont 15 %) ugrásszerűen növekszik, ami az elosztott elasztomer fázisok közti távolság csökkenésének köszönhető. RPET esetén kisebb PTW tartalomnál következik be az ugrásszerű ütőszilárdság növekedés, ami a rövidebb és mobilisabb – így reaktívabb – láncok jelenlétével, valamint az ennek hatására kialakuló jobb elasztomer-polimer határfelületi kölcsönhatással magyarázható. SEM felvételekkel kimutattam, hogy az RPET mátrixú minták esetén homogénebb a szerkezet, kisebb átlagos átmérőjű és szűkebb eloszlású a PTW szemcsék mérete, míg OPET-nél durvább szerkezet alakul ki. Megállapítottam, hogy a PTW szemcsék mérete a kristályosítás során nem változott.

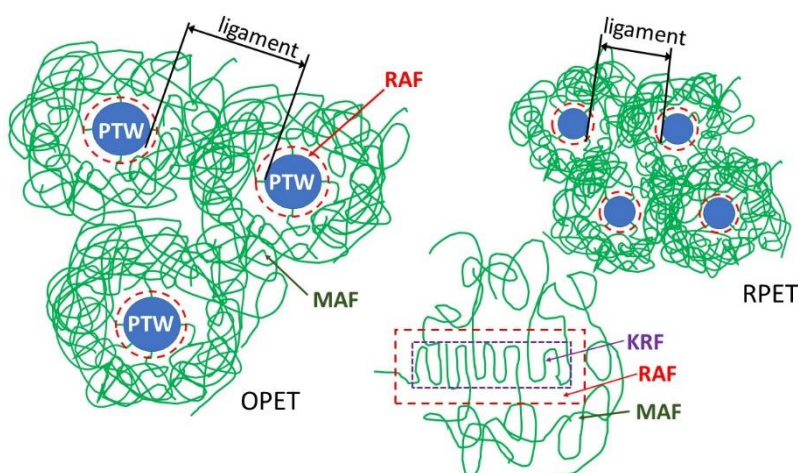
180 s kristályosítás után az ütőszilárdság lényegesen csökken a kristályosítatlan anyagokhoz képest. Ekkor a PTW tartalom és az ütőszilárdság közötti összefüggés ugrásszerű növekmény helyett exponenciálissá válik. A vizsgálatok alapján a PTW tartalom nem befolyásolja olyan mértékben a kristályos részarányt, mint a kristályosítási idő; 180 s után PTW tartalomtól függetlenül hasonló kristályos részarány jellemző: RPET 24-26 %, OPET 20-22 %, de az RPET és az OPET közti különbség itt is megfigyelhető. A rövidebb láncok fokozott kristályosodási hajlamát izoterm kristályosítási vizsgálatokkal is alátámasztottam.

Kutatásom egyik legfontosabb eredménye a háromfázisú modell szerint értékelt DSC vizsgálatokból következik. A PTW tartalom növelésével nő a rideg/mobilis amorf (RAF/MAF) arány, ez alapján azt feltételezhető, hogy a PTW-hez kapcsolódó PET molekulaláncok szegmenseinek egy része is immobilis. Az elméletem alapján megalkotott modellt a 38. és 39. ábra szemlélteti. Erre vonatkozó korábbi utalást nem találtam a szakirodalom áttekintése során. Fontos továbbá, hogy a RAF és a MAF a kristályosítás során nem egyenletesen változik: a szegmensek relaxációja, (amely növeli a mobilitást) illetve a kristályosodás (amely csökkenti a

láncok mozgékonyását) együttesen hatnak, ezek eredője határozza meg a három fázis arányát, és közvetve a polimer blendék makroszkópikus tulajdonságait is.



38. ábra: PET-PTW rendszerek morfológiája a háromfázisú modell alapján: OPET (balra), RPET (jobbra) és az egyes fázisok (lent) hőkezelés előtt

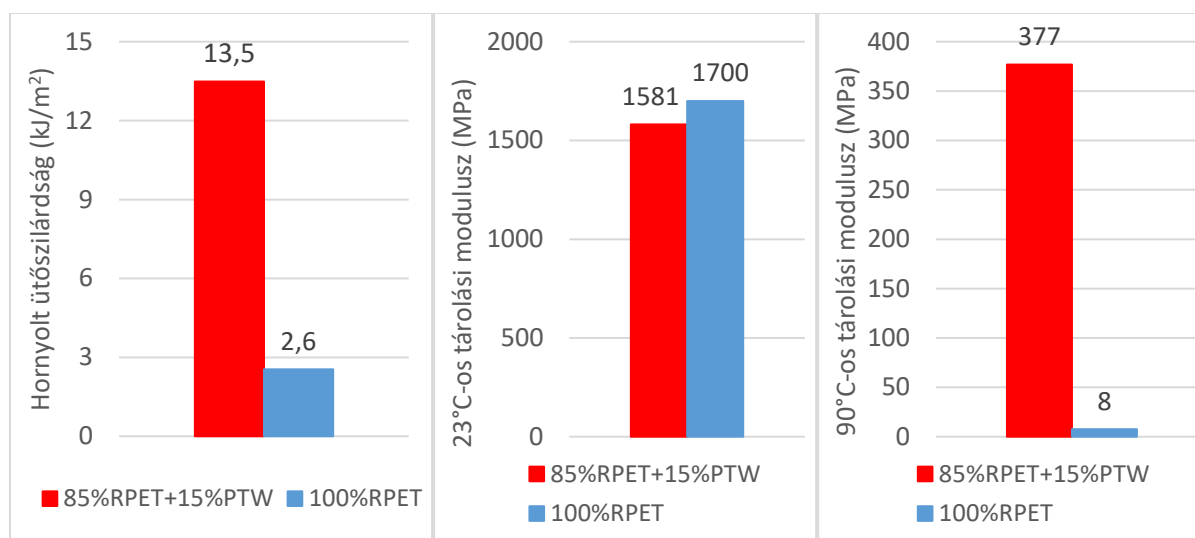


39. ábra: PET-PTW rendszerek morfológiája a háromfázisú modell alapján: OPET (balra), RPET (jobbra) és az egyes fázisok (lent) hőkezelés után

A PTW tartalom növekedésével csökken a 23 °C-on mért tárolási modulusz, a kristályosítási idő függvényében pedig 60 s-ig nő, afölött azonban már alig változik az értéke. A merevséget és a hőállóságot elsősorban az elért kristályos részarány határozza meg. A hőállóság szignifikáns növekedése csak egy kritikus kristályos részarány (kb. 18 %) felett következik be. Ez a jelenség az üvegesedési hőmérsékletnél is megfigyelhető, ahol mintegy 10 °C-os növekedés tapasztalható.

A kutatás közvetlenül hasznosítható, gyakorlati jelentőségű eredménye, hogy az eredeti PET mátrix reciklált anyagra történő lecserélésével javultak a tulajdonságok: kevesebb PTW tartalommal nagyobb ütőszilárdság és merevség érhető el, és javul a minták hőállósága is. Ezzel nemcsak a termékgyártás költségei csökkennek, de a körkörös gazdaság által támasztott követelményeknek is megfelel.

Fontos eredmény továbbá, hogy a szívósított (15 % PTW tartalmú) és kristályosított RPET hornyolt ütőszilárdsága mintegy 5-ször nagyobb, mint a kiindulási (kristályosítatlan) 100% RPET-é, miközben a hőállósága (90 °C-on mért tárolási modulusa) is közel 50-szeresére növekedett (39. ábra).



39. ábra: 15 % PTW tartalmú, 180 s-on át hőkezelt RPET (piros) és kristályosítatlan, 100 % RPET (kék) minták jellemzői: ütőszilárdság (balra), E' 23 °C-on (középen) és E' 90 °C-on (jobbra)

6. Megoldásra váró feladatok

Az eredmények alapján érdemes lenne más, kb. 120 °C-os kristályosítási hőmérsékleten is elvégezni a hőkezelést, különböző szerkezetek elérése érdekében. Alacsonyabb hőmérsékleten felbontható lenne az a gyorsan változó kezdeti szakasz, ahol még a relaxáció a domináns folyamat, és az ütőszilárdság is kismértékű növekedést mutat. További célom az Avrami-összefüggés többféle hőmérséklet, illetve lehűtési sebesség melletti tanulmányozása. Emellett a lamellavastagság alakulását is szeretném vizsgálni röntgendiffrakciós méréssel. A hőkezeléssel kapcsolatos kutatásokat vákuumformázott termékekre is tervezem kibővíteni.

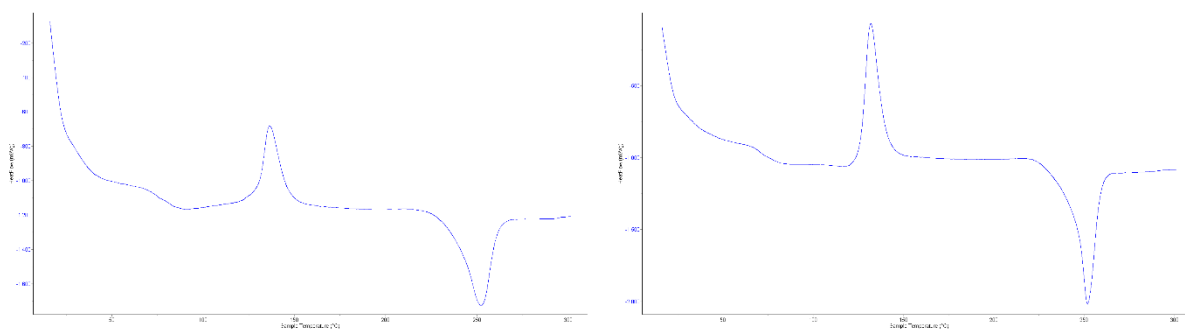
7. Irodalomjegyzék

- [1] J. Korhonen, A. Honkasalo, and J. Seppälä, “Circular Economy: The Concept and its Limitations,” *Ecol. Econ.*, vol. 143, 2018, doi: 10.1016/j.ecolecon.2017.06.041.
- [2] O. Valerio, R. Muthuraj, and A. Codou, “Strategies for polymer to polymer recycling from waste: Current trends and opportunities for improving the circular economy of polymers in South America,” *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 25, 2020, doi: 10.1016/j.cogsc.2020.100381.
- [3] K. Ragaert, L. Delva, and K. Van Geem, “Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste,” *Waste Management*, vol. 69, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
- [4] L. Dai *et al.*, “Enhancing PET hydrolytic enzyme activity by fusion of the cellulose-binding domain of cellobiohydrolase I from *Trichoderma reesei*,” *J. Biotechnol.*, vol. 334, 2021, doi: 10.1016/j.jbiotec.2021.05.006.
- [5] C. Kutasi, “A PET palack és egyéb poliészter hulladékok újrafeldolgozása, újrahasznosítása,” *Kaleidosc. Hist.*, vol. 11, no. 22, 2021, doi: 10.17107/kh.2021.22.294-304.
- [6] K. Bocz, F. Ronkay, K. E. Decsov, B. Molnár, and G. Marosi, “Application of low-grade recyclate to enhance reactive toughening of poly(ethylene terephthalate),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 185, 2021, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109505.
- [7] B. Lepoittevin and P. Roger, “Poly(ethylene terephthalate),” in *Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Polyethers and Polyesters*, vol. 3, 2011, pp. 97–126.
- [8] W. Loyens and G. Groeninckx, “Rubber toughened semicrystalline PET: Influence of the matrix properties and test temperature,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 1, 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00743-7.
- [9] M. Arnoult, E. Dargent, and J. F. Mano, “Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 4, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2006.12.053.
- [10] N. Billon and J. P. Meyer, “Experimental study of rubber-toughening of pet,” in *European Structural Integrity Society*, vol. 32, no. C, 2003.
- [11] F. Ronkay, B. Molnár, E. Szabó, G. Marosi, and K. Bocz, “Water boosts reactive toughening of PET,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 203, 2022, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110052.
- [12] B. Demirel, A. Yaraş, and H. Elçiçek, “Crystallization Behavior of PET Materials,” *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg. Cilt*, vol. 13, no. 1, 2011.

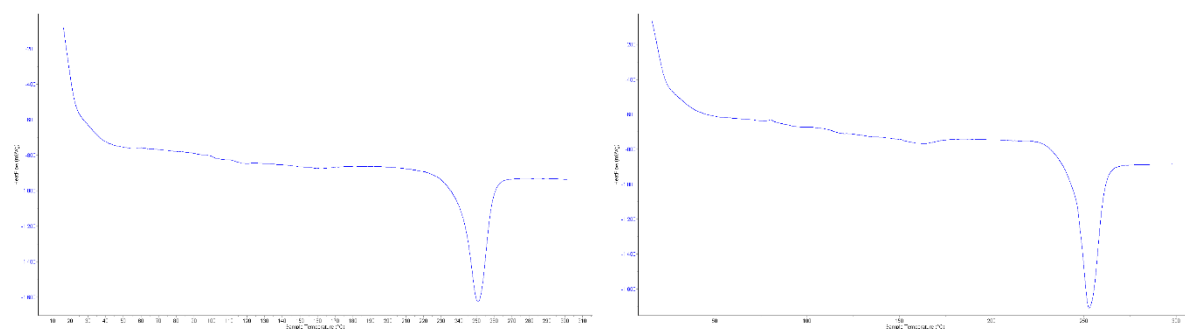
- [13] X. F. Lu and J. N. Hay, "Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)," *Polymer (Guildf)*., vol. 42, no. 23, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00502-X.
- [14] C. C. Lin, "The rate of crystallization of poly(ethylene terephthalate) by differential scanning calorimetry," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 23, no. 3, 1983, doi: 10.1002/pen.760230302.
- [15] N. Torres, J. J. Robin, and B. Boutevin, "Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding," *Eur. Polym. J.*, vol. 36, no. 10, 2000, doi: 10.1016/S0014-3057(99)00301-8.
- [16] R. Rastogi, W. P. Vellinca, S. Rastogi, C. Schick, and H. E. H. Meijer, "The three-phase structure and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 11 SPEC. ISS., 2004, doi: 10.1002/polb.20096.
- [17] O. Gueguen, S. Ahzi, A. Makradi, and S. Belouettar, "A new three-phase model to estimate the effective elastic properties of semi-crystalline polymers: Application to PET," *Mech. Mater.*, vol. 42, no. 1, 2010, doi: 10.1016/j.mechmat.2009.04.012.
- [18] J. D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson, and A. Ribes-Greus, "The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 1, 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.008.
- [19] Y. Yuryev, A. K. Mohanty, and M. Misra, "Hydrolytic stability of polycarbonate/poly(lactic acid) blends and its evaluation via poly(lactic) acid median melting point depression," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 134, 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.10.011.

1. MELLÉKLET

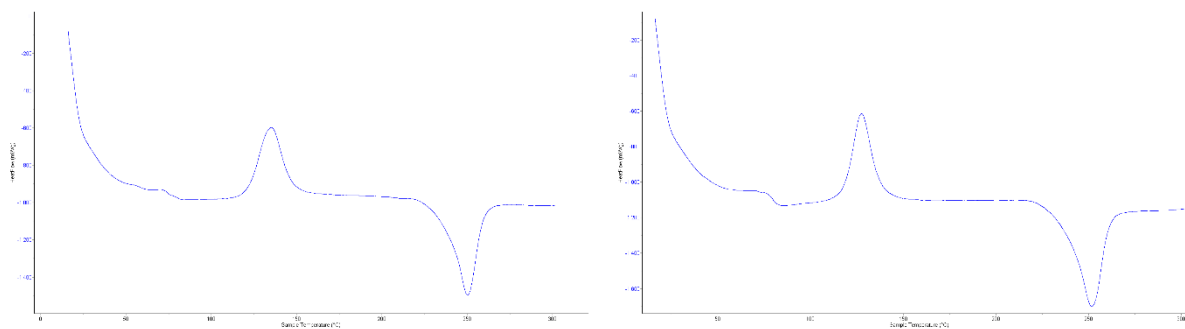
Tipikus DSC és DMA görbék bemutatása.



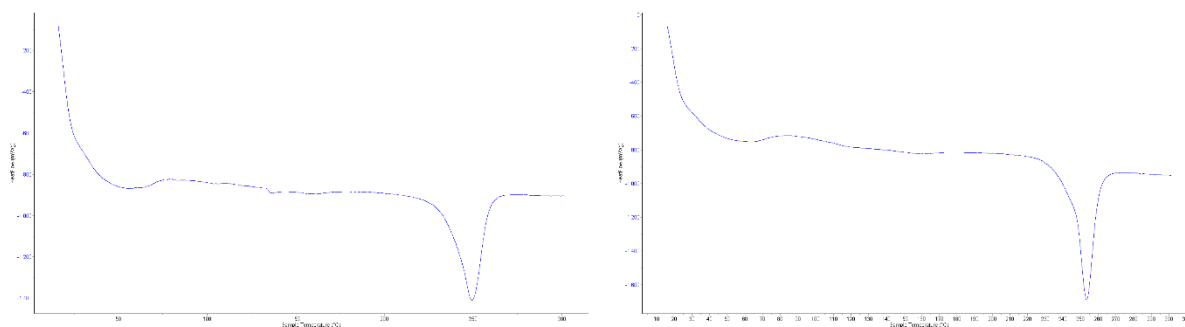
I. ábra: Kristályosítatlan 100 % OPET (balra) és 100 % RPET (jobbra) DSC görbéje



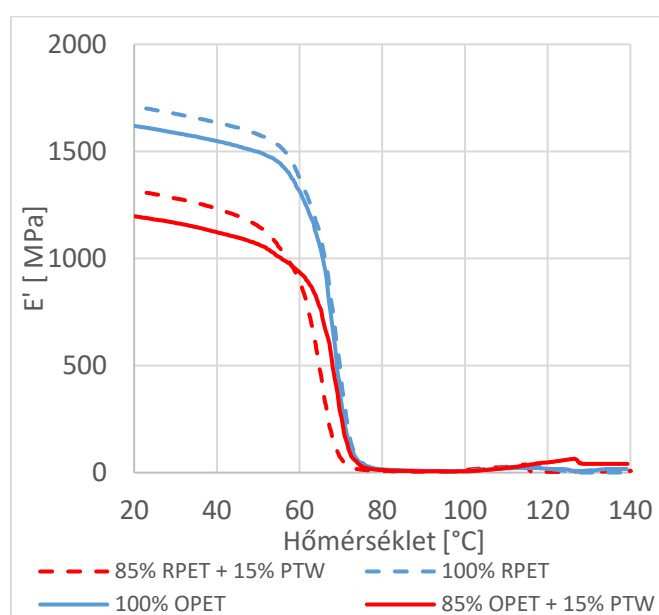
II. ábra: 180 s-on át kristályosított 100 % OPET (balra) és 100 % RPET (jobbra) DSC görbéje



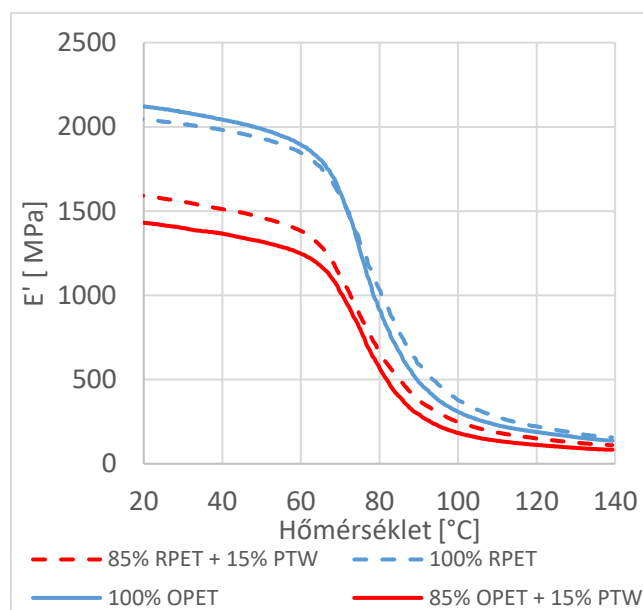
III. ábra: Kristályosítatlan 85 % OPET (balra) és 85 % RPET (jobbra), DSC görbéje



IV. ábra: 180 s-on át kristályosított 85 % OPET (balra), és 85 % RPET (jobbra) DSC görbéje



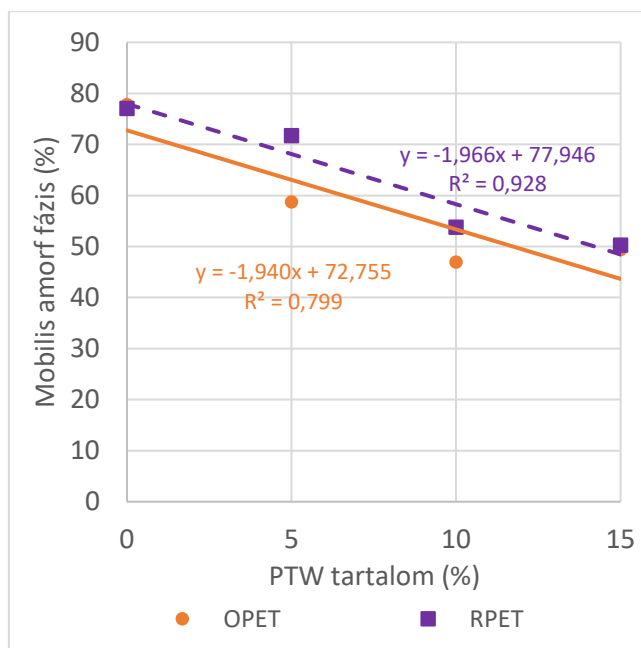
V. ábra: Kristályosítatlan minták DMA görbéje



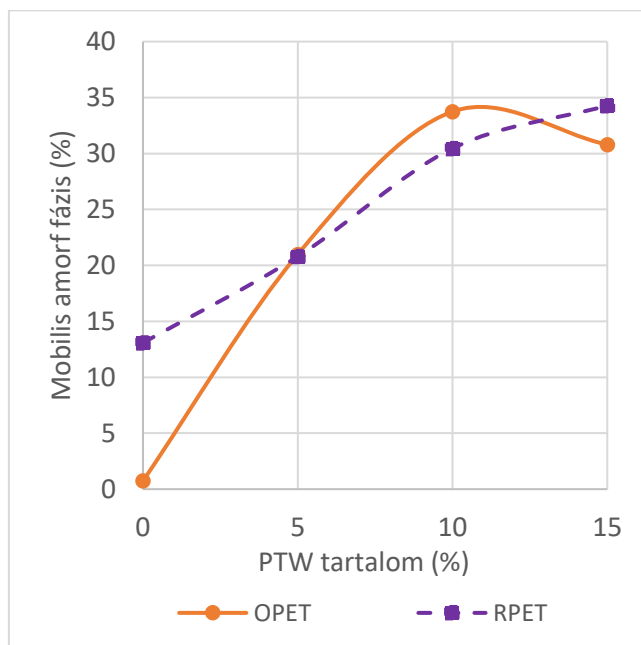
VI. ábra: 180 s-on át kristályosított minták DMA görbéje

2. MELLÉKLET

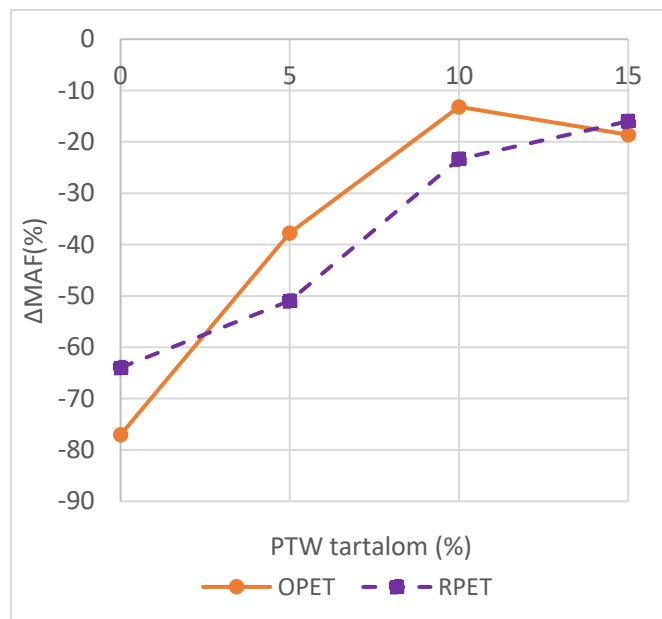
További összehasonlító diagramok.



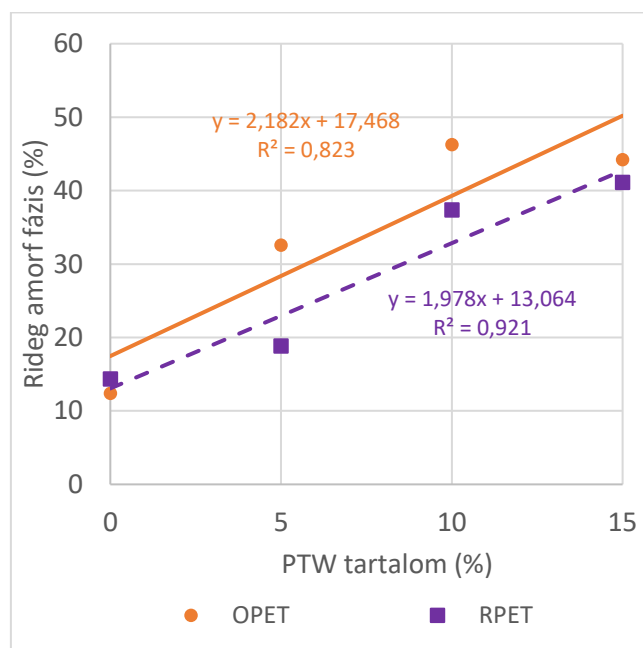
VII. ábra: MAF a PTW tartalom függvényében, kristályosítatlan minták esetén



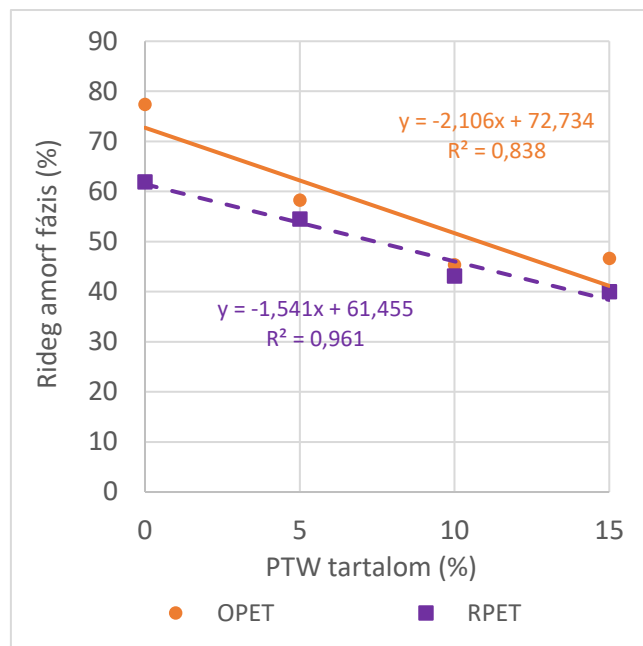
VIII. ábra: MAF a PTW tartalom függvényében, 180 s kristályosítás után



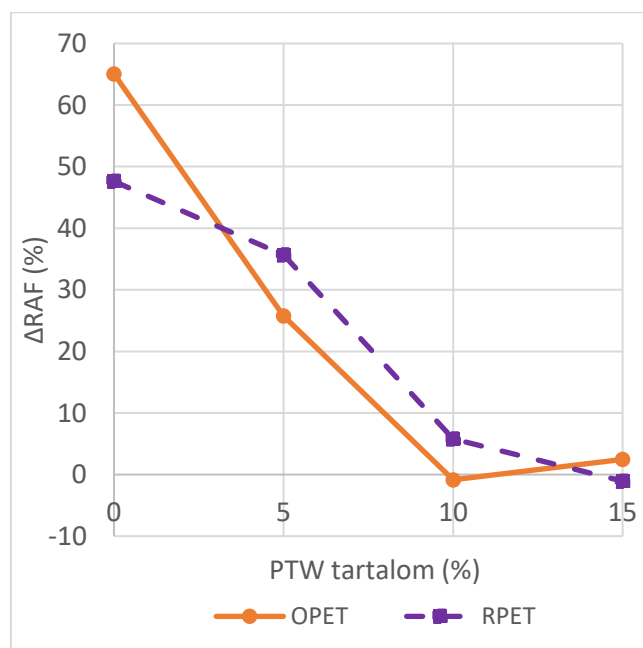
IX. ábra: MAF változása 180 s kristályosítás után, a kristályosítatlan mintához képest, a PTW tartalom függvényében



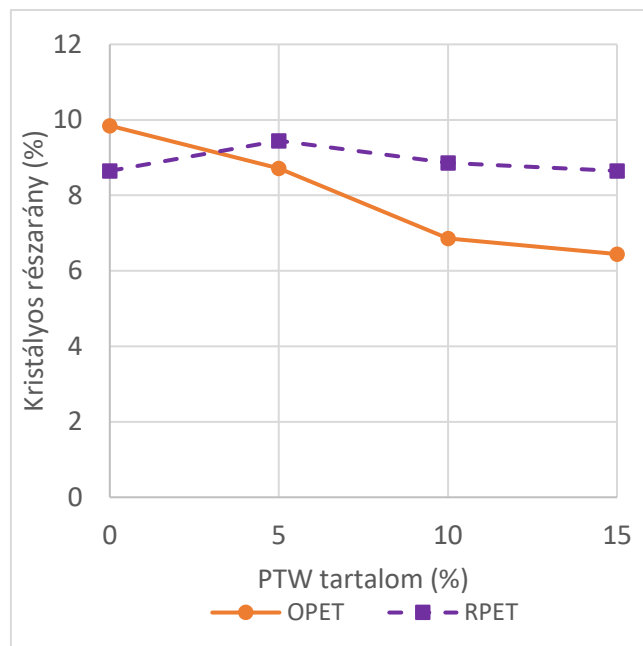
X. ábra: RAF a PTW tartalom függvényében, kristályosítatlan minták esetén



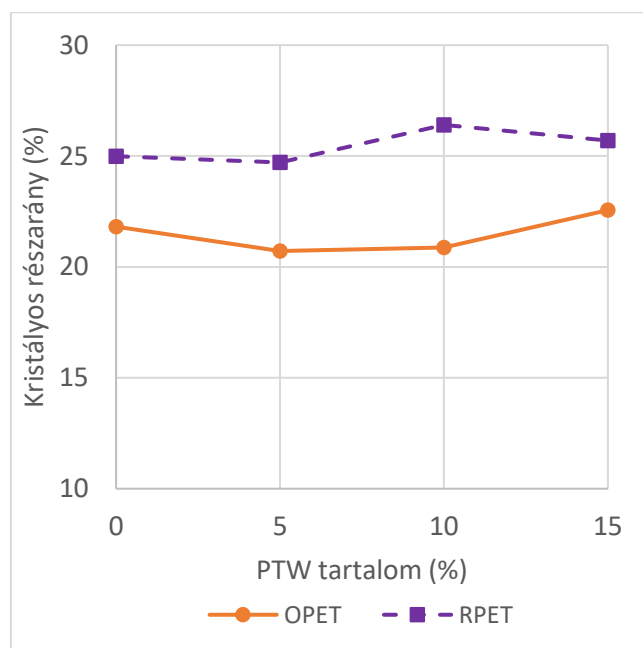
XI. ábra: RAF a PTW tartalom függvényében, 180 s kristályosítás után



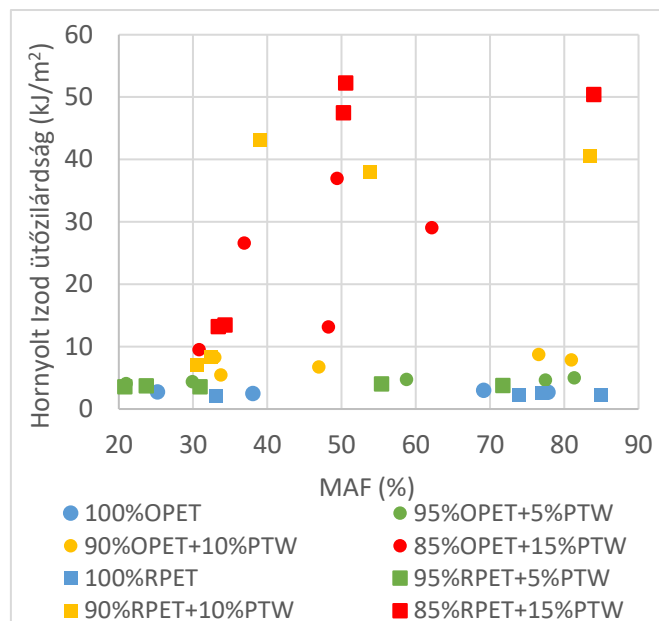
XII. ábra: RAF változása 180 s kristályosítás után a kristályosítatlan mintákhoz képest, a PTW tartalom függvényében



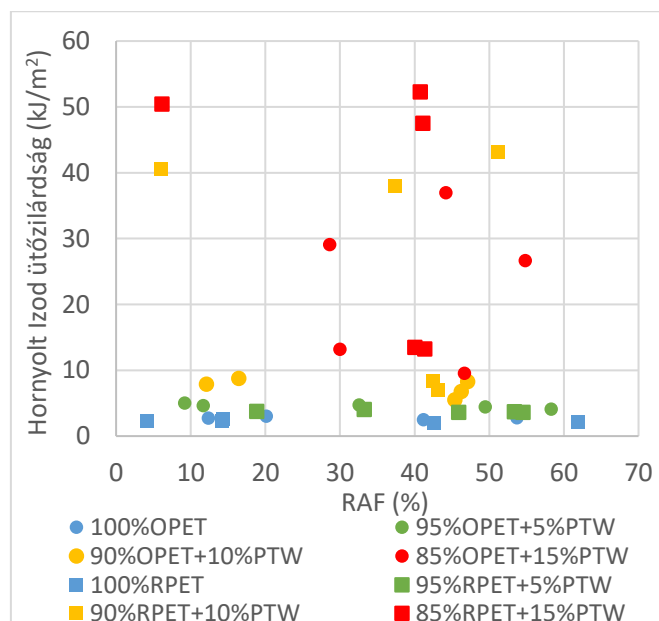
XIII. ábra: Kristályos részarány a PTW tartalom függvényében, 0 s kristályosítás után



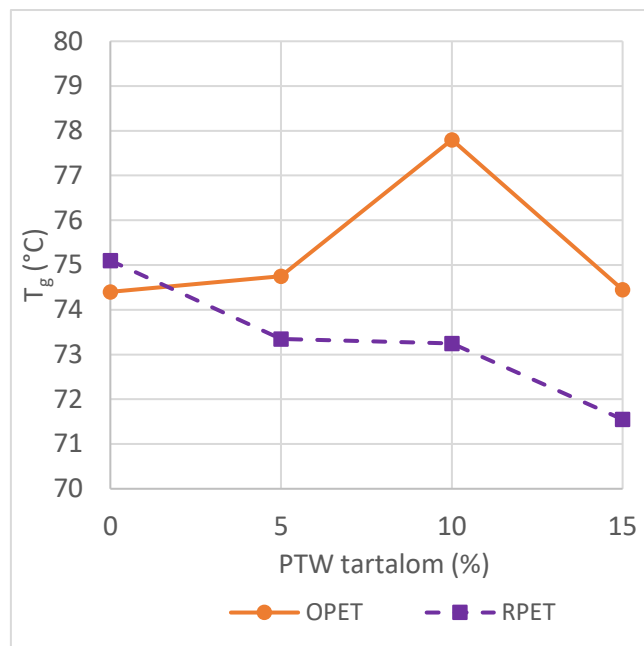
XIV. ábra: Kristályos részarány a PTW tartalom függvényében 180 s kristályosítás után



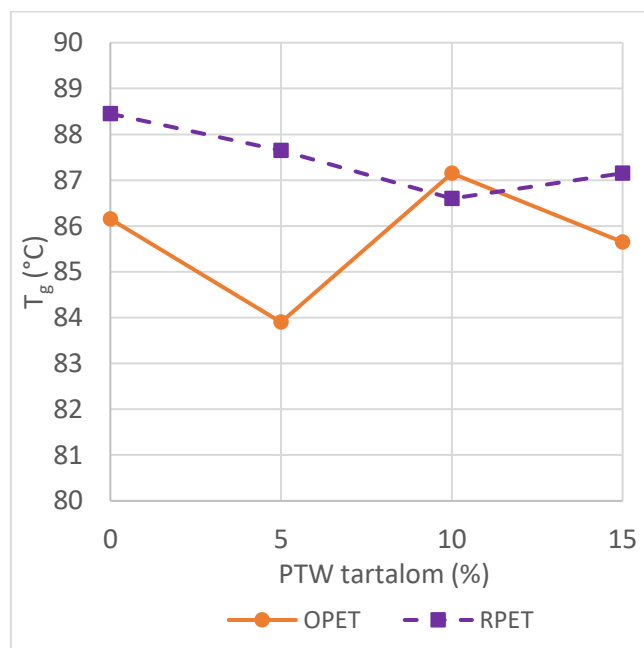
XV. ábra: Hornyolt ütőszilárdság a MAF függvényében



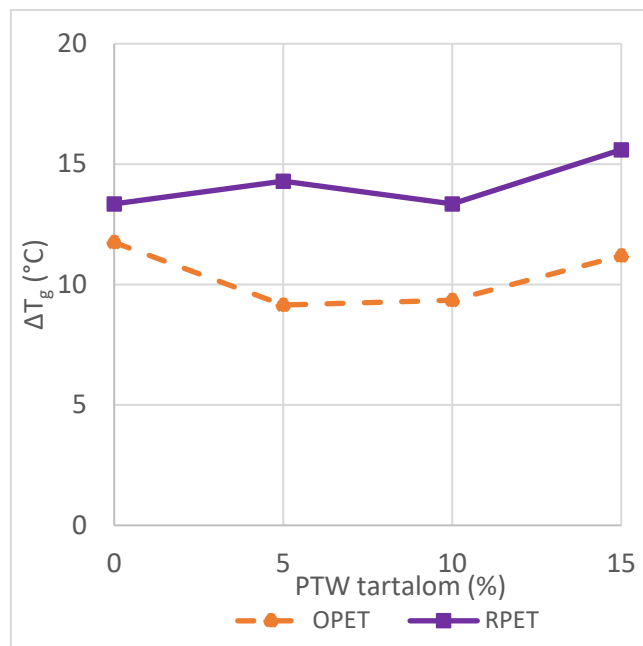
XVI. ábra: Hornyolt ütőszilárdság a RAF függvényében



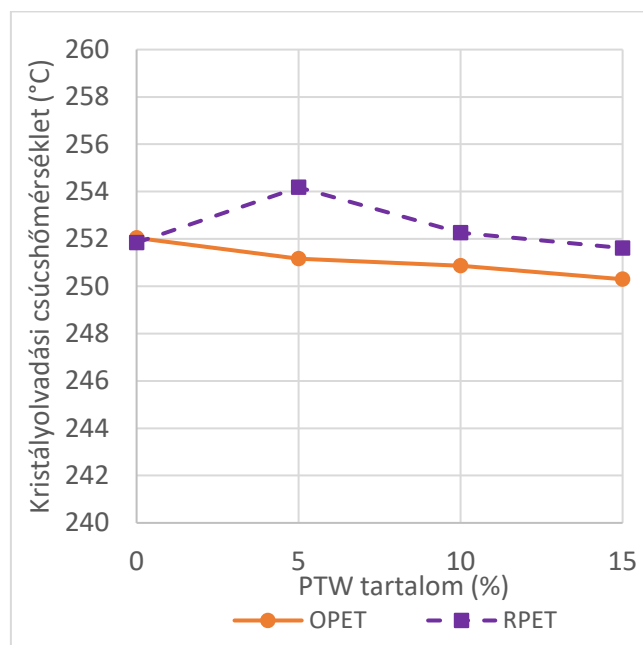
XVII. ábra: PTW tartalom függvényében ábrázolt üvegesedési hőmérséklet, kristályosítatlan minták esetén



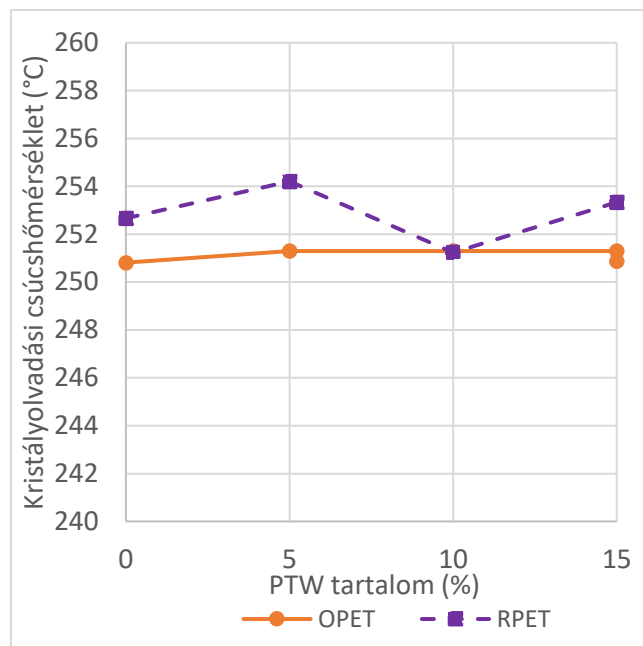
XVIII. ábra: Üvegesedési hőmérséklet a PTW tartalom függvényében, 180 s hőkezelés után



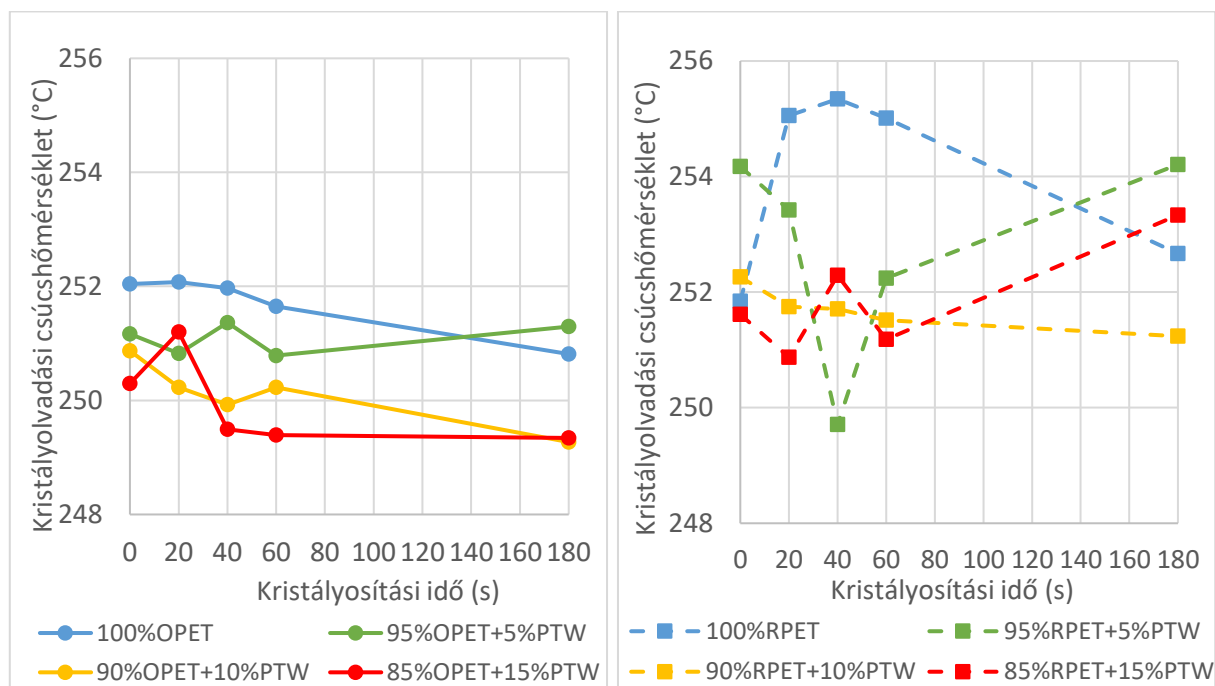
XIX. ábra: T_g változása 180 s kristályosítás után a kristályosítatlan mintához képest, a PTW tartalom függvényében



XX. ábra: Kristályolvadási csúcshőmérséklet a PTW tartalom függvényében, kristályosítás előtt



XXI. ábra: Kristályolvadási hőmérséklet a PTW tartalom függvényében, 180 s kristályosítás után



XXII. ábra: Kristályolvadási csúcshőmérséklet a kristályosítási idő függvényében