



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

**POLIETILÉN-TEREFTALÁT SZERKEZETÉNEK ÉS MECHANIKAI
TULAJDONSÁGAINAK VÁLTOZÁSA AZ ÚJRAHASZNOSÍTÁS
SORÁN**

PHD ÉRTEKEZÉS TÉZISFÜZETE

MOLNÁR BÉLA

TÉMAVEZETŐ:
DR. RONKAY FERENC

BUDAPEST, 2018

Az értekezés bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv
a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Karának
Dékáni Hivatalában tekinthető meg.

1. Bevezetés

Az évről évre növekvő műanyagfelhasználás, illetve a jogi és társadalmi nyomás miatt egyre nagyobb figyelem övezi a műanyag hulladékok újrahasznosítását. Ezen belül kiemelt figyelmet kap a poli(etilén-tereftalát) (PET), mint egyutas italcsomagolóanyag, amely rendkívül rövid életciklussal rendelkezik, illetve felhasználása után nagy mennyiségű hulladékként áll rendelkezésre. A hulladékból előállított másodlagos alapanyag megfelelő alternatívája lehet akár az eredeti PET-nek, akár más, műszaki célú műanyagoknak is.

A PET legjellemzőbb felhasználási területei a szálgyártás és a palackgyártás. Üdítők és ásványvizek csomagolóanyagaként az 1970-es években kezdett elterjedni, köszönhetően az anyag jó mechanikai, fizikai tulajdonságainak, és alacsony sűrűségének. Felhasználása ma is növekvő tendenciát mutat. A hazai felhasználás 2009 és 2017 között folyamatos emelkedést mutat, a felhasznált mennyiség ez idő alatt 57 kt-ról 108 kt-ra nőtt.

Az ásványvizes, üdítő palackokat elsősorban csomagolási célra használják, ezért rövid életciklusú termékek, így jelentős mennyiségű hulladék keletkezik a használatuk során. A fenntartható fejlődés érdekében erről a hulladékról megfelelően gondoskodni kell, ezt az Európai Unió a tagállamai számára különböző irányelvekben is megfogalmazza. A reciklált PET jellemző felhasználási területei a szálgyártás (textilipar), lemez- és szalaggyártás, műszaki alkatrészek gyártása, illetve egyre jelentősebb a palackból palack gyártás is.

A reciklált PET-ből készült extrudált és fröccsöntött termékeknél komoly probléma a mechanikai tulajdonságok romlása, elsősorban a nagymértékű ridegedés. Ez az anyag morfológiai szerkezetével (pl.: molekulaláncok hossza, orientációja, kristályos szerkezet) hozható összefüggésbe, amelyre több paraméter is (pl.: alapanyag polivinil-klorid (PVC) tartalma, szárítás, feldolgozási technológia) hatással lehet.

A különböző újrahasznosítási technológiák során a polimer molekulahossza jellemzően csökken, ami többszöri reciklálás során még jelentősebb. A PET hulladék szennyező-tartalma (pl.: PVC, ragasztóanyagok) még tovább ronthat. A molekulahossz csökkenés nem csak a feldolgozást nehezíti, hanem a mechanikai tulajdonságokra is hatással van.

Az újabb kutatások során a részben kristályos PET-et nem kétfázisú (kristályos és amorf), hanem háromfázisú rendszerként (kristályos, rideg amorf és mobil amorf) kezelik. Eszerint az amorf fázis két különböző viselkedésű részre osztható: a rideg amorf részt közvetlenül a kristályos rész melletti molekulák alkotják, így azok kevésbé mozgékonyak, mint a mobil amorf (ami a hagyományos értelemben vett amorf rész) rész molekulái. A kétféle amorf rész tulajdonságai, valamint a termék mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásuk is eltérő.

A PhD értekezésem célja a reciklált (egyszer, illetve többször újrahasznosított) PET és az ebből – speciális újrahasznosítási technológiákkal – készült termékek elemzése, különös tekintettel a mechanikai és morfológiai tulajdonságokra. A termék tulajdonságainak a morfológiai szerkezetével való kapcsolatának alapos feltárása és megismerése segíthet reciklált alapanyagból jobb minőségű termékek előállításában, illetve megfelelő technológiák, technológiai paraméterek alkalmazásában.

2. Szakirodalom kritikai elemzése, célkitűzések

Az irodalmi elemzés során áttekintettem a PET újrahasznosítása során végbemenő folyamatokat, és hatásukat a PET kristályosodási jellemzőire. A feldolgozás során kialakult kristályos szerkezet nagy mértékben meghatározza a termék mechanikai tulajdonságait, így a folyamatok részletes megismerése elengedhetetlen, ha a mechanikai viselkedést vizsgáljuk és értelmezzük. Számos kutatás foglalkozik a PET különböző kristályosodási folyamataival, mint az ömledékből való hűlés során végbemenő kristályosodás, hidegkristályosodás, különböző hőkezelések során történő kristályosodás. Ezek részletesen ismertetik a lejátszódó folyamatokat, emellett összehasonlítják a morfológiai eredményeket a mechanikai tulajdonságokkal, azonban csupán néhány magyarázza az egyes mechanikai jellemzőket (pl. húzószilárdság) a részletesen bemutatott kristályszerkezeti változásokkal. A kutatásokra nem jellemző, hogy a morfológiai és mechanikai tulajdonságok időben való állandóságát/változását vizsgálják. A vizsgálati módszerek közül érdemes külön figyelmet fordítani a modulált differenciális pásztázó kalorimetriának, illetve a törékenységi vizsgálatnak. Előbbi a kristályszerkezeti jellemzők vizsgálatának olyan módszere, amellyel részletes információkat kaphatunk a kristályosodás folyamatáról, utóbbival pedig az újrahasznosított PET egyik legkritikusabb jellemzőjét, az anyag szívósságát jellemezhetjük.

A második részben áttekintettem a szilárd fázisú polikondenzációs reakciót, ami a molekulatömeg-növelés egyik elterjedt módja. A témában végzett kutatások részletesen ismertetik a reakció folyamatát, és számos paraméternek (pl. hőmérséklet, reakcióidő, szennyeződések, kiindulási molekulatömeg) hatását a reakció hatékonyságára. A legtöbb kutatás a reakció paramétereit mellett még néhány jellemző hatását vizsgálja a reakció során elérhető IV értékre, illetve a már növelt IV értékkel rendelkező alapanyagot dolgozzák fel, majd az így kapott terméket vizsgálják. A kutatások nagy része morfológiai jellemzőket mutat be, a mechanikai vizsgálatok kevésbé jellemzők. Az általam feldolgozott szakirodalmi források között nem található olyan, amely mechanikai vizsgálatokat végezne közvetlenül az SSP

reakción átesett mintán, nem pedig az SSP reakción átesett alapanyagból egy további feldolgozási lépéssel gyártott mintán.

A harmadik részben a PET habosítás témakörét vizsgáltam. Szinte az összes feldolgozott irodalom kiemeli, hogy reciklált PET habosítása az alapanyag kis molekulatömege miatt hagyományos módon szinte nem megvalósítható, ezért valamilyen molekulatömegnövelő eljárást kell alkalmazni. Ez általában SSP reakció vagy láncnövelő adalékok alkalmazása. A kutatások nagy részében szakaszos üzemű, nagy nyomású reaktorban történő habosítással, vagy extrúziós fizikai habosítással foglalkoznak. A fröccsöntéssel történő habosításra irányuló kutatások száma csekély.

Az irodalmi áttekintés alapján az értekezésemben a következő célokat tűztem ki:

- reciklált PET és belőle fröccsöntéssel készült termékek kristályos szerkezetének és mechanikai jellemzőinek vizsgálata a gyártástól eltelt idő függvényében, a kristályszerkezet kialakulásának és időbeni változásának részletes ismertetése,
- SSP reakció kristályszerkezetre és mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatásának a vizsgálata, amelyhez olyan módszert dolgozok ki, amellyel laborszinten modellezhető az SSP reakció, és közvetlenül a reakción átesett termékek mechanikai tulajdonságai vizsgálhatók,
- fröccsöntéssel kémiai úton történő habosítással termékek előállítása, amely során vizsgálom a fröccsöntési paraméterek és különböző habosítószerkezetek hatását a kialakult habszerkezetre és morfológiára.

3. Felhasznált anyagok, mérési módszerek

3.1. Felhasznált anyagok

Alapanyagok

A kísérletek során különböző IV értékű alapanyagokat dolgoztam fel:

- Növelt IV értékű alapanyag („Növelt IV”) a Polymetrix (korábban Bühler, Svájc) cég terméke, amelynek IV értékét saját fejlesztésű SSP eljárásukkal növelték. IV értéke saját mérésem szerint: $0,92 \pm 0,10$ dl/g.
- Eredeti PET alapanyag („Orig”) a Neogroup (Litvánia) cég NeoPET80 márkajelű terméke. Felhasználása elterjedt a palackgyártásban. IV értéke saját mérésem szerint $0,78 \pm 0,10$ dl/g.

- Palack daralék („dara”) tisztított PET palack daralék, a Jász-Plasztik Kft. PET palack újrahasznosító üzemében készült. IV értéke saját mérésem szerint: $0,75 \pm 0,20$ dl/g.
- Kis IV értékű alapanyag („Kis IV”) kommunális begyűjtésből származó PET palack daralékból szárítás nélküli extrúzióval készült regranulátum. IV értéke saját mérésem szerint: $0,46 \pm 0,20$ dl/g.

Adalékok

A gócképzős vizsgálatok során Cloisite 116 (Byk, Németország) felületkezelés nélküli montmorillonitot alkalmaztam, amelynek térfogati sűrűsége 340 g/dm^3 , jellemző részecskemérete (d_{50}) $<15 \text{ }\mu\text{m}$.

A habosítás során két különböző típusú habosítószeret használtam: Tracel IM 3170 MS (Tramaco, Németország) exoterm habosítószer 120 ml/g gázfejlesztéssel és $170 \text{ }^\circ\text{C}$ -os bomlási hőmérséklettel, illetve Tracel IM 7200 (Tramaco, Németország) endoterm 50 ml/g gázfejlesztéssel és $135\text{-}220 \text{ }^\circ\text{C}$ -os bomlási hőmérséklettel. A feltüntetett adatok technikai adatlapról származnak.

3.2. Vizsgálati módszerek

Nedvességtartalom meghatározása

Az alapanyagok nedvességtartalmát a Jász-Plasztik Kft.-nél található FMX HydroTracer (Aboni, Németország) nedvességmérővel határoztam meg. A mérés során az anyag nedvességtartalma a melegítés hatására elpárolog, majd reakcióba lép egy reagens anyaggal (kalcium hidrid). Ennek hatására hidrogén keletkezik, amit egy gázszenzorral érzékel a berendezés, majd ebből meghatározza a minta nedvességtartalmát.

Határviszkózitás mérés

A minták IV értékét a Jász-Plasztik Kft.-nél található RPV-1 típusú (PSL Rheotek, Egyesült Királyság) számítógép vezérelt, optikai szenzoros, automata oldat-viszkózitás mérővel határoztam meg. A berendezés ASTM D4603 szabvány szerint automatikusan meghatározza a minták IV értékeit. Az alkalmazott oldószer fenol és 1,1,2,2-tetraklóretán 60:40%-os elegye (Sigma-Aldrich, Amerikai Egyesült Államok), a vizsgálati hőmérséklet $30 \text{ }^\circ\text{C}$, a koncentráció $0,5 \text{ g/dl}$. Számítása a Billmeyer-egyenlettel (4) történt:

$$IV = \frac{\eta_{rel} - 3 + 3 \ln(\eta_{rel})}{4c}, \quad (4)$$

ahol IV [dl/g] a Billmeyer-egyenlettel számolt határviskozitás, η_{rel} [dl/g] a relatív viszkozitás, c [g/dl] az oldat koncentrációja.

DSC és MDSC vizsgálatok

A DSC és MDSC vizsgálatokat DSC Q2000 (TA Instruments, Amerikai Egyesült Államok) berendezéssel végeztem el. A mintákban található kristályos fázis, rideg amorf fázis és mobil amorf fázis arányát a háromfázisú morfológiai modell alapján határoztam meg. A mérések során egy fűtési, vagy fűtés-hűtés-fűtés ciklust alkalmaztam 30-300 °C között, 10 °C/perc fűtési és hűtési sebességekkel. A regisztrált görbéket az Universal Analysis 2000 (TA Instruments, 4.7A verzió) szoftverrel végeztem. Az egyes görbék esetén alkalmazott csúcs-szeperációs eljárást a Jász-Plasztik Kft.-nél található Calisto 1.47 (Setaram, Franciaország) kalorimetriai szoftverrel végeztem.

A KRF arányát a (5) összefüggéssel számoltam:

$$KRF = \frac{\Delta h_m - \sum \Delta h_{cc}}{\Delta h_m^0} 100, \quad (5)$$

ahol KRF [%] a minta kristályos részaránya, Δh_m [J/g] a minta tömegre fajlagosított olvadáshője, $\sum \Delta h_{cc}$ [J/g] a minta összes hidegkristályosodása során leadott tömegre fajlagosított hő, Δh_m^0 egy 100%-ban kristályos PET olvadáshője (140,1 J/g).

Az üvegesedési átmenetnél mért fajhőváltozások segítségével meghatározható, hogy az egyes mintákban mekkora mennyiségű MAF található, ezt a (6) összefüggés segítségével határoztam meg:

$$MAF = \frac{\Delta c_p}{\Delta c_p^0} 100, \quad (6)$$

ahol MAF [%] a mobil amorf fázis aránya, Δc_p [J/(gK)] a mért fajhőváltozás, Δc_p^0 [J/(gK)] a teljes mértékben amorf PET fajhőváltozása az üvegesedési átmenetnél (0,405 J/(gK)).

A mintákban található RAF arányának meghatározása a (7) összefüggéssel történt:

$$RAF = 100 - MAF - KRF, \quad (7)$$

ahol RAF [%] a rideg amorf fázis aránya a mintában, MAF [%] a mobil amorf fázis részaránya mintában, KRF [%] a kristályos részaránya a mintában.

Az MDSC vizsgálatokat 30-300 °C között, 2 °C/perc fűtési sebességgel végeztem el, egy fűtési szakaszt alkalmazva. Az alkalmazott hőmérsékletmoduláció szinuszos volt, $\pm 0,318$ °C amplitúdóval és 60 s periódusidővel. A vizsgált minták tömege 5-8 mg közti volt.

Az értékelés során a következő csúcsokat vizsgáltam:

- a teljes hőáram görbén a hidegkristályosodási csúcs 100-130 °C között (HK) és a kristályolvadási csúcs 210-270 °C között (KO),
- a reverzibilis hőáram görbén az olvadási csúcs 130-270 °C között (RKO),
- a nem-reverzibilis hőáram görbén az olvadási csúcs 210-270 °C között (NRKO) és a kristályosodási csúcs 130-270 °C között (NRK).

A csúcsok területének meghatározásához tangenciális szigmoid alapvonalat használtam. A nem-reverzibilis hőáram görbén vizsgált kristályosodási és kristályolvadási csúcsok egymást átfedték, ezek szétbontását a Jász-Plasztik Kft.-nél található Calisto 1.47 (Setaram, Franciaország) kalorimetriai szoftverrel végeztem.

Izoterm kristályosítás

Az izoterm kristályosodás vizsgálatokat DSC Q2000 (TA Instruments, Amerikai Egyesült Államok) berendezéssel végeztem el. A vizsgálat során a mintákat 300 °C-ra fűtöttem 10 °C/perc sebességgel, majd a berendezés által elérhető legnagyobb hűtési sebességgel az izoterm kristályosítási hőmérsékletekre, 200, 205, 210, 215 és 220 °C-ra hűtöttem. A kristályosodási csúcsok értékeléséhez a (8) Avrami-összefüggést használtam:

$$X_t = 1 - e^{-K_t t^n}, \quad (8)$$

ahol X_t [-] a relatív kristályosság a kristályosítási idő függvényében, K_t [1/perc] a kristályosodás sebességi állandó, t [perc] a kristályosodás ideje, n [-] az Avrami-kitevő. A kristályosodási félidőt a (9) összefüggéssel határoztam meg:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K_t} \right)^{1/n}, \quad (9)$$

ahol $t_{1/2}$ [perc] a kristályosodási félidő, K_t [1/perc] a kristályosodás sebességi állandó, n [-] az Avrami-kitevő.

Nem izoterm kristályosítás

A nem izoterm kristályosodás vizsgálatokat DSC Q2000 (TA Instruments, Amerikai Egyesült Államok) berendezéssel végeztem el. A vizsgálat során a mintákat 300 °C-ra fűtöttem 10 °C/perc sebességgel, majd 4, 8, 16 és 30 °C/perc sebességgel hűtöttem 20 °C-ig. Az eredmények értékeléséhez a (10) Ozawa-összefüggést használtam:

$$X_t = 1 - e^{-\frac{K_t}{\Phi^{m_o}}}, \quad (10)$$

ahol X_t [-] a relatív kristályosság a kristályosítási idő függvényében, K_t [1/perc] a kristályosodás sebességi állandó, Φ [°C/perc] a hűtési sebesség, m_o [-] az Ozawa-kitevő.

Kis- és nagyszögű röntgenvizsgálatok

A kisszögű röntgenszórás vizsgálatokat (SAXS) az MTA Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezatkémiai Intézet Biológiai Nanokémia Kutatócsoportja által épített és működtetett CREDO berendezésen végeztem. A szórási képeket kétféle mintadetektor távolsággal: 462 ill. 1516 mm-en mértem, majd a számított szórási görbéket a közös tartomány illesztésével összefésültem. Az eredményül nyert egyesített görbék a q szórás 0.07 1/nm-től 6 1/nm-ig terjedő tartományát fedték le. A mérések során 1 mm vastag mintákat vizsgáltam. A mért görbék közül az ismétlődő távolságot a (11) összefüggéssel határoztam meg:

$$L_{C+A} = \frac{2\pi}{q}, \quad (11)$$

ahol L_{C+A} [nm] az ismétlődő távolság, q [1/nm] a szóródási vektor.

A nagyszögű röntgenszórás vizsgálatokat (WAXD) a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén végeztem, X'pert Pro MPD (PANalytical Bv., Hollandia) többcélú röntgen diffraktométerrel, Cu K α sugárzás, Ni szűrő és X'Celerator detektor felhasználásával, felülről terhelt mintatartóval, $4^\circ < 2\theta < 44^\circ$ szögtartományon. A mérések során 1 mm vastag mintákat vizsgáltam. A vizsgált minták esetén meghatároztam a kristályos részarányt, amelyhez ugyanazon minta kristályos és amorf görbéjét használtam fel. A számítás során első lépésben meghatároztam a kristályos és amorf görbék területének különbségét, majd ezen eredmények és a kristályos görbe által meghatározott területnek a hányadosaként meghatároztam a kristályos részarányt. A WAXD és SAXS vizsgálatokból a kristályos részek méretét a (12) összefüggéssel határoztam meg [37]:

$$L_C = L_{C+A} x_C, \quad (12)$$

ahol L_C [nm] a kristályos rész mérete, L_{C+A} [nm] az ismétlődő távolság, x_C [-] a WAXD mérésből meghatározott kristályos részarány.

DMA vizsgálat

A DMA vizsgálatok DMA25 (Metravib, Franciaország) berendezéssel történtek. A vizsgálatokat 0-150 °C hőmérséklettartományon, 3 °C/perc fűtési sebességgel, húzó módban végeztem el. Az alkalmazott frekvencia 1 Hz, a gerjesztés 0,1% nyúlásgerjesztés (szimmetrikusan a befogási ponttól), a befogási hossz 6 mm volt. A vizsgált próbatetek keresztmetszete a gyártás sajátosságai miatt (extruderből kilépő, ellaposodó anyagáram) szabálytalan volt, ezért Stemi 508 (Zeiss, Németország) sztereomikroszkóppal meghatároztam a keresztmetszet nagyságát. A berendezés téglalap, illetve kör keresztmetszetű próbatesteket kezel, ezért meghatároztam egy egyenértékű átmérőt, amelyet a berendezésben beállítottam, és amellyel számolt kör keresztmetszete megegyezik a mért próbatetek keresztmetszetének

tényleges területével. Az értékelés során a tárolási modulusz és veszteségi tényező görbéket használtam fel.

Törékenységi index meghatározása

A törékenységi index meghatározásához DMA vizsgálatokat végeztem, DMA25 típusú (Metravib, Franciaország) berendezéssel, nyíró elrendezésben. Az üveges átmeneti hőmérsékletének meghatározásához a mintákat 0-150 °C között, 2 °C/perc sebességgel fűtöttem. A mérés során alkalmazott a frekvencia 1 Hz, az amplitúdó pedig 15 µm volt.

A mestergörbék szerkesztéséhez végzett mérések izoterm hőmérsékleteken történtek, 50-101 °C között, 3 °C-os lépésközökkel. Az alkalmazott frekvenciatartomány 0,01-10 Hz között volt, dekádanként 5 mérési ponttal, logaritmusos felosztásban. A mestergörbe szerkesztését a berendezés szoftverével (Dynatest 6.90) végeztem.

A törékenységi indexet a T_g hőmérsékletéhez tartozó C_1 és C_2 konstansokból az (13) összefüggéssel határoztam meg:

$$m = \frac{T_g \cdot C_1}{C_2}, \quad (13)$$

ahol m a törékenységi index [-], T_g a DMA méréssel meghatározott üveges átmeneti hőmérséklet [K], C_1 és C_2 a WLF egyenlet konstansai T_g hőmérsékleten [-].

Az Angell-diagramok elemzéséhez a DMA mérések mestergörbéiből meghatározott eltolási tényező különböző hőmérsékleten meghatározott értékeit használtam fel. A diagramokat a $T_g/T = 0,95-1$ tartományon ábrázoltam és értékeltem.

Húzóvizsgálat

A húzóvizsgálatokat 3369 típusú (Instron, Amerikai Egyesült Államok) univerzális mechanikai vizsgálóberendezéssel végeztem. A kezdeti húzó rugalmassági modulusz meghatározása 0,05-0,25% relatív megnyúlások között történt, 1 mm/perc keresztfejsebességgel, videoextenzométeres méréssel. A húzószilárdság meghatározása 10 mm/perc keresztfej sebességgel történt. Minden mérés 5 párhuzamos mintán történt.

Hajlítóvizsgálat

A hárompontos hajlítóvizsgálatokat Z020 típusú (Zwick, Németország) univerzális mechanikai vizsgálóberendezéssel végeztem. Az alkalmazott alátámasztási távolság 28 mm, a keresztfej mozgási sebessége 10 mm/perc volt.

Ütővizsgálat

Az előkísérletek során a minták ütőszilárdságát Charpy-féle ütővizsgálattal határoztam meg. A vizsgálatok során kiderült, a próbatestek geometriája (1 és 2 mm vastag lemezek) miatt

a vizsgálati módszer nehezen alkalmazható, ezért a további kísérletek során Izod-féle ütővizsgálatot végeztem.

A Charpy-féle ütővizsgálatot Resil Impactor (Ceast, Olaszország) ütőművel végeztem bemetszett próbatesteken, 2 J-os kalapáccsal, 2,9 m/s ütési sebességgel, szobahőmérsékleten, Minden minta esetén 10 próbatestet vizsgáltam.

Az Izod-féle ütővizsgálatokat 5113.100/01 típusú (Zwick, Németország) berendezéssel vizsgáltam, bemetszett próbatesteken, 2,75 J-os kalapáccsal, 3,47 m/s ütési sebességgel, szobahőmérsékleten. Minden minta esetén 10 próbatestet vizsgáltam.

Sűrűségmérés

A habosított minták sűrűségét AS 60/220.R2 (Radwag, Lengyelország) analitikai mérleggel határoztam meg, etanolba történő merítéssel. A sűrűség meghatározása a (14) egyenlettel történt:

$$\rho_m = \rho_{et} m_l / (m_l - m_{et}), \quad (14)$$

ahol ρ_m [g/cm³] a vizsgált minta sűrűsége, ρ_{et} [g/cm³] az etanol sűrűsége a mérés hőmérsékletén, m_l [g] a minta tömege levegőn mérve, m_{et} [g] a minta tömege etanolban mérve.

Folyásgörbe meghatározása kapilláris reométerrel

A folyásgörbéket SR20 típusú (Ceast, Olaszország) kapilláris reométerrel határoztam meg. A méréseket 260, 270, 280 és 290 °C-on végeztem el, 100-8000 1/s nyírósebesség tartományon. Az alkalmazott kapillárisok átmérője 2 mm, hosszuk 10, ill. 15 mm. A két párhuzamos mérésből az eredményt Rabinowich-korrekciónal határozza meg a program.

Optikai mikroszkópia és CT vizsgálat

A habosított minták habszerkezetének roncsolásmentes vizsgálatát a győri Széchenyi István Egyetem Audi Hungaria Járműmérnöki Karának Anyatudományi és Technológiai Tanszékén található Modular CT (YXLON, Amerikai Egyesült Államok) ipari CT berendezéssel vizsgáltam. A felbontás 0,027 mm, az alkalmazott feszültség 200 kV, az alkalmazott áram 0,1 mA volt. Az alkalmazott detektor sík panel volt, filter nélkül, 700 ms integrálási idővel. Az egyes minták szerkezete 1440 felvételtől lett rekonstruálva. Az egyes metszeti képek értékelését számítógépes algoritmussal végeztem el, amely a győri Széchenyi István Egyetem Audi Hungaria Járműmérnöki Karának Anyatudományi és Technológiai Tanszék kollégái fejlesztették. A vizsgált minták porozitását a minták külső felületétől határoztam meg a CT felvételekből. A cellaátmérők meghatározása VGStudio MAX 2.2 szoftverrel történt.

4. Összefoglalás

Kutatásomban poli(etilén-tereftalát) újrahasznosítását vizsgáltam, különös tekintettel az újrahasznosításnak a morfológiai és mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását. Az értekezésemben bemutatott eredmények három részre bonthatók. Első részben az újrahasznosítási folyamat hatását vizsgáltam a PET kristályos szerkezetére, húzási jellemzőire (szilárdság és modulusz) és a szívósságára. Vizsgáltam az extrúzió és a fröccsöntés, mint az újrafeldolgozás két legfontosabb technológiájának hatását az gyártás közben lejátszódó degradációra és a gyártott termék morfológiai és mechanikai tulajdonságaira, valamint ezen tulajdonságok változását a gyártástól eltelt idő függvényében. Reciklált PET-ből fröccsöntött termékek vizsgálatánál megfigyelhető volt egy utókristályosodási folyamat a gyártástól eltelt 30 napban, amely szobahőmérsékleten, külső hatás nélkül végbemegy. A folyamat során a vizsgált minták kristályos fázisának aránya 110%-kal növekedett, közvetlenül a gyártás után mért értékhez képest. A DSC vizsgálatok bizonyították, hogy a mintát alkotó rideg amorf részek átalakulásukkal növelték a KRF arányt. A PET szerkezetére jellemző, hogy hőkezelés hatására hidegkristályosodás történhet, illetve a T_g és az olvadáspont között egy kristályosodási, és kristályolvadási folyamat is lejátszódik. Ezek a folyamatok MDSC vizsgálattal szétválaszthatók és elemezhetők. A gyártási paramétereiktől függetlenül megfigyelhető, hogy a minta kezdeti kristályosságával megfeleltethető egy jól elkülöníthető olvadási folyamat, és ugyanez érvényes az utólagos kristályosodásokra is. Reciklált PET esetén a morfológiai jellemzők mellett kiemelten fontos mechanikai tulajdonság a szívósság, mivel a másodlagos alapanyagok jellemzően jelentősen kisebb a molekulatömege az eredetihez képest, ami nagy mértékű ridegedést okozhat, csökkentve az ütészilárdságot. Az általam végzett kísérletek során az ütőmunka mellett a DMA vizsgálattal meghatározható törékenységi indexet használtam a minták szívósságának jellemzésére. Az eredmények alapján elmondható, hogy a két szívóssági jellemző jó egyezést mutatott. Ez a kapcsolat lehetőséget biztosít olyan próbatestek szívósságának jellemzésére, amelyek esetén a hagyományos értelemben vett ütővizsgálatok nem elvégezhetőek (pl. fóliák esetében).

Kutatásom második részében az szilárd fázisú polikondenzációs (SSP) reakció hatását vizsgáltam a kristályszerkezetre, illetve a dinamikus mechanikai tulajdonságokra, amelyhez egyedi módszert dolgoztam ki. Laborkörülmények között SSP reakciót hajtottam végre különböző paraméterekkel, illetve különböző kiindulási IV értékű alapanyagokon, majd vizsgáltam a reakció hatékonyságát, illetve a megnövelt IV értékeket. Az elkészült próbatestek morfológiai jellemzőit DSC berendezéssel, mechanikai tulajdonságait pedig DMA berendezéssel vizsgáltam. A morfológiai vizsgálatok további részleteket fedtek fel a PET

kristályosodásával kapcsolatban, miszerint a magas hőmérsékletű kristályosítás hatására megjelenik egy olyan krisztallit populáció, amely méretét tekintve 220 °C-ig különálló populációként figyelhető meg, e fölött azonban a kezdeti kristályossággal egyenlő méretű, illetve a reakció hőmérsékletét növelve mindkét populáció párhuzamosan növekszik. A különböző paraméterek hatására kialakult eltérő morfológiai jellemzőkkel együtt változtak a mechanikai tulajdonságok. A vizsgált minták tárolási modulusza a KRF arány növekedésének, illetve a rideg amorf-mobil amorf részek átalakulásának következtében szintén növekedett.

Kutatásom harmadik részében reciklált PET-ből kémiaiilag habosított fröccsöntött termékeket állítottam elő. Ennek során különböző típusú (exoterm és endoterm) habosítószer hatását vizsgáltam a kialakult habszerkezetre. A különböző habosítószer bomlásuk során lokálisan megváltoztatják az ömledék hőmérsékletét, ami hatással van a keresztmetszet mentén kialakult habszerkezetre. A gyártás során alkalmazott szerszámhőmérséklet növelésének hatására a porozitás változik: endoterm habosítószer alkalmazása esetén növekszik, exoterm habosítószer alkalmazása esetén csökken.

Az elvégzett vizsgálatok alapján elmondható, hogy PET újrahasznosítása esetén az alkalmazott feldolgozási technológiák, és az ahhoz tartozó előkészítési és feldolgozási paraméterek jelentősen befolyásolják a késztermék tulajdonságait. Fontos, hogy megfelelő morfológiájú terméket tudjunk készíteni, ami befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat is, ehhez azonban ismernünk kell az anyag viselkedését az újrafeldolgozás során. Kutatásom eredményei segítséget nyújtanak ezen viselkedés részletesebb leírásához és megértéséhez. Ennek hatására lehetséges a reciklált PET, mint másodlagos alapanyag, jelenleg kevésbé elterjedt területeken történő felhasználása, például autóiipari alkatrészek, vagy műszaki termékek gyártásához.

5. Tézisek

1. Tézis

Kimutattam, hogy reciklált poli(etilén-tereftalát)-ból fröccsöntött termékek esetén az üveges átmeneti hőmérséklet alatt, szobahőmérsékleten végbemenő utókristályosodás során a kristályos részarány jelentősen, $110 \pm 25\%$ -kal növekszik. A folyamat során a krisztallitok határfelületénél található rideg amorf fázis átalakulása következtében növekszik a krisztallitok mérete, ezzel párhuzamosan pedig a kristályos részarány. Ez a jelenség az alapanyag (regranulátum) esetén nem figyelhető meg, tehát a kristályos részarány növekedése a fröccsöntés során kialakult morfológiára vezethető vissza [1].

2. Tézis

Reciklált poli(etilén-tereftalát) modulált differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálata során nem csak az újrakristályosodási folyamat mutatható ki és vizsgálható, hanem jól elkülöníthetők a további olvadási és kristályosodási folyamatok. A nem-reverzibilis hőáram görbén megjelenő, részben egyszerre lejátszódó kristályosodási és kristályolvadási folyamatok exoterm és endoterm alkotókra való felbontása után az az alábbi összefüggések állnak fenn az egyes görbéken megfigyelhető csúcsok között:

- Kimutattam, hogy a minták teljes hőáramgörbéből meghatározható kezdeti kristályossága megegyezik a nem reverzibilis görbén található olvadási csúcs területével.
- Megállapítottam, hogy a nem reverzibilis hőáram görbén található hidegkristályosodási és utókristályosodási csúcsok területének összege megegyezik a reverzibilis görbén található olvadási csúcs területével.

Állításaimat 16 különböző technológiai beállítással fröccsöntött minta vizsgálatával igazoltam [2].

3. Tézis

Poli(etilén-tereftalát) regranulátum SSP reakciója során az alábbi összefüggéssel határozható meg a folyamat során bekövetkező IV növekedés:

$$IV_{\text{növ}} = A(1-IV_0),$$

ahol $IV_{\text{növ}}$ [(dl/g)/h] az óránkénti IV növekedés mértéke, $A=0,075$ 1/h konstans, IV_0 [dl/g] pedig a regranulátum kiindulási IV értéke. Az általam meghatározott összefüggés az alábbi feltételek esetén áll fenn:

- kiindulási IV érték 0,45 - 0,76 dl/g;
- reakcióhőmérséklet: 230 °C;
- alkalmazott gázközeg: nitrogén;
- reakció időtartama: 0 - 8 óra [3].

4. Tézis

Az általam fejlesztett mérési módszerrel kimutattam, hogy reciklált poli(etilén-tereftalát) szilárd fázisú polikondenzációja során nem csak az anyag molekulatömege, hanem ezzel együtt a tárolási modulusza is jelentősen növelhető. Ennek oka a reakció folyamán végbemenő magas hőmérsékletű, 200 °C fölötti kristályosodás, illetve az ennek következtében átalakuló mobil amorf rész szerkezetének változása. A kristályosodás során a rideg amorf fázis

átalakulása növeli a kristályos részarányt, valamint a folyamat további következménye a mobil amorf fázist alkotó láncrészek orientációja, aminek hatására szintén növekszik a tárolási modulusz [3].

5. Tézis

Kimutattam, hogy reciklált poli(etilén-tereftalát) fröccsöntési technológiával történő kémiai habosítása során a szerszámhőmérséklet növelésének hatására endoterm habosítószer alkalmazása esetén a porozitás növekszik, exoterm habosítószer alkalmazása esetén pedig csökken. 4% endoterm habosítószer bomlása során az ömledékhőmérséklet 9 °C-kal csökken, ami miatt az ömledék viszkozitása is csökken. Ennek következtében 25-65 °C szerszámhőmérsékletek között a porozitás 40%-kal növekszik. 4% exoterm habosítószer bomlása során az ömledékhőmérséklet 5 °C-kal növekszik, ami miatt az ömledék viszkozitása is növekszik. Ennek következtében 5-45 °C szerszámhőmérsékletek között a porozitás 50%-kal csökken [4].

6. Tézisekhez kapcsolódó publikációk

- [1] B. Molnar and F. Ronkay, "Time dependence of morphology and mechanical properties of injection moulded recycled poly(ethylene-terephthalate)," *Int. Polym. Process.*, vol. 32, no. 2, pp. 203–208, 2017.
- [2] B. Molnar and F. Ronkay, "Investigation of Morphology of Recycled PET by Modulated DSC," *Mater. Sci. Forum*, vol. 885, pp. 263–268, 2017.
- [3] B. Molnar and F. Ronkay, "Effect of solid-state polycondensation on crystalline structure and mechanical properties of recycled polyethylene-terephthalate," *Polym. Bull.*, 2018. (*in press*)
- [4] F. Ronkay, B. Molnar, and G. Dogossy, "The effect of mold temperature on chemical foaming of injection molded recycled polyethylene-terephthalate," *Thermochim. Acta*, vol. 651, pp. 65–72, 2017.