



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK**

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

PHD ÉRTEKEZÉS

MOLNÁR BÉLA

**TÉMAVEZETŐ:
DR. RONKAY FERENC**

2018

TARTALOMJEGYZÉK

1.	BEVEZETÉS	1
2.	IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
2.1.	PET KRISTÁLYOSODÁSI JELLEMZŐI.....	3
2.1.1.	<i>Morfológiai jellemzők és kristályosodási folyamatok</i>	3
2.1.2.	<i>Gócképzők hatása a kristályszerkezetre</i>	13
2.1.3.	<i>Modulált pásztázó kalorimetriás vizsgálatok</i>	15
2.1.4.	<i>Törékenység vizsgálata</i>	17
2.2.	MOLEKULATÖMEG-NÖVELÉS SZILÁRD FÁZISÚ POLIKONDENZÁCIÓS (SSP) ELJÁRÁSSAL ...	19
2.2.1.	<i>SSP reakció folyamata és paraméterei</i>	19
2.2.2.	<i>SSP reakció hatása a tulajdonságokra</i>	23
2.3.	POLI(ETILÉN-TEREFTALÁT) ÚJRAHASZNOSÍTÁSA KÉMIAI HABOSÍTÁSI ELJÁRÁSSAL	23
2.3.1.	<i>Kémiai habosítás módszere</i>	23
2.3.2.	<i>Fröccsöntés és extrúzió során történő kémiai habosítás</i>	25
2.4.	FELDOLGOZOTT SZAKIRODALOM KRITIKAI ELEMZÉSE, CÉLKITŰZÉSEK	26
3.	FELHASZNÁLT ANYAGOK	29
3.1.	FELHASZNÁLT ANYAGOK	29
3.2.	PRÓBATEST KÉSZÍTÉSI ELJÁRÁSOK	30
3.3.	VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	31
4.	KÍSÉRLETI RÉSZ	40
4.1.	ELŐKÍSÉRLETEK	40
4.1.1.	<i>Nedvességtartalom hatása az IV értékre</i>	41
4.1.2.	<i>Fröccsöntési paraméterek hatása az IV értékre</i>	42
4.1.3.	<i>Fröccsöntési paraméterek hatása a mechanikai tulajdonságokra</i>	46
4.2.	TULAJDONSÁGOK VÁLTOZÁSA A GYÁRTÁSTÓL ELTELT IDŐ FÜGGVÉNYÉBEN.....	49
4.2.1.	<i>Alapanyag tulajdonságainak vizsgálata</i>	50
4.2.2.	<i>Fröccsöntött minták vizsgálata</i>	55
4.2.3.	<i>Modulált DSC vizsgálatok</i>	62
4.2.4.	<i>Gócképzők hatásának vizsgálata</i>	67
4.2.5.	<i>Törékenységi index vizsgálata</i>	72
4.3.	MOLEKULATÖMEG-NÖVELÉS SZILÁRD FÁZISÚ POLIKONDENZÁCIÓS REAKCIÓVAL	76
4.3.1.	<i>Technológiai paraméterek hatása az SSP reakcióra</i>	77
4.3.2.	<i>SSP reakció hatására kialakult morfológia</i>	79
4.3.3.	<i>SSP reakció hatása a mechanikai tulajdonságokra</i>	86

4.4.	RECIKLÁLT PET ALAPÚ HABOSÍTOTT TERMÉKEK ELŐÁLLÍTÁSA FRÖCCSÖNTÉSSEL	89
5.	ÖSSZEFOGLALÁS	99
6.	TÉZISEK	101
7.	EREDMÉNYEK HASZNOSULÁSA	103
7.1.	MEGVALÓSULT ÜZEMI ÉS FÉLÜZEMI EREDMÉNYEK.....	103
7.2.	TOVÁBBI HASZNOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEK	104
8.	IRODALOMJEGYZÉK.....	106

Jelölés- és rövidítésjegyzék

Alkalmazott jelölések:

Jelölés	Érték / Mértékegység	Megnevezés
IV	dl/g	határviszkozitás
a _T	-	eltolási tényező
c	g/dl	oldat koncentráció
c _{PET}	J/(g*K)	PET hőkapacitása ömledékállapotban
c _S	J/(g*K)	minta hőkapacitása a habosítás hőmérsékletén
E'	MPa	húzó tárolási modulusz
f _F	-	habosítószer tömegaránya
G'	MPa	nyíró tárolási modulusz
HK	%	teljes hőáram görbén mért hidegkristályosodási csúcs részaránya
KO	%	teljes hőáram görbén mért kristályolvadási csúcs részaránya
L _C	nm	kristályos rész röntgenvizsgálatból meghatározott mérete
L _{C+A}	nm	röntgenvizsgálatból meghatározott ismétlődő távolság
m	-	törékenységi index
m _o	-	Ozawa kitevő
m _e	g	minta tömege etanolba merítve
m _F	g	habosítószer tömege
m _l	g	minta tömege levegőn mérve
M _n	g/mol	szám szerinti átlagos molekulatömeg
m _S	g	minta tömege
M _w	g/mol	tömeg szerinti átlagos molekulatömeg
n	-	Avrami-kitevő
NRK	%	nem-reverzibilis hőáram görbén mért kristályosodási csúcs részaránya
NRKO	%	nem-reverzibilis hőáram görbén mért kristályolvadási csúcs részaránya
Q _F	J	habosodás során felszabadult hő

RKO	%	reverzibilis hőáram görbén mért kristályolvadási csúcs részaránya
T	°C	hőmérséklet
tan δ	-	veszteségi tényező
T _g	°C	üveges átmeneti hőmérséklet
t _{hk}	perc	hidegkristályosítási idő
Δc_p	J/(g*K)	fajhőváltozás üveges átmenetnél
Δc_p^0	0,405 J/(g*K)	100%-ban amorf PET fajhőváltozása üveges átmenetnél
Δh_{cc}	J/g	hidegkristályosodás során leadott hő
Δh_{FA}	J/g	habosítószer bomlása során felszabadult hő
Δh_m	J/g	tömegre fajlagosított olvadáshő
Δh_m^0	140,1 J/g	100%-ban kristályos PET olvadáshője
ΔT_s	°C	habosodás során végbemenő hőmérsékletváltozás
η_{rel}	dl/g	relatív oldatviszkozitása
λ	-	húzási arány
ρ_{et}	g/cm ³	etanol sűrűsége
ρ_m	g/cm ³	vizsgált minta sűrűsége
x _C	%	nagyszögű röntgenvizsgálatból meghatározott kristályos részarány

Alkalmazott rövidítések:

C-CIIR	részlegesen térhálósított klórozott izoprén-izobutilén-kaucsuk
CaCO ₃	kalcium-karbonát
CIIR	klórozott izoprén-izobutilén-kaucsuk
CO ₂	szén-dioxid
CT	komputertomográfia
DMA	dinamikus mechanikai analízis
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
KRF	kristályos fázis
MAF	mobil amorf fázis
MDSC	modulált differenciális pásztázó kalorimetria
MMT	montmorillonit
MSP	ömledékfázisú polikondenzáció

N ₂	nitrogén
PC	polikarbonát
PDLLA	poli-DL-tejsav
PET	poli(etilén-tereftalát)
PETG	glikollal módosított poli(etilén-tereftalát) kopolimer
PIB	poliizobutilén
PLA	politejsav
PLLA	poli-L-tejsav
PMMA	poli(metil metakrilát)
PP	polipropilén
PS	polisztirol
PVAc	polivinil acetát
PVC	polivinil klorid
RAF	rideg amorf fázis
RPET	reciklált poli(etilén-tereftalát)
SAXS	kisszögű röntgenszóródásos vizsgálat
SiO ₂	szilícium-dioxid
SSP	szilárd fázisú polikondenzáció
WAXD	nagyszögű röntgenszóródásos vizsgálat

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, **Dr. Ronkay Ferencnek**, akinek szakmai iránymutatása nélkül értekezésem nem készülhetett volna el. Kutatásom során végig támogatott, és átsegített a kritikus időszakokon. Szeretnék köszönetet mondani **Dr. Czigány Tibor** és **Dr. Bárány Tamás** tanszékvezetőknek, akik biztosították kutatásom zavartalan elvégzését. Köszönettel tartozom emellett **Kasza Lajosnak** és **Kasza Dórának**, akik lehetőséget biztosítottak a Jász-Plasztik Kft. Laboratóriumának használatára. Köszönöm **Dr. Madarász Jánosnak**, és **Dr. Wacha Andrásnak** a nagy- és kisszögű röntgenvizsgálatok elvégzésében nyújtott segítségüket. Szeretném megköszönni a Polimertechnika Tanszék összes munkatársának a támogatását, az értekezésem megírása során tett észrevételeiket. Külön köszönöm **Dr. Czvikovszky Tibornak**, **Dr. Karger-Kocsis Józsefnek**, **Dr. Vas László Mihálynak**, **Dr. Kovács József Gábornak** és **Dr. Mészáros Lászlónak** az észrevételeiket, és akikhez bármikor fordulhattam kérdéseimmal. Köszönöm **Dr. Dogossy Gábornak** a habosítási kísérletek során nyújtott szakmai segítséget. Ezúton szeretnék köszönetet mondani **Dr. Christoph Schicknek** és **Dr. Frank Wellenek** a szakmai konzultációkért. Köszönet illeti a doktori képzésem során vezetett hallgatóimat, akik TDK-, szakdolgozat- és diplomatémáik során értékes munkájukkal járultak hozzá kutatásom előrehaladásához, név szerint **Iván Georjinának**, **Gere Dánielnek**, **Lovas Zoltánnak** és **Szabó Olivérnek**. Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani családomnak és páromnak, akik folyamatosan biztosították a szükséges és nyugodt háttérrel a tanulmányaim és kutatásom elvégzéséhez.

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 [1]–[3].

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 [4], [5].

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 [4], [6]–[8].

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 [9], [10].

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 [9], [11]–[15].

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. Irodalmi áttekintés

Ebben a fejezetben ismertetem a PET kristályosodási jellemzőit, a molekulatömeg növelés szilárd fázisú polikondenzációs (SSP) eljárással való lehetőségét, illetve a habosítással történő újrahasznosítást. Összefoglalom az egyes területek szakirodalmi hátterét, feltárva azok esetleges hiányosságait, illetve a kevésbé kutatott részterületeket. Kiemelt figyelmet fordítok a fröccsöntéssel történő feldolgozás sajátosságaira, mind a feldolgozást befolyásoló tényezőket, mind pedig a végtermék tulajdonságait illetően.

2.1. PET kristályosodási jellemzői

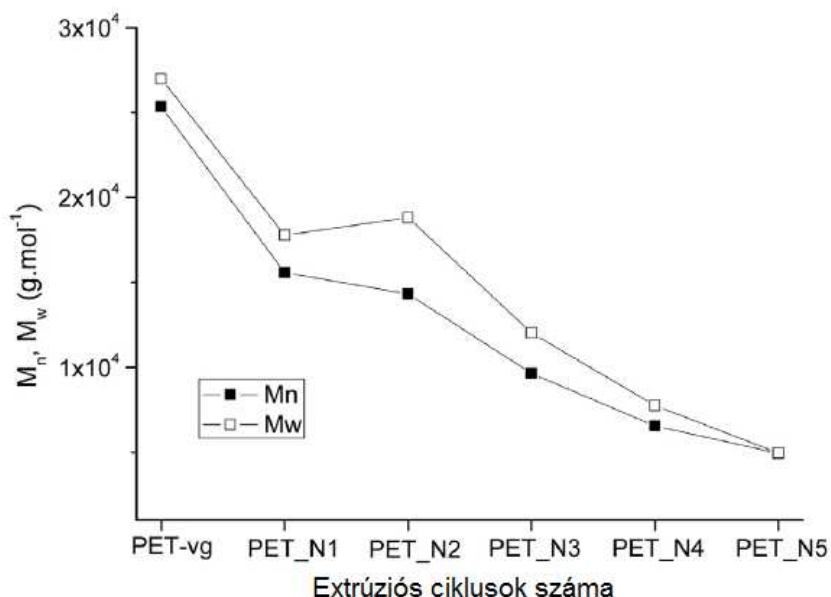
A PET újrafeldolgozása során létrehozott termékek mechanikai tulajdonságait legnagyobb részben a gyártás során kialakult, illetve a gyártás után megváltozott kristályos szerkezet határozza meg. Ez számos paramétertől függ: az alapanyag molekulatömegétől, a feldolgozási paramétereiktől, az utólagos hőkezeléstől stb. A fejezetben külön kitérek a modulált differenciális pásztázó kalorimetria (MDSC) vizsgálatok jelentőségére, amellyel a kristályszerkezet részletesebben vizsgálható, mint a hagyományos differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) eljárással. Vizsgálom emellett még a göcképzők, mint a kristályosságot jelentősen befolyásoló anyagok jelentőségét, illetve a törékenység, mint egyik legfontosabb mechanikai jellemző vizsgálatának lehetőségeit.

2.1.1. Morfológiai jellemzők és kristályosodási folyamatok

Újrahasznosított PET feldolgozásakor legnagyobb problémát az alapanyag kis kiindulási molekulatömege, illetve a feldolgozás során bekövetkező degradáció okozza [16]. A jelentős degradációt az újrafeldolgozás során fellépő hő, nyírás és az anyag nedvességtartalma okozza. Ez hatással van a gyártott termék mechanikai tulajdonságaira, amelyek jelentősen romolhatnak, ezáltal behatárolva az alapanyag felhasználási területeit [17]. Reciklált PET másodlagos alapanyagként történő felhasználásakor lényegesek a mechanikai (szilárdság, ütésállóság), illetve egyéb, a felhasználás szempontjából fontos tulajdonságok (pl.: lángállóság, gázzáró-képesség) javítása. Ennek hatására a jelenlegiek mellett új felhasználási területeken is alkalmazható az anyag. Az újrafeldolgozás során történő degradáció kompenzálható láncnövelő adalékokkal. Ezek az ömledékállapotban lévő PET molekulaláncai között elsőrendű kémiai kapcsolatot hoznak létre, ezáltal növelik a molekulahosszt. Ez történhet egy-egy láncvég összekapcsolódásával, így továbbra is lineáris láncszerkezet marad az anyagban, illetve több láncvég összekapcsolódásával, ami elágazott jellegű láncnövekedést eredményez. Ennek

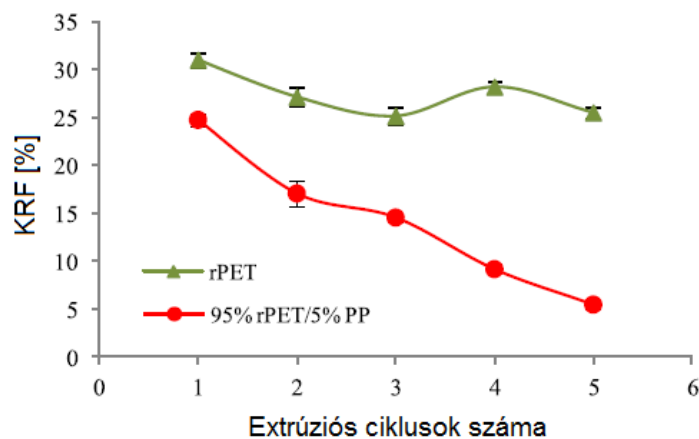
hatására jobb mechanikai tulajdonságok (pl. szilárdság) érhetőek el [18]–[20]. Mivel a PET kristályosodási sebessége kicsi, ezért fröccsöntés során hosszú ciklusidő szükséges a kristályos szerkezet kialakulásához. Gócképzők alkalmazásával több kristálygóc keletkezik az anyagban, a kristályosodás ezáltal gyorsabban végbemegy, illetve egyenletesebb, finomabb kristályszerkezet alakul ki a termékben, aminek hatására javulhatnak a mechanikai tulajdonságok [21]. A többi polimerhez hasonlóan széles körben elterjedt a PET mátrixként történő alkalmazása kompozitokban, amellyel igen jelentős tulajdonságmódosítások érhetőek el. Különböző szálerősítéssel (pl.: üvegszál, szénszál, természetes szálak) jelentősen javítható az alapanyag szilárdsága és modulusza [22].

López és társai [23] eredeti PET többszöri extrúziójával modellezték az újrahaznosítást. Öt extrudálási ciklus alatt megfigyelték, hogy az anyag átlagos molekulatömege jelentősen csökkent (1. ábra), emellett a minták modulusza növekedett, a szakadási nyúlása pedig csökkent.



1. ábra Molekulatömeg csökkenés az extrúziós ciklusok számának függvényében [23]

Itim és társa [24] PET darálék különböző számú (1-5) extrúziós ciklus hatására bekövetkező tulajdonságváltozásait vizsgálták. Kísérletüket tiszta reciklált PET (rPET), illetve a szennyeződést modellezve 5% PP tartalmú (95%rPET/5%PP) mintákon végezték el. Megállapították, hogy az extrúziós ciklusok számának növekedésével a minták kristályos fázisának (KRF) aránya csökken (2. ábra).

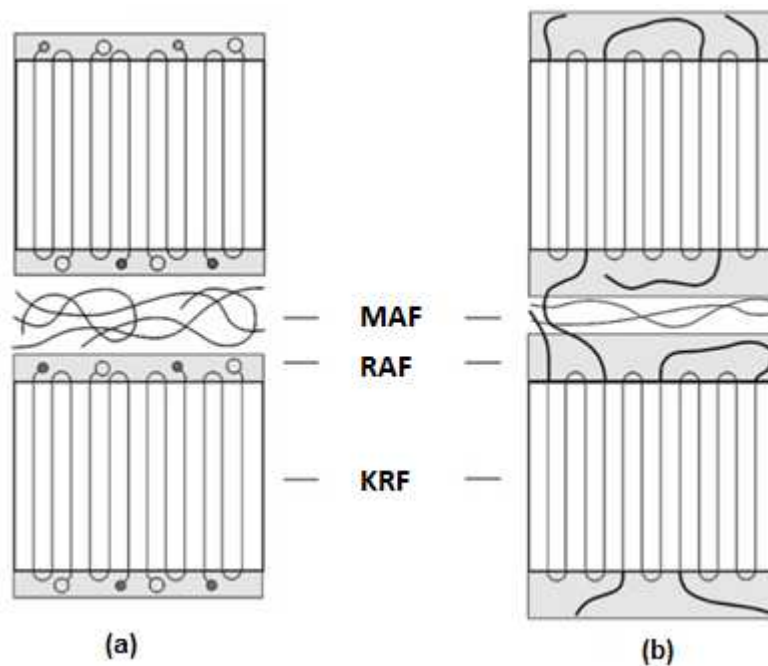


2. ábra PET KRF aránya az extrúziós ciklusok számának függvényében [24]

Cruz és társai [25] eredeti és szennyezett, és SSP reakcióval kezelt PET esetén vizsgálták a szennyezők és az SSP reakció hatását a degradációra kapilláris reometriával és oldatviszkózitás mérésével. Vizsgálataik során megállapították, hogy a szennyezőanyag-tartalom a feldolgozástól függetlenül is degradálja az alapanyagot.

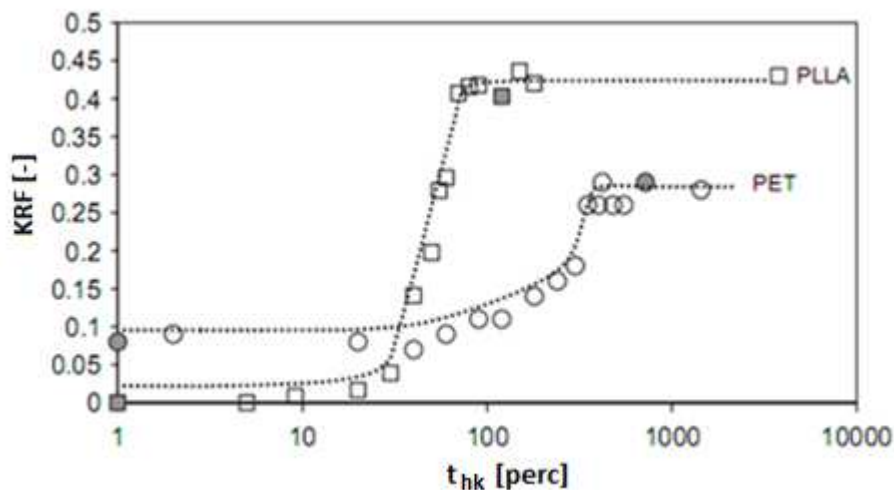
Reciklált PET feldolgozása esetén fontos a termékben kialakuló morfológiai szerkezet, ami meghatározza a mechanikai tulajdonságokat. Ennek vizsgálata több módszerrel is lehetséges [26], amelyek közül legjelentősebbek az optikai- [27] és elektronmikroszkópia [28], differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) [29], kis- és nagyszögű röntgendiffrakció [27], [28] és infravörös spektroszkópiás vizsgálatok [30].

Az újabb kutatásokban a részben kristályos műanyagokat nem két-, hanem háromfázisú morfológiai modellel vizsgálják, ahol a KRF mellett megkülönböztethetünk mobil amorf fázist (MAF) és rideg amorf fázist (RAF) [31]–[33]. A KRF megegyezik a kétfázisú modell esetén jelenlévő kristályos fázissal, a MAF pedig az amorf fázissal. A RAF egy, a kristallitok határfelületén, jellemzően az alapsíkon (basal plane) elhelyezkedő fázis (3. ábra), amely kevésbé mozgékony, mint a mobil amorf fázis (MAF). Ezt azok a láncok, szegmensek okozzák, amelyek a kristallitok alkotói is, így ezek mozgékonyasága a kristallitokban kötött szegmensek miatt gátolt [34]. A kétféle amorf rész jellemzői, és a termék mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásaik is eltérők [8, 30].



3. ábra A kristályos szerkezet vázlata 5 kDa (a) és 500 kDa (b) molekulatömegű anyagok esetében [34]

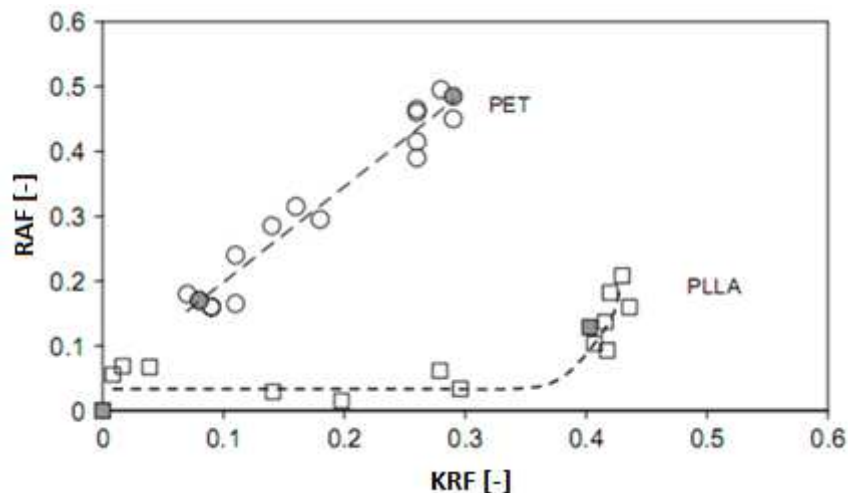
Arnoult és társai [11] a PET és poli-L-tejsav (PLLA) hidegkristályosodás során kialakuló KRF részarányát vizsgálták a hidegkristályosítási idő (t_{hk}) függvényében (4. ábra). PET esetében nem sikerült teljesen amorf mintát készíteniük, a KRF legkisebb aránya kb. 7% volt. A $t_{hk} < 40$ perc esetén a KRF részaránya nem változik, 40-300 perc között pedig megjelennek a szferolitok a mintákban, 300 perc fölött pedig már nincs további kristályosodás. A maximális KRF aránya 27% körül mozog.



4. ábra KRF a hidegkristályosítási idő függvényében [11]

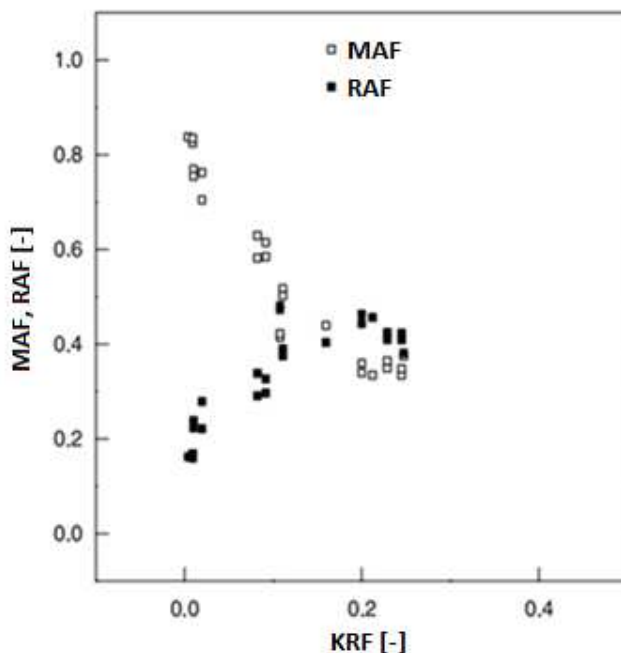
Az 5. ábra a RAF arányt szemlélteti a KRF arányának függvényében. PET esetén a háromfázisú modellt alkalmazták, ahol a KRF arányt a DSC mérések kristályolvadási csúcsából, a MAF arányt pedig az üveges átmenetnél található fahőváltozásból határozták meg.

A RAF arányt a KRF és MAF arányok 100%-tól való eltéréssel azonosították. A RAF a KRF arányával párhuzamosan növekszik, és akár az 50%-ot is elérhet, ami a kétfázisú modellel nem mutatható ki [11].



5. ábra RAF a KRF függvényében [11]

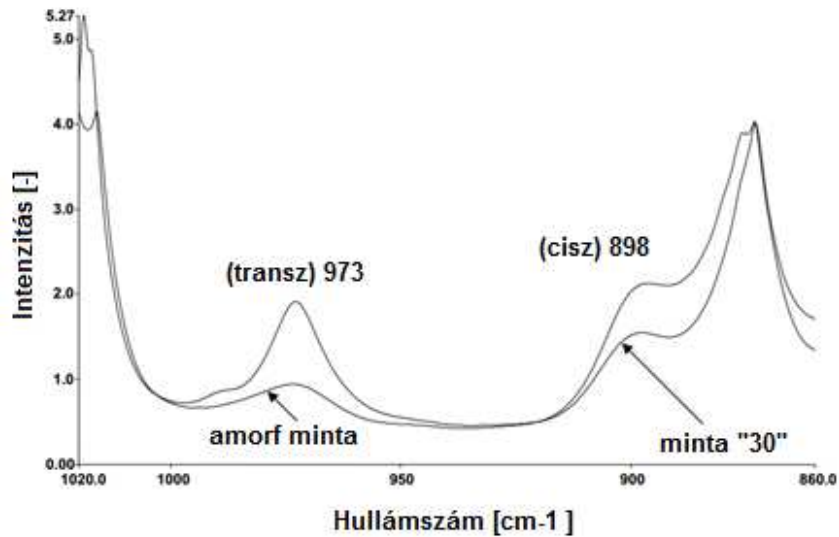
Androsch és Wunderlich [12] a RAF és a KRF kapcsolatát vizsgálta hideg-kristályosított PET mintáknál. Izoterm kristályosodási folyamat során a RAF nem egyenletesen növekedett, a maximuma 44% volt 24%-os KRF arány mellett (6. ábra). A KRF arány további növekedése mellett a RAF arány csökkent. A RAF/KRF arány a kristályosodás kezdetén volt a legnagyobb, itt öt fölötti értéket ért el, majd folyamatosan csökkent.



6. ábra MAF és RAF változása a kristályosság függvényében [12]

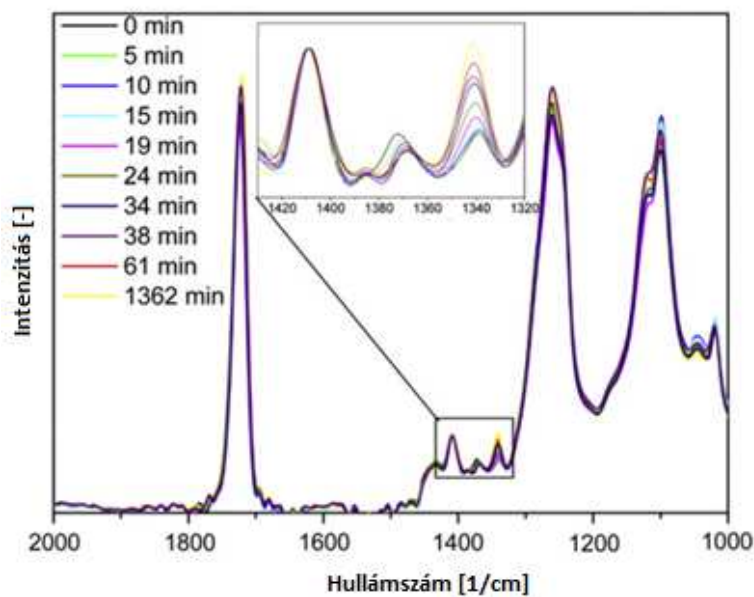
A gyors hűtés következtében feltételezhetően sok góc képződik, és sok kis rendezett rész keletkezik, lánchajtogatódás nélkül. A hidegkristályosodási hőmérsékletre hevítve az anyag szerkezetében megindul a kristályosodás, ennek során azonban a kristályok nem hosszirányban, hanem oldalirányban növekednek, így a kristály alapsíkok összes területe a KRF arányának térfogatához viszonyítva nem változik, ezért a RAF arány csökkenése a kristályszerkezet változásával magyarázható. A hideg kristályosodás során kialakuló lánchajtogatódások növelik a KRF és RAF határelválásait, ez csökkenti a RAF arányt. A KRF és RAF kialakulását teljesen megváltoztatja a hőkezelés. Az adott hőmérsékletet közelítve, a kezdetben kis és rendezetlen kristályos részek megolvadnak, emellett az újrakristályosodással nagyobb és rendezettebb részek keletkeznek [12].

Karagiannidis és társai [30] amorf PET filmeket hőkezelték 115 °C-on, különböző ideig (0, 2, 5, 10, 30 percig), ezután vizsgálták a morfológiát. FTIR méréssel vizsgálták a 898 cm⁻¹-es, és 973 cm⁻¹-es csúcsokat, előbbi a cisz, utóbbi a transz konformációra utal. A mérés az etilén-glikol ismétlődő egységben való jelenlétén alapul: az etilén-glikol rész két formában van jelen: transz, illetve cisz formában. A transz a kristályos és amorf, a cisz csak az amorf részben van jelen. A hőkezelés során a cisz konformáció átalakul transzzá, ennek során a kristályosság növekszik. A 7. ábra amorf és 30 percig hőkezelt minták 873 cm⁻¹-es (benzolgyűrű) csúcsnál normalizált minták spektrumait mutatja. A benzolgyűrű rezgését a cisz-transz konformációk aránya nem befolyásolja szignifikánsan, ezért ezen csúcsot normalizálására felhasználva a cisz-transz konformációra jellemző csúcsok intenzitásai összehasonlíthatók [36]. A 973 cm⁻¹-nél mindkét mintánál látható csúcs (transz), ami arra utal, hogy transz konformáció az amorf mintában is jelen van, ezért az irodalomban több helyen három féle mennyiséget vizsgálnak: transz-kristályos, transz-amorf, és cisz. A transz-amorf és cisz részek T_g hőmérséklet felett hirtelen csökkennek, ezzel együtt növekszik a transz-kristályos rész. A kristályosság megállapításánál komoly problémát jelent az amorf részben jelenlévő transz konformáció.



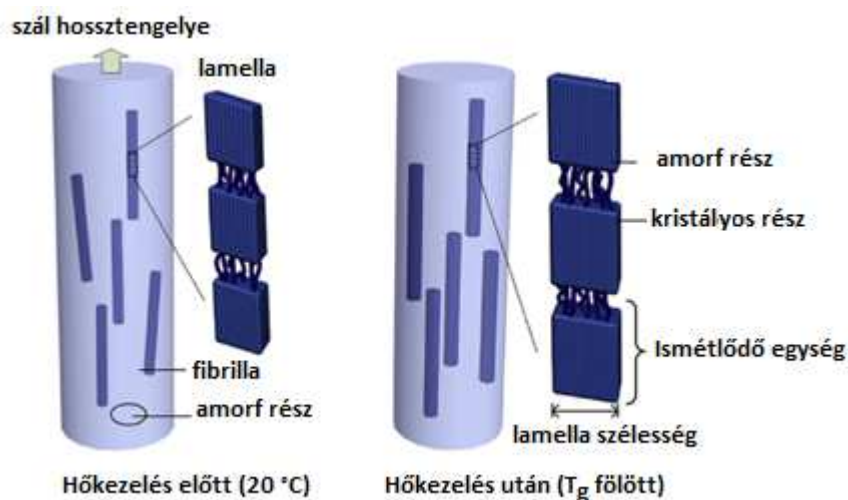
7. ábra Intenzitásváltozások az 1020-860 cm^{-1} -es tartományon, 0 és 30 percig hőkezelt mintáknál [30]

Bertoldo és társai [37] vékony (35, 114 és 160 nm) PET filmek hidegkristályosodását vizsgálták. A filmeket amorf szilícium rétegeken hozták létre, majd ezeken hidegkristályosodást vizsgáltak, 107 °C-os hőmérsékleten. A 8. ábra a hőkezelés során mért spektrumokat mutatja be. A kiemelt részleten jól látható, hogy a hidegkristályosítás idejének növelésével az 1340 cm^{-1} -es csúcsban jelentős növekedés tapasztalható, tehát növekedett a transz glikol részarány. Ezzel egyidőben megfigyelhető a cisz formáció csökkenése 1370 cm^{-1} -nél. Ez arra utal, hogy a cisz részek transzzá alakulnak, ami a kristályosodási folyamat jellemzője. Több más helyen is megfigyelték a transz csúcsok intenzitásának növekedését, ezzel párhuzamosan pedig a cisz csúcsok intenzitásának csökkenését.



8. ábra 107 °C-on különböző ideig hidegkristályosított minta spektruma [37]

Liu és társai [38] PET szálak lamelláris és fibrilláris szerkezetének hőkezelés hatására bekövetkezett változását vizsgálták röntgendiffrakcióval. Megállapították, hogy a hőkezelés hatására mind hosszirányban, mind keresztirányban növekedtek a lamellák méretei (9. ábra).

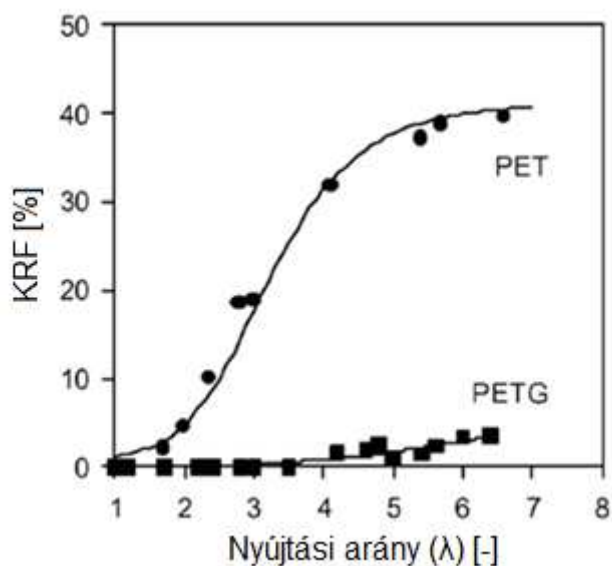


9. ábra PET szálak szerkezetének változása hőkezelés hatására [38]

Chen és társai [39] 1-15 μm vastag PET filmek hűlését vizsgálták FTIR-rel (260-140 $^{\circ}\text{C}$ között, 10 percenként mérve). Különböző hullámhossz-tartományokra osztották fel a mért spektrumot, és elemezték a görbéket. Az 1340 cm^{-1} -es csúcsot a CH_2 csoport transz bólogató rezgéséhez, az 1370 cm^{-1} -es csúcsot pedig a cisz formához társították. Megállapították, hogy a kristályosodás előrehaladtával az 1340 cm^{-1} -es csúcs intenzitása jelentősen növekszik. Az 1410 cm^{-1} -es csúcs intenzitása nem változik ezért ezt a csúcsot használják normáláshoz. Az 1340 cm^{-1} -es csúcs a növekedés mellett 1338 cm^{-1} -ről 1342 cm^{-1} -re el is tolódik. A kristályos transz izomer az 1342 cm^{-1} -re, az amorf transz az 1338 cm^{-1} -re jellemző. A cisz izomer csak az amorf részre jellemző, ez az 1370 cm^{-1} -es csúcsnál látható. A kezdeti cisz és transz csúcsok közel azonosak voltak, azonban idővel a cisz csúcsok enyhén csökkentek, a transz csúcsok pedig jelentősen nőttek. 3 másik csúcs – 1355 , 1380 és 1407 cm^{-1} -nél – szintén csökkent az idővel, de sokkal kisebb mértékben.

Chen és társai egy másik kutatásukban [40] PET elsődleges és másodlagos kristályosodását vizsgálták FTIR-rel, és hasonlították össze DSC vizsgálatával. Eredményeik alapján a teljes kristályosodási folyamat két részre bontható: először az Avrami kitevő alapján ($n=2$) lamellák alakulnak ki, majd a másodlagos kristályosodás során pedig a lamellák vastagodnak (egydimenziós méretváltozás, Avrami kitevő: $n=1$), ami a köztük lévő amorf részben történik. Kísérletüket később kiegészítették [41] a másodlagos kristályosodás részletesebb vizsgálatával és magyarázatával. Megállapították, hogy a folyamat során a lamellák hajtogatódási síkja az amorf rész felé terjeszkedik, de nem alakulnak ki új síkok.

Kattan és társai [13] DSC méréseket végeztek különböző részben kristályos és amorf poliészter (glikollal módosított poli(etilén-tereftalát) (PETG) és PET) mintákon, miután különböző arányú nyújtásokat végeztek rajtuk a T_g felett. Kimutatták, hogy a mintákban megtalálható volt egy nyúlás indukálta kristályos réteg, illetve a rideg amorf rész, amelynek tulajdonságai nem változnak meg az üveges átmenet során. A 10. ábra a KRF arányát ábrázolja különböző mértékű húzó igénybevételek esetén. PET esetében KRF aránya elhanyagolható $\lambda=2$ húzási arányig, 2-5 közti húzási aránynál folyamatosan növekszik, 5 fölött pedig közel állandó.

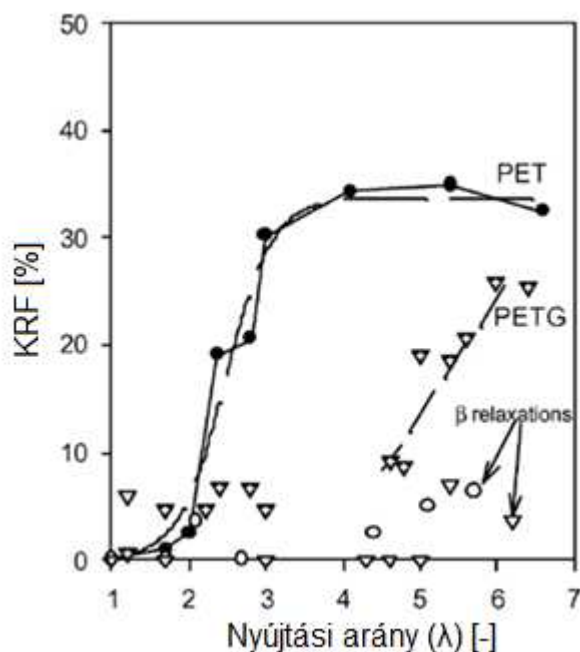


10. ábra KRF a nyújtás függvényében [13]

A 11. ábra a RAF arányát szemlélteti a nyújtás függvényében. PET esetében $\lambda < 2$ esetén a húzás csak kis orientációt okoz az anyagban, ami nagyon kicsi hatással van a T_g -re. Ez azt mutatja, hogy nem változik a RAF aránya. $\lambda=2-4$ között a nyúlás hatására a KRF aránya növekszik, emellett a RAF arány is, amely valószínűleg a kristályos részekkel van szoros kapcsolatban, és nem játszik szerepet a T_g -ben. A $\lambda > 4$ húzási arány esetén a KRF aránya és a RAF aránya eléri a maximumát, és a makromolekulák orientációja is nagymértékű lesz húzási irányban.

A kristályosodást a nyíró igénybevétel is befolyásolja, ennek az egyik jellegzetes példája a fröccsöntési technológiával gyártott termékek. A fröccsöntés során tipikusan 10^2-10^4 1/s nyíró sebességgel jut a polimer ömledék a szerszámba, ennek hatására a termék külső héjrétege – részben kristályos polimerek esetében – nagymértékben orientált kristályos morfológiát mutat. Fröccsöntéssel előállított termékek esetében a végleges morfológia szerkezetének a befolyásolása csak kismértékben lehetséges. Ez azzal magyarázható, hogy a termékek egyes részei mind más termikus előélettel rendelkeznek, ezért nagy különbségek lehetnek az anyagszerkezetben a termék különböző részein. Az eltérő anyagszerkezeti struktúra

egyben azt is jelenti, hogy a termék az egyes pontjaiban más és más mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik [11, 24].



11. ábra RAF a nyújtás függvényben [13]

A kristályos szerkezet vizsgálatának módjai a kisszögű- (SAXS) és nagyszögű röntgenszóródásos (WAXD) vizsgálatok. A WAXD a polimerek esetében rendszerint a kristályos részarány meghatározására használatos, míg a SAXS, illetve a kombinált SAXS és WAXD vizsgálatok a kristályos részek szerkezetének méreteinek, jellemzőinek (pl.: ismétlődő távolság, lamella vastagság, lamellák közti távolság) megállapítására alkalmasak. Előnyük a kalorimetriás vizsgálatokhoz képest az, hogy a vizsgálat közben nem változik a minta szerkezete (nincs hőeffektus/hőkezelés, ami pl. kristályosodást okozhat), hátrányuk a vizsgálható minta méretének és geometriájának kötöttsége (vékony, lemezszerű, adott méretű minták) [26].

Rastogi és társai [35] szimultán végeztek nagy-, és kisszögű röntgenszórásos vizsgálatot PET mintákon. A mintákat különböző hőmérsékleteken 10 percig kristályosították kétféle módon: ömledék állapotból hűtve, illetve szobahőmérsékletre melegítve az adott hőmérsékletre. Az eredményeik alapján elmondható, hogy a magasabb hőmérsékleten kristályosított minták kristályos részaránya nagyobb (mindkét módszer esetén), az azonos hőmérsékleten kristályosított darabok közül pedig az ömledék állapotból kristályosítottokban mérték nagyobb kristályos részarányt. A kristályos részarányt WAXS segítségével állapították meg.

Wang és társai [42] különböző hőmérsékleten hőkezelt PET utókristályosodását vizsgálták SAXS segítségével. Megállapították, hogy az ismétlődő távolság az idővel csökken a hőkezelés során. Az ismétlődő távolság az anyag szerkezetét tekintve két, azonos szerkezeti elem (pl. kristályos rész határfelülete) közti távolság. Méréseik alapján az elsődleges kristályosodás során az ismétlődő távolság és a lamellavastagság is jelentősen csökken az idővel minden általuk vizsgált hőkezelési hőmérsékleten. Az utókristályosodás során ezen értékek már az idő logaritmusával arányosan csökkennek. Az amorf részek mérete a vizsgálat során az idő előrehaladtával a lamellavastagságnál és ismétlődő távolságnál kisebb mértékben csökkent.

Wang és társai [43] gél állapotból kristályosítottak PET-et, így érve el magas, 50 % fölötti kristályos részarányt. Ezen a mintán végeztek egyszerre SAWS és WAXD vizsgálatokat. A WAXD vizsgálat eredménye szerint 57 %-os kristályos részarány érték el (DSC vizsgálat alapján a kristályos részarány 55 %). SAXS vizsgálat segítségével vizsgálták az ismétlődő távolságot, ezen belül a lamellavastagságot és a lamellák közti amorf részek vastagságát a minta fűtése és hűtése közben. Megállapították, hogy az ismétlődő távolság két összetevője (amorf és kristályos részek mérete) közül a nagyobb érték tartozik a lamellavastagsághoz, a kisebb pedig a lamellák közti amorf részekhez. Megfigyelték, hogy 110 °C alatt a hőmérséklet növekedésével kis mértékben nőtt az ismétlődő távolság mérete, a lamellavastagság és a lamellák közti amorf részek vastagsága is, aminek okaként a hőtágulást és egy, a lamellákban végbemenő előolvadási folyamatot azonosítottak.

Abou-Kandil és társai [44] egytengelyű nyújtásnak PET kristályosságára gyakorolt hatását vizsgálták. WAXD vizsgálataik alapján arra következtettek, hogy a kristályosodást megelőzően egy folyadékkristályos mezofázis van jelen az anyagban. Ebből a szmektikus elrendeződésű folyadékkristályos fázisból jönnek létre kristályok, úgy, hogy közben az orientációjuk nem változik.

2.1.2. Gócképzők hatása a kristályszerkezetre

A kristályosodás folyamata jelentősen befolyásolható gócképzőkkel. Ezek általában olyan adalékanyagok, amelyek kifejezetten a kristálygócok képződését segítik elő, illetve olyan egyéb célú anyagok (pl. égésgátlók, töltőanyagok), amelyek elsődleges célja nem a gócképzőként való funkcionalitás, de másodlagosan akként is funkcionálhatnak. Gócképzők használatával kompenzálhatók/javíthatók az egyes tulajdonságváltozások, amelyek a feldolgozás során végbemenő degradáció hatására következnek be [45].

A gócképzők hatásának leggyakoribb vizsgálatai az izoterm és nem izoterm kristályosítás. Az izoterm kristályosítás során az ömledéket adott hőmérsékletre hűtve vizsgáljuk annak kristályosodási paramétereit (kezdeti hőmérséklet, kristályosodási félidő stb.) [46].

Az izoterm kristályosítása egyik, gyakorlati szempontból is jelentős modellezésére az Avrami-egyenlet ((1) összefüggés) használata terjedt el:

$$1 - V_c(t) = e^{(-kt^n)}, \quad (1)$$

ahol V_c a relatív térfogata a kristályos fázisnak, k a kristályosodási sebességi állandó, és n az Avrami-kitevő. Az Avrami-egyenletnek ez a formája azzal a feltételezéssel él, hogy a gócképződés konstans sebességgel megy végbe, és a kristály növekedés lineárisan játszódik le. Az Avrami kitevő a (2) összefüggés alapján két részre bontható:

$$n = n_d + n_n, \quad (2)$$

ahol n_d mutatja, hogy a növekvő kristály hány dimenziós, n_n a kristályosodás időfüggését mutatja meg. n_d a létrejövő kristályos szerkezetektől függően az 1, 2 vagy 3 értéket vehet fel, attól függően, hogy az adott egységek egy-, két-, vagy háromdimenziósak. A polimerek esetében a kétdimenziós (korong alakú), és háromdimenziós (szferolitok) kristályos szerkezetek a jellemzőek. n_n elvileg csak 0 és 1 értéket vehetne fel, ahol 0 az azonnali gócképződést, 1 pedig a véletlen gócképződést jelenti. Azonban sok esetben a gócképződés során meg lehet figyelni mindkét jelenséget, ezért n_n értéke nem minden esetben adódik egész számra. Az 1. táblázat az Avrami kitevő jellemző értékeit, és a hozzá tartozó kristályosodási típusokat mutatja [47]–[50].

1. táblázat Az Avrami egyenlet kitevőjének és a kristályosodás típusának összefüggése [47]

n	Kristályosodás típusa
3 + 1 = 4	Szferolitos növekedés + véletlen gócképződés
3 + 0 = 3	Szferolitos növekedés + azonnali gócképződés
2 + 1 = 3	Korong alakú növekedés + véletlen gócképződés
2 + 0 = 2	Korong alakú növekedés + azonnali gócképződés
1 + 1 = 2	Pálca alakú növekedés + véletlen gócképződés
1 + 0 = 1	Pálca alakú növekedés + azonnali gócképződés

Nem izoterm kristályosítás során az ömledéket különböző sebességekkel hűtjük, és az ennek hatására végbemenő kristályosodást vizsgáljuk, amelyhez gyakori az Ozawa-egyenlet használata [51].

Nem izotermikus kristályosodási folyamatot nem lehet jól modellezni az Avrami-egyenlettel. Például állandó hőmérsékletcsökkenés mellett lejátszódó kristályosodást az úgynevezett Ozawa-egyenlettel ((3) összefüggés) lehet modellezni.

$$1 - V_c(T) = e^{\left(\frac{-kt}{\Phi^{m_o}}\right)}, \quad (3)$$

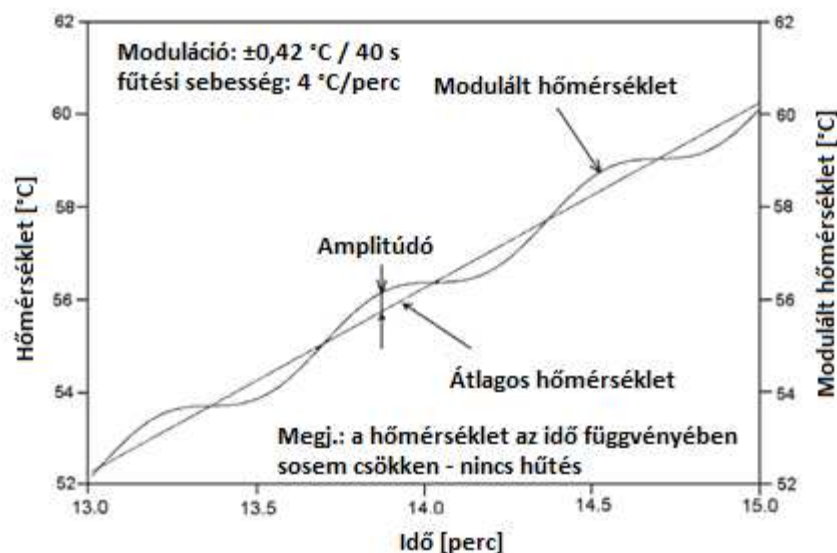
ahol $V_c(T)$ a relatív kristályosság, m_o az Ozawa-együttható, Φ a hőmérsékletváltozás sebessége, k a kristályosodási sebességi állandó. Az egyenlet szerkezete hasonló, mint az Avrami-egyenleté, viszont itt a kristályosodás sebességét nem a folyamat idejének, hanem a leadott/felvett hőáramnak a függvényében vizsgálják. A nem izotermikus kristályosodás modellezése az Ozawa-egyenlettel hasonló, mint az Avrami-egyenlettel történő kiértékelés. Eredeti PET esetében az Ozawa-együttható értéke három körüli érték, ami térbeli kristályosodásra utal [45], [52].

Az PET tulajdonságainak javításához elterjedt göcképzők (pl.: montmorillonit) alkalmazása mellett egyre többen kísérleteznek alternatív anyagokkal is. Antoniadis és társai [51] kutatásuk során finomszemcsés szilícium-dioxidot (SiO_2) használtak, amely kísérletük alapján lánchosszabbító és göcképző hatással volt a PET-re.

Gao és társai [53] PET/ CaCO_3 anyagmintákat vizsgáltak, amelyeken kimutatták, hogy 8% adalékanyag hozzáadásával mintegy 6%-kal nagyobb KRF arányt értek el, mint az eredeti, adalékmentes PET esetében.

2.1.3. Modulált pásztázó kalorimetriás vizsgálatok

A morfológia vizsgálatának egy lehetséges módja a modulált DSC (MDSC) vizsgálat. Az MDSC hasonló a hagyományos DSC vizsgálatokhoz, azonban a konstans fűtési (vagy hűtési) sebességre szuperponálódik egy modulált hőmérsékletváltozás, amelynek adott amplitúdója és frekvenciája van (12. ábra). Ez a moduláció leggyakrabban szinuszos (de lehet például fűrészfog, trapéz stb.).



12. ábra Modulált DSC vizsgálat hőmérsékletváltozása [54]

A vizsgálat során lejátszódó termikus folyamatok (pl. kristályosodás, üveges átmenet) attól függően, hogy milyen gyorsan mennek végbe, két csoportra oszthatók: amelyek érzékenyek a modulációra, illetve amelyek nem [55].

A teljes mért hőáram megegyezik a hagyományos DSC-vel mért hőárammal, amely két részre bontható: a reverzibilis hőáramra, amely az anyag hőkapacitásával van összefüggésben, illetve a nem reverzibilis hőáramra, amely a teljes és a reverzibilis hőáramok különbsége.

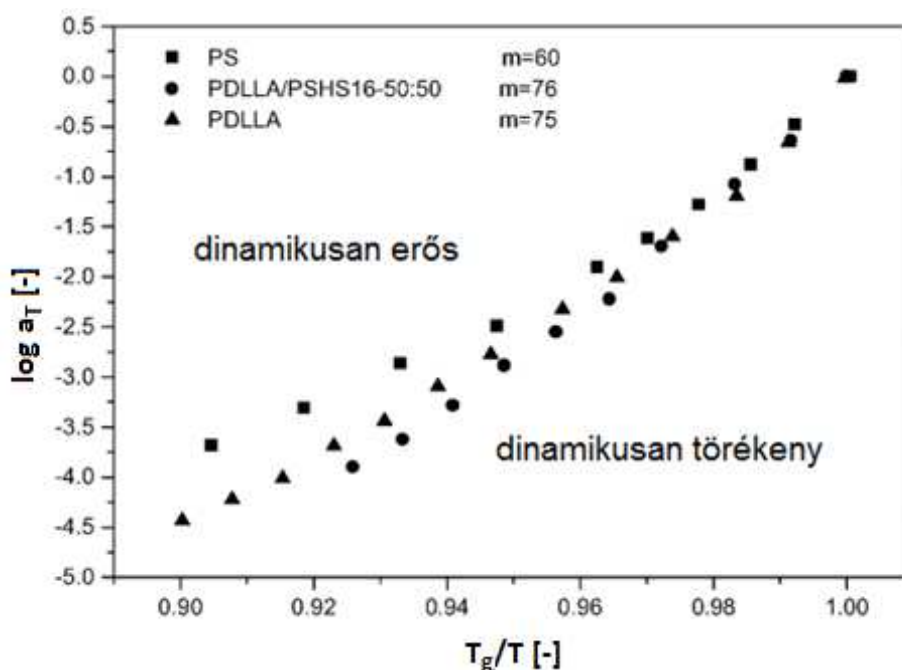
Az MDSC módszernek számos előnye van a hagyományos DSC módszerrel szemben. A modulált hőmérséklet többletinformációt nyújt a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező reakciókról. Az egyes folyamatok és jellemzők más-más görbéken jelennek meg: a hőkapacitás, üveges átmenet, és a legtöbb olvadás a reverzibilis görbén látható, míg a kristályosodás, entalpia relaxáció, bomlás, és néhány olvadás a nem reverzibilis görbén. Amennyiben egy vizsgálat esetén több folyamat azonos hőmérséklet-tartományon megy végbe (pl. egy keverék esetében az egyik alkotó kristályosodása, illetve a másik alkotó üvegesedési átmenete), akkor mindkét folyamat vizsgálható, amennyiben külön görbén láthatók [56]. Számos cikk foglalkozik PET MDSC vizsgálatával: Wunderlich [31] több polimer, köztük PET kristályosodásának, illetve kristályolvadásának folyamatát ismerteti részletesen. Righetti és társai [57] MDSC-vel vizsgálták PET minták kristályosságának változását a hőmérséklet függvényében. A reverzibilis hőkapacitás görbe megfelel a hőkapacitás alapvonalnak, amelyen nem szerepelnek a látens hő okozta folyamatok. Chen és Cebe [58] a RAF változását vizsgálták MDSC-vel, és részletesen ismertették az üvegesedési átmenetet. Androsch és Wunderlich [12] hőkezelt (hidegkristályosított) PET minták esetén vizsgálták a RAF-ot. Megállapították, hogy a hidegkristályosodás után (117 °C) maradó RAF 217 °C-ig üveges állapotban maradt.

2.1.4. Törékenység vizsgálata

A hagyományos szívósságvizsgálatok (Charpy- és Izod féle ütővizsgálatok) mellett a polimerek esetén alkalmazható az ún. törékenységi index vizsgálata. Ez egy dinamikus vizsgálat, amely a polimerek esetén Angell munkái [59] hatására kezdett elterjedni az 1990-es évektől. A módszer lényege az, hogy az anyagok üveges átmeneti tartományában az energiaelnyelő képesség megváltozása (amit például a szegmensmozgások változása okozhat) vizsgálható, ebből pedig meghatározható a törékenységi index (m).

A módszer alkalmazása eddig nem terjedt el széles körben a hőre lágyuló műanyagok esetén, azonban egyre több kutatási anyag lelhető fel a témában. Zuza és társai [60] politejsav (PLA) üveges átmeneti tartományát és dinamikus törékenységet vizsgálták. Kísérletükben poli-DL-tejsavon (PDLLA), és két különböző kristályossági fokú PLLA-n végeztek DSC és dinamikus mechanikai analízis (DMA) vizsgálatokat, majd meghatározták az anyag törékenységi indexét. A polimerek törékenységi indexe általában 40-200 között változik, nagyobb értékek esetén az anyag törékenyebb jelleget mutat.

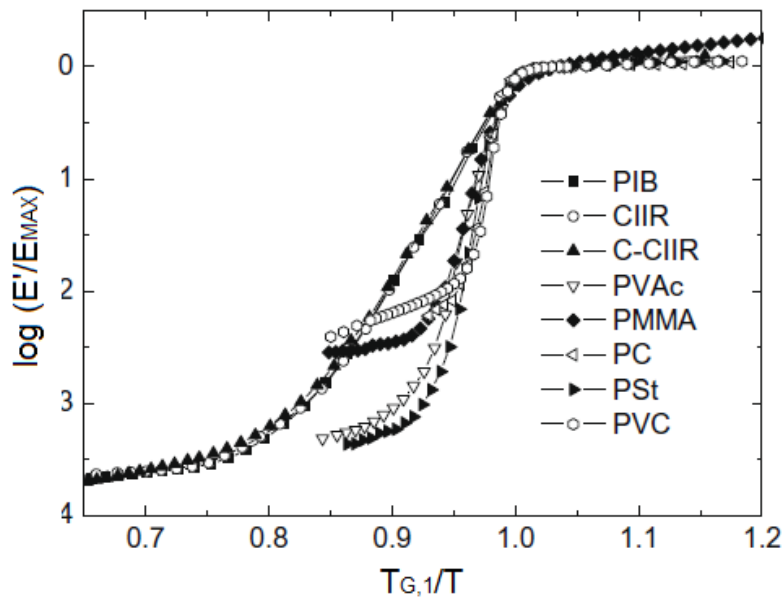
Zuza és társai egy másik kutatásukban [61] politejsav/polisztirol keverékek törékenységet vizsgálták, ahol a T_g feletti dinamikus viselkedés vizsgálatához Angell-diagramokat készítettek (13. ábra), ami azt jelenti, hogy a DMA mérésekből kapott hőmérséklet-idő ekvivalencia alapú mestergörbe alapján az egyes anyagok eltolási tényezőjét ábrázolták a T_g/T hőmérsékletarány függvényében. Az Angell-diagram alapján egy anyag akkor nevezhető dinamikusan erősnek (vagy erős üveges anyagnak), ha a pontokra illesztett görbe közel lineáris. (13. ábra, a három anyag közül ez leginkább a polisztirolra igaz.) Minél jobban eltér a pontokra illesztett görbe az egyenestől (minél kisebb „sugárral” közelíti a diagramon a törékeny tartományt), annál inkább nevezhető az anyag törékenynek (az ábrán a három anyag közül ez leginkább a politejsav/polisztirolra keverékre igaz.)



13. ábra Polisztirol, politejsav, és keverékük Angell-diagramja [61]

Huang és társa [62] kutatásában részletesen ismerteti a törékenységet különböző módon megközelítő eljárásokat (dinamikus törékenység, termodinamikai törékenység), illetve a jellemző törékenységi értékeket. Számos példát mutat be polimerek, szerves kismolekulájú anyagok, illetve szervetlen anyagok törékenységi indexére és Angell-diagramjára, emellett kapcsolatot találtak a dinamikus és termodinamikai törékenység között: polimerek esetén a törékenységi index csökken az üveges átmeneti pont fölötti és alatti állapotban mérhető fajhők arányának növekedésével.

Wu és társai [63] a dinamikus törékenység és a dinamikus mechanikai tulajdonságok közti kapcsolatokat vizsgálták. Kutatásuk során azt tapasztalták, hogy ha különböző törékenységi tulajdonságú anyagoknak ábrázolják a tárolási modulusz és maximális tárolási modulusz hányadosának logaritmusát, az hasonló jelleget mutat, mint az Angell-diagramjaik (14. ábra). Vizsgálták emellett a tárolási modulusz átmeneti tartományának a szélességét, a veszteségi tényező csúcsa alatti területet, és azt tapasztalták, hogy ezek a paraméterek jól összefüggésbe hozhatók a vizsgált anyagok törékenységi indexével.



14. ábra Tárolási modulusz és maximális tárolási modulusz hányadosának logaritmus az üveges átmeneti hőmérséklet és hőmérséklet hányadosának függvényében [63]

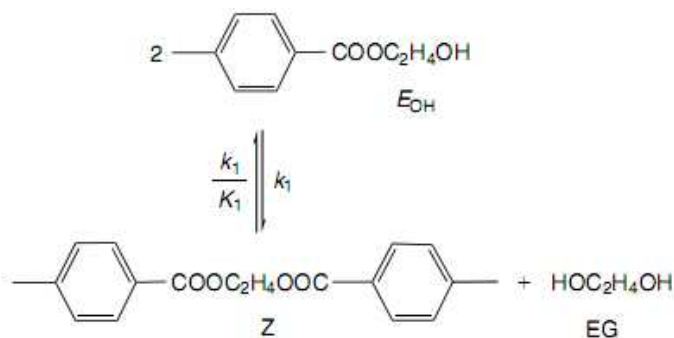
Ornaghi és társai [64] a dinamikus törékenység és a dinamikus mechanikai tulajdonságok közti kapcsolatokat vizsgálták szizál erősítésű poliészter kompozitok esetén, azonban nem tapasztaltak jelentős eltéréseket a dinamikus törékenységben különböző száltartalmak esetén.

2.2. Molekulatömeg-növelés szilárd fázisú polikondenzációs (SSP) eljárással

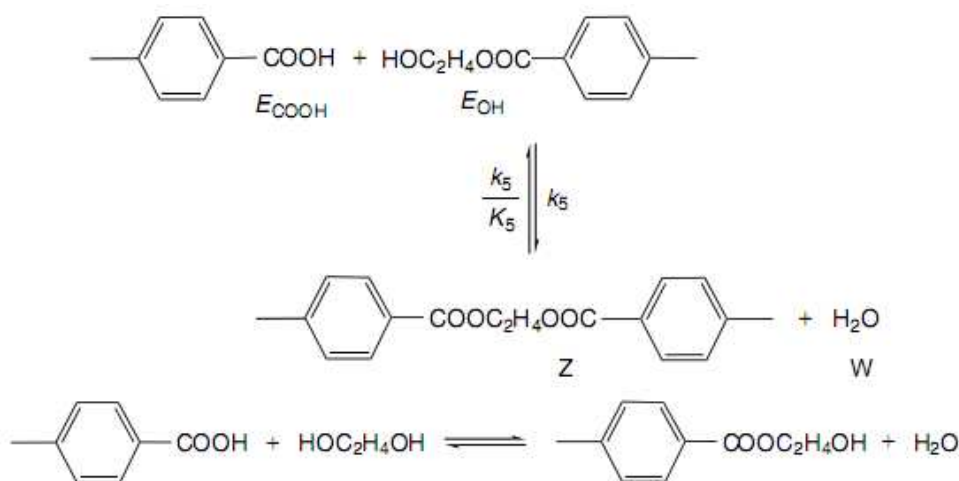
2.2.1. SSP reakció folyamata és paraméterei

A reciklási folyamat során a PET határviszkozitás (IV) értéke jelentősen csökken a degradációs folyamatok (nyírás, hő, hidrolitikus) miatt, ami a gyártott termék ridegedéséhez vezet [9], [16], [65], [66]. A degradáció kompenzálására és molekula hosszának növelésére több megoldás is létezik. Lehetséges láncnövelő adalékok alkalmazása [19], [20], [67], illetve ömledék- (melt-phase polycondensation, MSP) [68]–[70], vagy szilárd fázisban végbemenő polikondenzációs (solid-state polycondensation, SSP) folyamatokkal történő minőségjavítás [71]–[74]. Az SSP folyamat lényege az, hogy az anyagot olvadási hőmérséklet alá melegítve (általában 200 °C fölött) jelentős mértékű láncmozgás indul be, amelyek hatására az egyes láncvégek összekapcsolódhatnak, így növelve a láncok hosszát. Az SSP kinetikája bonyolult, sok reakcióból tevődik össze, ezért a folyamatnak a mai napig vannak meg nem magyarázott részletei [75]. Általánosan elfogadott nézet, hogy a szilárd fázisban lejátszódó reakciók megegyeznek az ömledékállapotban lejátszódókkal, és a következők lehetnek: átésztereződés

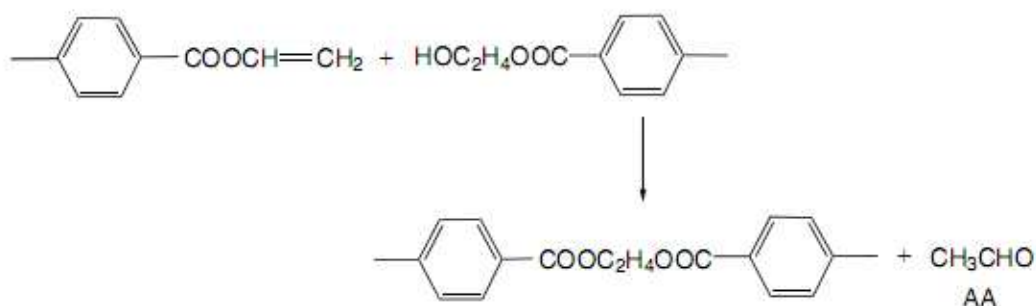
acetaldehid keletkezéssel, dietilén-glikol keletkezéssel járó reakciók, észtereződés víz keletkezésével, vinil végcsoportok polikondenzációja. Mindezekkel párhuzamosan megjelenik termikus degradáció, termo-oxidatív degradáció (hidroperoxid keletkezik) és hidrolitikus degradáció. A felsoroltakból a molekulatömeg (és ezáltal az IV) növekedését főként az átésztereződés (15. ábra), az észtereződés (16. ábra) és a vinil végcsoportok polikondenzációja (17. ábra) határozza meg [76].



15. ábra Átésztereződés [75]



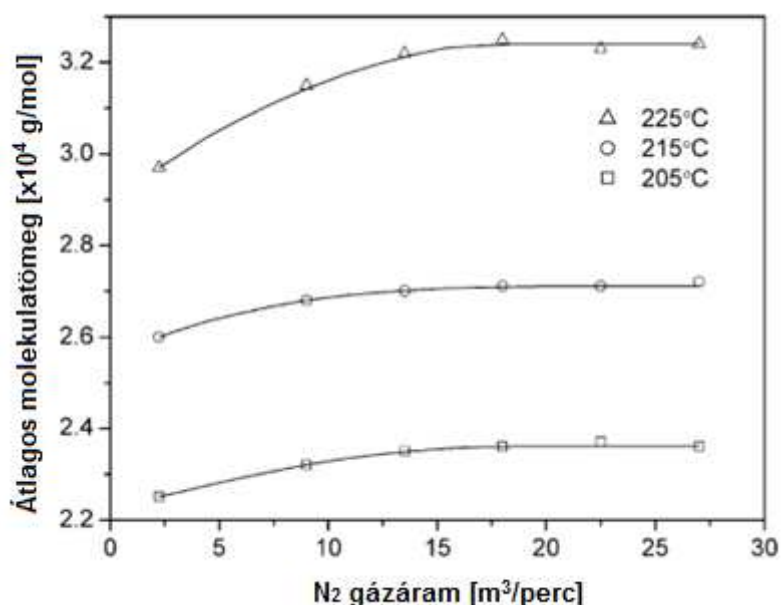
16. ábra Észtereződés (víz keletkezésével) [75]



17. ábra Vinil végcsoportok polikondenzációja [75]

Az SSP folyamatot a regranulátum-extrúzió előtti darálék-kristályosítási lépésbe, vagy a regranulálás utáni szárítási- és kristályosítási folyamatba lehet beilleszteni. Az SSP folyamat

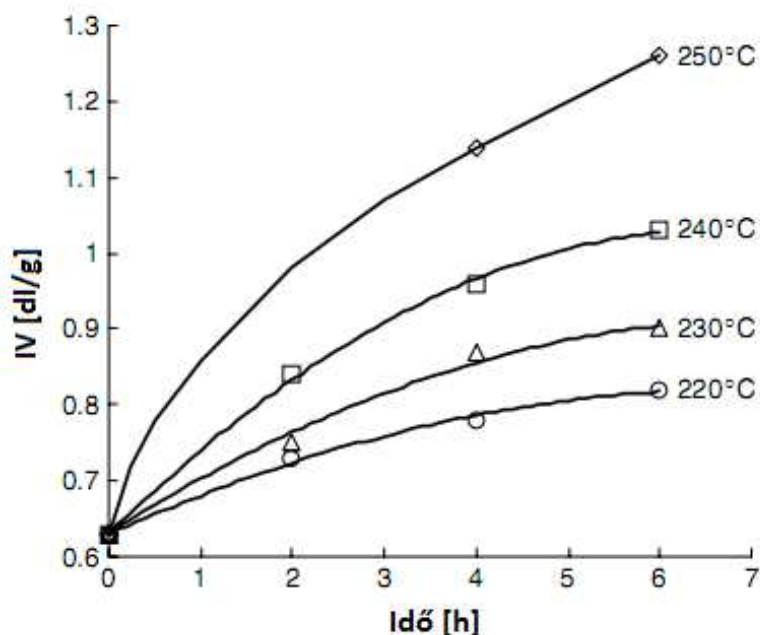
során nem csak az anyagban található szennyeződések [77], hanem a reakció során keletkező melléktermékek (víz, acetaldehid) eltávolítása is fontos, ezért a reakciót vákuumban, vagy áramló, inert gázközegben, jellemzően nitrogénben (18. ábra) kell lefolytatni. Ha a keletkező melléktermékek eltávolítása nem megfelelő, az SSP-vel párhuzamosan történő degradációs folyamatok hatása is jelentős lesz. Mallon és társai [78] nitrogén, szén-dioxid és hélium gázközeg hatását vizsgálták a reakció hatékonyságára, és megállapították, hogy a vizsgált gáztípusok között nincs jelentős különbség a reakció hatékonyságára nézve.



18. ábra Nitrogén gázáram hatása különböző hőmérsékletű SSP reakció során végbemenő molekulatömeg növekedésre [77]

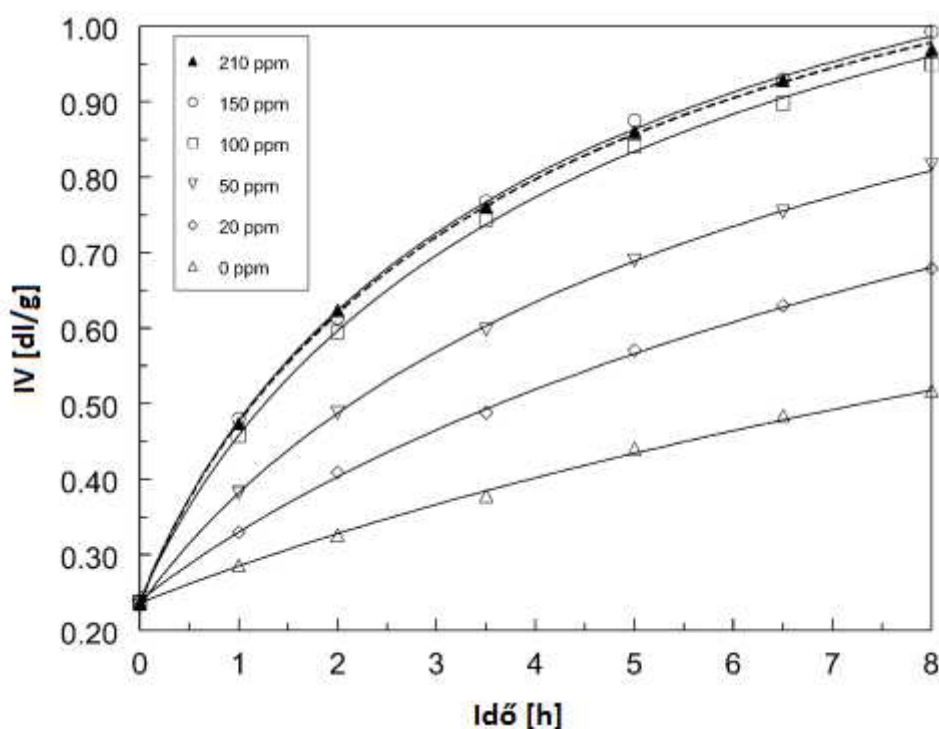
Az SSP reakció során számos tényező van, ami befolyásolja a folyamatot, illetve annak hatásosságát. A reakció hőmérséklete a PET üveges átmeneti hőmérséklete és az olvadási hőmérséklete között kell legyen, de általában 200 °C fölötti értékeket célszerű alkalmazni, mivel ez alatt nem érhető el jelentős IV növekedés, az anyagot alkotó láncszegmensek mozgékonyságának hiánya miatt. A reakció idejének előre haladtával az IV érték emelkedik, azonban a reakció sebessége csökken. A molekulatömeg növekedés általában a reakcióidő négyzetgyökével arányos. A hőmérséklet és az idő IV növekedésre gyakorolt hatását a 19. ábra mutatja [79].

További fontos paraméterek a molekulaláncok kiindulási mérete, a végcsoportok koncentrációja, a KRF aránya, illetve az esetleges katalizátorok, amelyek a reakciót elősegítik [74]. Az SSP reakció során egy magas hőmérsékletű kristályosodás is végbemegy, ami szintén befolyásolja a folyamatot, mivel a kristályos fázisban található láncrészek szilárd fázisban kötöttek, szemben a mozgékonyabb amorf fázisban található láncrészekkel [78], [79].



19. ábra Hőmérséklet és idő hatása az IV növekedésre PET SSP reakciója során [79]

A reakció hatékonysága adalékanyagokkal, katalizátorokkal növelhető. Duh [80] antimon katalizátor hatékonyságát vizsgálta, és megállapította, hogy az antimontartalom növekedésével az IV növekedés mértéke a SSP reakció során növekszik (20. ábra). Kísérletében az optimális adalékanyag-tartalom 150 ppm volt, e fölött már a reakció hatékonysága nem növekedett. A nanoadalékok hatását számos tanulmány vizsgálta, azonban különböző kutatásokban eltérő hatásokat, illetve eredményeket lehet találni. Achilias és társai [81] különböző típusú montmorillonit (MMT) hatását vizsgálták, és megállapították, hogy az IV növekedés kisebb mértékű lesz a töltetlen anyaghoz képest. A jelenséget azzal magyarázták, hogy az adalékanyagok hatására növekszik a PET gázzáró képessége, ami gátolja a reakció során keletkező melléktermékek távozását, ezáltal az elérhető IV növekedést is. Yu és társai [82] PET/MMT nanokompozitok vizsgálatánál azt tapasztalták, hogy 2,5% MMT hatására az SSP során elérhető IV növekedés nagyobb mértékű, mint töltetlen anyag esetén. Bikiaris és társai [83] korom nanorészecskék hatását vizsgálták, és megállapították, hogy az adalékanyag hatására az elérhető IV növekedés nagyobb volt, mint töltetlen alapanyag esetén, tehát az adalék katalizátorként funkcionált az SSP reakció során.



20. ábra PET SSP reakciója során elérhető IV érték különböző arányú antimon katalizátor hatására [80]

2.2.2. SSP reakció hatása a tulajdonságokra

A növelt IV hatására a másodlagos PET morfológiája megváltozik, ami hatással van a mechanikai tulajdonságokra is. A legnagyobb előny, hogy az anyag ütésállósága növekszik, emellett szilárdsága és modulusza is növelhető [84].

Cruz és társai [25] PET darálék degradációját és reológiai tulajdonságait vizsgálták. A kísérlet során szennyezett és szennyezetlen PET darálékot dolgoztak fel extrúzióval, majd SSP reakciónak vetették alá a regranulátumokat. Az anyagok reológiai jellemzőinek meghatározását rotációs reométerrel végezték. Vizsgálták a szennyezők jelenléte és az újrafeldolgozás okozta molekulatömeg csökkenés, illetve az SSP reakció okozta molekulatömeg növekedés mértékét. Az SSP reakció hatására a regranulátumok molekulatömege növekedett, ami a nyírési modulusz értékében is megmutatkozott.

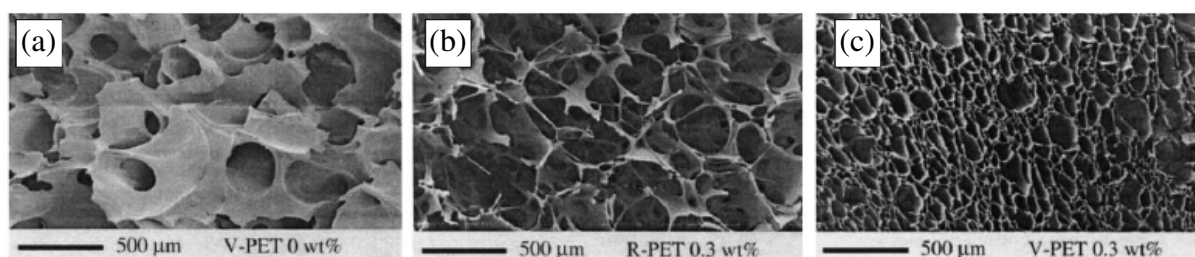
2.3. Poli(etilén-tereftalát) újrahasznosítása kémiai habosítási eljárással

2.3.1. Kémiai habosítás módszere

PET újrahasznosításának egyik lehetséges módja a habosított termékek gyártása különböző (pl. extrúzió, fröccsöntés) technológiákkal. A habosítás során előnyösebb részben kristályos anyagokat alkalmazni, mivel a kristályosodást előmozdító göcképzők segítik a

habcellák kialakulását is [80]. A polimerek habosításának számos előnye van: történhet a sűrűség csökkentése céljából, szigetelőanyagok gyártásához, vastagfalú fröccsöntött termékek gyártásakor a technológiai előnyöket kihasználva (pl.: beszívódások csökkentése). A habosítás történhet fizikai módon, ahol nagy nyomású gázzal, vagy alacsony forráspontú adalékanyag hozzáadásával érhető el a habosodás, illetve kémiai módon, ahol az adalékanyag bomlása, vagy más anyaggal történő reakciója során fejleszt habosító gázt [85]. PET esetén a habosítást egyik legnagyobb mértékben befolyásoló tényező az alapanyag IV értéke, mivel az anyag viszkozitása ömledék állapotban az egyik legmeghatározóbb tényező a habosodási folyamat során. Szakirodalomban általában 0,8 dl/g fölötti IV értéket javasolnak a habosításhoz, ezzel azonban csak nagy sűrűségű habok előállítása lehetséges. Amennyiben kis sűrűség a cél, az ajánlott IV érték 0,95 dl/g fölötti [75], [85]. Reciklált anyag esetén ez az érték a legtöbb esetben csak IV növeléssel érhető el (SSP, láncnövelő-adalék) [20], [86].

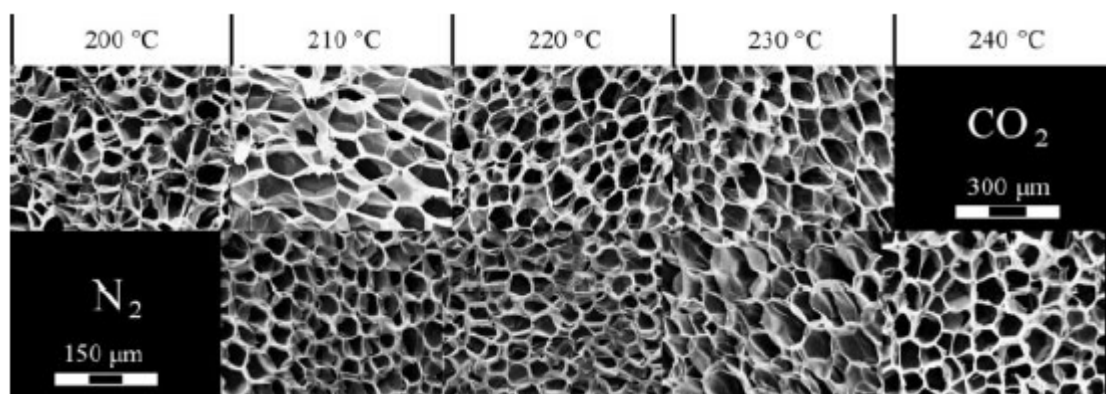
Számos kutatás [87]–[91] történt szakaszos üzemű, reaktorban történő habosítással, amellyel kisebb sűrűségű habok előállítása is lehetséges alacsonyabb IV értékű alapanyagból. A folyamat során egy reaktorba juttatják az alapanyagot, majd felmelegített állapotban nagy nyomású gázzal felhabosítják a mintát. Japon és társai [92] eredeti és reciklált PET habosíthatóságát vizsgálták. Kísérletük során az eredeti alapanyagot használták referenciaként, majd ehhez, illetve a reciklált anyaghoz 0,3 m% epoxi bázisú láncnövelőt adalékoltak, amelyet belső keverőben homogenizáltak. Ezután a három mintát 300 bar nyomású szén-dioxiddal (CO₂) egy nyomástartó edényben habosították. Az elért habszerkezeteiket a 21. ábra szemlélteti.



21. ábra Adalékolatlan (a) és epoxi bázisú láncnövelővel adalékolt eredeti (b) és reciklált PET (c) esetén kialakult habszerkezet [92]

Sorrentino és társai [88] nitrogén (N₂) és CO₂ gázok, illetve ezek keverékének hatását vizsgálták különböző gáznyomással történő habosítás esetén. A habosításhoz 0,5 g mintát használtak fel, amelyhez a gázt 90, illetve 160 bar nyomással adagolták, emellett különböző hőmérsékleteket alkalmaztak a habosítási folyamat során 200 és 240 °C között. Megállapították, hogy az alkalmazott paraméterek (gáznyomás és hőmérséklet) jelentősen

befolyásolják a kialakult habszerkezeteket. A 22. ábra a nagynyomású habosítással készült minták elektronmikroszkópos felvételeit mutatja.



22. ábra Nagynyomású habosítással előállított minták habszerkezetei [88]

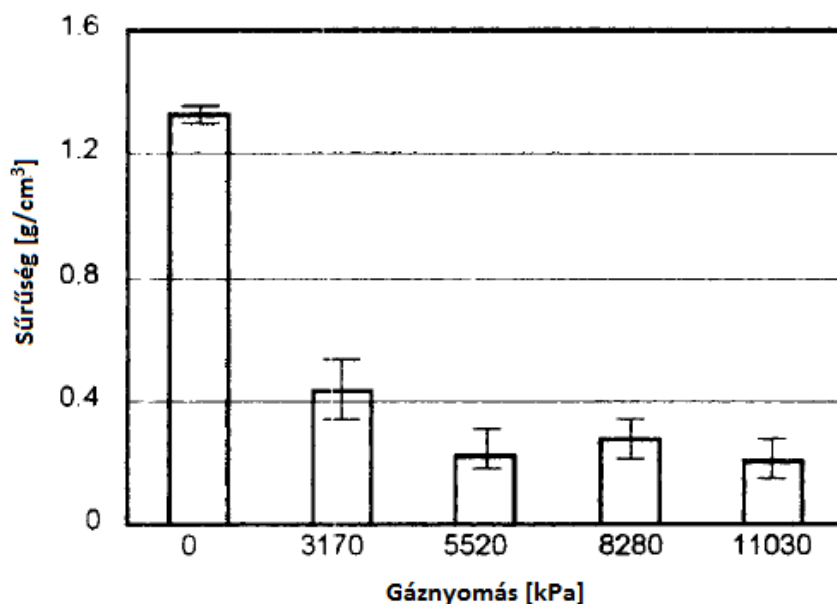
Kumar és társai [93] habosított PET próbatesteket állítottak elő nagynyomású, nyomástartó edényben történő eljárással, majd vizsgálták a minták szívósságát ejtősúlyos vizsgálattal. Megállapították, hogy a sűrűség csökkentése 50%-ig nem okoz szignifikáns csökkenést az ütőszilárdságban.

2.3.2. Fröccsöntés és extrúzió során történő kémiai habosítás

Az eddig bemutatott példák laborméretű, szakaszos technológiák. Üzemi méretű technológiák az extrúzió és fröccsöntés, amelyekkel nagyobb mennyiségű alapanyag dolgozható fel. Az extrúzió folyamatos üzemű technológia, amelynek során kémiai és fizikai habosítás is megvalósítható. Fan és társai [94] az extrudálási paraméterek hatását vizsgálták nagy IV értékű (1,5 dl/g) PET fizikai habosítása során kialakult szerkezetre. Kimutatták, hogy a kisebb szerszámhőmérséklet, nagyobb csigafordulatszám, nagyobb gázmennyiség növeli a habosodott rész arányát a termékben. Kimutatták emellett, hogy 0,1 m% szilícium-dioxid (SiO_2) adalékanyag hatására kisebb átlagos cellaméret és szűkebb cellaméret eloszlás érhető el. Xanthos és társai [95] reciklált PET nagynyomású CO_2 -dal végrehajtott fizikai habosítását vizsgálták. Megállapították, hogy a viszkozitás és az ömledékszilárdság reciklált PET esetén nem elégséges kis sűrűségű habok előállítására, ezért láncnövelőt alkalmaztak az IV érték és a habosíthatóság növelésének érdekében. Az így elért sűrűségeket az alkalmazott habosítógáz nyomása függvényében a 23. ábra szemlélteti.

Coccorullo és társai [96] kémiai habosítással állítottak elő nagy sűrűségű habot RPET-ből. A jobb habosíthatóság érdekében ők is láncnövelő adalékot alkalmaztak, mivel az alapanyag alacsony IV értéke (0,48 dl/g) miatt eredeti állapotában nem volt alkalmas

habosításra. Kísérletükben elméleti modellt hoztak létre, amellyel a habszerkezet kialakulását nagy pontossággal tudták előre jelezni, ezt a tényleges eredményeikkel támasztották alá.



23. ábra PET hab sűrűség az alkalmazott gáznyomás függvényében [95]

Az extrúziós habosításhoz képest a fröccsöntéssel történő habosított termékek gyártása kevésbé kutatott terület. Ennek egyik oka az lehet, hogy a fröccsöntés során jellemzően kisebb viszkozitású alapanyagot dolgozunk fel, mint extrúzió során, ami a feldolgozást ugyan segíti, de a habosítási folyamatot gátolja [96]. RPET fröccsöntéssel történő habosítása esetén a hűtés és a feldolgozási folyamat során fellépő nyírások jelentősen befolyásolják a termék kialakult szerkezetét, főleg vastagfalú termékek esetében. Gomez-Gomez és társai [97] fröccsöntési paraméterek hatását vizsgálták a kialakult habszerkezetre glikollal módosított poli(etilén-tereftalát) (PETG) mikrocelluláris habok esetén. Megállapították, hogy a szerszámhőmérsékletnek, illetve az adagtérfogatnak van a legjelentősebb hatása a kialakult habszerkezetre. Kimutatták, hogy a szerszámhőmérséklet növelésével növekszik a minták porozitása, és kisebb sűrűség érhető el.

2.4. Feldolgozott 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 molekulatömeg-növelő 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 habosítószer hatását a kialakult habszerkezetre és morfológiára.

3. Felhasznált anyagok

Ebben a részben ismertetem a felhasznált alapanyagokat, azok előkészítését, a gyártási paramétereket, illetve a mintáknál alkalmazott vizsgálati módszereket.

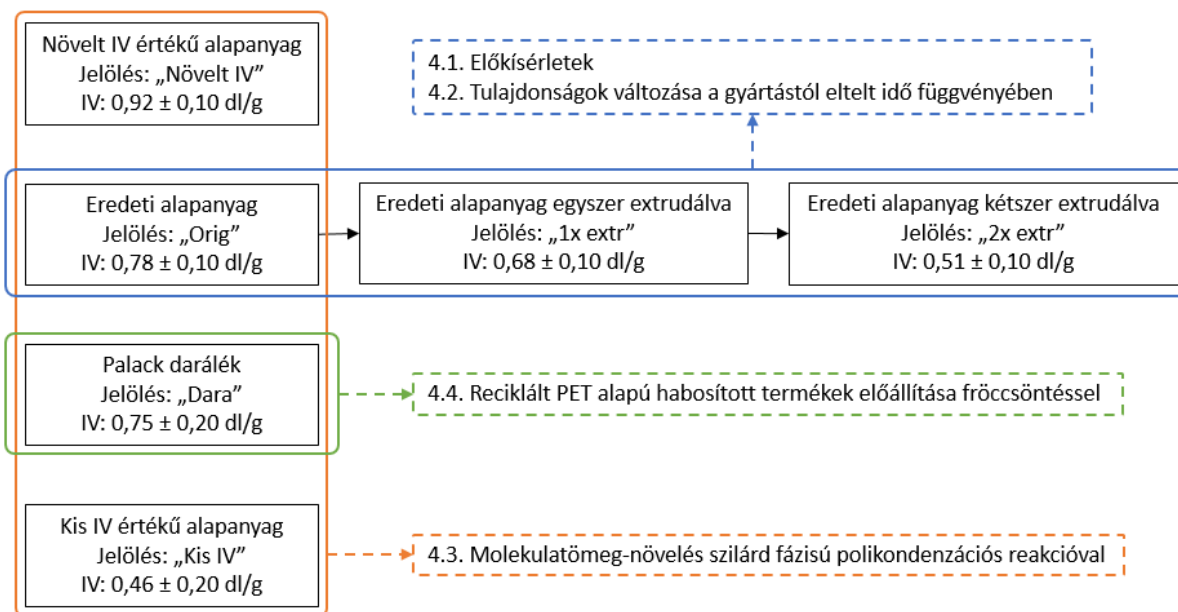
Az egyes fejezetekben bemutatott kísérletek esetén szükséges volt egyedi feldolgozási paraméterek alkalmazása, így azokat az adott fejezet elején ismertetem részletesen.

3.1. Felhasznált anyagok

Alapanyagok

A kísérletek során különböző IV értékű alapanyagokat dolgoztam fel. Az egyes fejezetekben felhasznált alapanyagokat, a jelölésüket, és az általam mért IV értéküket a 24. ábra szemlélteti.

Az egyes kísérletek során szükséges volt az ábrán feltüntetett anyagok további feldolgozása extrúzióval illetve fröccsöntéssel, ezért az adott résznél használt további anyagokat, és annak előállítását az adott fejezetben ismertetem.



24. ábra Az egyes fejezetekben felhasznált alapanyagok, jelölésük és IV értékük

A 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.

Az eredeti PET alapanyag („Orig”) a Neogroup (Litvánia) cég NePET80 márkajelű terméke. Felhasználása elterjedt a palackgyártásban. IV értéke saját mérésem szerint $0,78 \pm 0,10$ dl/g.

Eredeti PET-ből egyszer, illetve kétszer történő extrudálással különböző IV értékű regranulátumokat állítottam elő. Az extrudálás LTE 26-44 típusú (Labtech Engineering, Thaiföld), ikercsigás extruderrel történt, az alapanyag szárítása nélkül, 235-270 °C közötti zónahőmérsékletek és 50 l/perc csigafordulat alkalmazásával. Az egyszer extrudált regranulátum („1x extr”) IV értéke saját mérésem szerint $0,68 \pm 0,10$ dl/g, a kétszer extrudált regranulátum („2x extr”) IV értéke saját mérésem szerint $0,51 \pm 0,10$ dl/g.

A palack darálék („dara”) tisztított PET palack darálék, a Jász-Plasztik Kft. PET palack újrahasznosító üzemében készült. IV értéke saját mérésem szerint: $0,75 \pm 0,20$ dl/g.

A kis IV értékű alapanyag („Kis IV”) kommunális begyűjtésből származó PET palack darálékból 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 három különböző típusú habosítószeret használtam. Safoam RPC-40 (Reedy Chemical Foam & Specialty Additives, Amerikai Egyesült Államok) endoterm habosítószer, 75 ± 15 ml/g gázfejlesztéssel és 188 °C-os bomlási hőmérséklettel, Tracel IM 3170 MS (Tramaco, Németország) exoterm habosítószer 120 ml/g gázfejlesztéssel és 170 °C-os bomlási hőmérséklettel, illetve Tracel IM 7200 (Tramaco, Németország) endoterm 50 ml/g gázfejlesztéssel és 135-220 °C-os bomlási hőmérséklettel. A feltüntetett adatok technikai adatlapról származnak.

3.2. Próbatest készítési eljárások

Az egyes kísérletekhez különböző gyártási eljárásokkal és paraméterekkel történt a minták gyártása, ezért az adott részhez tartozó gyártási paramétereket az egyes fejezetek elején ismertetem.

A felhasznált alapanyagok extrúziója minden esetben LTE 26-44 típusú (Labtech Engineering, Thaiföld), kétcsigás, moduláris csigaszerkezetű, 44 L/D arányú extruderrel történt.

3.3. 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.

Határviszkozitás mérés

A minták IV értékét a Jász-Plasztik Kft.-nél található RPV-1 típusú (PSL Rheotek, Egyesült Királyság) számítógép vezérelt, optikai szenzoros, automata oldat-viszkozitásmérővel 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 °C, a koncentráció 0,5 g/dl. Számítása a Billmeyer-egyenlettel (4) történt [98]:

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

ahol IV [dl/g] a Billmeyer-egyenlettel számolt határviszkozitás, 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-szeparációs eljárást a Jász-Plasztik Kft.-nél található Calisto 1.47 (Setaram, Franciaország) kalorimetriai szoftverrel végeztem.

A KRF arányát a (5) összefüggéssel számoltam [28]:

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

ahol KRF [%] a minta kristályos részaránya, Δh_m [J/g] a minta tömege fajlagosított olvadáshője, $\sum \Delta h_{cc}$ [J/g] a minta összes hidegkristályosodása során leadott tömege fajlagosított hő, Δh_m^0 egy 100%-ban kristályos PET olvadáshője (140,1 J/g) [28].

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)) [28].

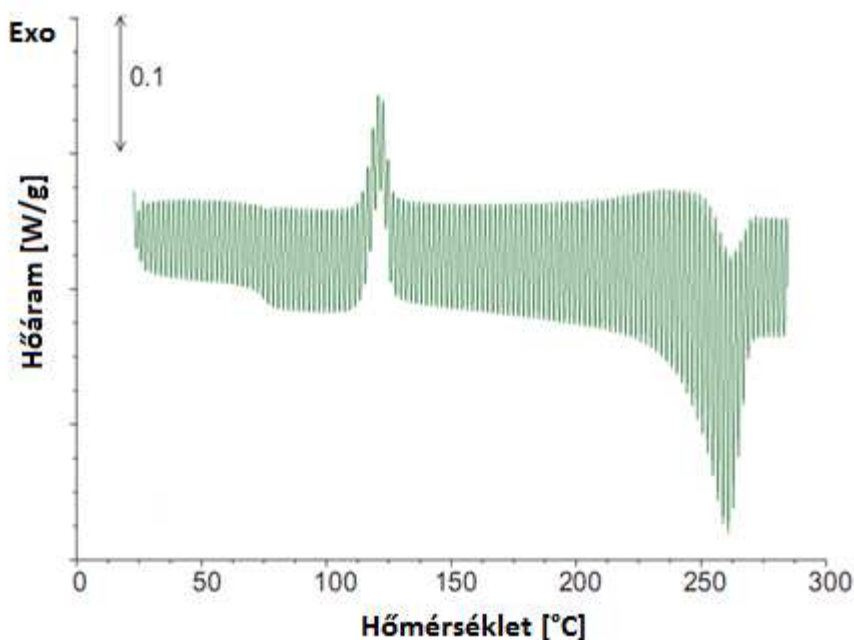
A mintákban található RAF arányának meghatározása a (7) összefüggéssel történt [28]:

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

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

A mérések során a modulált hőáram görbét regisztrálta a berendezés (25. ábra), amelyből a teljes-, a reverzibilis- és a nem reverzibilis hőáram görbéket lehet meghatározni.



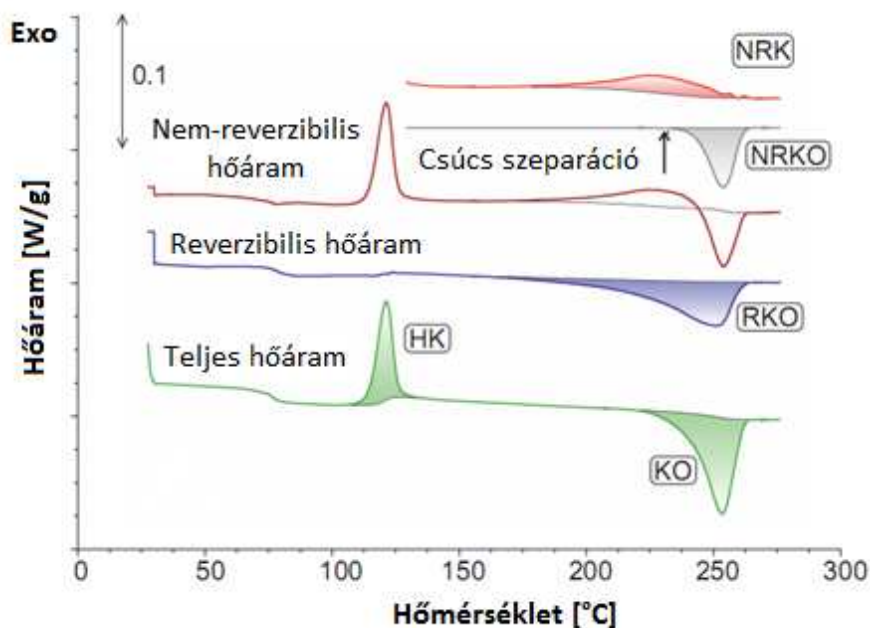
25. ábra MDSC-vel meghatározott hőáram görbe

Az értékelés során a következő csúcsokat vizsgáltam (26. ábra):

- 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.



26. ábra Felbontott teljes hőáram görbe a vizsgált csúcsokkal

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 Környezetkémiai 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 görbáját 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 [35]:

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

ahol L_c [nm] a kristályos rész mérete, L_{c+A} [nm] az ismétlődő távolság, x_c [-] a WAXD mérésből meghatározott kristályos részarány.

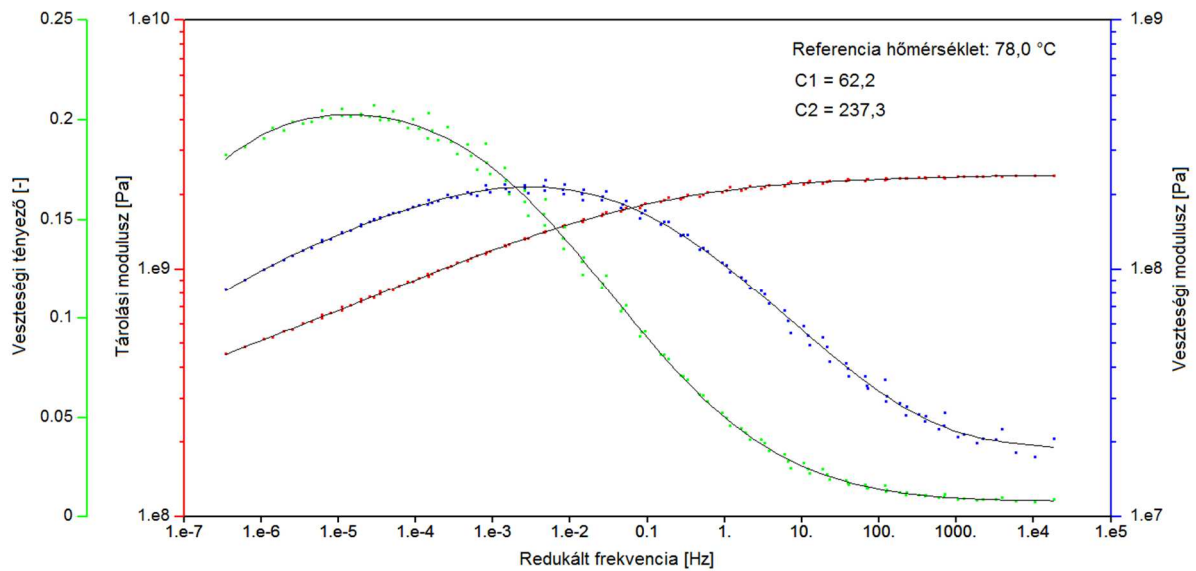
DMA vizsgálat

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 próbatestek 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 próbatestek 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 μ m 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, dekádonként 5 mérési ponttal, logaritmus felosztásban. A mestergörbe szerkesztését (27. ábra) a berendezés szoftverével (Dynatest 6.90) végeztem.



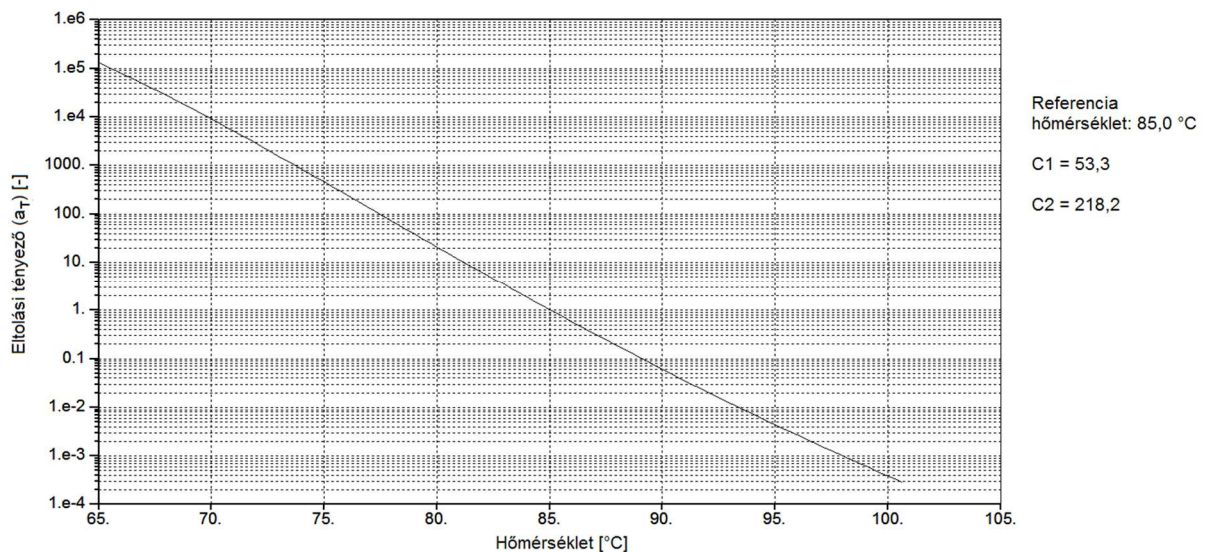
27. ábra DMA izoterm mérési sorozatból megszerkesztett mestergörbék

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 (28. ábra) különböző hőmérsékleten meghatározott értékeit használtam fel. A diagramokat a $T_g/T = 0,95$ -1 tartományon ábrázoltam és értékeltem.



28. ábra Eltolási tényező a hőmérséklet függvényében, és C_1 és C_2 konstansok adott referenciahőmérsékletéhez tartozó értékei

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 keresztfejsébséggel, 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:

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

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 cellaszerkezetének vizsgálatát BX51M (Olympus, Németország) optikai mikroszkóppal, illetve a győri Széchenyi István Egyetem Audi Hungaria Járműmérnöki Karának Anyatudományi és Technológiai Tanszékén található Modular CT (YXLON, Amerikai Egyesült Államok) ipari CT berendezéssel vizsgáltam.

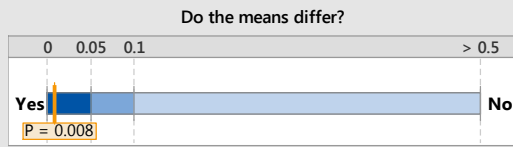
A vizsgált minták metszeti képét optikai mikroszkóppal vizsgáltam, és becsültem az átlagos cellaátmérőket. A számításokhoz 50 db cella méretét vettem figyelembe.

A vizsgált minták teljes habszerkezetének roncsolásmentes vizsgálatát CT berendezéssel végeztem. 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.

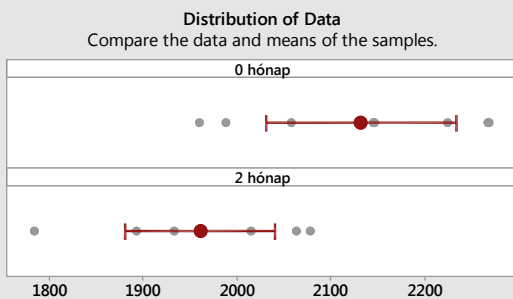
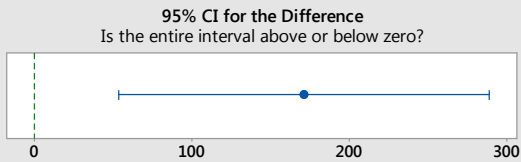
Statisztikai próbák

A vizsgálatok eredményeinek értékeléséhez T-próbát, illetve regresszió analízist végeztem. Az értékeléseket Minitab szoftverrel (Minitab, 17. verzió) végeztem. Az elemzések során 0,05 szignifikancia szintet használtam. A T-próba eredményre a 29. ábra mutat be egy példát (4.1.3 Fröccsöntési paraméterek hatása a mechanikai tulajdonságokra fejezet – 1 mm vastag próbatestek húzó rugalmassági modulusának összehasonlítása a gyártás után közvetlenül illetve 2 hónap elteltével).

2-Sample t Test for the Mean of 0 hónap and 2 hónap Summary Report



The mean of 0 hónap is significantly different from the mean of 2 hónap ($p < 0.05$).



Individual Samples		
Statistics	0 hónap	2 hónap
Sample size	8	8
Mean	2132.7	1961.2
95% CI	(2032; 2234)	(1881.0; 2041.3)
Standard deviation	120.98	95.840

Difference Between Samples	
Statistics	*Difference
Difference	171.57
95% CI	(53.686; 289.46)

*Difference = 0 hónap - 2 hónap

Comments

- Test: You can conclude that the means differ at the 0.05 level of significance.
- CI: Quantifies the uncertainty associated with estimating the difference in means from sample data. You can be 95% confident that the true difference is between 53.686 and 289.46.
- Distribution of Data: Compare the location and means of samples. Look for unusual data before interpreting the results of the test.

29. ábra T-próba eredménye – 1 mm vastag próbatest estén közvetlenül a gyártás után és két hónap elteltével mért rugalmassági modulusz összehasonlítása

4. Kísérleti rész

A kísérleti részben ismertetem a kutatómunkám során elért eredményeket. Az első részben az elvégzett előkísérletek eredményeit mutatom be. A második részben az előkísérletek eredményei alapján elvégzett időbeli változások vizsgálatát ismertetem. A harmadik részben az SSP reakció vizsgálatát, a negyedik részben pedig a habosítás, mint az újrafeldolgozás egyik lehetséges technológiájának témakörében elvégzett kísérletek eredményeit ismertetem.

4.1. Előkísérletek

Az előkísérletek során vizsgáltam a nedvességtartalom hatását az IV-re, illetve a fröccsöntés során öt paraméter (alapanyag, termék geometria, fröccssebesség, szerszámhőmérséklet, gyártástól eltelt idő) hatását a minták tulajdonságaira. A kísérlet során kétféle alapanyagot használtam fel: eredeti PET-et („Orig”), illetve eredeti anyagból extrudálással készített regranulátumot (jelölése a továbbiakban „Rec mod”), amellyel a reciklált anyagot modelleztem, azonban nem tartalmazott szennyeződések, amely a kísérlet során az eredményeket befolyásolhatja.

A feldolgozás során az anyagban található nedvességtartalom hidrolitikus degradációhoz vezet, ezért több paramétert figyelembe véve végeztem kísérleteket a szárítás utáni nedvességtartalom degradációra gyakorolt hatásának vizsgálatára. Az alkalmazott szárítási hőmérsékletek: 120 °C és 160 °C voltak, a szárítási idők pedig kettő/négy/hat óra. Az eredeti anyagból („Orig”) a reciklált anyagot („Rec mod”) extrudálással készítettem. A feldolgozás során alkalmazott zónahőmérsékletek 235-270 °C (garattól szerszámig) voltak, a csigafordulat 50 1/perc. A reciklált alapanyag megfelelő modellezéséhez az extrudálás során szárítatlan állapotban dolgoztam fel az eredeti alapanyagot, ezáltal a maradék nedvességtartalom hatására jelentős degradációt szenvedett, így kellően alacsony IV-jű anyag állt rendelkezésre a vizsgálatokhoz. Az előállított „Rec mod” alapanyag IV értéke $0,58 \pm 0,01$ dl/g volt.

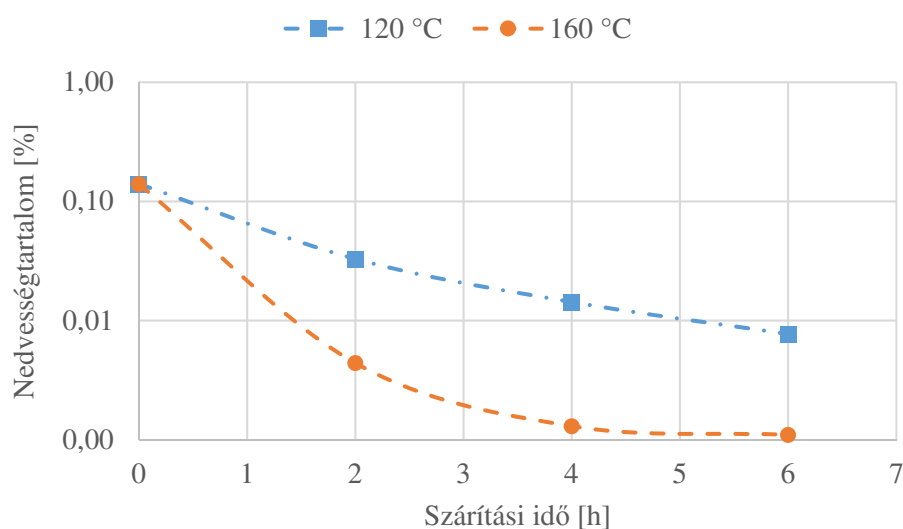
A fröccsöntés során 16-féle beállítással próbatesteket gyártottam, amelyek jelölését, illetve a gyártási paramétereiket a 2. táblázat tartalmazza. A próbatestek 80 mm x 80 mm felületű, 1 és 2 mm vastagságú lemezek voltak, amelyekből az ütő- és húzóvizsgálathoz 10 mm széles szeleteket vágtam. Az egyes értékek kiválasztásánál a fröccsöntőgép paramétereinek figyelembe vételével a szélső értékeket igyekeztem kiválasztani úgy, hogy azokkal még megfelelő minőségű (geometriailag, esztétikailag), fröccsöntési hibáktól (pl. beszívódás, sorja) mentes termék legyen gyártható.

2. táblázat Előkísérlés során alkalmazott fröccsöntési paraméterek

Jelölés	Alapanyag	Vastagság	Szerszám- hőmérséklet	Fröccsöntési sebesség
		[mm]	[°C]	[cm ³ /s]
1	Rec mod	2	30	30
2	Rec mod	2	30	80
3	Rec mod	2	60	80
4	Rec mod	2	60	30
5	Rec mod	1	60	30
6	Rec mod	1	60	80
7	Rec mod	1	30	80
8	Rec mod	1	30	30
9	Orig	1	30	80
10	Orig	1	30	30
11	Orig	1	60	30
12	Orig	1	60	80
13	Orig	2	60	80
14	Orig	2	60	30
15	Orig	2	30	30
16	Orig	2	30	80

4.1.1. Nedvességtartalom hatása az IV értékre

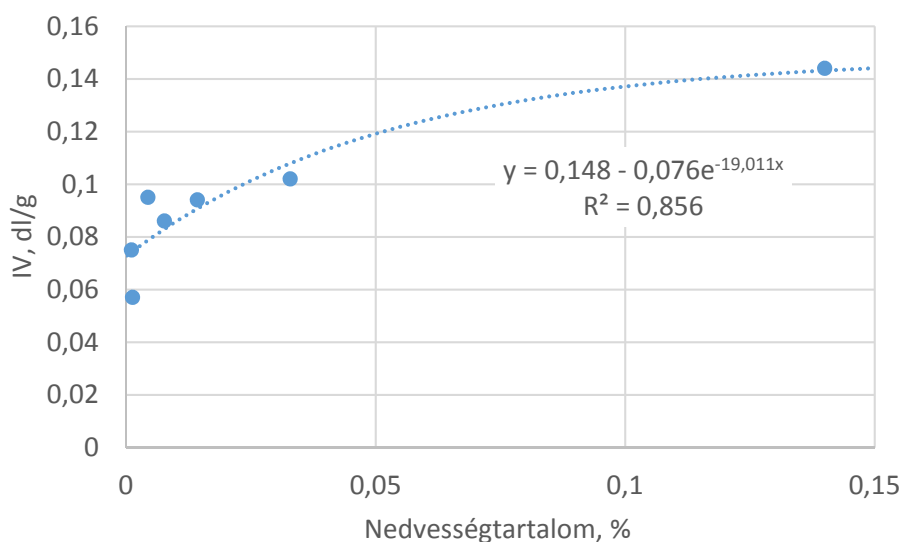
A 30. ábra PET granulátum („Orig”) nedvességtartalmát mutatja különböző szárítási hőmérsékletek esetén.



30. ábra A nedvességtartalom változása logaritmusos skálán ábrázolva különböző szárítási hőmérsékleteken

A kezdeti nedvességtartalom 0,15%. 120 °C-os szárítási hőmérsékletnél lassabb nedvességtartalom-csökkenés tapasztalható, a minimális nedvességtartalom pedig 0,077%. 160 °C-os szárítás esetén a csökkenés intenzívebb, illetve az elért nedvességtartalom 0,001%-ra csökken, mivel magasabb hőmérsékleten több nedvességtartalom tud eltávozni az anyagból. Mindkét szárítási hőmérséklet esetén elmondható, hogy közel 4 órás szárítás után már nem csökken számottevően a nedvességtartalom. Magasabb hőmérséklet alkalmazásával jelentősen (akár 50-70%-kal) csökkenthető a szárítás ideje.

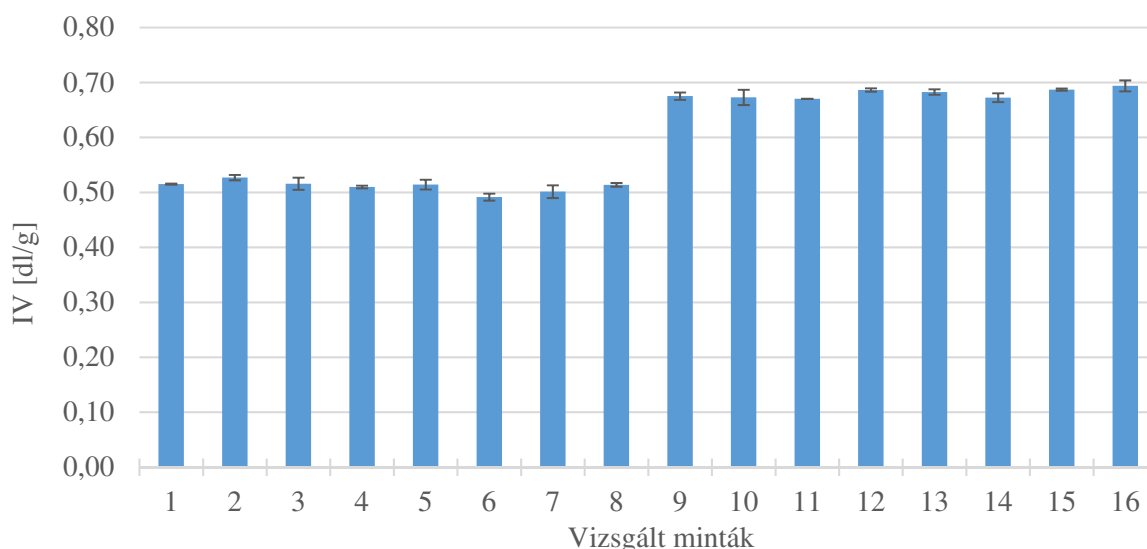
A 31. ábra 120 °C-on és 160 °C-on különböző ideig szárított PET extrudálás során bekövetkezett IV csökkenését szemlélteti különböző nedvességtartalom esetén. A vizsgált tartományon nedvességtartalom növekedésével az IV csökkenés exponenciális jellegű, a magasabb szárítási hőmérséklet miatt a minták nedvességtartalma jobban csökkent, ezért a hidrolitikus degradáció mértéke csökkent. A szárítás fontosságát mutatja, hogy kellően kis mértékű IV csökkenést csak nagyon alacsony, 0,02% alatti nedvességtartalomál lehet elérni.



31. ábra Extrúzió során bekövetkezett IV csökkenés nedvességtartalom függvényében

4.1.2. Fröccsöntési paraméterek hatása az IV értékre

Az alapanyagok és a fröccsöntött minták IV értékeit a 32. ábra mutatja. A fröccsöntés során jelentős eltérés tapasztalható az „Orig”-ból, illetve „Rec mod”-ból készült minták IV értékeiben, azonban az egy anyagból, de különböző paraméterekkel készült minták értékei közel azonosak.



32. ábra Fröccsöntött minták („Rec mod”: 1-8, „Orig”: 9-16) IV értékei

A 3. táblázatban a két alapanyag, és az azokból készült minták IV értékeinek átlagai láthatók. Az „Orig” anyag IV értéke az extrúzió során 26,6%-kal csökkent, ezzel szemben a fröccsöntés során csak 13,9%-kal. Ez azzal magyarázható, hogy a próbatestek fröccsöntése előtt az alapanyag szárítva volt, extrúzió előtt pedig nem (mivel az extrudálás elsődleges célja az alacsony IV értékű, másodlagos alapanyag modellezése volt). Látható, hogy a nagyobb nedvességtartalom jelentősen növeli a degradáció mértékét. A fröccsöntés során a „Rec mod” anyag IV értéke 12,1%-kal csökkent, ez közel 2%-kal kisebb csökkenés, mint „Orig” anyag esetén. Hasonló eltérés figyelhető meg, ha az „Orig”-„Rec mod” eltéréseket hasonlítjuk össze alapanyag esetén, illetve feldolgozás után. Feldolgozás során a nagyobb IV érték (nagyobb molekulatömeg) miatt nagyobb nyírófeszültség ébred az anyagban. Ez okozhat ömledék-hőmérséklet növekedést, aminek hatására megnövekedhet azon kötések száma, amelyek adott energiaszinten felhasadnak, ezáltal nagyobb lesz a degradáció mértéke.

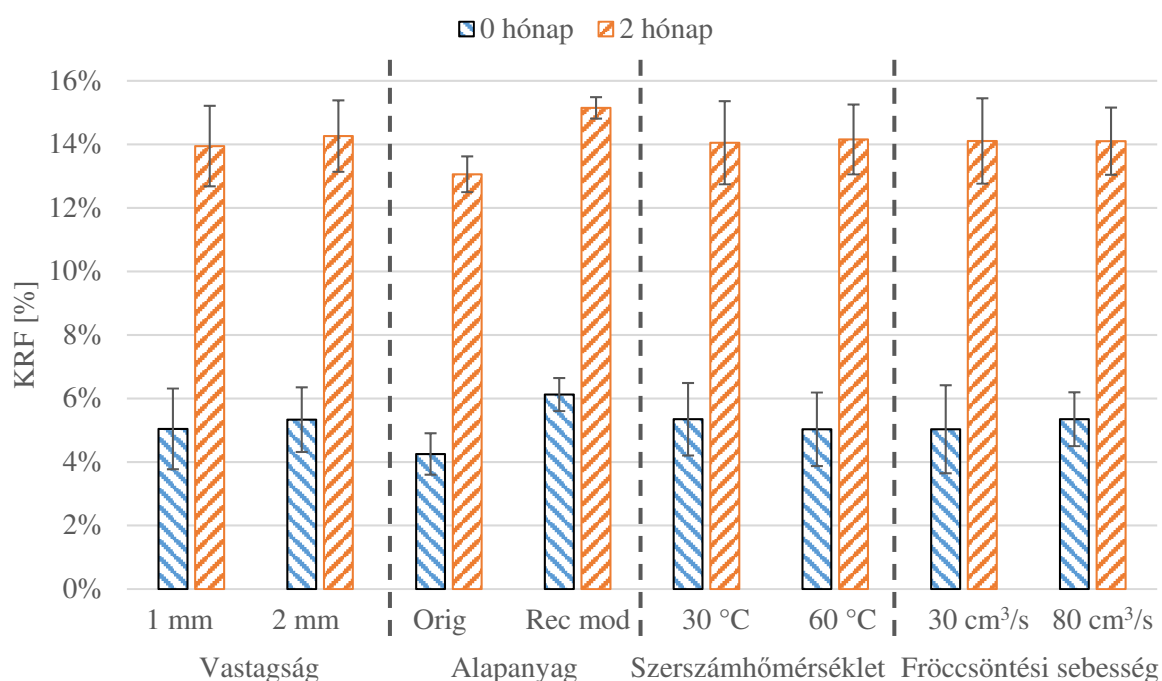
3. táblázat Alapanyagok és fröccsöntött minták IV értékei

IV érték (dl/g) és változása	Orig	Rec mod	eltérés (Orig – Rec mod)
Alapanyag (granulátum) IV értéke	0,78	0,58	-26,6%
Fröccsöntött minták átlagos IV értéke	0,68	0,51	-25,0%
IV érték változása fröccsöntés során	-13,9%	-12,1%	-13,3%

Az előkísérletek során vizsgáltam a fröccsöntési paraméterek hatását az egyes tulajdonságokra. Ehhez az adott paraméter két értékével készült nyolc-nyolc minta eredményeit átlagoltam (függetlenül a többi paramétertől), és hasonlítottam össze. Adott vizsgálati paraméterek két értéke esetén mért eredmények összehasonlításánál, illetve az egy-egy érték

esetén a két különböző időpontban mért eredmények összehasonlításánál T-próbát végeztem annak megállapítására, hogy az eltérések szignifikánsak-e.

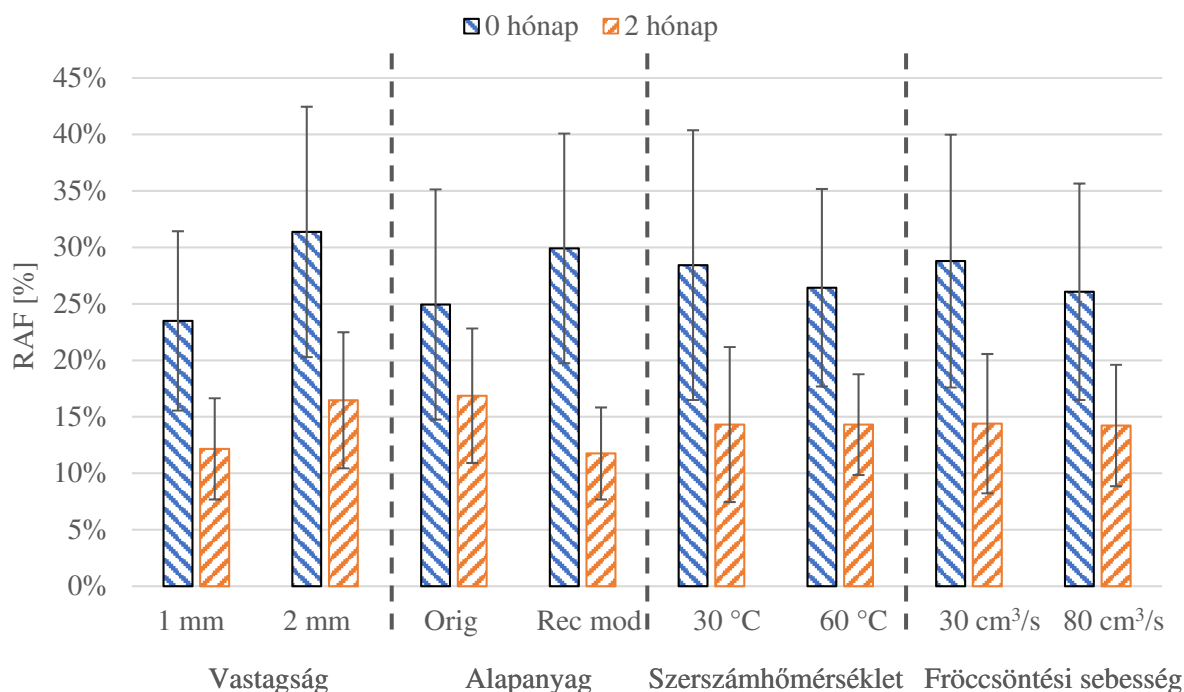
A gyártási paraméterek KRF arányra gyakorolt hatását a 33. ábra szemlélteti.



33. ábra KRF és annak változása különböző paraméterekkel gyártott minták esetén

A gyártás után közvetlenül, illetve a két hónap után végzett vizsgálatok eredményein is látszik, hogy vizsgált paraméterek közül csak az alapanyagának van jelentős hatása a KRF arány változására. A minták vastagságának, a szerszámhőmérséklet, és a fröccssebesség változtatásának hatására a mintákban kialakult KRF aránya nem változott jelentősen sem a gyártás után, sem a két hónapos tárolás esetén. A KRF arány „Orig” minták esetén 4,3%, „Rec mod” mintáknál 6,1%, azaz közel másfélszerese a „Orig”-énak. Két hónappal a gyártás után ez az érték „Orig” esetén 13,2%, „Rec mod” esetén 15,1%. A „Rec mod” kristályossága ugyan kisebb mértékben, de szintén nőtt (15%-kal), a „Orig”-hoz képest. A két hónapos érték „Orig” esetén 210%-kal, „Rec mod” esetén 147%-kal nőtt a gyártási utáni értékhez képest. Ezeknek az eltéréseknek az oka az alapanyagok molekulatömegével hozható összefüggésbe: a „Rec mod” minták IV-je 0,51 dl/g, az „Orig” mintáké 0,68 dl/g. Ebből arra lehet következtetni, hogy a reciklált alapanyag rövidebb molekulaláncai könnyebben rendeződnek kristályokba. Ezáltal valószínűleg több krisztallit keletkezik, mint nagyobb molekulatömegű anyag („Orig”) esetén. A két hónap alatt történt nagymértékű növekedés egy szobahőmérsékleten végbemenő lassú utókristályosodásra utal, ahol a folyamat során a kristályok mellett található molekulák rendeződtek, majd a kristályokhoz kapcsolódtak, ezáltal növelve a méretüket.

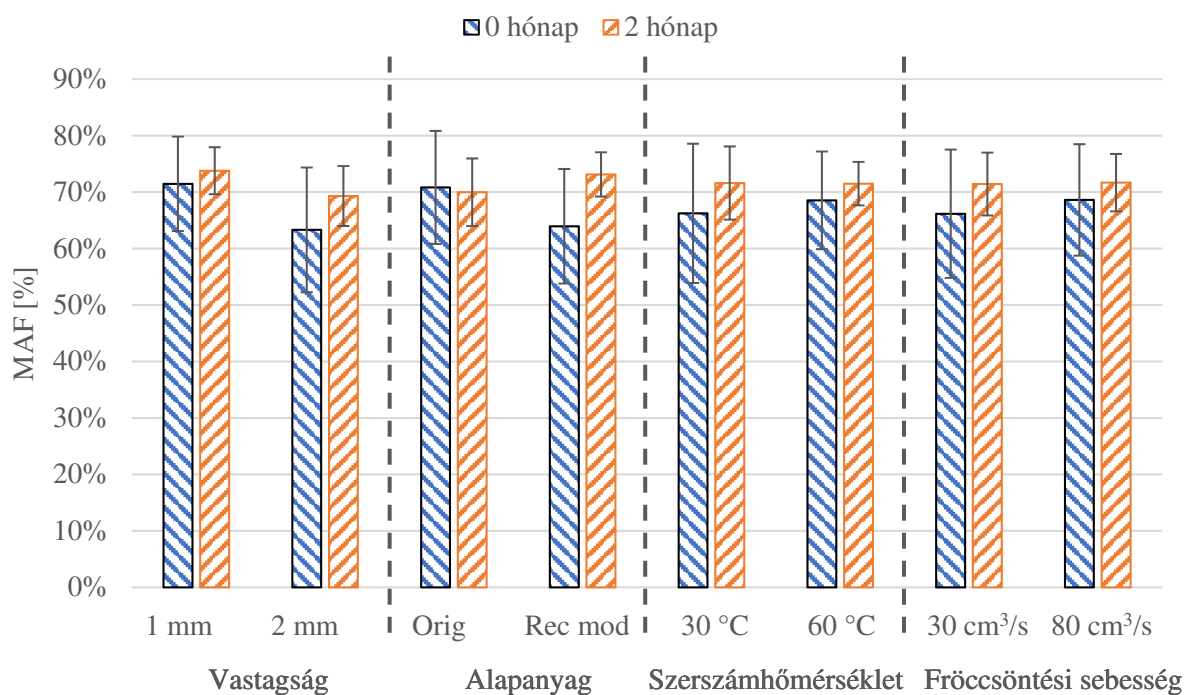
A gyártási paraméterek RAF arányra gyakorolt hatását a 34. ábra szemlélteti. A RAF gyártás utáni és két hónap elteltével mért eredményeiről is elmondható, hogy mind a négy paraméter esetén mért átlagértékek közt nagy különbség van, azonban a jelentős szórások miatt a T-próba alapján a köztük lévő különbségek statisztikailag nem szignifikánsak. Ugyanakkor adott paraméter esetén a nulla és két hónapos eredmények között szignifikáns eltérések vannak „Orig” alapanyag kivételével minden paraméter esetén, ezek közül a szerszámhőmérséklet és a fröccssebesség kisebb mértékben, az alapanyag és a vastagság jobban befolyásolja az eredményeket. A gyártás utáni eredményekről elmondható, hogy az 1-2 mm-es minták átlagos RAF aránya 23,5 és 31,4%, az „Orig”-„Rec mod” mintáké pedig 24,9 és 29,9%. A két hónapos mintáknál ezek az arányok csökkentek és változtak. A 2 mm-es minták eredményei 35%-kal nagyobbak, mint az 1 mm-es mintáké, az „Orig” minták eredményei pedig 43%-kal nagyobbak, mint a „Rec mod” mintáké. A gyártás utáni két hónapban a RAF jelentősen csökkent, ez a KRF arányának vizsgálatánál említett utókristályosodással magyarázható: a kristályos részekhez közeli molekulák, a RAF nagy része a kristályokhoz kapcsolódik, növelve azok méretét és részarányát. Az „Orig”-„Rec mod” eredményeket vizsgálva látható, hogy a reciklált anyagnál jelentősebb volt a RAF csökkenés. Ez azzal magyarázható, hogy a reciklált anyagot alkotó rövidebb molekulák az utókristályosodás miatt a kevesebb kényszer (pl: más kristályos részekben való részvétel) miatt könnyebben rendeződnek egy adott kristályhoz.



34. ábra RAF és annak változása különböző paraméterekkel gyártott minták esetén

A gyártási paraméterek MAF-ra gyakorolt hatását a 35. ábra szemlélteti. A gyártás utáni eredményekre mind a négy paraméter hatással van, ezek közül a szerszámhőmérséklet és a

fröccssebesség kisebb mértékben, az alapanyag és a próbatest vastagság jobban befolyásolja az eredményeket. A statisztikai próbák alapján szignifikáns eltérés csupán a „Rec mod” alapanyag nulla és két hónapos értéke között van, aminek oka az egyes eredmények nagy szórása. A minták utókristályosodása során a RAF KRF-fé történő átalakulása során valószínűsíthetőleg és MAF-fá is átalakul, ezáltal változtatva azok részarányát. Ugyanakkor némelyik mintánál megfigyelhető, hogy a MAF arány csökken, ez pedig arra utal, hogy vagy a kristályos, vagy RAF arányt növelik. Az „Orig” minták eredményei 11%-kal nagyobbak, mint az RPET mintáké, az 1 mm-es minták eredményei pedig 12%-kal nagyobbak, mint a 2 mm-eseké. A szerszámhőmérsékletnél a 60 °C-os érték 4%-kal nagyobb, mint a 30 °C-os, fröccssebességnél a 80 cm³/s-os érték 3%-kal nagyobb, mint a 30 cm³/s-os. A két hónapos mintáknál ezek az arányok csökkentek és változtak. Az 1 mm-es minták eredményei 6%-kal nagyobbak, mint a 2 mm-es mintáké, az RPET minták eredményei pedig 5%-kal nagyobbak, mint az „Orig” mintáké. A szerszámhőmérséklet és a fröccssebesség hatása a két hónapos eredményeken már nem látható.

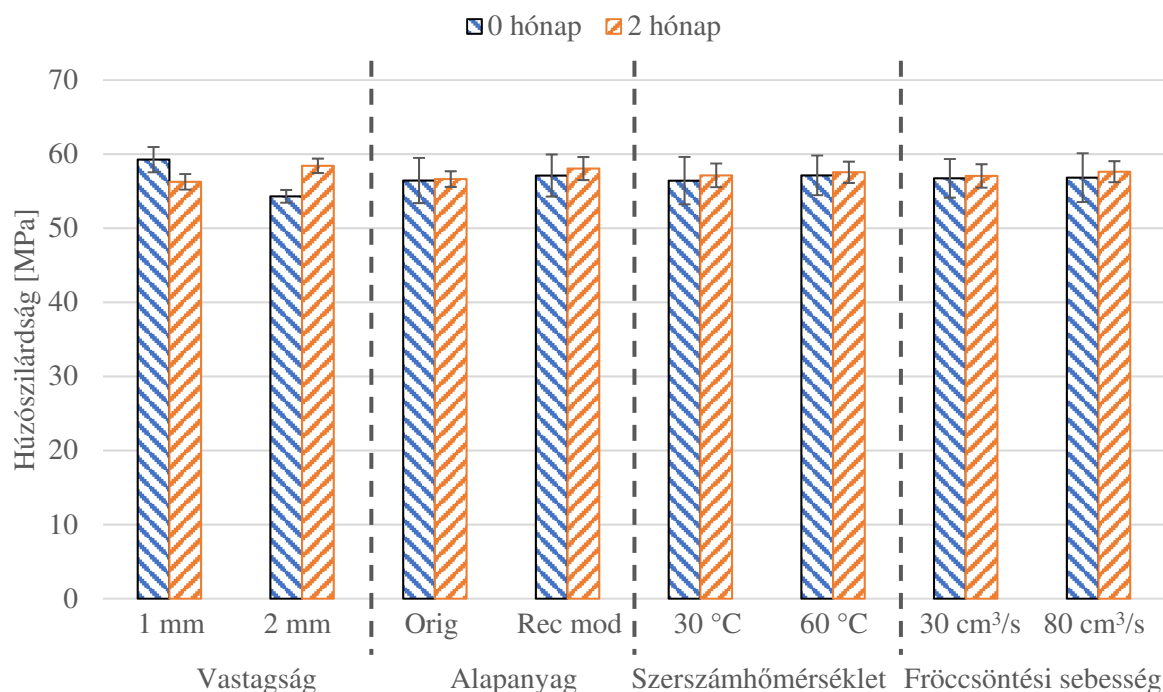


35. ábra MAF arány és változása különböző paraméterekkel gyártott minták esetén

4.1.3. Fröccsöntési paraméterek hatása a mechanikai tulajdonságokra

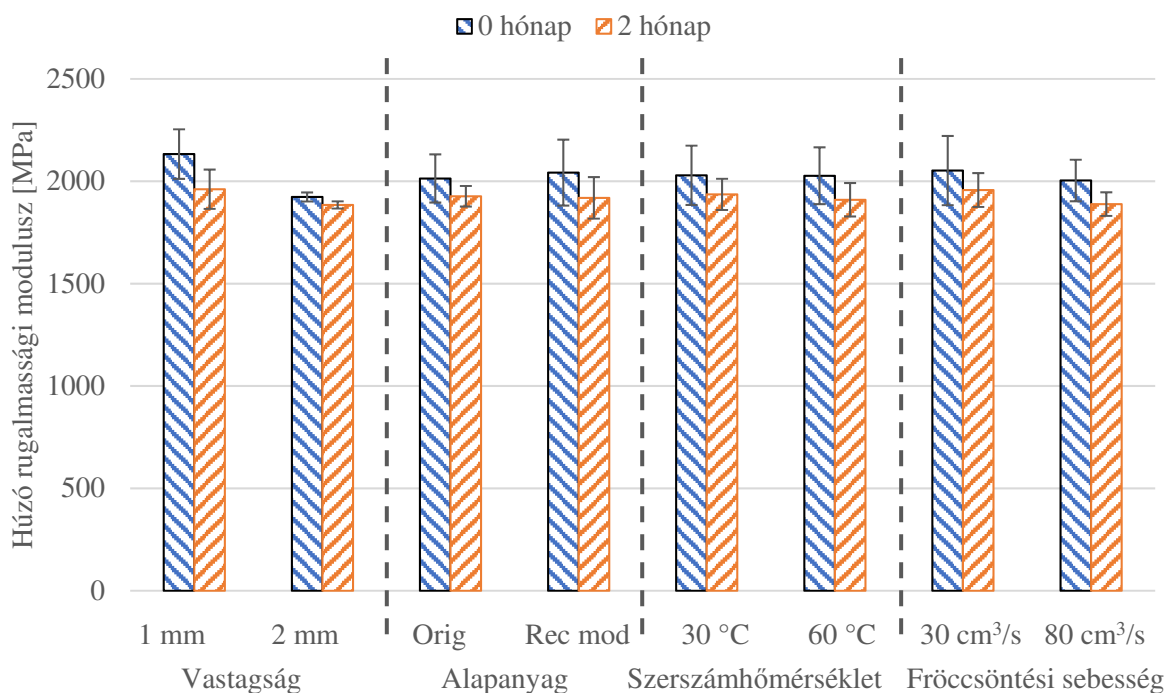
A gyártási paraméterek húzószilárdságra gyakorolt hatását a 36. ábra szemlélteti. Az eredmények alapján elmondható, hogy a minta vastagsága szignifikánsan befolyásolja az eredményeket, akár a minták vastagságát, akár a gyártástól eltelt időt tekintjük. Az alapanyag, fröccssebesség és szerszámhőmérséklet eredményei közel azonosak, illetve két hónap elteltével

sem változtak jelentősen. Közvetlenül a gyártás után „Orig” és „Rec mod” esetében is az 1 mm vastag minták szilárdsága 10%-kal nagyobb, mint a 2 mm-es mintáké. Gyártás után két hónappal ez a trend megfordul: a „Rec mod” minták szilárdsága 4%-kal nagyobb, mint az „Orig” mintáké. Gyártás után két hónappal az 1 mm-es minták szilárdsága 5%-kal csökkent, a 2 mm-es mintáké pedig 8%-kal nőtt.



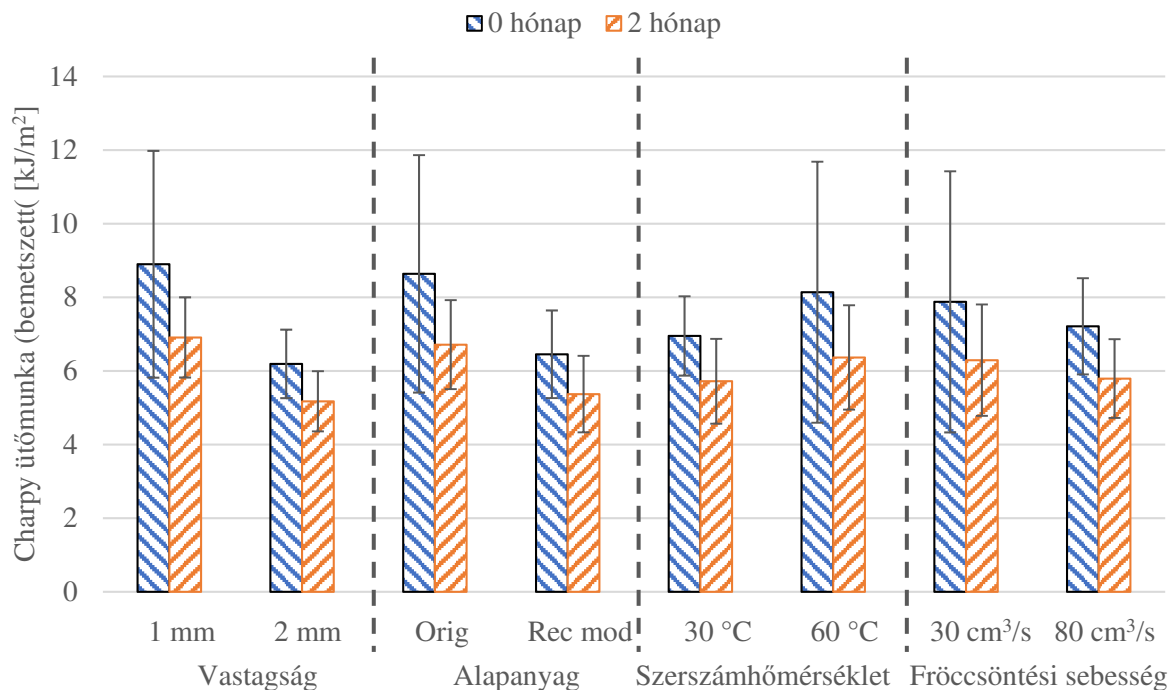
36. ábra Húzószilárdság és annak változása különböző paraméterekkel gyártott minták esetén

A gyártási paraméterek húzó rugalmassági moduluszra gyakorolt hatását a 37. ábra szemlélteti. A szilárdsághoz hasonlóan a húzó rugalmassági modulusz is a minták vastagságától függ legnagyobb mértékben. Gyártás után az 1 mm-es próbatetek merevsége szignifikánsan, 11%-kal több, mint a 2 mm-es mintáké. A két hónapos merevségi értékek a gyártás utánihoz képes szintén szignifikánsan csökkentek, azonban az 1 és 2 mm-es próbatetek közti különbség két hónap elteltével 4%-ra csökkent. A két hónapos eredményeknél a különböző fröccssebességgel készült mintáknál a vastagsághoz hasonló mértékű, 4%-os eltérés tapasztalható, a 30 cm³/s sebességgel készült minták merevsége nagyobb, mint a 80 cm³/s sebességgel készülteké.



37. ábra Húzó rugalmassági modulusz és annak változása különböző paraméterekkel gyártott minták esetén

A gyártási paraméterek ütőmunkára gyakorolt hatását a 38. ábra szemlélteti. A nulla és két hónapos eredmények esetén is csupán a különböző vastagságú minták esetén van szignifikáns különbség a mért eredmények között. Adott paraméter esetén a nulla és két hónapos eredmények közül 1 és 2 mm-es vastagság, „Orig” alapanyag, 30 °C-os szerszámhőmérséklet és 80 cm³/perc-es fröccsöntési sebesség esetén szignifikáns a különbség. Közvetlenül gyártás után mérve az 1 mm-es minták esetén az ütőmunka átlagosan 27%-kal nagyobb, mint a 2 mm-es daraboké. Az alapanyagot vizsgálva az „Orig” minták értékei 17%-kal nagyobbak, mint a „Rec mod” mintáké. 2 hónap elteltével mért értékek esetén ezek az értékek 34 és 25%-ra nőttek. A 80 cm³/s fröccssebességgel készült minták értékei 8%-kal nagyobbak, mint a 30 cm³/s-os mintáké. A két hónapos eredményeknél ez a tendencia megfordul: a kisebb fröccssebességgel készült minták ütőmunkája lesz 8%-kal nagyobb. Két hónap elteltével a 60 °C-os szerszámhőmérsékletű minták ütőmunkája 11%-kal nagyobb, mint a 30 °C-osoké.



38. ábra Ütőmunka és annak változása különböző paraméterekkel gyártott minták esetén

Összegzés

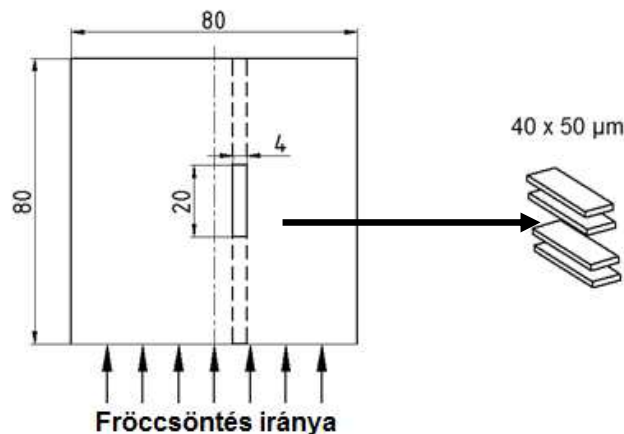
Az előkísérletek alapján elmondható, hogy a vizsgált tulajdonságokra legnagyobb hatással a gyártástól eltelt idő van, aminek hatása minden vizsgált jellemzőnél megfigyelhető. Jelentős hatása van még az egyes tulajdonságokra a termék geometriájának, illetve a molekulatömegnek – amit a különböző típusú (eredeti és reciklált) alapanyagok – jellemeznek. Az előkísérletek alapján a kutatás fő irányvonala ezért a gyártástól eltelt idő vizsgálata a tulajdonságokra.

4.2. Tulajdonságok változása a gyártástól eltelt idő függvényében

Az előkísérletek során az tapasztaltam, hogy a gyártástól eltelt idő jelentős hatással volt a fröccsöntött minták tulajdonságaira. Ennek vizsgálatára egyszer, illetve kétszer extrudált granulátumok, majd fröccsöntött próbatestek tulajdonságait, illetve azok változásait vizsgáltam a gyártást követő hónapban. A kísérlet során az „Orig”, az „1x extr”, és a „2x extr” anyagokat használtam fel. A granulátumokat 25 °C-on és 50 mbar nyomáson vákuum-szárítószekrényben, illetve szárítószekrényben 60 °C-on tartottam a vizsgálatokat megelőzően. A fröccsöntött mintákat az „1x extr” alapanyagból készítettem el, a fröccsöntött minták IV értéke $0,54 \pm 0,10$ dl/g volt. A kétszer extrudált minták IV értéke ($0,51 \pm 0,1$ dl/g) közel azonos a fröccsöntött mintákéval, így az átlagos molekulatömegük alapján összehasonlíthatók. A granulátumok vizsgálatánál alkalmazott jelölések:

- „Orig”: eredeti, feldolgozás nélküli alapanyag
- „1x extr - 25 °C”: egyszer extrudált, 25 °C-on tárolt granulátum
- „1x extr - 60 °C”: egyszer extrudált, 60 °C-on tárolt granulátum
- „2x extr - 25 °C”: kétszer extrudált, 25 °C-on tárolt granulátum
- „2x extr - 60 °C”: kétszer extrudált, 60 °C-on tárolt granulátum

A fröccsöntés során 80 mm x 80 mm x 2 mm méretű lapka próbatesteket gyártottam. A fröccsöntés során az ömledékhőmérséklet 270 °C volt, a szerszámhőmérséklet 30 °C, a fröccssebesség 60 cm³/s, az utónyomás nagysága és ideje 400 bar és 20 s voltak. A minták morfológiáját tekintve vizsgáltam a héj- és magrész tulajdonságait, ehhez a mintából vékony szeleteket munkáltam ki (39. ábra). A héj rész vizsgálatánál a próbatest szélétől maximum 0,1 mm-re lévő, a magrész vizsgálatánál a közepétől maximum 0,1 mm-re lévő részeket használtam fel. A mechanikai vizsgálatokhoz a próbatesteket 10 mm széles szeletekre vágtam fel a folyásiránnyal párhuzamosan.

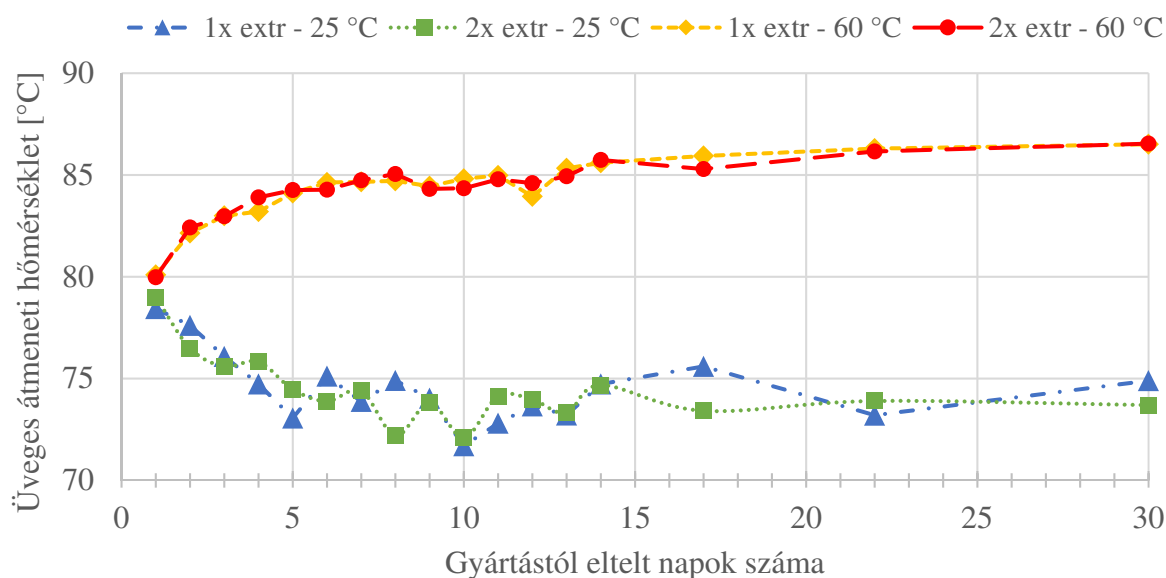


39. ábra Próbatestek kimunkálása lapka próbatestből a morfológiai vizsgálatokhoz

4.2.1. Alapanyag tulajdonságainak vizsgálata

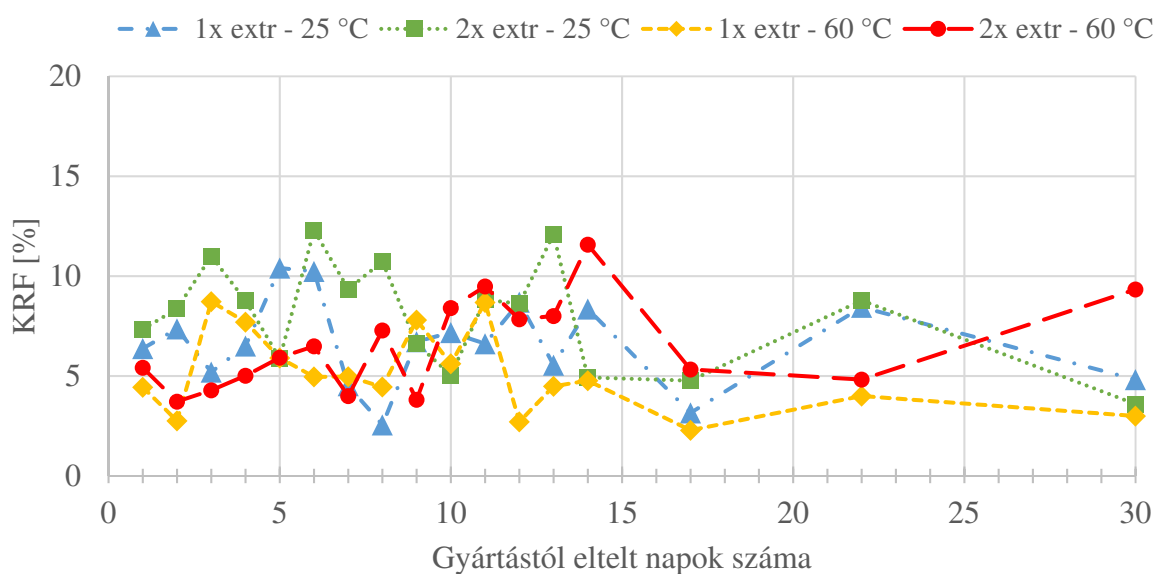
Az egyes regranulátumok DSC mérésből meghatározott üveges átmeneti hőmérsékleteinek változását a 40. ábra szemlélteti. Közvetlenül a gyártás után a minták üveges átmeneti hőmérséklete 77-80 °C között volt, a 60 °C-on tárolt anyagoké 1-2 °C-kal magasabban, mint a 25 °C-on tároltaké. A gyártás utáni hónapban a 60 °C-on tárolt minták üvegesedési hőmérséklete 87 °C-ig növekedett, ezt az értéket körülbelül két hét után érte el, ezután a T_g már nem változott jelentősen. A 25 °C-on tárolt minták T_g -je a második héttől kezdve 72-76 °C között ingadozott. A változások oka valószínűleg az alapanyag nedvességtartalma, ami a szárítás hatására folyamatosan csökken a 60 °C-on tartott anyagoknál, illetve növekszik a 25 °C-on tároltaknál. Az anyagban található nedvességtartalom hatására hidrogénkötések alakulnak ki a polimerláncokkal, aminek hatására a láncok kis mértékben

eltávolodnak egymástól, ami könnyebb láncmozgást, az anyag lágyulását eredményezi. Az eredmények alapján megállapítható, hogy az üveges átmeneti hőmérsékletre közvetlenül az alapanyag átlagos molekulatömege nincs hatással.



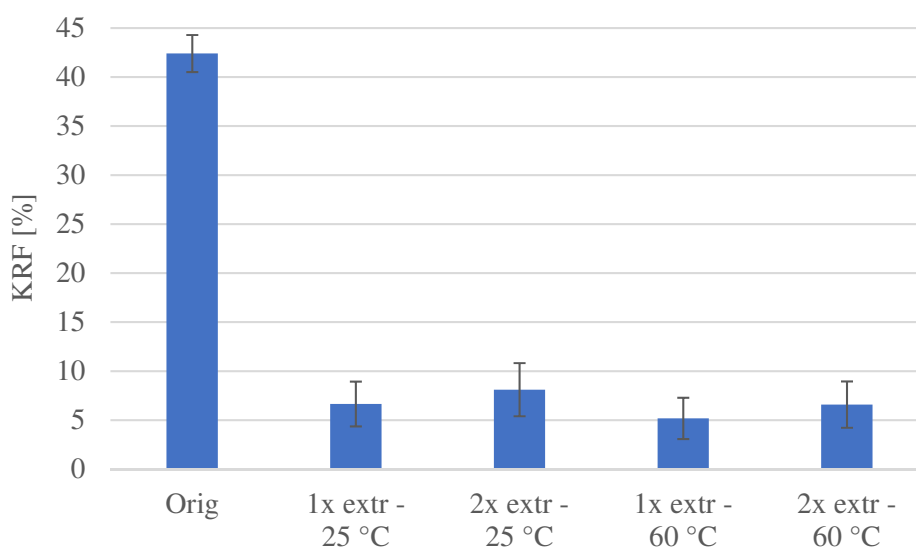
40. ábra A vizsgált PET granulátumok T_g hőmérsékletének változása a gyártás utáni hónapban

A granulátumok KRF arányának változását a 41. ábra mutatja, és elmondható, hogy a négy minta esetén a gyártást követő hónap során nem változott jelentősen, ezért a továbbiakban az egyes tulajdonságok vizsgálatakor a különböző minták egy hónapos átlagértékeit hasonlítottam össze. A diagramokon referenciaként az eredeti anyag tulajdonságait is ábrázolom.



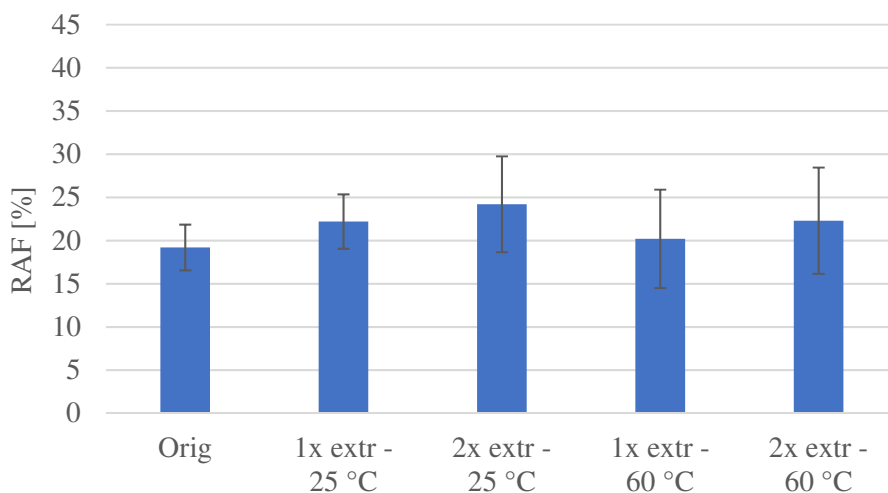
41. ábra A vizsgált PET granulátumok KRF arányának változása a gyártást követő hónapban

A minták kezdeti KRF aránya (a kristályolvadási és a hidegkristályosodási csúcs különbségéből számolva) a gyártást követő hónapban közel állandó volt, ezért a 42. ábra az átlagos kristályosságot mutatja anyagonként. Az egyszer extrudált minták KRF aránya 4,5-5,5%, a kétszer extrudált mintáké 6,5-7,5% volt. A KRF arány főként az alapanyag molekulatömegétől, IV értékétől függ. Az eredeti alapanyag KRF aránya közel 43%, ami jelentősen nagyobb, mint a regranulátumoké. Ennek oka az, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható PET granulátumok kristályosított formában kerülnek forgalomba. Az előzőleg gyártott és vizsgált lapka próbatestek KRF aránya a gyártást követő hónapban jelentősen növekedett (kb. másfélszeresére). Ezt összevetve a jelenlegi eredményekkel elmondható, hogy fröccsöntött termékben a KRF változása nem közvetlenül az alapanyag tulajdonságaitól és azok változásaitól, hanem a gyártás során kialakult anyagszerkezettől (mag-héj szerkezet, nyírt és orientált rétegek, stb.), ezek változásaitól, illetve a termék egyéb, gyártás közben kialakult tulajdonságaitól (pl.: belső feszültségek) függenek.



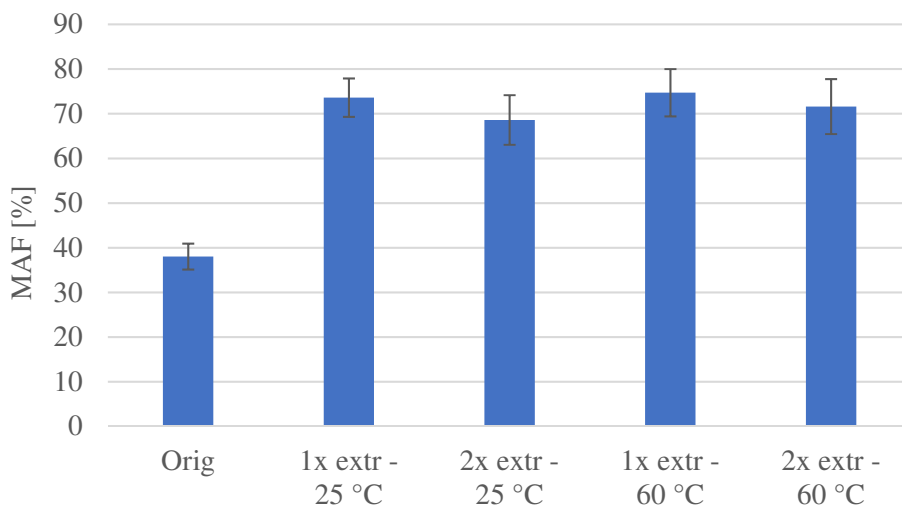
42. ábra A vizsgált PET granulátumok kezdeti KRF aránya

A 43. ábra az eredeti PET és a reciklált minták RAF arányát szemlélteti. Minden minta esetén az értékek 19-24% közöttiek. A kétszer extrudált minták 2-3%-kal nagyobb RAF aránnyal rendelkeznek, ami egyrészt a néhány százalékkal nagyobb KRF arányának tudható be, másrészt pedig annak, hogy a kristályos részek határfelületén a rövidebb molekulaláncok könnyebben vehetnek fel rendezettebb formát, mint a hosszabbak, ezáltal nagyobb mennyiségű RAF keletkezik. A legkisebb átlagértékű RAF arány eredeti PET esetén tapasztalható, annak ellenére, hogy a KRF aránya 6-8-szorosa az extrudált mintákéhoz képest. Ebből arra lehet következtetni, hogy a gyártási folyamat során végbement kristályosodások során a láncrészek a KRF arányt növelték, és kisebb RAF arány alakult ki, hasonlóan a RAF-KRF átalakuláshoz.



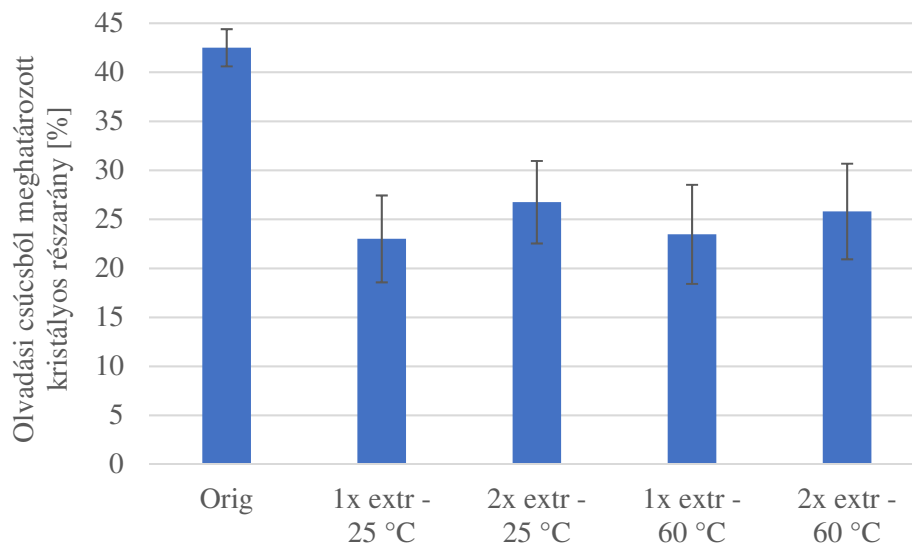
43. ábra A vizsgált PET granulátumok RAF aránya

A MAF arány eredeti PET esetén 38%, a reciklált minták esetén pedig 68-74% (44. ábra). A reciklált minták az extrudálást követő gyors hűtésnek köszönhetően nagyrészt amorfok maradtak. Az egyszer, illetve kétszer extrudált minták közti 4-6%-os eltérést a molekulatömeg miatti KRF és RAF eltérése okozza. Az „Orig” anyag MAF aránya közel fele a reciklált mintákénak. Ennek oka a kereskedelmi forgalomban kapható PET-ek esetén alkalmazott kristályosítás.



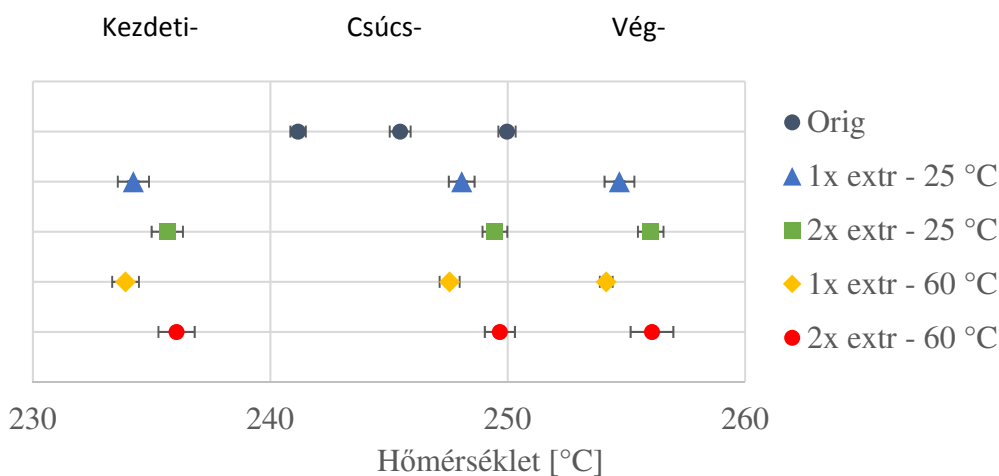
44. ábra A vizsgált PET granulátumok MAF aránya

A 45. ábra az olvadási csúcsból származó KRF arány mértékét mutatja a vizsgált minták esetében. A rövidebb molekulaláncoknak köszönhetően a kétszer extrudált próbatesteknél nagyobb volt a kezdeti kristályosság és a hidegkristályosodás, ezáltal a kristályolvadás is nagyobb mértékű. Az eredeti anyag kristályolvadása közel kétszerese volt a reciklált mintákénak. Ez a gyártás során kialakult nagy kezdeti kristályossággal magyarázható, ami valószínűleg eltér a DSC mérés során megjelenő utókristályosodástól.



45. ábra A vizsgált PET granulátumok olvadási csúcsaiból meghatározott KRF arány mértéke

A 46. ábra a kristályolvadás jellemző hőmérsékleteit mutatja. A kristályolvadás tartománya minden mintánál közel azonos nagyságú (~20-21 °C). A kristályolvadás jellemző hőmérsékletei – kezdeti-, csúcs- és véghőmérséklet – a kétszer extrudált mintáknál 2-3 °C-kal magasabban vannak, mint az egyszer extrudált mintáknál. Ez arra utal, hogy a kristályos részek mérete nagyobb a rövidebb molekulaláncú anyagok esetén.



46. ábra A vizsgált PET granulátumok kristályolvadási csúcsának jellemző hőmérsékletei (kezdeti-, csúcs- és véghőmérséklet)

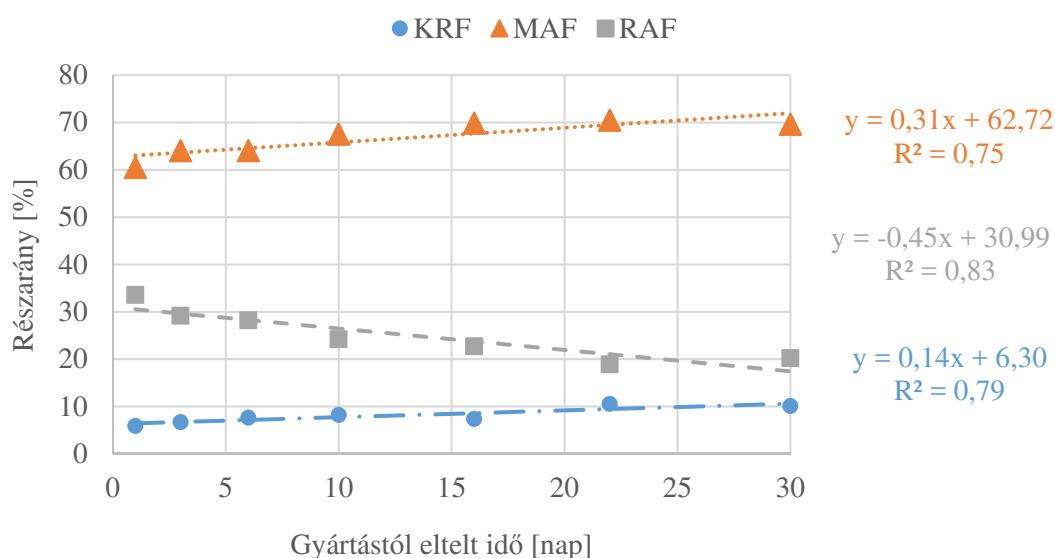
Az eredeti PET kristályolvadási tartománya ~9 °C széles, a kezdeti hőmérséklet 5-7 °C kal magasabban, a végpont 4-5 °C-kal alacsonyabban, a csúcshőmérséklet pedig 3-4 °C kal alacsonyabban van, mint a regranulátumoké. A reciklált mintáktól való jelentős eltérés oka az eredeti PET gyártónál történő kristályosítása és a regranulátumok hidegkristályosítása során kialakult szerkezetek közti különbségek.

Összegzés

A különböző IV értékű alapanyagok gyártás utáni szerkezetének vizsgálatát tekintve elmondható, hogy az egyes tulajdonságok a gyártás után közel állandók voltak, függetlenül az IV értéktől és a tárolási hőmérséklettől.

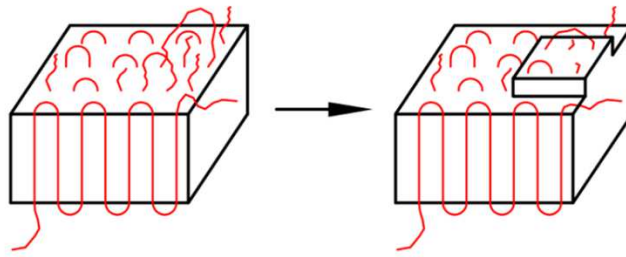
4.2.2. Fröccsöntött minták vizsgálata

A regranulátumok vizsgálata után az egyszer extrudált RPET-ből próbatesteket fröccsöntöttem, majd vizsgáltam a morfológiai és mechanikai tulajdonságokat a gyártástól eltelt idő függvényében. A morfológiai vizsgálatokat a próbatestek héj- és magrészén végeztem el, a mechanikai vizsgálatokat a teljes próbatesten. A próbatesteket a gyártás az „1x extr” és „2x extr” granulátumokkal együtt után vákuum-száritószekrényben tároltam, 50 mbar nyomáson és 25 °C-on. A próbatestek IV-je fröccsöntés után $0,54 \pm 0,01$ dl/g volt. A magrész szerkezetében jelentős változások figyelhetők meg a gyártást követő hónapban (47. ábra). A kristályosság 6%-ról 10%-ra növekedett, ezzel párhuzamosan a RAF 14%-kal csökkent, a MAF pedig 10%-kal nőtt. A vizsgált tartományon a változások lineáris jellegűek voltak.



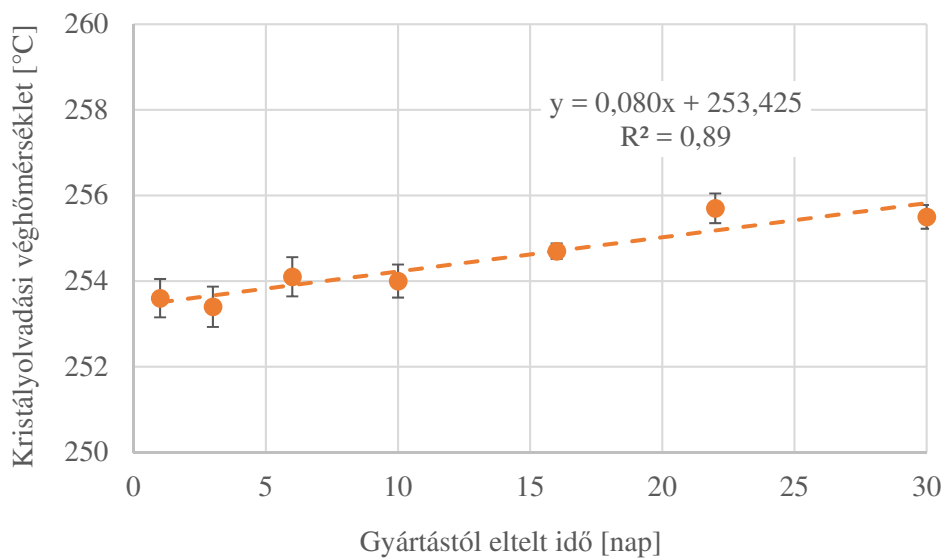
47. ábra KRF, RAF és MAF változása a mag részben gyártást követő hónapban

Amennyiben a RAF a kristályok alapsíkja és a mobil amorf részek között helyezkedik el [12], akkor az eredmények arra utalnak, hogy a gyártás után egy olyan utókristályosodási folyamat játszódott le, amelynek során a krisztallitok határán található rideg amorf láncrészek növelték a kristályos méretet, és ezzel együtt a KRF arányt is (48. ábra).



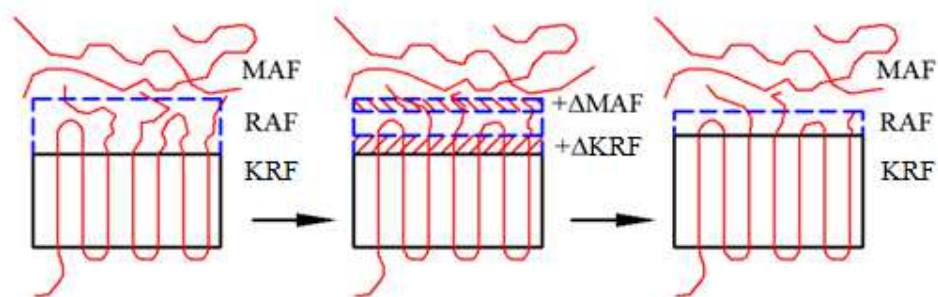
48. ábra Kristálynövekedés – KRF-RAF átalakulás – folyamata

A kristallitok méretének növekedését DSC vizsgálatokkal is igazoltam. A kristályolvadási csúcsok véghőmérséklete a gyártás utáni 30 napos vizsgált időszakban lineáris jellegűen növekedett (49. ábra), ami nagyobb méretű kristályokra utal [99].



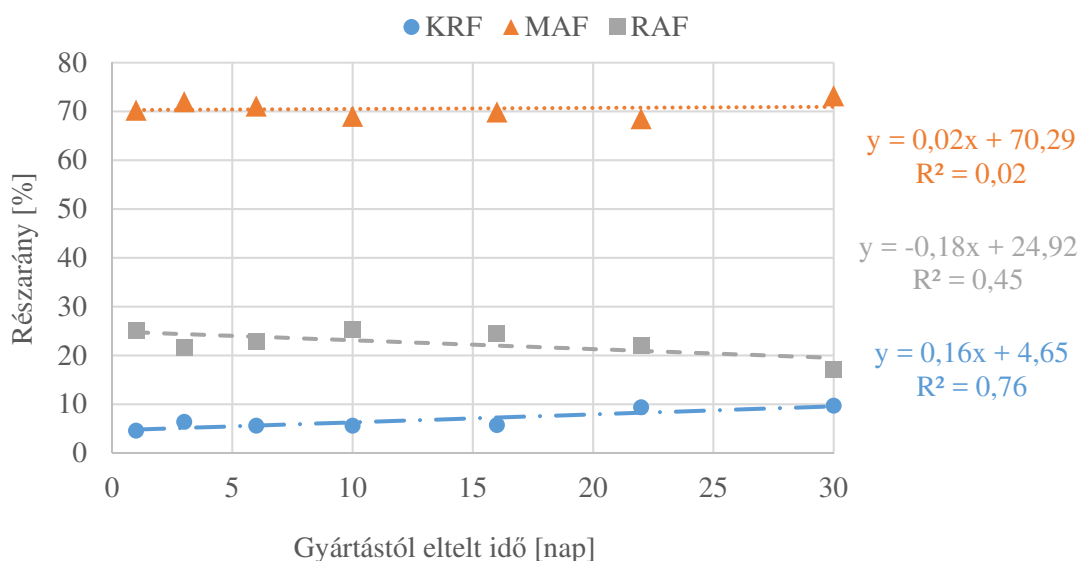
49. ábra Kristályolvadási véghőmérséklet változása a gyártást követő hónapban

A láncok átrendeződése során a másodlagos kötések felszakadnak, illetve ezzel párhuzamosan új kötések is keletkeznek. Amennyiben a folyamat során felszakadt másodrendű kötések száma nagyobb, mint a keletkezetteké, akkor a MAF aránya növekedhet (50. ábra).



50. ábra MAF mennyiség növekedési sémája

A 51. ábra a héjrésznek a morfológiai tulajdonságait, és azok változását mutatja a gyártástól eltelt idő függvényében. Látható, hogy a KRF 5%-ról 10%-ra növekedett, a RAF 5%-kal csökkent, a MAF közel állandó volt. A vizsgált tartományon a változások lineáris jellegűek. A RAF-KRF átalakulás szintén megfigyelhető, azonban kisebb mértékű, mint a héjrészben, és a MAF változás is kisebb mértékű. Az eltérések oka az, hogy a magrészben a hűlési sebesség lassabb, hosszabb a kristályosodási idő, ezért több kristálygóc tud keletkezni, és nagyobb méretű, "tökéletesebb" kristályok növekednek, amik gátolják az utókristályosodási folyamatot.

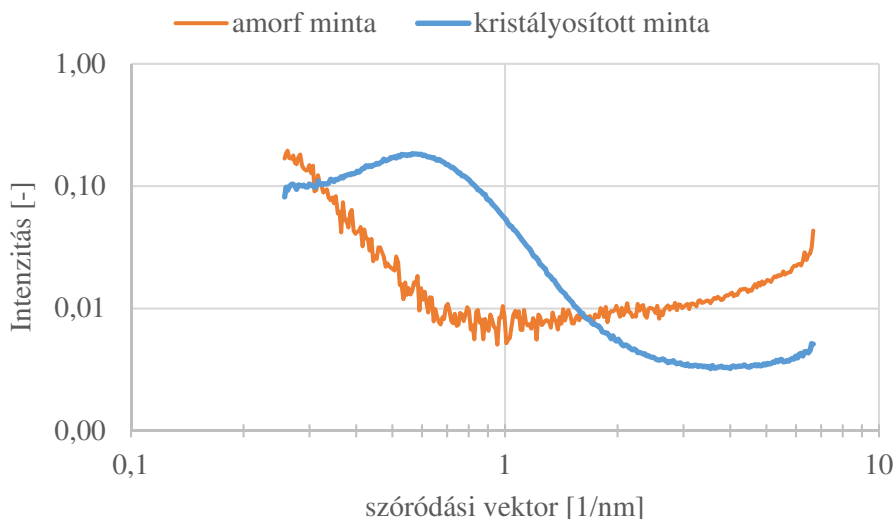


51. ábra KRF, RAF és MAF változása a héj részben gyártást követő hónapban

Az egyszer, illetve kétszer extrudált granulátumok morfológiája eltérő viselkedést mutatott a gyártás utáni időszakban a fröccsöntött próbatestekétől. A granulátumok esetén a KRF, RAF és MAF nem változik a gyártást követő egy hónapban, ezzel szemben a fröccsöntött minták esetén igen. Ez arra utal, hogy fröccsöntött minták esetén tapasztalt utókristályosodás nem az alapanyag szerkezetére (molekulatömegére) vezethető vissza, hanem a fröccsöntés során kialakult morfológiai szerkezetre, amit viszont a technológiai paraméterek jelentősen befolyásolnak (pl.: nyírások – orientáció, hőmérsékletek, falvastagság, hűtési idő – kristályosodás).

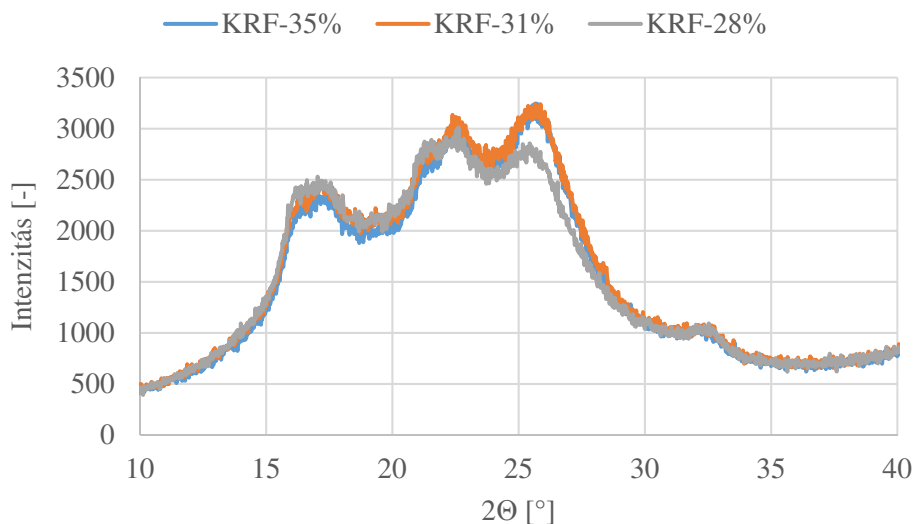
A DSC mérésekből levont következtetések alátámasztására SAXS és WAXD vizsgálatokat végeztem. Az 52. ábra amorf és kristályosított minták SAXS mérésének eredményeit mutatja. Kristályos minta esetén megfigyelhető egy csúcs a görbén, amelynek maximuma 0,6 1/nm-nél található. Amorf minta esetén nem figyelhető meg csúcs a görbén, ennek két oka lehet: az egyik, hogy a csúcs a méréstartományon kívül figyelhető meg, ez

jellemzően akkor következik be, ha a vizsgált ismétlődő távolság olyan nagy, hogy az általa okozott csúcs a görbén a berendezés alsó méréshatára alatt jelentkezne. A másik ok pedig az, hogy a berendezés által nem figyelhető meg a vizsgált jellemző a mintában (pl. nincsenek/túl kicsi rendezett, kristályos részek aránya).

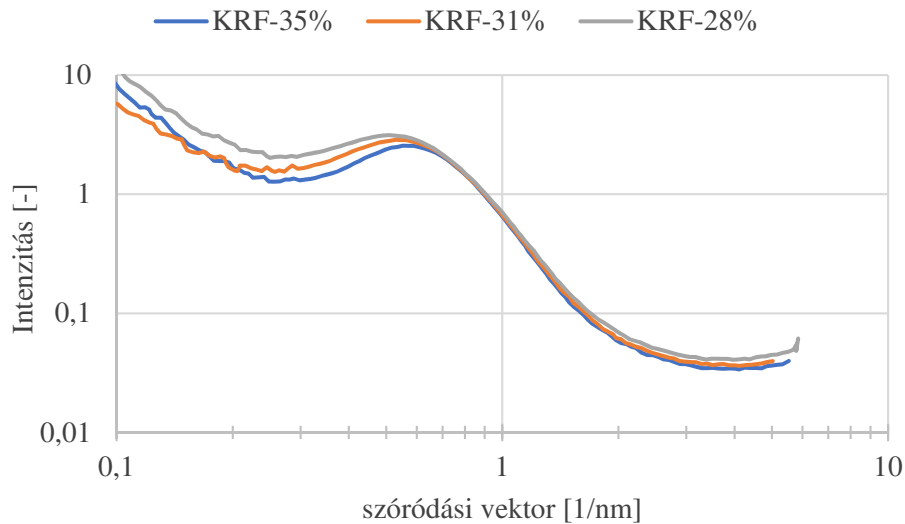


52. ábra Amorf és kristályosított minták SAXS görbéi

Mivel az amorf minták esetén a SAXS mérések nem értékelhetők, ezért a továbbiakban különböző kristályosságú mintákon végeztem méréseket a kristályos részarány és a kristályos méret összefüggésének vizsgálatára. A mért WAXD görbéket az 53. ábra, a mért SAXS görbéket pedig az 54. ábra szemlélteti. A vizsgált minták kristályos részaránya 28, 31 és 35% volt, amelyeket a WAXD mérésből határoztam meg.

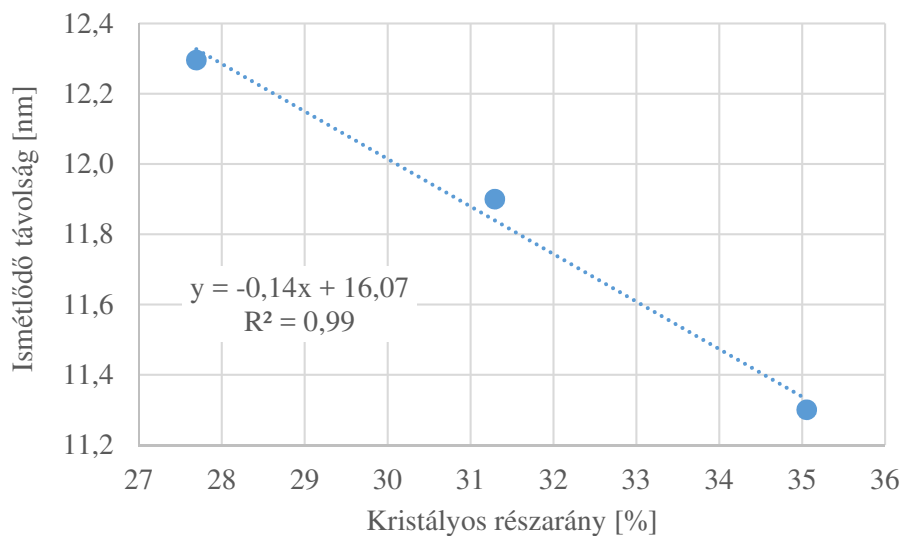


53. ábra Különböző kristályos részarányú (28, 31 és 35%) minták WAXD görbéi



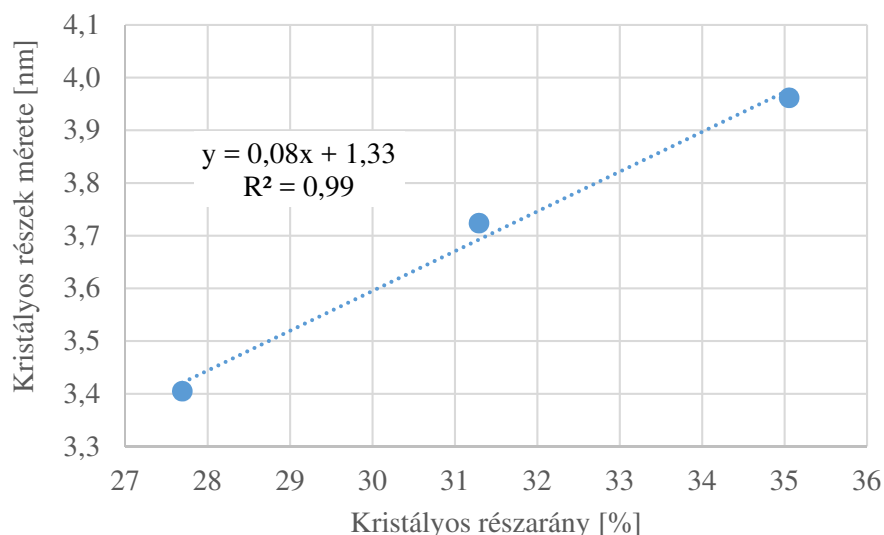
54. ábra Különböző kristályos részarányú (28, 31 és 35%) minták SAXS görbéi

A SAXS görbéken található csúcsokból meghatározott ismétlődő egység távolságokat a WAXD mérésből meghatározott kristályos részarány függvényében az 55. ábra szemlélteti. A növekvő kristályos részarány függvényében az ismétlődő távolság lineárisan csökken a vizsgált kristályos részarány tartományban.



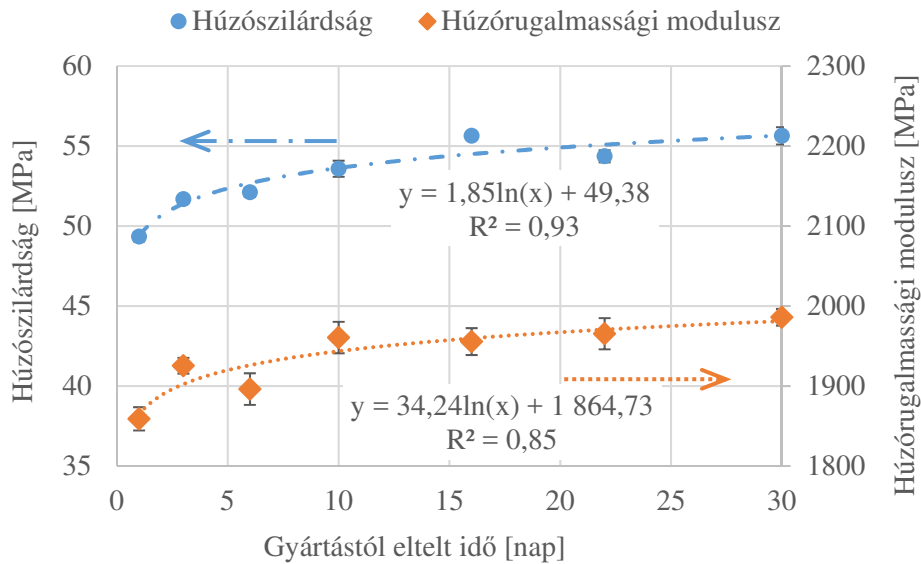
55. ábra SAXS mérésből meghatározott ismétlődő távolság a kristályos részarány függvényében

Az SAXS és a WAXD mérések eredményeiből a (12) összefüggéssel meghatároztam a kristályos részek méretét, amelyet a kristályos részarány függvényében az 56. ábra szemléltet. A kristályos részarány növekedésével párhuzamosan a kristályos részek mérete is növekszik, ami alátámasztja a 48. ábra által bemutatott kristálynövekedési folyamatot.



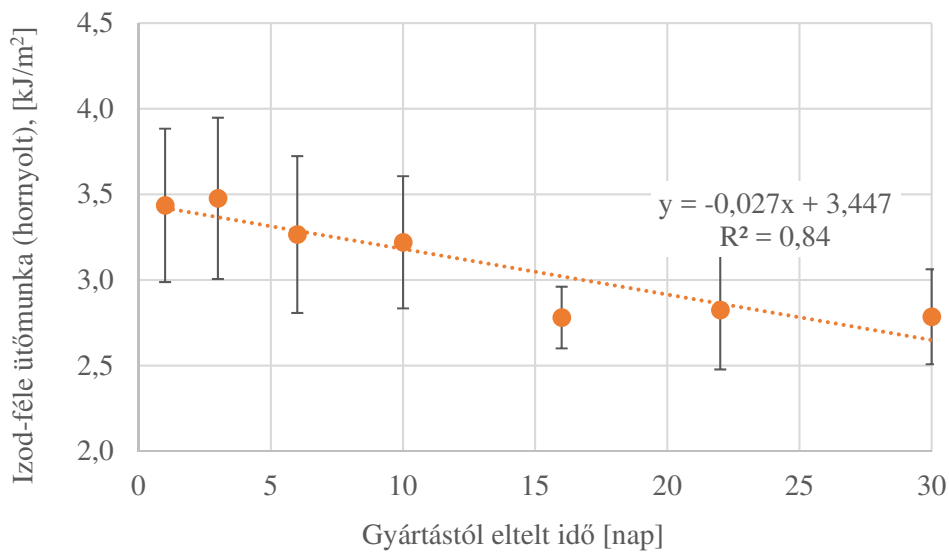
56. ábra Kristályos részarány és kristályos részek méretének kapcsolata a röntgenvizsgálatok alapján

A morfológiai tulajdonságok mellett a mechanikai jellemzők is jelentős változást mutattak a gyártástól eltelt idő függvényében (57. ábra). A vizsgált időintervallumban a növekedés logaritmikus jellegű. A húzószilárdság 49 MPa-ról 56 MPa-ra növekedett, a modulusz pedig 1860 MPa-ról 1990 MPa-ra. A szilárdságnövekedés két dologra vezethető vissza: Az egyik a KRF arány növekedése, aminek hatására az anyagban több rendezett, az amorf részeknél mechanikailag jobb tulajdonságokkal rendelkező rész alakul ki; a másik ok az amorf részek orientációjának változása. Az utókristályosodás során a rideg amorf láncrészek a KRF-et, illetve a MAF-ot is növelik. A RAF-KRF átalakulás során a rendeződött molekulák térfogata csökken (kristályos fázisban a rendezettség miatt a molekulaláncok kisebb helyet foglalnak el, mint rendezetlenebb formában). A RAF-MAF átalakulás során a MAF nő, emellett a MAF térfogata is, amit két dolog okoz: az egyik a molekulaláncok mennyiségének növekedése miatti térfogat-növekedés, másik pedig a RAF-KRF átalakulás miatti térfogatcsökkenés MAF térfogatra gyakorolt hatása. Ez utóbbi miatt a mobil amorf láncrészekre egy nyújtó igénybevétel hat, aminek következtében a láncrészek feszítettebb állapotba kerülnek, ezáltal orientáltabbak is lesznek. Ez az orientáció szintén okozhat szilárdságbeli növekedést a termékben. A rugalmassági modulusz növekedése az utókristályosodásra vezethető vissza, ezen belül pedig az említett orientációs jelenség okozhatja a tapasztalt növekedést.



57. ábra Húzószilárdság és rugalmassági modulusz változása a gyártást követő hónapban

A próbatestek ütőmunkája $3,5 \text{ kJ/m}^2$ -ről $2,8 \text{ kJ/m}^2$ -re csökkent a gyártás utáni hónapban (58. ábra). A vizsgált időintervallumban a csökkenés lineáris jellegű. Az eredmények szórásai jelentősek, azonban ANOVA-analízissel szignifikáns különbség mutatható ki a első és a 16. napi mérési eredmények között 95%-os szignifikancia szinten. A csökkenésnek több oka van, az egyik a KRF arányának, illetve a kristályos részek méretének növekedése, ami nagyobb krisztallitokat eredményez nagyobb határfelülettel, illetve kisebb egymás közti távolságokkal, amik csökkenthetik a repedésterjedési útvonal hosszát. Másik ok lehet a mobil amorf rész orientációja, ami által csökken az anyag energiaelnyelő-képessége.



58. ábra Ütőmunka (Izod, hornyolt) változása a gyártást követő hónapban

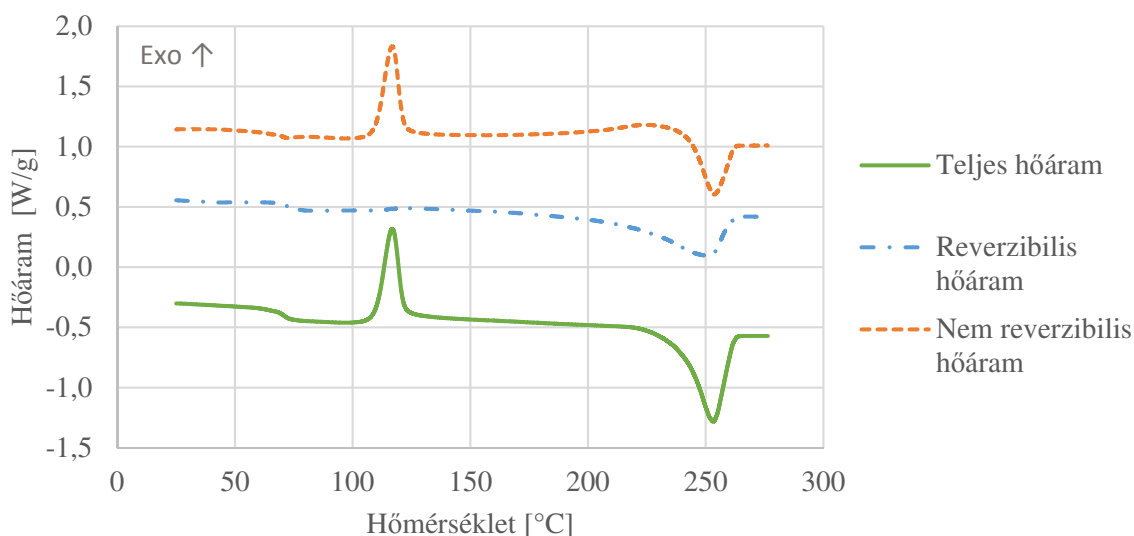
Összegzés

A fröccsöntött minták vizsgálatáról elmondható, hogy a gyártás utáni hónapban a vizsgált tulajdonságaik jelentősen változtak. A morfológiai vizsgálatok eredményei arra utalnak, hogy a mintákban végbement egy lassú, utólagos kristályosodási folyamat, amely során a minták KRF aránya nőtt, RAF aránya pedig csökkent. Ezzel párhuzamosan a mechanikai tulajdonságok is változtak: a húzásból meghatározott szilárdság és rugalmassági modulusz nőtt, az ütőmunka pedig csökkent.

4.2.3. Modulált DSC vizsgálatok

Az előkísérletek során tanulmányozott 16-féle mintán modulált DSC vizsgálatot is végeztem, a morfológia részletesebb megismerése céljából.

A fröccsöntött mintákra jellemző modulált DSC görbéket szemléltet a 59. ábra, amelyen látható a minta teljes hőárama, illetve az azt felbontva kapott reverzibilis és nem reverzibilis hőáram. A mérés során vizsgáltam a minta kezdeti kristályosságát (KRF), a hidegkristályosodást (HK), illetve a fűtés hatására bekövetkezett kristályosodási és kristályolvadási folyamatokat, amelyek a reverzibilis és nem reverzibilis görbéken jelentkeztek.

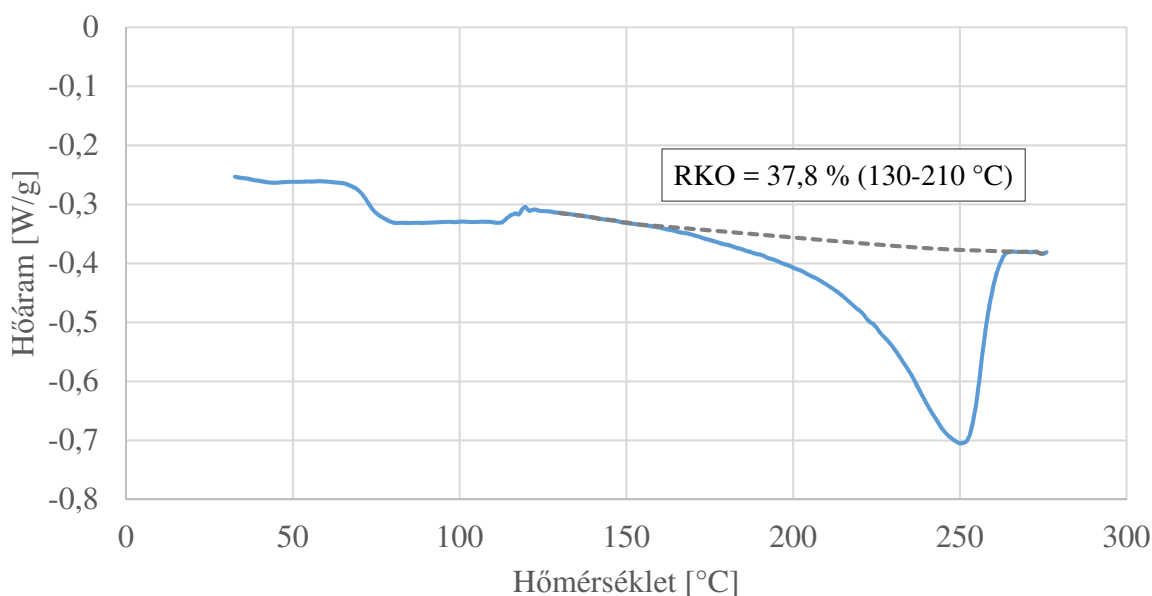


59. ábra MDSC vizsgálattal kapott hőáram görbék

A teljes hőáram görbén – amely megegyezik a hagyományos DSC mérés során kapott görbével – láthatók a PET fűtése során tapasztalható átalakulások: üveges átmenet, hidegkristályosodás, illetve kristályolvadás. Ezek a folyamatok az MDSC reverzibilis és nem reverzibilis görbéin is megjelennek: a reverzibilis görbén az üveges átmenet és egy kristályolvadás (RKO), a nem reverzibilis görbén a hidegkristályosodás (NRHK), illetve egy további kristályosodásra (NRK) és kristályolvadásra (NRKO) utaló csúcs.

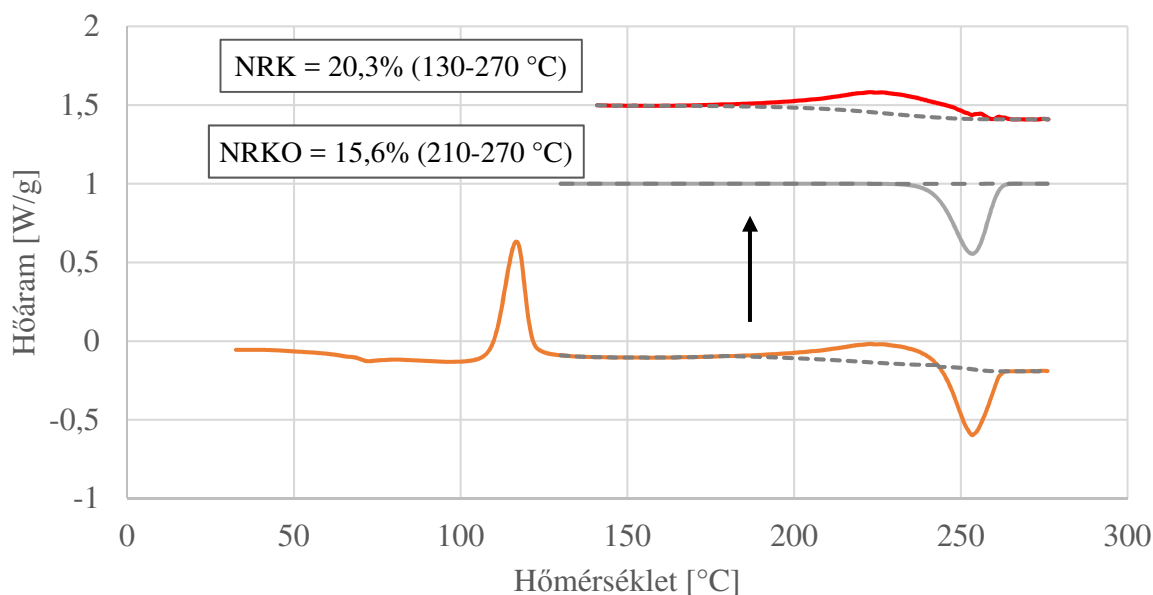
A minta kezdeti kristályossága a kristályolvadás és a hidegkristályosodás különbsége. A görbén látható, hogy a hidegkristályosodás és a kristályolvadás között az alapvonal lineárisnak tekinthető, azonban az 59. ábra szerint a szétbontott görbék ezen a szakaszon nem lineárisak. Ez arra utal, hogy a hidegkristályosodás és a kristályolvadás közötti hőmérséklettartományban is jelen vannak endoterm és exoterm folyamatok. Az, hogy a teljes hőáram görbe ezen szakasza egyenes, abból ered, hogy a reverzibilis és nem reverzibilis görbéken két ellentétes folyamat látható.

A teljes hőáram reverzibilis részét az 60. ábra szemlélteti. A görbén két ugrás látható az alapvonalban: az üveges átmenetnél (~70 °C-nál), és ~120 °C-nál, ami a hidegkristályosodás miatti megnövekedett KRF arány miatt van. 130-260 °C között egy folyamatos, egyre meredekebb felfutású endoterm csúcs található. Ez valószínűsíthetően kristályolvadás, azonban az alacsonyabb hőmérsékleteken (130-200 °C között) lehetséges, hogy kisebb/nem tökéletes kristályok olvadnak meg, vagy amorf orientáció felbomlása, illetve csak a másodlagos kötések szakadnak fel a molekulaláncok között.



60. ábra A teljes hőáram görbe reverzibilis része és a meghatározott jellemző (reverzibilis kristályolvadás - RKO)

Az, hogy a teljes hőáram görbén ez a közel 130 °C-tól tapasztalható olvadási folyamat nem látszik, abból adódik, hogy a nem reverzibilis görbén egy ellentétes, kristályosodási folyamat is lejátszódik, ezt mutatja az 61. ábra.



61. ábra A teljes hőáram görbe nem reverzibilis része felbontva és a meghatározott jellemzők (nem reverzibilis kristályolvadás – NRKO és nem reverzibilis kristályosodás – NRK)

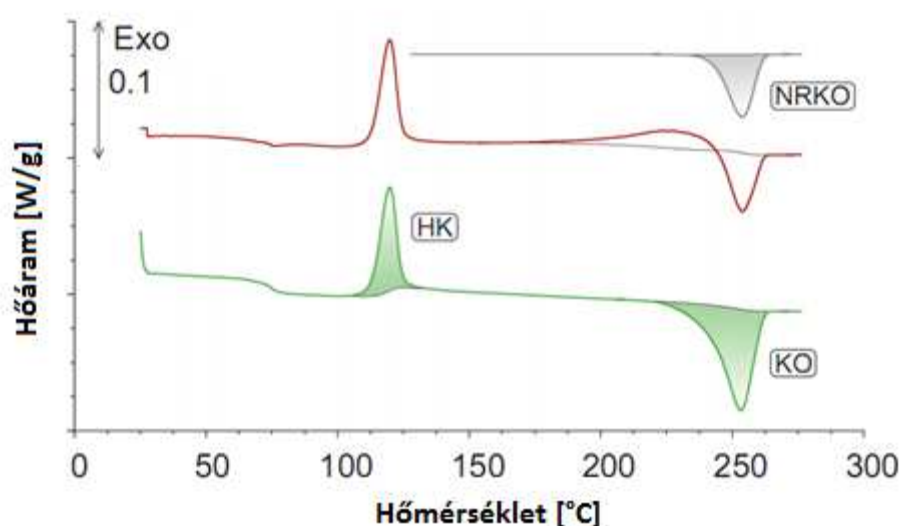
A görbe 130-270 °C közötti részén látható egy exoterm és egy endoterm csúcs. Ezt a szakaszt felbontva a két csúcs alapján egy kristályosodási csúcsot (NRK) és egy kristályolvadási csúcsot (NRKO) lehet kapni. A kristályosodási csúcs közvetlenül a hidegkristályosodás után (~130 °C) kezdődik, és ~270 °C-ig tart, felfutása egyre meredekebb. A csúcs a reverzibilis görbén található olvadási csúccsal (RKO) együtt jelenik meg, és kezdeti szakaszán a területük megegyezik, a teljes görbén ezért látható az alapvonal egyenesnek. Mivel a folyamat egyszerre játszódik le a reverzibilis görbén található olvadási folyamattal, ezért ennek során az anyagban lokálisan keletkező hő a már említett lehetséges jelenségeket (másodlagos kötések felszakadása, kristályolvadás, rendezettség felbomlása) okozhatja. A görbén látható endoterm csúcs ~230-270 °C között van, ami egyértelműen kristályolvadási csúcs.

A kezdeti kristályosság és a nem reverzibilis kristályolvadás kapcsolata

Az 62. ábra a mintákra jellemző teljes hőáram görbéket szemlélteti. A teljes hőáram görbén látható az olvadási csúcs (KO), illetve a hidegkristályosodási csúcs (HK), különbségéből számolható a minta kezdeti kristályossága (KRF). A nem reverzibilis hőáram görbe 130 °C feletti szakaszának felbontása után kapjuk nem reverzibilis olvadási csúcsot (NRKO). A 16 vizsgált minta esetén a KRF és az KRF_{NRKO} között az alábbi, (15) összefüggés írható fel:

$$KRF = KRF_{KO} - KRF_{HK} = KRF_{NRKO} \quad (15)$$

A két jellemző közti átlagos eltérés $0,1 \pm 1,6\%$ (4. táblázat). A KRF és KRF_{NRKO} relatív szórása 0,8% és 1,3% volt. Az eredmények alapján elmondható, hogy a minta kezdeti kristályosságának olvadási csúcsa a nem reverzibilis görbén figyelhető meg $230\text{ }^\circ\text{C}$ fölött. A nem reverzibilis görbén megjelenő folyamatok függetlenek fűtési sebesség modulációjának amplitúdójától és frekvenciájától, csak a fűtési sebességtől függenek [55]. A fűtési sebességre azok a folyamatok érzékenyek, amelyeknek viszonylag hosszú időtartományban (hosszabb, mint a moduláció frekvenciája) jelennek meg. A kezdeti KRF arány a minta hűtésekor alakul ki, nagyon rendezett és nagy kristályok alakulhatnak ki, amelyek megolvasztásához viszonylag nagy energia szükséges (a hidegkristályosodáskor, illetve az utókristályosodáskor kialakult krisztallitokkal szemben). Ez magas olvadási hőmérsékletet eredményez, illetve azt, hogy a nem reverzibilis görbén jelenik meg az olvadási csúcs. Az olvadás nem érzékeny a fűtési sebesség modulációjára, mivel nem játszódik le újrakristályosodás a kezdeti krisztallitok esetén.



62. ábra Kezdeti kristályosság és nem reverzibilis kristályolvadás

4. táblázat Kezdeti kristályosodás és nem reverzibilis olvadás különbsége a vizsgált mintánál

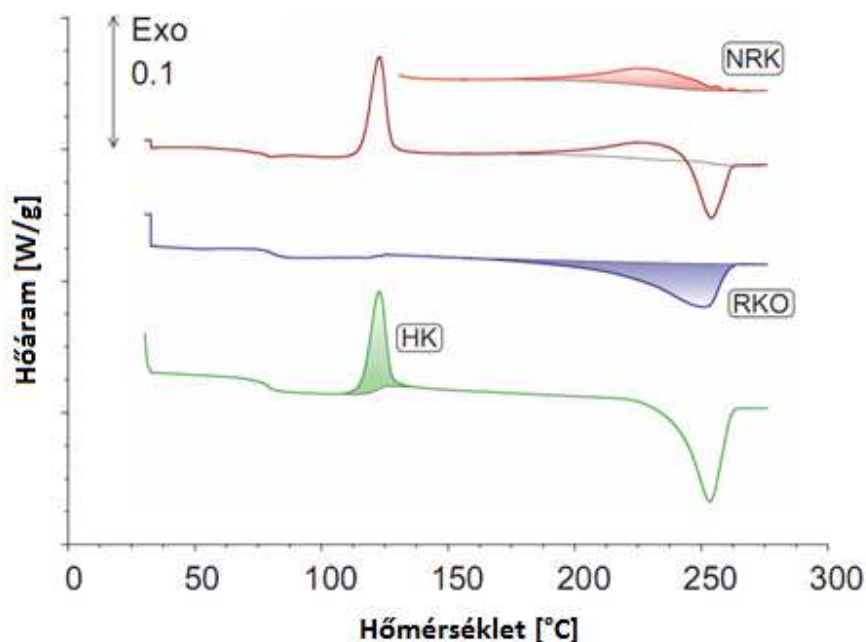
Kristályolvadás a teljes hőáram görbén (KO) [%]	$31,8 \pm 1,7$
Hidegkristályosodás a teljes hőáram görbén (KRF_{HK}) [%]	$17,6 \pm 1,0$
Kezdeti kristályosság (KRF) [%]	$14,2 \pm 0,8$
Nem reverzibilis kristályolvadás (KRF_{NRKO}) [%]	$14,1 \pm 1,3$
<i>KRF és KRF_{NRKO} különbsége [%]</i>	<i>$0,1 \pm 1,6$</i>

Utókristályosodások és reverzibilis kristályolvadás kapcsolata

Az 63. ábra a teljes hőáram görbén található hidegkristályosodási csúcsot (HK), a nem reverzibilis görbén található kristályosodási csúcsot (NRK), illetve a reverzibilis görbén látható kristályolvadási csúcsot (RKO) mutatja. A 16 vizsgált minta esetén a két kristályosodási csúcs és a reverzibilis görbén látható kristályolvadási csúcs között az alábbi, (16) összefüggés írható fel:

$$KRF_{HK} + KRF_{NRK} = KRF_{RKO} \quad (16)$$

A két jellemző közti átlagos eltérés $0,0 \pm 1,3\%$ (5. táblázat). A relatív szórás az utólagos kristályosodások összegének esetében 4,4%, a KRF_{NRK} esetén pedig 4,8% volt. A megfigyelt jelenség két részre osztható. Az első a kristályok tökéletesedése, amely során a reverzibilis hőáram görbe 130-220 °C közötti szakaszának változása megegyezik, de ellentétes előjelű a nem reverzibilis hőáram görbe ezen szakaszával (ennek következtében tűnik a teljes hőáram görbe ugyanezen szakasza egyenesnek). A folyamat során kristályolvadás és kristályosodás egyszerre játszódik le. A másodlagos kötések a láncok között felszakadnak, a láncok mobilitása és átrendeződési képessége növekszik, ennek következtében új kristallitok keletkeznek, illetve a már meglévők növekednek. A jelenség másik része a 220 °C fölötti kristályolvadás, ami a hidegkristályosodás során keletkezett kristallitok olvadása.



63. ábra Utólagos kristályosodási folyamatok

5. táblázat Utólagos kristályosodási folyamatok és reverzibilis kristályolvadás mértéke

Hidegkristályosodás a teljes hőáram görbén (KRF_{HK}) [%]	$17,6 \pm 1,0$
Kristályosodás a nem reverzibilis görbén (KRF_{NRK}) [%]	$17,8 \pm 3,6$
Utólagos kristályosodás összesen ($KRF_{HK} + KRF_{NRK}$) [%]	$35,4 \pm 4,4$
Reverzibilis kristályolvadás (KRF_{RKO}) [%]	$35,3 \pm 4,8$
<i>Eltérés az utólagos kristályosodás és a reverzibilis kristályolvadás között [%]</i>	$0,0 \pm 1,3$

Összegzés

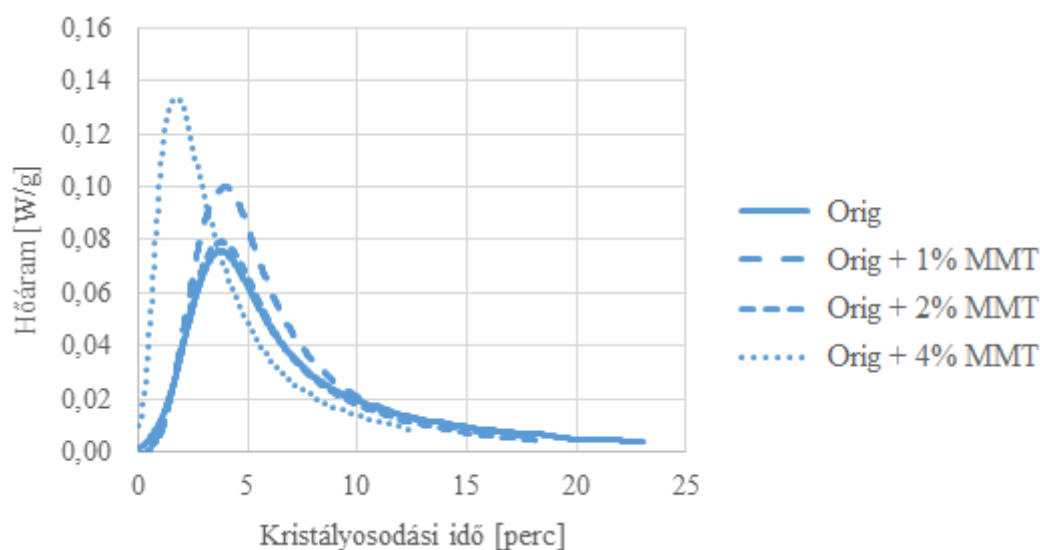
Az MDSC vizsgálatok során meghatározott teljes-, reverzibilis és nem-reverzibilis hőáram görbéken megjelenő kristályosodási és kristályolvadási jól elkülöníthetők. A vizsgált minták teljes hőáram görbéből meghatározott kezdeti kristályos részaránya megegyezik a nem-reverzibilis görbén található kristályolvadási csúcsból meghatározott részarányal. Az utólagos kristályosodási folyamatok (hidegkristályosodás és nem-reverzibilis görbén megjelenő kristályosodás) mértéke megegyezik a reverzibilis görbén található olvadási csúcs mértékével.

4.2.4. Gócképzők hatásának vizsgálata

A gócképzők kristályosodási folyamatra gyakorolt hatásának vizsgálatához izoterm és nem izoterm kristályosítást végeztem. A kísérletet „Orig” és „1x extr” anyagokon végeztem el.

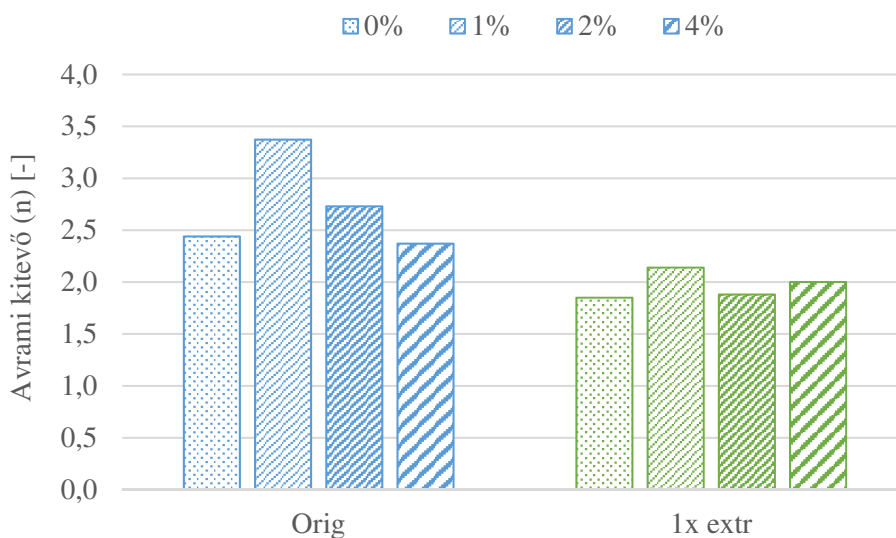
Izoterm kristályosítás

Az 64. ábra az izoterm kristályosítás során mért jellegzetes görbéket (csak kristályosodási csúcsok) szemlélteti montmorillonittal (MMT) adalékolt „Orig” minták esetén, amelyekből meghatároztam az Avrami-kitevőket és a kristályosodási félidőket.



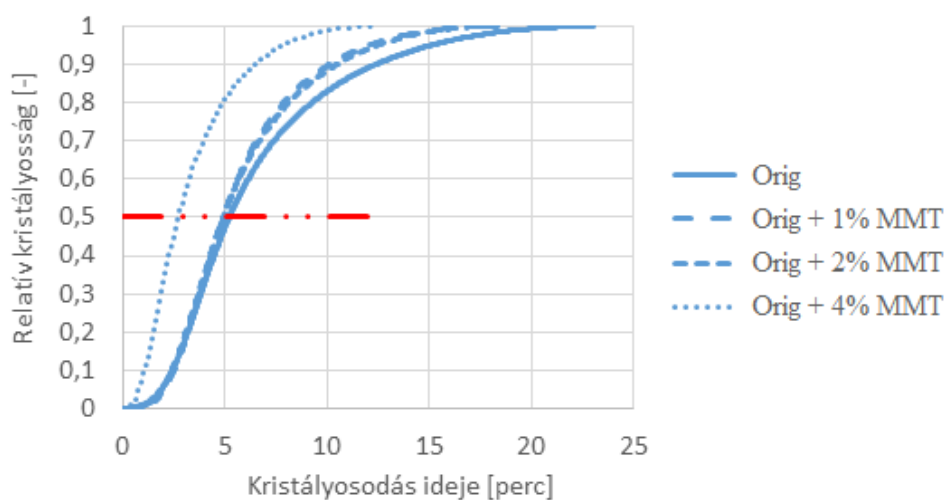
64. ábra Izoterm (220 °C-on) kristályosodási görbék MMT-vel adalékolt „Orig” minták esetén

Az adalékolatlan és a különböző arányban adalékolt göcképzők alkalmazásánál számolt Avrami-kitevőket a 65. ábra szemlélteti (a 220 °C-on mért értékekből számolva). Az adalékolatlan minta Avrami-kitevője 2,4, ami jó egyezést mutat a szakirodalomban [45] található értékekkel. Ez az érték a szakirodalmi hivatkozások alapján háromdimenziós kristálynövekedésre utal homogén göcképződéssel [100], azonban lehetséges kétdimenziós, korong alakú növekedés heterogén göcképződéssel [47]. Göcképzők hozzáadásának hatására ez az érték növekszik, ami arra utalhat, hogy háromdimenziós kristálynövekedés esetén a göcképződés homogén jellege heterogénné kezd alakulni, illetve heterogén göcképződés esetén a kristálynövekedés kétdimenziós jellege háromdimenzióssá kezd alakulni. A homogén göcképződés heterogén jellegűvé alakulásának oka a göcképző szemcsék megjelenése az anyagban, aminek hatására könnyebben, illetve több góc alakulhat ki az anyagban, ami nem csak egyidejűleg történhet meg. A reciklált alapanyag („1x extr”) Avrami-kitevője 1,8 körüli érték. Ez kétdimenziós kristálynövekedésre utal homogén göcképződés mellett, szemben az „Orig” anyagnál tapasztalt 2,4-es értékkel. (Polimereknél többnyire a két- vagy háromdimenziós kristálynövekedés a jellemző, nem pedig az egydimenziós [100].) Ez az érték göcképzők hatására „Orig” anyaghoz hasonlóan növekszik. Az „1x extr” anyag esetén számolt Avrami-kitevők minden esetben alacsonyabbak, mint az „Orig” anyag esetén, amit okozhat a kristályosodás jellegének, illetve a göcképződés típusának eltérése is. A göcképződés típusának változása esetén heterogénról homogén jellegűre változik a folyamat, ami azt jelenti, hogy a göcök egyidőben jelennek meg, amit az okozhat, hogy a reciklált anyag molekulaláncai rövidebbek, ezért egyidejűleg több góc tud keletkezni (több láncon egyszerre).

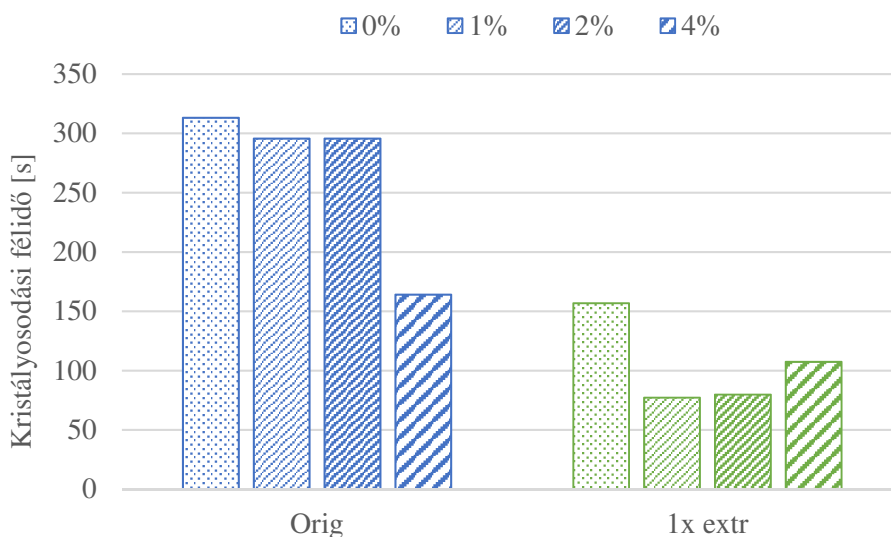


65. ábra Avrami kitevő különböző mennyiségű MMT-vel adalékolt „Orig” és „1x extr” minták esetén

A kristályosodási félidő az izoterm kristályosodási folyamat azon ideje, ami alatt az adott hőmérsékleten a minta relatív kristályossága eléri az 50 %-ot (66. ábra, piros kétpont vonal és a relatív kristályosság görbék metszéspontja). A 67. ábra az adalékolt és a különböző arányban adalékolt göcképzők alkalmazásánál számolt kristályosodási félidőket mutatja (220 °C-on mért értékekből számolva). MMT esetén a növekvő adalékanyag hatására a kristályosodási idő folyamatosan csökken. „1x extr” esetében a kristályosodási félidő csökkent. Az „1x extr” minták esetén a kristályosodási félidők adalékoltatlan esetben az eredeti minták esetén mért értékeknek a fele, míg adalékolt minták esetén is jelentősen csökken. Reciklált anyag esetén a kisebb molekulahossz gyorsabb kristályosodást eredményez, mert a láncok könnyebben rendeződnek kristályos részekké (mozgásukban kevésbé gátoltak).



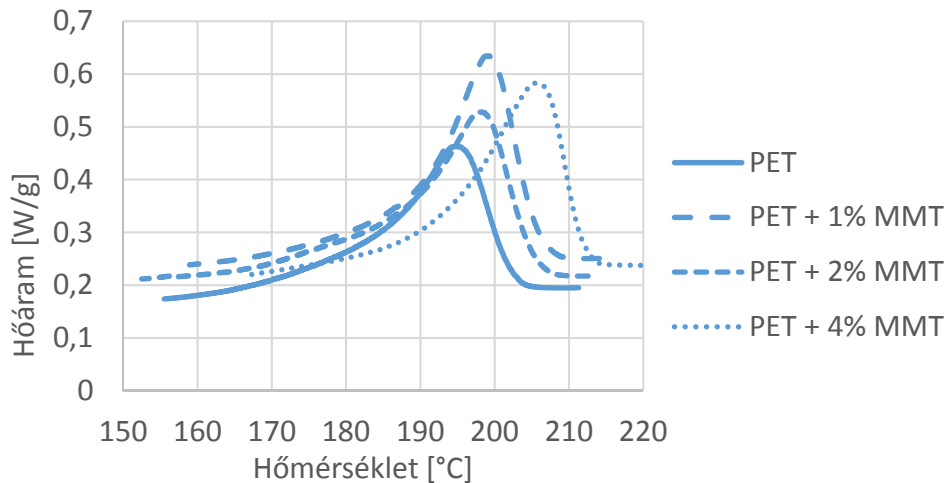
66. ábra Kristályosodási félidők MMT-vel adalékolt „Orig” minták esetén



67. ábra Kristályosodási félidő különböző mennyiségű MMT-vel adalékolt „Orig” és „1x extr” minták esetén

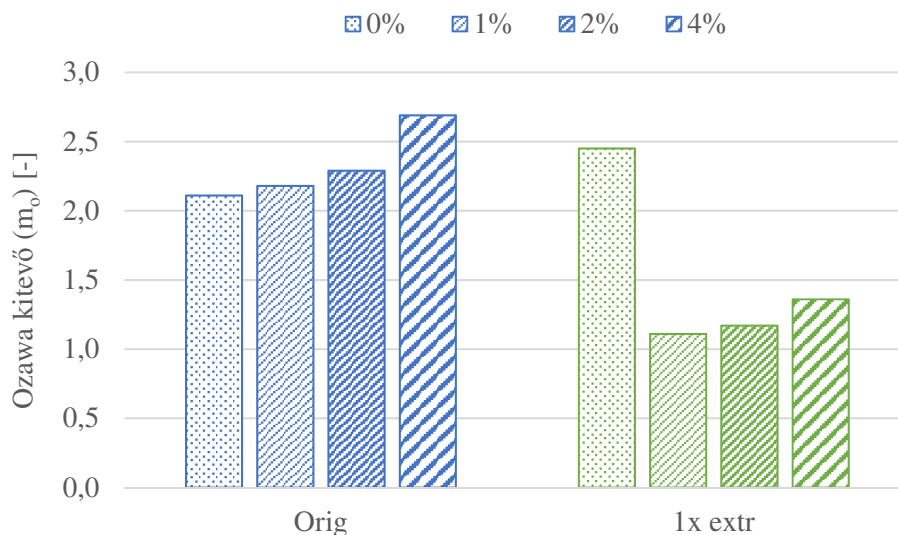
Nem izoterm kristályosítás

A hűlés során mért jellegzetes kristályosodási görbéket a 68. ábra szemlélteti MMT-vel adalékolt „Orig” minták esetén, amelyekből meghatároztam az Ozawa-kitevőket és a kristályosodási sebességeket, továbbá a görbékről leolvastam a félértékszélességeket, illetve a kristályosodások kezdeti hőmérsékletét. Az eredmények értékeléséhez a 8 °C/perc hűtési sebességekkel mért görbéket használtam fel.



68. ábra Hűlési görbék (8 °C/perc hűtési sebesség esetén) MMT-vel adalékolt „Orig” minták esetén

A 69. ábra az adalékolatlan és a különböző arányban adalékolt gócképzők alkalmazásánál számolt Ozawa-kitevőket mutatja.

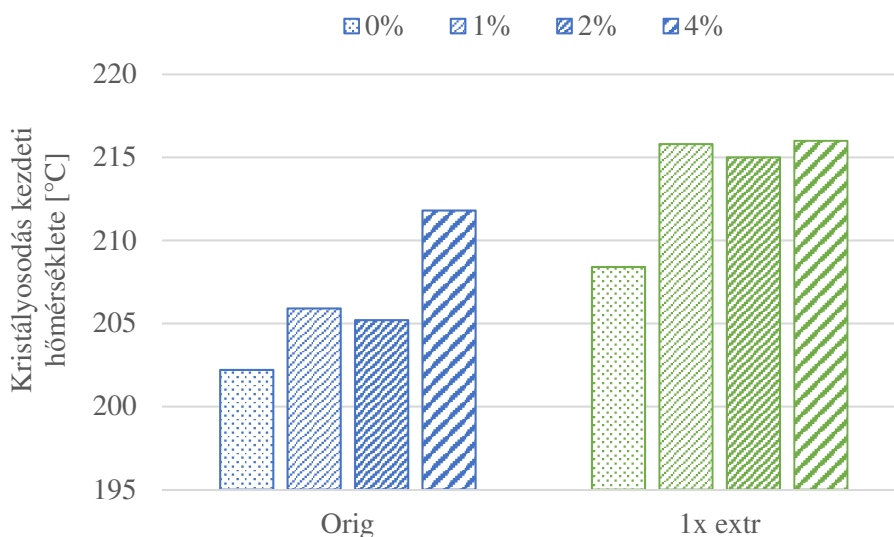


69. ábra Ozawa-kitevő különböző mennyiségű MMT-vel adalékolt „Orig” és „1x extr” minták esetén

Az „Orig” alapanyag Ozawa-kitevője 2,1, ami kétdimenziós kristályosodásra utal. Az adalékanyagok hatására a kristályosodás jellege háromdimenziós jelleg felé változott az izoterm kristályosodáshoz hasonlóan. Az egyes adalékanyagok mennyiségének függvényében

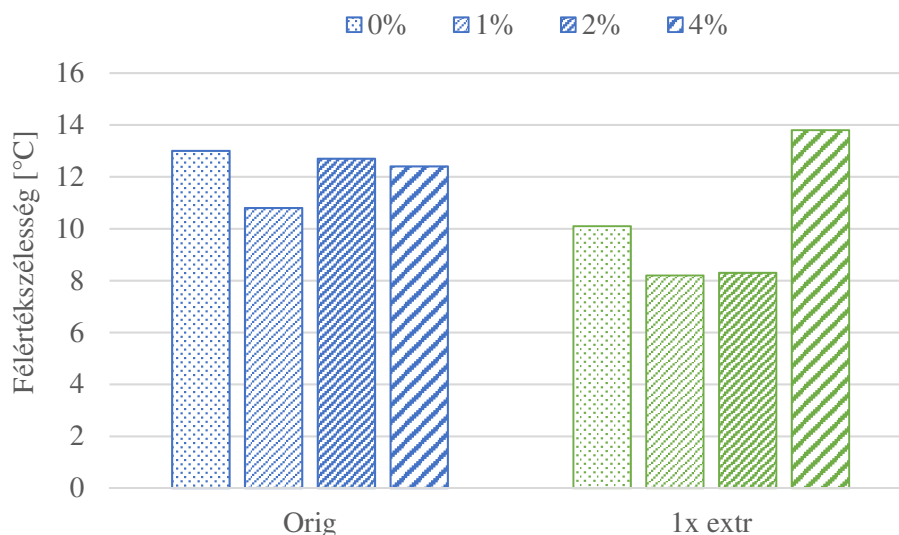
az Ozawa-kitevő eltérően változott. Az adalék nélküli „1x extr” anyag Ozawa-kitevője 2,5, ami kettő-, illetve háromdimenziós kristályosodásra is utalhat.

A 70. ábra az adalékolatlan és a különböző arányban adalékolt gócképzők alkalmazásánál meghatározott kezdeti kristályosodási hőmérsékleteket mutatja (8 °C/perces hűtési sebesség esetén). Az MMT 4-12 °C-kal növeli a kristályosodás kezdeti hőmérsékletét, aminek oka az adalékanyag szerkezete (pl.: mérete, felületi struktúrája). Az ömledék állapotban lévő PET-ben az adalékszemcsék hatására a gócképződés hamarabb (magasabb hőmérsékleten) megindul, mintha a góccok csak a láncok rendeződése, mozgása miatt keletkeznének. „1x extr” anyag esetén az MMT 7-8 °C-kal növeli a kristályosodás kezdeti hőmérsékletét. Az „Orig” anyaghoz képest minden minta magasabb hőmérsékleten kezd el kristályosodni, ami szintén a reciklált PET kisebb molekulatömegére vezethető vissza.



70. ábra Kristályosodás kezdeti hőmérséklete különböző mennyiségű MMT-vel adalékolt „Orig” és „1x extr” minták esetén

A 71. ábra az adalékolatlan és a különböző arányban adalékolt gócképzők alkalmazásánál az egyes minták kristályosodási csúcsának félértékszélességeit mutatja (8 °C/perces hűtési sebesség esetén). A montmorillonitot tartalmazó minták értékei kisebbek, mint az adalékot nem tartalmazó „Orig” mintáé, azonban nem figyelhető meg egyértelmű trend az MMT tartalom függvényében. Az „1x extr” minták esetében az eredmények jellege hasonló az „Orig” minták esetén tapasztalható eredményekéhez. Az adalékanyag tartalom függvényében nem figyelhető meg egyértelmű trend az eredményekben. MMT esetén 1-2% adalék csökkenti, majd 4% adalékanyag növeli a félértékszélességet. A 4% MMT-t tartalmazó minta kivételével az összes minta esetén mért félértékszélesség kisebb, mint az „Orig” minták esetében tapasztalható értékek, ennek oka a két anyag közti molekulatömeg-különbség.



71. ábra Félértékszélesség különböző mennyiségű MMT-vel adalékolt „Orig” és „1x extr” minták esetén

Összegzés

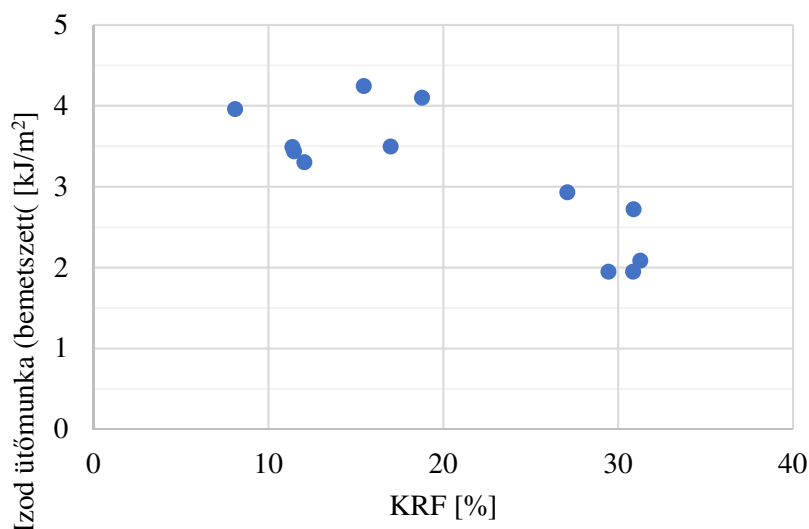
Eredeti és egyszer extrudált PET esetén a kristályosodási folyamat jellemzői (pl. kristályosodás kezdeti hőmérséklete, kristálynövekedés jellege) jelentősen módosíthatók gócképző adalékok felhasználásával. Adalék nélküli esetben az egyszer extrudált PET magasabb hőmérsékleten kezd el kristályosodni, és a folyamat gyorsabban zajlik le. MMT adalékolásával a kristályosodás kezdete minnél anyag esetén magasabb hőmérsékletre tolódik, illetve a kristályosodás folyamata gyorsítható.

4.2.5. Törékenységi index vizsgálata

RPET-nél kritikus probléma az újrahasznosítás során bekövetkező degradáció okozta ridegedés. Ennek mérésére leggyakrabban a különböző típusú (pl. Charpy, Izod) ütőmunka teszteket használják, azonban lehetséges az anyag szerkezetének dinamikus tulajdonságainak roncsolásmentes vizsgálata, és ebből következtetni a törékenységére.

A kísérlet során nagy részben amorf (<10% kristályosságú) fröccsöntött mintákat hidegkristályosítottam 120 °C-on, különböző ideg (6-10 perc között), így 10-35% KRF arányú mintákat kaptam. Ezeknek az ütőmunkáját Izod módszerrel határoztam meg, emellett DMA mérések alapján vizsgáltam a törékenységüket, amely jellemzésére a törékenységi indexet (m) használtam. A minták kristályosságát DSC mérésel határoztam meg.

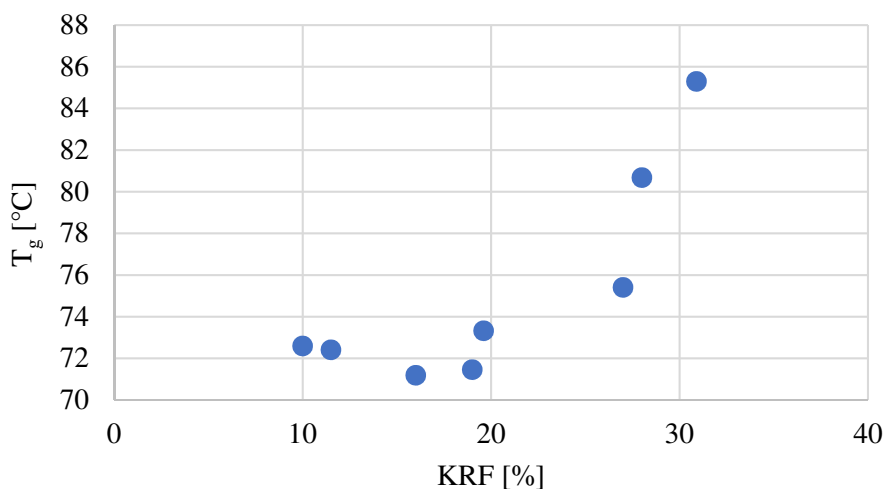
A vizsgált minták ütőmunkáját szemlélteti a 72. ábra. A KRF arányának növekedésével a minták ütőmunkája csökken, ami a korábbi kísérleteknél is megfigyelhető volt.



72. ábra Izod ütőmunka a KRF függvényében

Ez két dologra vezethető vissza: egyrészt a KRF arány, illetve a kristályos részek méretének növekedésére, ami nagyobb kristallitokat eredményez nagyobb határfelülettel, illetve kisebb inter-kristallit távolságokat, ez pedig csökkentheti a repedésterjedési út hosszát. A másik ok a mobil amorf rész növekvő orientációja, amit a hidegkristályosodási során végbemenő KRF arányának növekedése okozhat.

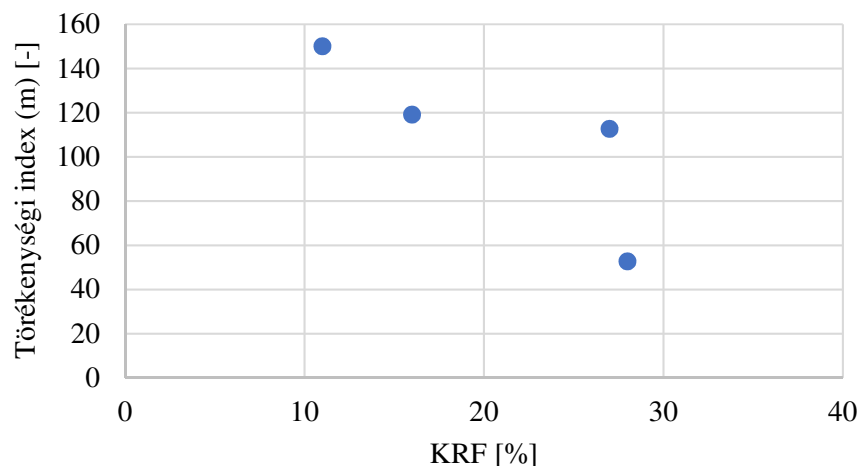
A 73. ábra a T_g és a KRF arányának kapcsolatát szemlélteti. A nagyobb KRF arány nagyobb átmeneti hőmérsékletet eredményez, ami a rendezettebb szerkezet miatti gátoltabb molekulamozgás eredménye.



73. ábra T_g és KRF kapcsolata

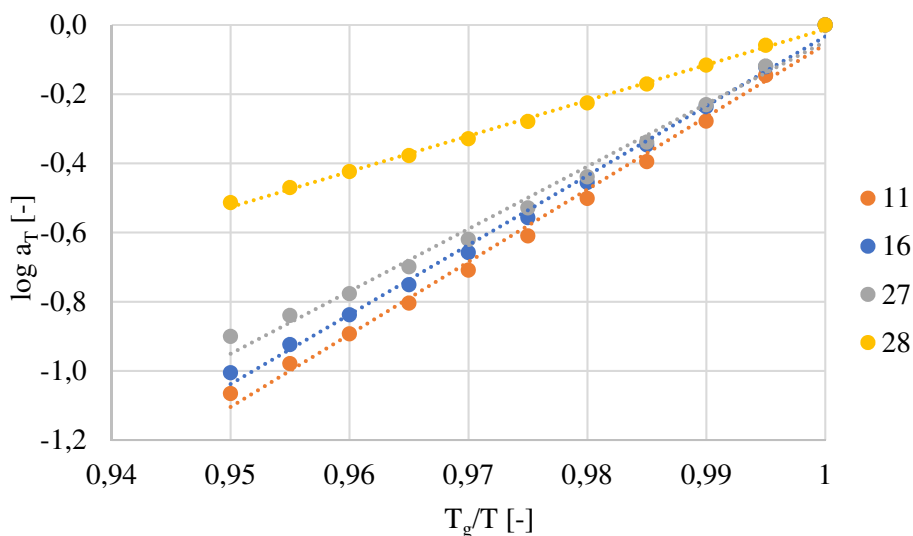
A 74. ábra a DMA méréssel (nyíró elrendezésben) meghatározott törékenységi indexet és KRF arány kapcsolatát mutatja. A KRF arányának növekedésével a törékenységi index csökken, azaz a kisebb ütőmunkájú minták kisebb törékenységi indexszel rendelkeznek. Ez a

tendencia ellentétes az irodalomban fellelhető eredményekkel [60], amit például az alapanyag kristályos jellege (különböző mértékben hidegkristályosított amorf PET minták) okozhat.



74. ábra Törékenységi index (nyíró vizsgálatból) és KRF kapcsolata

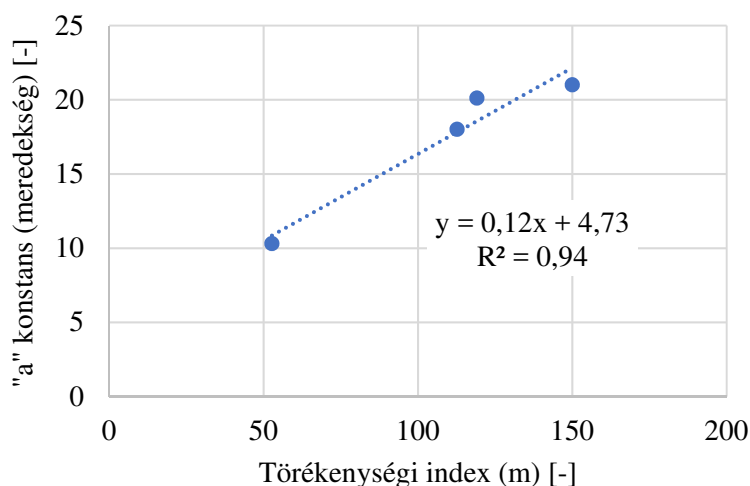
A 75. ábra a nyíró elrendezésben mért minták Angell-diagramjait mutatja a $T_g/T=0,95-1$ tartományon. A nagyobb KRF aránnyal rendelkező minták esetén T_g fölött a hőmérséklet növekedésével az eltolási tényező értéke egyre kisebb mértékben csökken.



75. ábra Különböző kristályosságú minták Angell-diagramja a $T_g/T=0,95-1$ tartományon, nyíró elrendezés esetén

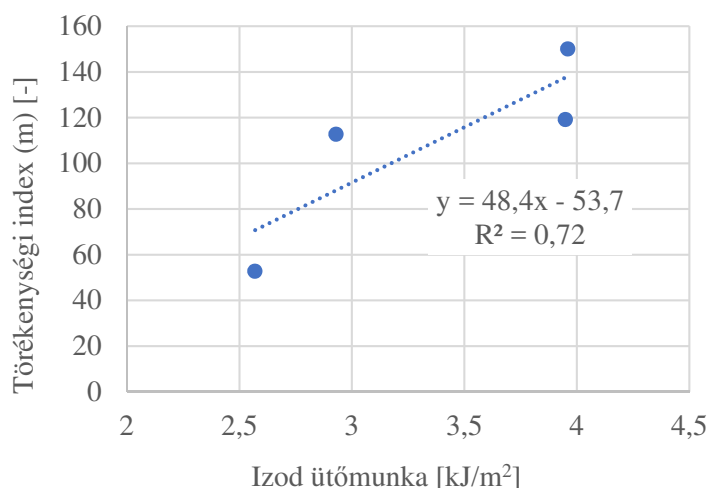
A minták törékenységének növekedését (74. ábra) a kisebb MAF arány, illetve az amorf részek jellegének (orientáció, rendezettség) változása okozhatja, aminek következtében a szegmensek mozgékonyasága is jelentősen csökkenhet. A gátolt szegmensmozgás következtében a minta energiaelnyelő képessége csökken, ami ridegebbé, törékenyebbé teszi azt. A 28% kristályossággal rendelkező minta meredeksége jelentősen eltér a többi mintától, ennek oka valószínűleg az, hogy a minta az általa elérhető maximális kristályossággal

rendelkezik. A mérések során az elérhető maximális kristályosságú mintáknál több alkalommal is megfigyelhető volt jelentős eltérés a többi vizsgált mintához képest, aminek valószínűleg a kristályszerkezet, illetve annak kialakulási módja az oka: adott körülmények között (pl.: kristályosítási hőmérséklet) a mintában végbemenő molekularendeződés olyan kényszereket hoz létre az egyes láncok között, amelyek csak ebben a „végleges” kristályos formában találhatóak meg. A pontsorokra illesztett egyenesek meredeksége és a törékenységi indexek kapcsolatát a 76. ábra mutatja. Az a konstans (meredekség) és a törékenységi index között jó közelítéssel lineáris kapcsolat van.



76. ábra Angell-diagramra illesztett görbék konstansainak és a törékenységi indexek kapcsolata (75. ábra alapján)

A 77. ábra a törékenységi index és az ütőmunka kapcsolatát szemlélteti. Az ütőmunka és a törékenységi indexek között lineáris kapcsolat figyelhető meg.



77. ábra Törékenységi index és ütőmunka kapcsolata, nyíró elrendezés esetén

Összegzés

Az eredmények alapján elmondható, hogy a nagyobb kristályossággal rendelkező minták törékenységi indexe csökken. A különböző KRF arányú minták Angell-diagramjaira illesztett egyenesek meredeksége jó közelítéssel lineáris kapcsolatban van a törékenységi indexszel. Az eredmények egymással való korrelálása lehetőséget biztosít a különböző módon meghatározott törékenységi jellemzők egymásból történő becslésére.

4.3. Molekulatömeg-növelés szilárd fázisú polikondenzációs reakcióval

Kísérleteim során kidolgoztam egy eljárást, amellyel az SSP reakció laborméretben modellezhető, illetve az így készített próbatestek mechanikai tulajdonságai vizsgálhatók, ezáltal az SSP reakció okozta szerkezeti változások és a mechanikai tulajdonságok közti közvetlen kapcsolat vizsgálható. Az eljárás során az SSP folyamatot LabSYS EVO (Setaram, Franciaország) TGA készülékben végeztem el nitrogén gáz közegben. Az alkalmazott reakcióhőmérsékletek 200, 210, 220 és 230 °C voltak, a hőntartás ideje 2-4-6-8-10 óra. A nitrogén gáz térfogatárama 90 ml/perc volt. A reakcióhoz használt minták mennyisége 200-250 mg volt. A hőkezeléshez a mintákat szobahőmérsékletre 10 °C/perc sebességgel a kívánt hőmérsékletre fűtöttem, majd adott ideig ott tartottam, végül 10 °C/perc sebességgel lehűtöttem szobahőmérsékletre. A DSC és TGA vizsgálatokat közvetlenül a reakción átesett mintákon végeztem el.

Az SSP reakció hatékonyságát és a végtermék IV értékét két szempont szerint vizsgáltam: a kiindulási IV függvényében, illetve az SSP reakció paramétereinek függvényében. A kiindulási alapanyag IV értékének vizsgálatához négy különböző alapanyagot használtam fel:

- „Növelt IV”
- „Orig”
- „Dara”
- „Kis IV”

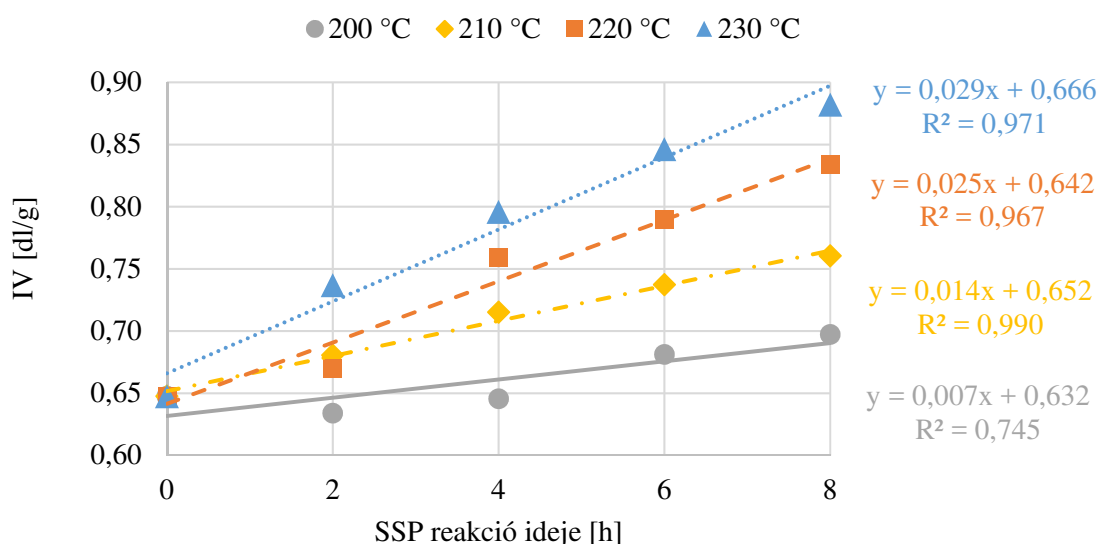
A reakció paramétereinek vizsgálatához a „Dara” jelű alapanyagot használtam fel.

Az SSP reakció előtt az alapanyagokból kétcsigás extruderrel regranolátumot gyártottam. Az alkalmazott zónahőmérsékletek (garattól szerszámgig) 245-280 °C voltak, a csigák fordulatszáma 30 1/perc. A gyártás előtt az alapanyagot 140 °C-on 4 órán át szárítottam.

4.3.1. Technológiai paraméterek hatása az SSP reakcióra

SSP reakció hatékonysága a paraméterek függvényében

A regranulátumon SSP reakciót hajtottam végre különböző paraméterekkel. Az alkalmazott paraméterek hatása a reakció hatékonyságára a gyártott minták IV értékével jellemezhető. A 78. ábra a minták IV értékeit mutatja a reakció idejének függvényében, különböző hőmérsékletek esetén.

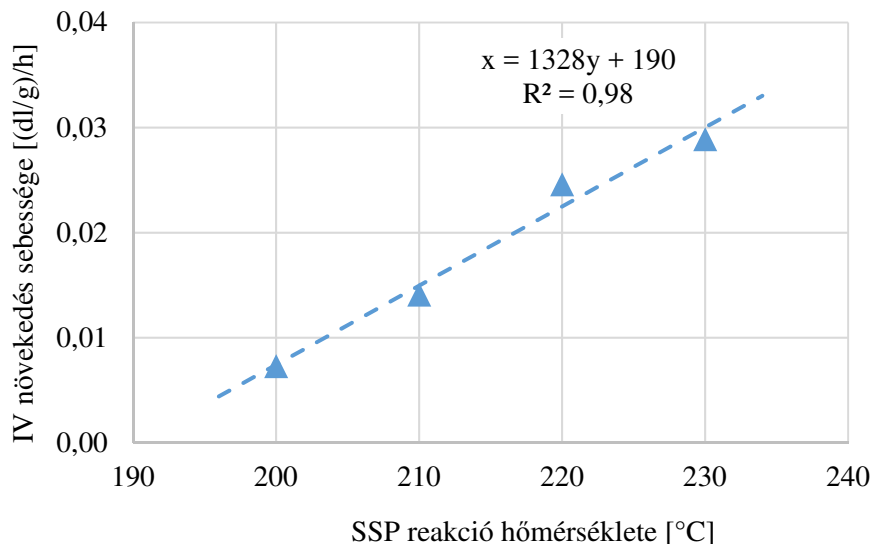


78. ábra IV növekedés a reakcióidő függvényében különböző reakcióhőmérsékletek esetén

A vizsgált tartományon a reakcióidő és az elért IV érték között lineáris kapcsolat áll fenn. Mind a reakcióidő, mind pedig a hőmérséklet növelésével jelentős IV növekedés volt elérhető a mintákban. Magasabb hőmérsékleteken gyorsabban növekszik az anyag IV-je, ami a szegmensek nagyobb mobilitásának köszönhető, illetve az elérhető maximális IV érték is magasabb. Az eredményekből látható, hogy 200 °C-on a reakció nehezen indul be és megy végbe. A kettő és négy órás eredmények közel megegyeznek a kiindulási anyagéval, és nyolc óra elteltével is csak kb. 8%-os IV növekedés volt elérhető. A nyolc órás reakcióidő esetén sem alakult ki a reakció során a maximálisan elérhető IV érték, emellett nem figyelhető meg jelentős különbség az IV növekedés mértékében a rövidebb (2-4 óra) és a hosszabb (6-8 óra) reakcióidő tartományok között.

A vizsgált SSP reakcióidő tartományon a minták IV növekedése lineáris jellegű volt, amely növekedés mértéke adott hőmérsékleten az illesztett trendvonal meredekségével jellemezhető. A vizsgált reakcióhőmérsékleteken meghatározott IV növekedést a 79. ábra szemlélteti. Meghatározható egy határhőmérséklet, amely alatt a reakció nem indul be, ez a mérések alapján 190 °C. A szakirodalom alapján [75] 200 °C vagy afeletti hőmérséklet ajánlott

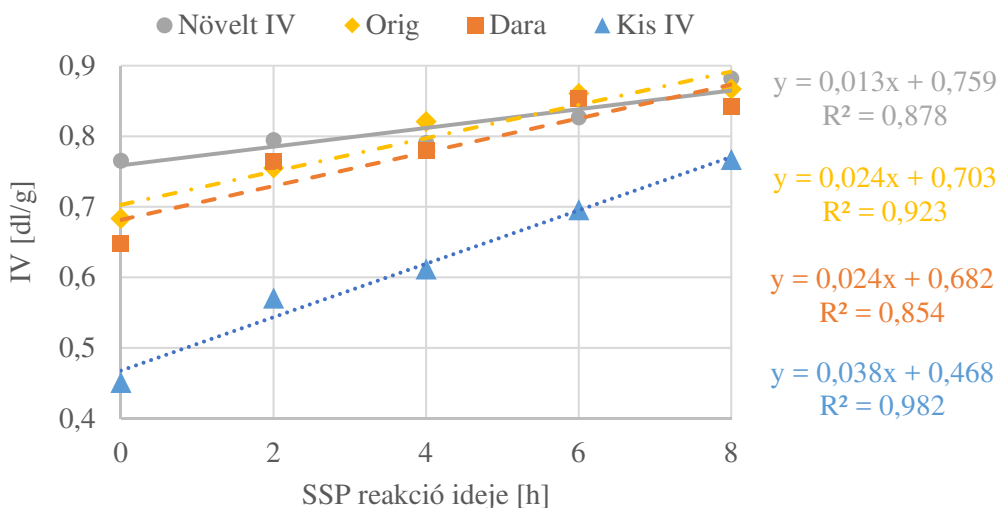
reakcióhőmérsékletnek, amelyet a saját mérési eredményeimmel is igazoltam. A vizsgált reakcióhőmérséklet tartományban az IV növekedés szintén lineárisan növekvő jelleget mutat, ezért hatékonyság szempontjából a lehető legmagasabb hőmérsékleten, de még az olvadási hőmérséklet alatt célszerű a reakciót végrehajtani.



79. ábra IV növekedési sebesség a reakció hőmérsékletének függvényében

SSP reakció hatékonysága a kiindulási anyag IV-jének függvényében

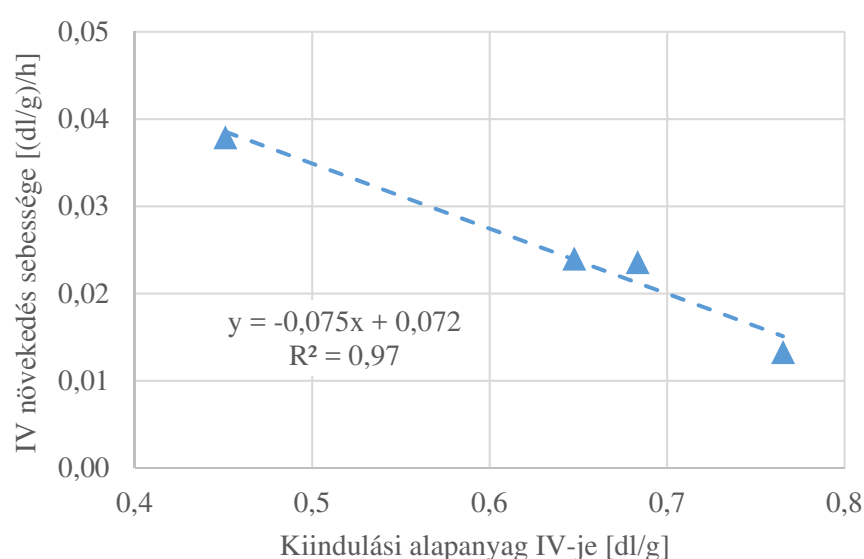
A 80. ábra különböző IV-jű alapanyagokon esetén 230 °C SSP reakcióhőmérséklet alkalmazásával elért IV növekedést szemlélteti.



80. ábra IV növekedés különböző kiindulási IV értékű alapanyagok esetén 230 °C SSP reakcióhőmérséklet alkalmazásával

A vizsgált tartományon a reakcióidő és az elért IV érték között lineáris kapcsolat áll fenn. A 0 óra reakcióidőnél szereplő értékek a minták feldolgozás utáni (SSP reakció előtti) IV értékeket jelölik. A kisebb kezdeti IV értékű minták IV-növekedése nagyobb mértékű, köszönhetően a rövidebb molekulaláncok nagyobb mozgékonyságának, illetve a több láncvégcsoportnak, amelyek a reakció során a kötések kialakulásában részt vesznek.

Amennyiben a kapott pontsorokra (80. ábra) a vizsgált és ábrázolt tartományban (230 °C-os reakcióhőmérséklet, 0-8 óra reakcióidő) egyeneseket illesztünk, akkor azok meredeksége megadja az IV növekedés mértékét, amelyet a 81. ábra mutat be. A vizsgált anyagok esetén az IV növekedés sebessége és a kiindulási IV érték között jó közelítéssel lineáris kapcsolat áll fenn.



81. ábra IV növekedés sebessége különböző IV értékű alapanyagok esetén 230 °C SSP reakcióhőmérséklet alkalmazásával

Összegzés

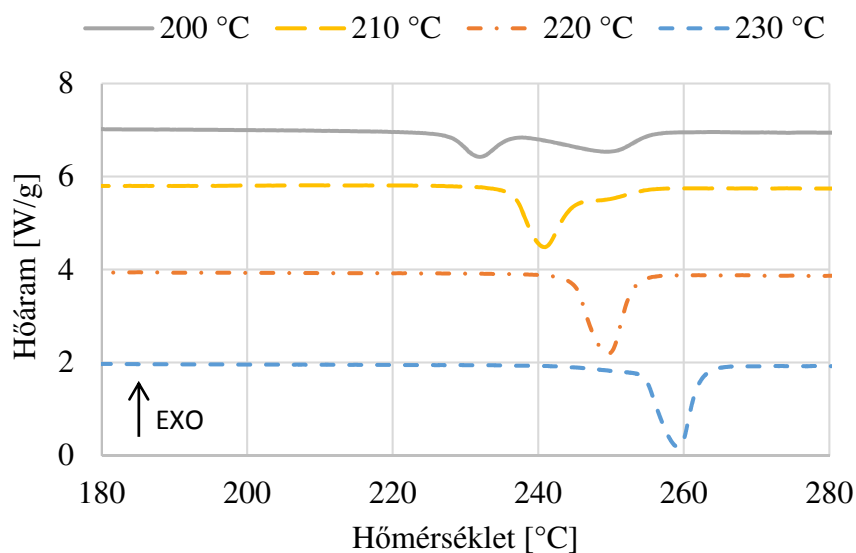
Az SSP reakció hatására bekövetkezett IV növekedés a vizsgált reakcióidő- (0-8 óra) és hőmérséklet tartományban (200-230 °C) lineáris jellegű volt. Az IV növekedés sebessége lineáris kapcsolatban áll a kiindulási alapanyag IV értékével egy adott hőmérsékleten végrehajtott reakció esetén, illetve szintén lineáris kapcsolatban áll a reakcióhőmérséklettel egy adott kiindulási IV értékű alapanyag esetén.

4.3.2. SSP reakció hatására kialakult morfológia

Az SSP reakción átesett minták kristályos szerkezetének jellemzőit (KRF- RAF- és MAF arányok, olvadási hőmérséklet) DSC mérésével vizsgáltam.

DSC görbék

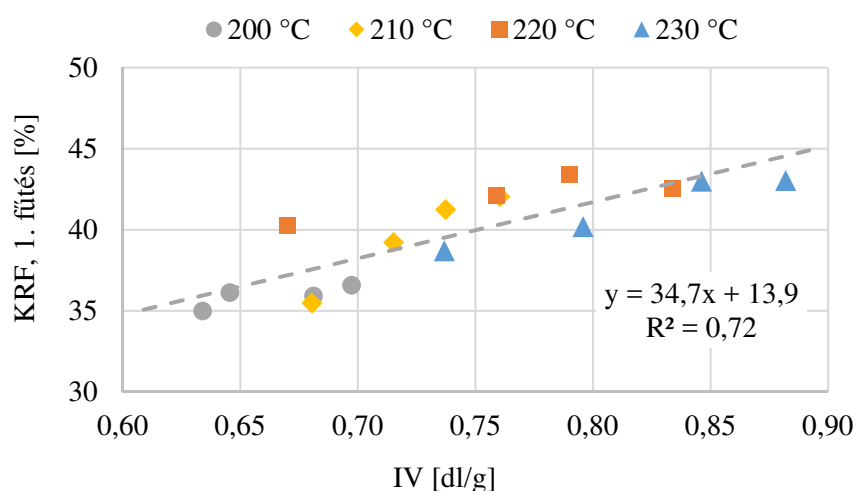
A 82. ábra a minták jellemző DSC görbéinek első fűtési szakaszait szemlélteti az SSP reakció után, nyolc óra reakcióidő esetén. (A többi reakcióidő esetén hasonló jellegű görbék figyelhetők meg.) A 200 és 210 °C-on végrehajtott SSP esetén két olvadási csúcs figyelhető meg a DSC görbéken. Az alacsonyabb hőmérsékletű csúcs a 200 °C reakcióhőmérsékletű minták esetén 223-233 °C között, a 210 °C reakcióhőmérsékletű minták esetén pedig 233-243 °C között található. A két olvadási csúcs oka különböző populációjú kristályok jelenléte. A magasabb hőmérsékletű csúcsok a minták kezdeti kristályosságával vannak összefüggésben, míg az alacsonyabb hőmérsékletű csúcsok az SSP reakció során kialakuló kristályos részek olvadását mutatják. Ez utóbbinak a csúcshőmérséklete és az ehhez tartozó KRF az SSP reakció hőmérsékletének és idejének függvényében változik. Magasabb SSP hőmérsékleteknél már nem jelentkezik két csúcs a minták esetén, 220 °C SSP hőmérséklet esetén az olvadási csúcs 245-250 °C között található, 230 °C SSP hőmérséklet esetén pedig 255-260 °C között. Az egy olvadási csúccsal rendelkező DSC görbék azt bizonyítják, hogy a mintában egy kristályos populáció található. Ez azzal magyarázható, hogy magasabb SSP reakció hőmérsékletek hatására az anyagban a reakció során kialakuló kristályos részek mérete megegyezik az anyagban eredetileg megtalálható kristályos részekével, illetve ezek azonos mértékben növekednek az alkalmazott reakcióhőmérséklet függvényében.



82. ábra. A jellemző DSC görbék első fűtési szakasza (8 óra reakcióidő esetén)

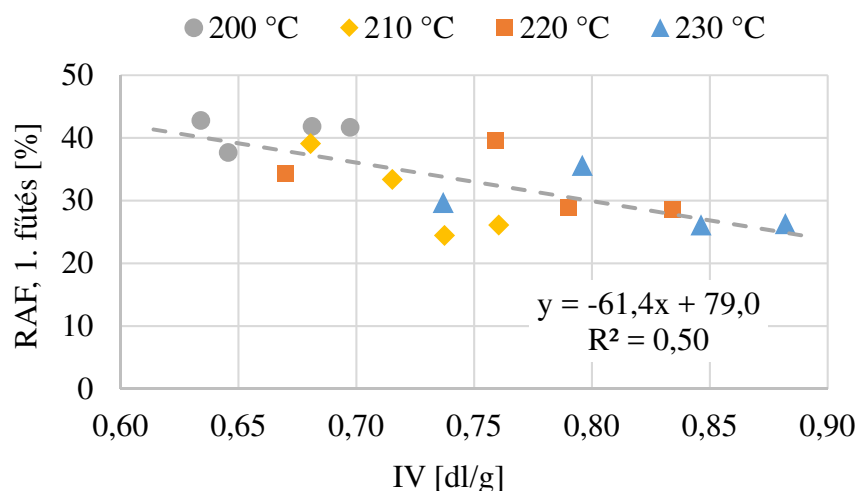
Kristályosodás SSP során, és hatása az anyagszerkezetre, mechanikai tulajdonságokra PET darálék esetén

A 83. ábra a vizsgált minták KRF arányát mutatja az IV függvényében, a DSC mérések első fűtéséből. Az ábrán az összes mérési pont fel van tüntetve, függetlenül az alkalmazott reakcióparaméterektől. A vizsgált minták esetén megfigyelhető egy általános, kizárólag az IV-től való függés: a minták kristályossága az IV növekedésének függvényében lineáris jelleggel növekszik a vizsgált tartományon, amit az IV értékek az SSP reakció idejének és hőmérsékletének függvényében való növekedése okoz. (Az SSP reakció során egy magas hőmérsékletű kristályosodás is végbemegy.)



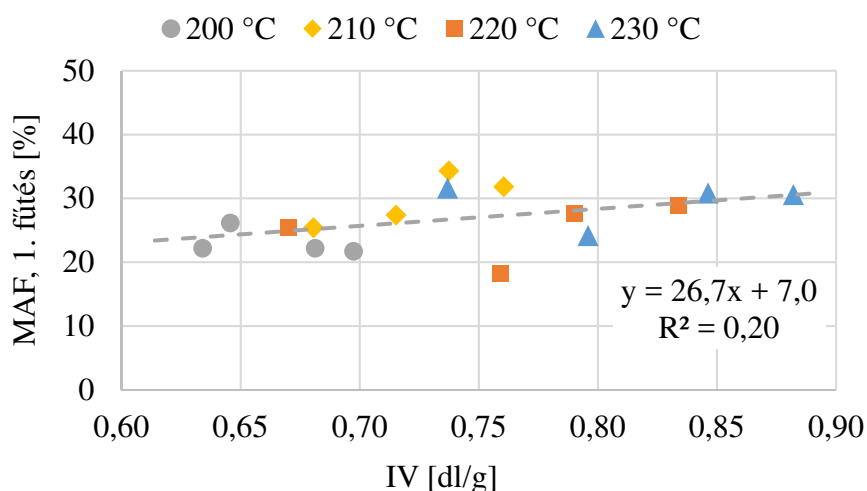
83. ábra KRF az IV függvényében (összes mérési pont)

A 84. ábra az összes vizsgált minta RAF arányát szemlélteti az IV függvényében, a DSC mérések első fűtéséből. A RAF az IV növekedésével lineáris jelleggel csökken, ami a KRF arány növekedésével van összefüggésben. A RAF a kristallitok határfelületén található, és az SSP reakció során bekövetkező utókristályosodás során a kristallitok méretét (és ezáltal részarányát is) növeli.



84. ábra RAF az IV függvényében (összes mérési pont)

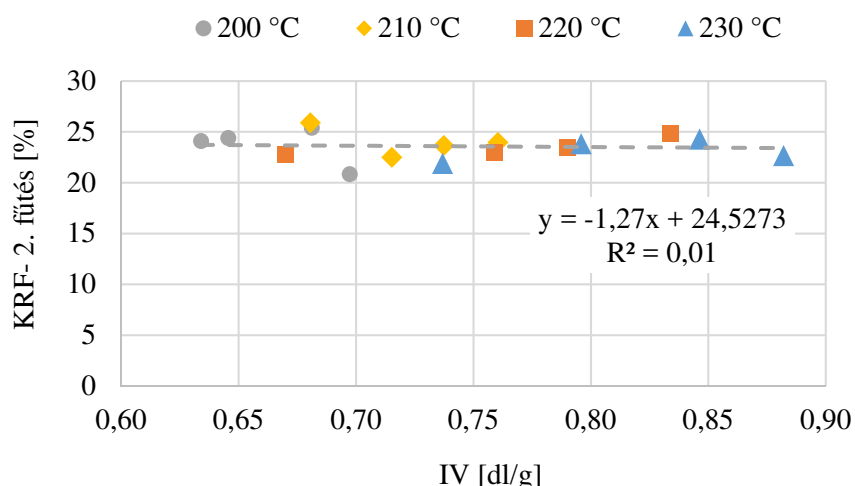
A 85. ábra az összes vizsgált minta MAF arányát szemlélteti az IV függvényében, a DSC mérések első fűtéséből.



85. ábra MAF az IV függvényében (összes mérési pont)

A MAF az IV függvényében kis mértékű emelkedést mutatva, azonban az értékek ingadozása nagy volt. Az SSP reakció és az utókristályosodás során a minták kristályos szerkezete jelentősen megváltozik. A RAF csökkenésével nem csak a KRF arány növekszik, hanem a MAF is, amit a RAF átrendeződése okoz: az SSP reakció során az egyes láncok közti kötések felszakadnak, ezáltal a láncmobilitás, és ezzel párhuzamosan a MAF részarány is növekszik.

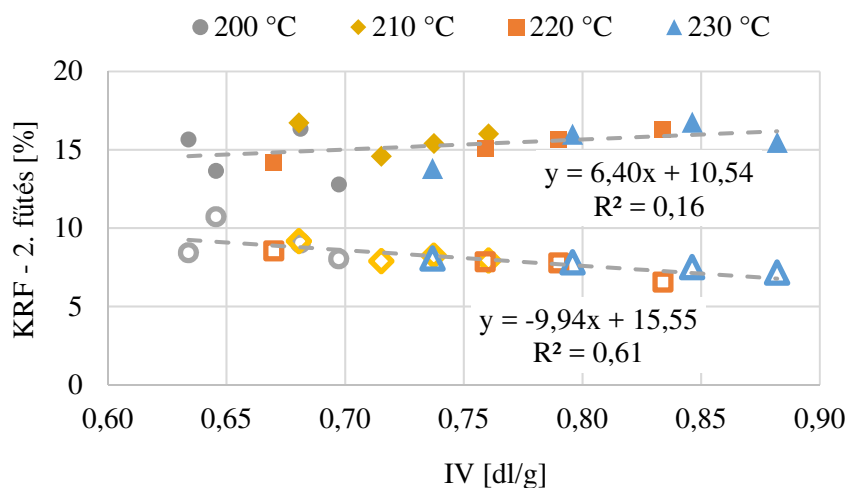
A 86. ábra a DSC mérés második fűtéséből meghatározott KRF arányt szemlélteti az IV függvényében.



86. ábra KRF az IV függvényében különböző reakcióhőmérsékletek esetén

A minták kristályossága az IV függvényében közel állandó, 20-25% között ingadozik. Az azonos hűtési körülmények hatására a minták szerkezetében hasonló mértékű kristályosodás játszódott le, amire az alapanyag molekulahossza nem volt jelentős hatással. Összehasonlítva az első fűtés során mért eredményekkel elmondható, hogy az eltérő reakcióparaméterek miatt jelentős eltérés tapasztalható a KRF arányokban, illetve az utólagos hőkezelés hatására az alapanyag kezdeti kristályossága jelentősen növelhető.

A 87. ábra a második fűtésnél regisztrált olvadási duplacsúcs felbontása után kapott két csúcs KRF értékeit mutatja az IV függvényében.

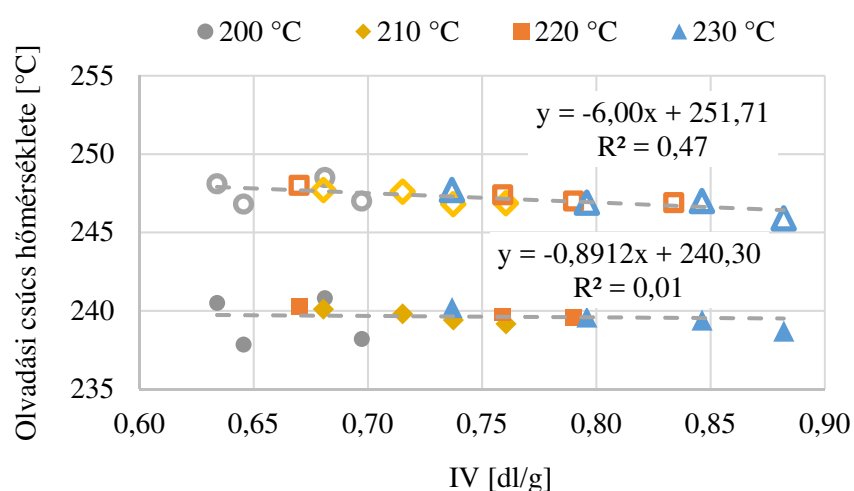


87. ábra Kristályolvadás csúcs felbontása után meghatározott részarányok, különböző reakcióhőmérsékletek esetén (teli jelölök – alacsonyabb hőmérsékletű csúcs, üres jelölök – magasabb hőmérsékletű csúcs)

A teljes kristályosság közel azonos értékű, azonban a két olvadási csúcs méretében kis mértékű, 2-3 %-os változás tapasztalható. Az alacsonyabb hőmérsékletű csúcsnál növekvő, a magasabb hőmérsékletű csúcsnál csökkenő jellegű a változás. A két csúcs kismértékű változása

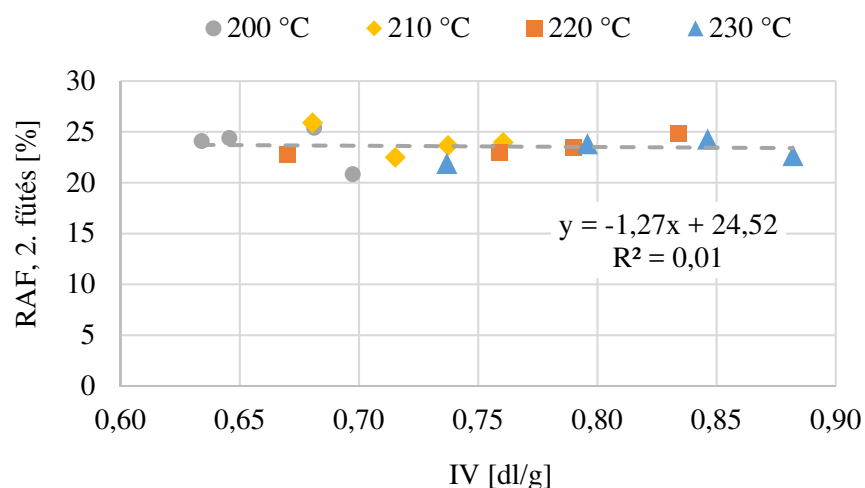
azt bizonyítja, hogy az IV függvényében a kristályos szerkezetben eltérések tapasztalhatók. Az alacsonyabb olvadási csúcs növekedése összhangban van az első fűtés eredményeivel (növekvő KRF arány), és arra utal, hogy a nagyobb IV-jű minták esetén a két különböző populációjú kristályos fázis közül nagyobb a kisebb méretűek részaránya.

A 88. ábra a vizsgált minták kristályolvadási csúcsainak hőmérsékletét mutatja az IV függvényében. A csúcshőmérsékletek csökkenése a kristályok méretének csökkenésére (pl.: lamellák vastagsága) enged következtetni. A KRF arány változásával együtt az eredmények arra utalnak, hogy az IV növekedés függvényében az alacsony olvadáspontú kristályok mérete és részaránya is csökken, míg a magas olvadáspontú kristályok mérete csökken, ellenben a részarányuk, ezáltal a mennyiségük növekszik.



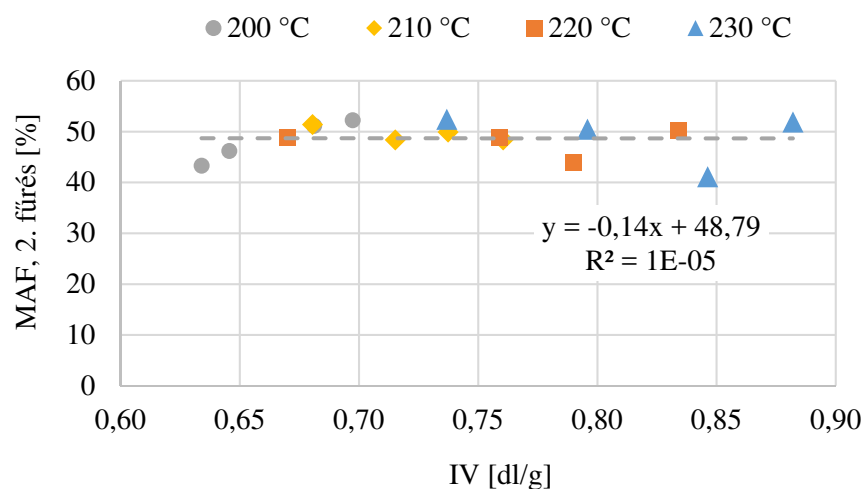
88. ábra Kristályolvadási csúcsok hőmérsékletei különböző reakcióhőmérsékletek esetén

A 89. ábra a minták második fűtésből meghatározott RAF arányát mutatja. Az IV érték függvényében a RAF a KRF arányhoz hasonlóan közel állandó értékű, 20-25 % között ingadozik. A minták kristályosodása a DSC mérés hűtési szakasza során történik meg, ami egy lassú hűtés, ezért a második fűtési szakasz során nem történik sem hidegkristályosodás, sem pedig utókristályosodás. Ennek következtében a RAF a kezdeti kialakult kristályosságtól függ.



89. ábra RAF különböző reakcióhőmérsékletek esetén

A 90. ábra minták második fűtésből meghatározott MAF arányát szemlélteti. Az IV érték növelésével a minták MAF aránya közel állandó, 40-52% között ingadozik. Ez a közel állandó KRF aránynak és RAF aránynak köszönhető.



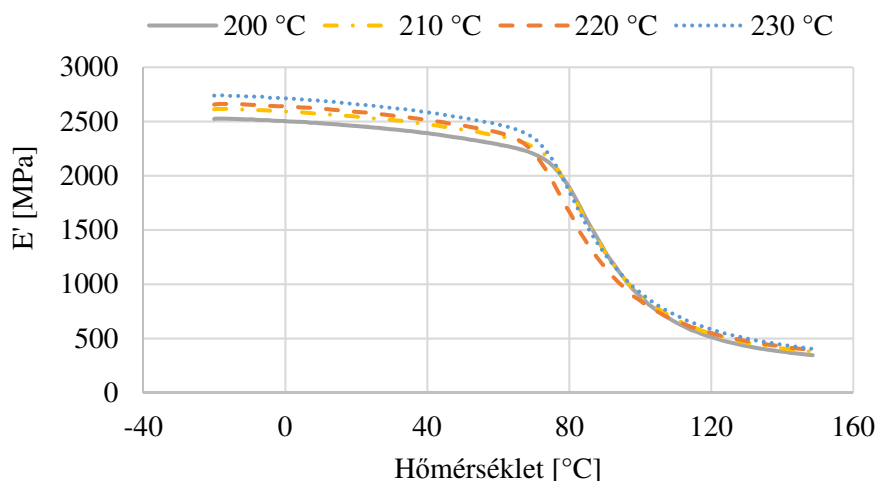
90. ábra MAF különböző reakcióhőmérsékletek esetén

Összegzés

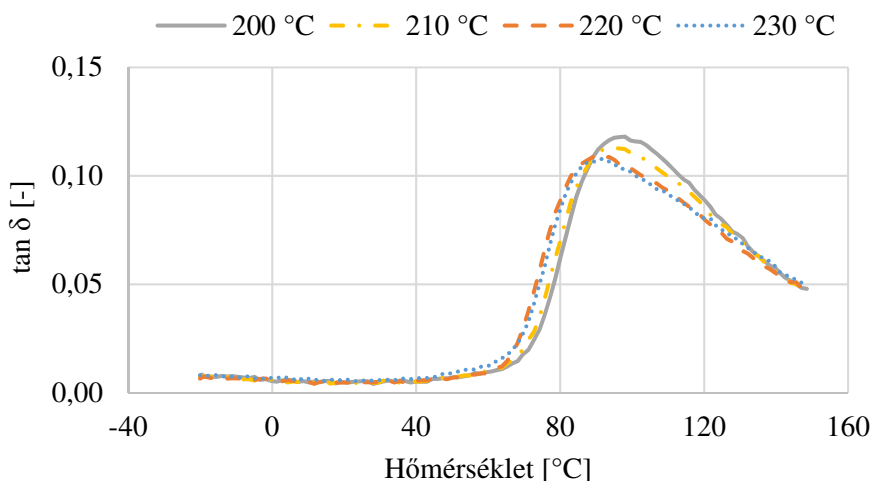
Adott kiindulási IV értékű, de különböző paraméterekkel végrehajtott SSP reakción átesett minták morfológiai vizsgálatai kimutatták, hogy a reakció paramétereitől függetlenül kapcsolat áll fenn bizonyos morfológiai jellemzők (pl.: KRF arány, olvadási csúcs hőmérséklet) és a minták IV értéke között.

4.3.3. SSP reakció hatása a mechanikai tulajdonságokra

Az SSP reakció a morfológiai változások miatt jelentősen módosítja az anyag mechanikai tulajdonságait is. Az SSP folyamaton átesett minták mechanikai vizsgálata közvetlenül a reakció után lehetőséget nyújt a reakció folyamatának a minták merevségére gyakorolt hatásának megismeréséhez. A 91. ábra a minták jellemző tárolási modulusz (E') görbéit, a 92. ábra a minták jellemző veszteségi tényező ($\tan \delta$) görbéit szemlélteti (8 órás SSP reakció után).

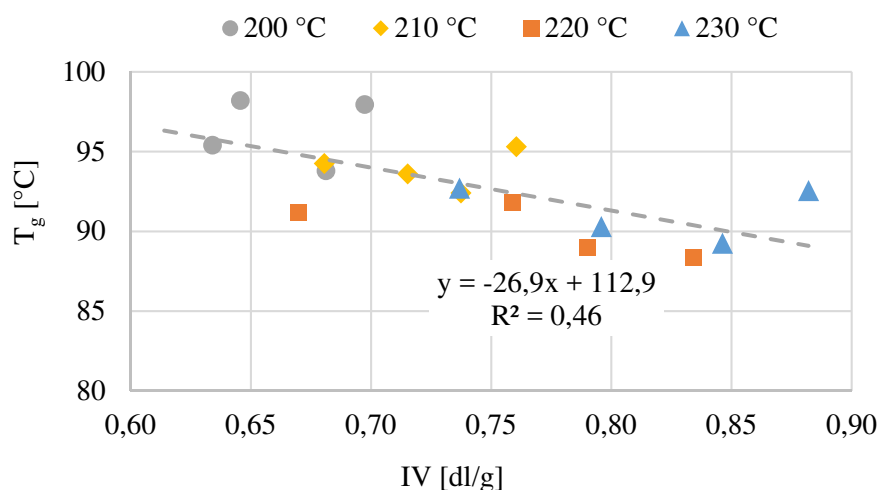


91. ábra Tárolási modulusz különböző reakcióhőmérsékletek esetén



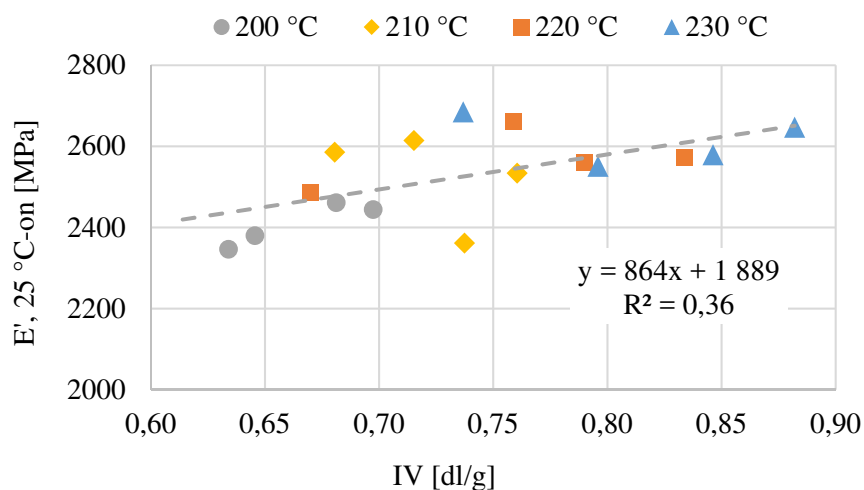
92. ábra Veszteségi tényező különböző reakcióhőmérsékletek esetén

A minták T_g értéke a vizsgált IV tartományon 83-98 °C között változott (93. ábra).



93. ábra T_g különböző reakcióhőmérsékletek esetén

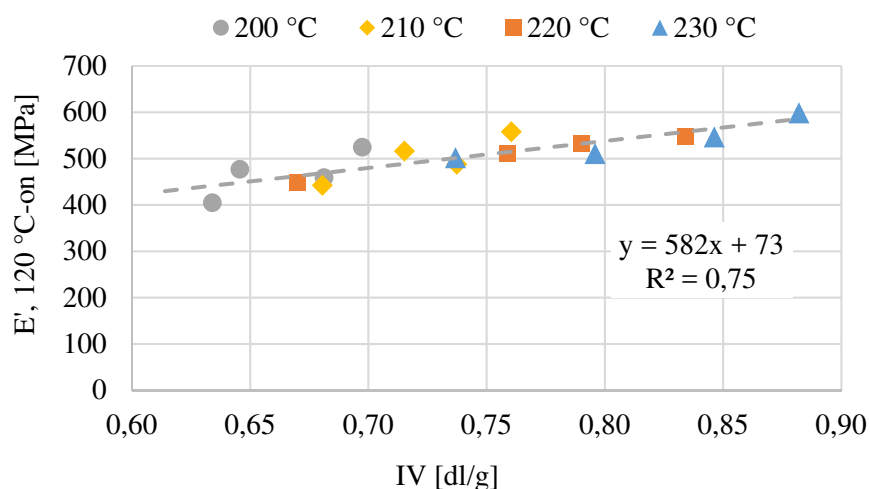
A minták E' vizsgálata T_g hőmérséklet alatt és fölött is megtörtént. A T_g alatti vizsgálati hőmérséklet 25 °C volt, ami szobahőmérsékletű felhasználásnak megfelelő, ezen a hőmérsékleteken mért tárolási modulusokat a 94. ábra szemlélteti. A T_g fölötti vizsgálati hőmérséklet 120 °C volt, ez a vizsgált anyagok esetén meghatározott legnagyobb T_g értéknél (98 °C) minimum 20 °C-kal magasabb, ezen a hőmérsékleteken mért tárolási modulusokat a 95. ábra szemlélteti.



94. ábra 25 °C-on mért tárolási modulus az IV függvényében (összes mérési pont)

A minták modulusza mindkét vizsgált hőmérséklet esetén növekvő jelleget mutat az IV függvényében, azonban 25 °C-on az értékek ingadozása nagyobb. Ez két dologra vezethető vissza: az egyik a KRF arány növekedése az IV függvényében, ami magyarázza a modulusz növekvő jellegét. A másik az amorf részek szegmensmozgása, amely T_g alatt nem indul meg, ezért az amorf részek mintánként változóan rendezett szerkezete (egyres minták esetén több,

rendezettebb láncrész, míg más esetben kevesebb, vagy kevésbé rendezett) a moduluszra gyakorolt hatása eltérő, ez okozza T_g alatt mért modulus nagyobb ingadozását.



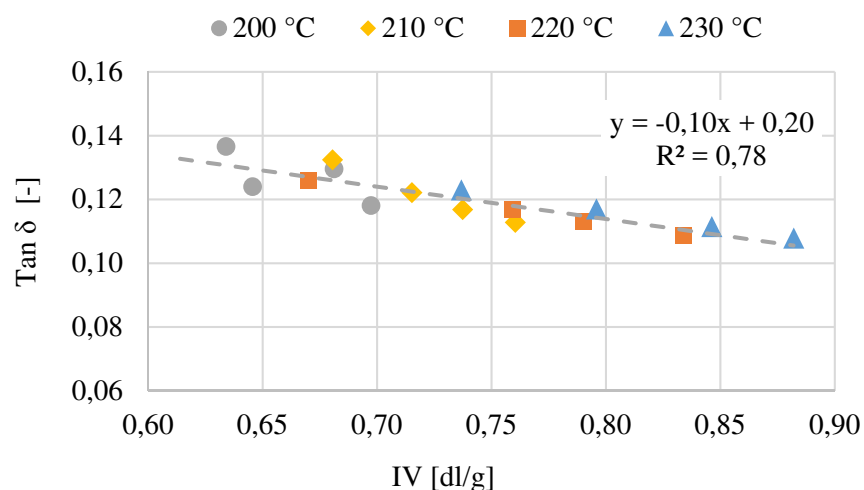
95. ábra 120 °C-on mért tárolási modulusz az IV függvényében (összes mérési pont)

A T_g (80-90 °C) fölött, 120 °C-on mért tárolási modulusz IV függvényében lineárisan növekszik a vizsgált tartományon, mivel a szegmensmozgás már megindult, az amorf részben a láncrészek rendezetlensége növekszik, ezért a moduluszra gyakorolt hatásuk is csökken.

A minták $\tan \delta$ görbéinek csúcsmagasság értékei az IV függvényében csökkennek (96. ábra). Ez a csökkenés a vizsgált IV tartományon lineárisnak tekinthető. A $\tan \delta$ a veszteségi modulusz (E'') és az E' hányadosa, tehát nagyobb $\tan \delta$ érték egy adott anyagnál nagyobb, nem elasztikus komponensre utal, míg kisebb érték esetén nagyobb az elasztikus komponens [99]. A $\tan \delta$ érték csökkenését az E' növekedése, illetve az E'' csökkenése okozhatja. Az E' növekedés a KRF arány növekedésével van összefüggésben, ami a vizsgált minták esetén jelentős mértékű. Az E'' az anyag csillapítását jellemzi, amit legnagyobb mértékben a MAF határoz meg. A vizsgált minták esetén a MAF növekedést mutatott az IV függvényében, ami a $\tan \delta$ növekedését kell okozza. Ez a növekedés azonban kisebb mértékű, mint az E' növekedése, ezért összességében a vizsgált minták esetén a $\tan \delta$ érték csökkenése figyelhető meg.

Összegzés

Az általam alkalmazott eljárással vizsgáltam az SSP reakciónak közvetlenül a mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását. Azonos kiindulási IV értékű, de különböző paraméterekkel végrehajtott SSP reakción átesett minták lineáris kapcsolat áll fenn az elért IV érték, illetve a tárolási modulusz és a veszteségi tényező között, a reakció paramétereitől függetlenül.



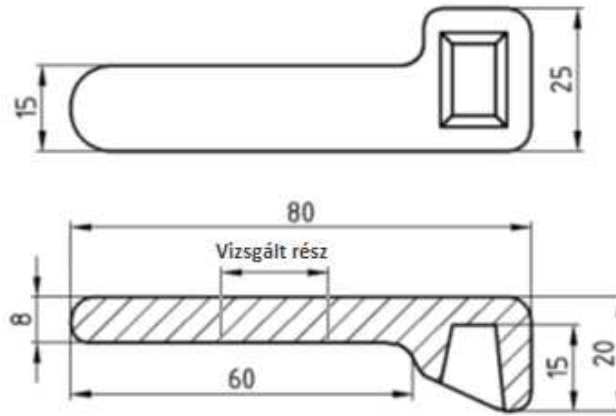
96. ábra $\text{Tan } \delta$ maximuma az IV függvényében (összes mérési pont)

4.4. Reciklált PET alapú habosított termékek előállítása fröccsöntéssel

A habosítás hatékony eljárás lehet a PET újrahasznosításban. A PET a többi tömegműanyaghoz képest jobb szilárdsággal és merevséggel rendelkezik, azonban sűrűsége jelentősen (30-50 %-kal) nagyobb. Habosítással csökkenthető az anyag sűrűsége, amely így már alkalmasabb lehet műszaki célú termékek előállítására.

A habosításhoz a „Dara” alapanyagot használtam fel, amelyből extrudálással regranulátumot készítettem. Az extrúzió LTE 26-44 típusú (Labtech Engineering, Thaiföld), ikercsigás extruderrel történt, az alkalmazott zónahőmérsékletek (garattól szerszámig) 245-280 °C voltak, a csigák fordulatszáma 30 1/perc. Az alapanyag szárítása a feldolgozás előtt 140 °C-on 4 órán keresztül történt.

A habosítási kísérletek során vizsgáltam a fröccsöntési paraméterek hatását a kialakult habszerkezetre és sűrűsége, illetve különböző – endoterm és exoterm – habosítószerekkel előállított habosított termékek tulajdonságait. A vizsgálatokhoz 15 mm x 8 mm keresztmetszetű, gépjármű belső kilincs alakú terméket fröccsöntöttem (97. ábra), amelynek a közepéről kivágott, 10 mm hosszúságú hasábot vizsgáltam.



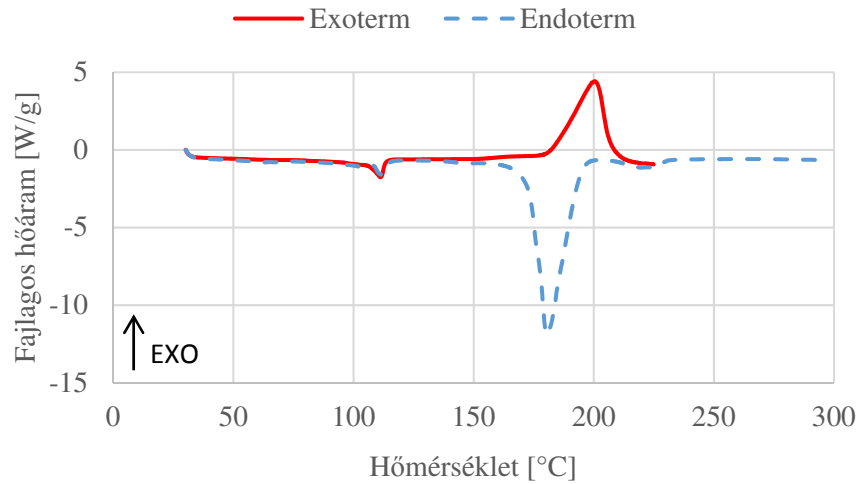
97. ábra Habosított termék geometriája

A kísérlet során endoterm és exoterm habosítószer alkalmazása esetén vizsgáltam a szerszámhőmérséklet hatását a kialakult habszerkezetre. A kísérleti eredmények feltüntetésénél az „Orig” anyagból készült regranulátumot „RPET” jelöléssel, az endoterm habosítóval készült mintákat „Endoterm” jelöléssel, az exoterm habosítóval készült mintákat „Exoterm” jelöléssel azonosítottam. A habosítószereket a gyártó ajánlása alapján 4 m%-ban adagoltam. A fröccsöntés során „lélegző szerszám technológiát” (breath mould technology) alkalmaztam, amely során a befröccsöntés és utónyomás után a szerszámot 0,1 mm-re kinyitottam, így az megszilárduló termékre nem hatott külső nyomás, ami elősegíti a habszerkezet fejlődését. A fröccsöntés során alkalmazott ömledékhőmérséklet 280 °C, a fröccssebesség 40 cm³/s, a beállított utónyomás 150 bar nagyságú és 3 s időtartamú volt. Az utónyomás utáni szerszámnyitás mértéke 0,1 mm, az ideje 20 s volt. A különböző habosítószerekkel adalékolat, illetve az adalékolatlan referencia minták gyártása során alkalmazott szerszámhőmérsékleteket a 6. táblázat tartalmazza. Endoterm habosítószer alkalmazásával a 25 °C alatti, exoterm habosítószer esetén a 45 °C feletti szerszámhőmérséklet alkalmazásával a gyártás nem volt megvalósítható (a darabok megfelelő minőségű fröccsöntése nem volt lehetséges).

6. táblázat Szerszámhőmérsékletek az egyes minták esetén

Referencia minta	Endoterm habosító	Exoterm habosító
6 °C		6 °C
15 °C		15 °C
25 °C	25 °C	25 °C
35 °C	35 °C	35 °C
45 °C	45 °C	45 °C
55 °C	55 °C	
65 °C	65 °C	

A habosítószer DSC görbét a 98. ábra szemlélteti.



98. ábra Exoterm és endoterm habosítók DSC görbéi

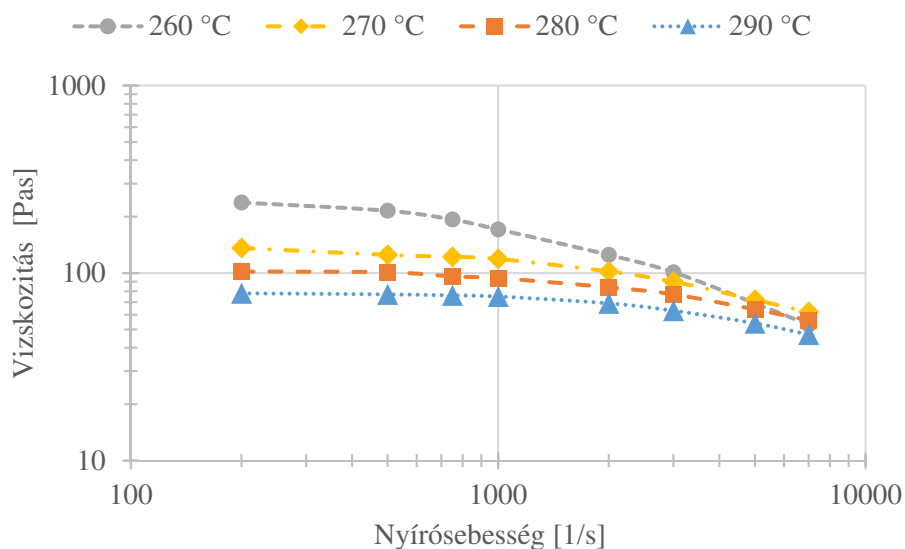
Az exoterm habosító (vörös folytonos vonal) bomlása során 223 J/g fajlagos hőáram szabadul fel, endoterm habosító kék szaggatott vonal) esetén 444 J/g nyelődik el.

A habosítószer bomlása során az endoterm és exoterm reakciók következtében az ömledék hőmérséklete a (17) összefüggés alapján változik:

$$\Delta T_S = \frac{Q_F}{c_S \cdot m_S} = \frac{\Delta h_{FA} \cdot m_F}{c_S \cdot m_S} \cong \frac{\Delta h_{FA}}{c_{PET}} \cdot f_F, \quad (17)$$

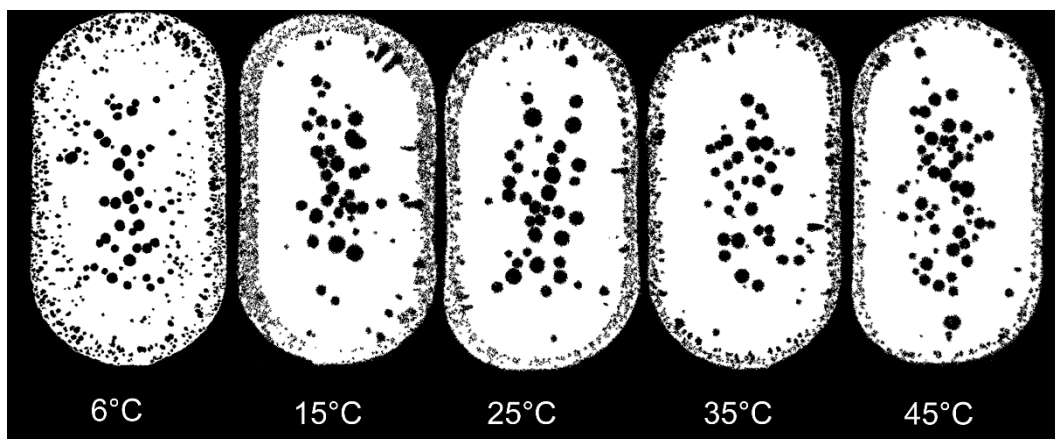
ahol ΔT_S [°C] az ömledék hőmérsékletének változása, Q_F [J] a habosítószer reakciója során leadott, illetve felvett hő, c_S [J/(gK)] a minta fajhője a habosodási hőmérsékleten (ömledékhőmérséklet), m_S [g] a minta tömege, Δh_{FA} [J/g] habosítószer által leadott fajlagos hő a reakció során, m_F [g] habosítószer tömege, c_{PET} [J/(gK)] PET ömledék hőkapacitása (2,02 J/(gK) 280 °C-on) [101], f_F [-] a habosítószer tömegaránya. A minta fajhője (c_S) két összetevőből áll, a PET (c_{PET}) és a habosítószer (c_F) fajhőjéből, azonban utóbbi a kis tömegarány miatt elhanyagolható.

A habosítószer az alapanyaghoz 4 m%-ban lett adagolva, ez a (17) összefüggés alapján 5 °C hőmérséklet növekedést okoz exoterm habosító esetén, illetve 9 °C hőmérséklet csökkenés endoterm habosító alkalmazásánál, ami alapján a kétféle habosítószer alkalmazása esetén a megváltozó ömledékhőmérsékletek között akár 14 °C-os eltérés is lehet. Ez jelentős viszkozitásbeli különbségeket eredményezhet (99. ábra), ami különböző habszerkezet kialakulásához vezethet ugyanolyan feldolgozási körülmények között.

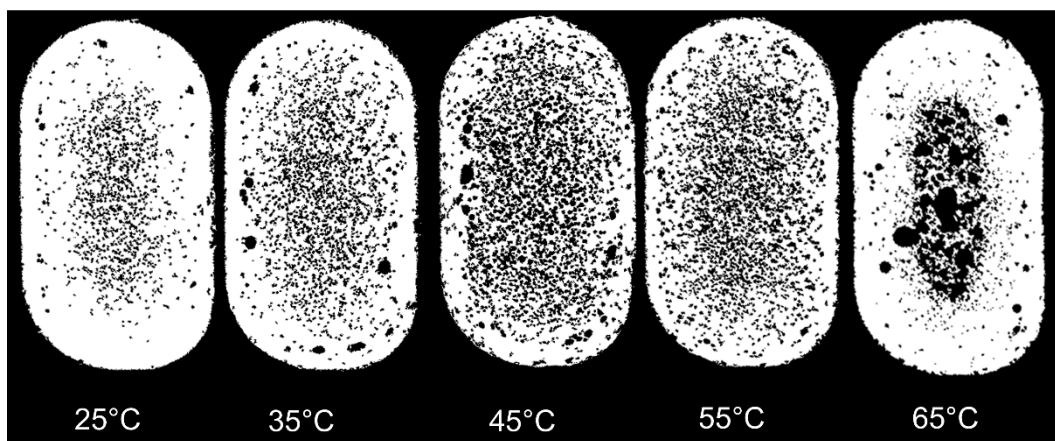


99. ábra Alapanyag viszkozitásgörbéi különböző hőmérsékleteken

A habosítatlan minták sűrűsége $1,36 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ volt minden szerszámhőmérséklet esetén. Az endoterm habosítószer alkalmazásával a minták átlagos sűrűsége $0,96 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ volt, ez 29%-os csökkenés, míg exoterm habosítószer esetén $1,15 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ volt, ez 14%-os csökkenés a habosítatlan mintákhoz képest. A minták sűrűségét jelentősen befolyásolja a gyártás során kialakult habszerkezet. A különböző szerszámhőmérsékleteknél kialakult habszerkezetekről készült CT képek (keresztmetszeti felvétel) exoterm habosító esetén a 100. ábra, endoterm habosító alkalmazása esetén a 101. ábra mutatja.

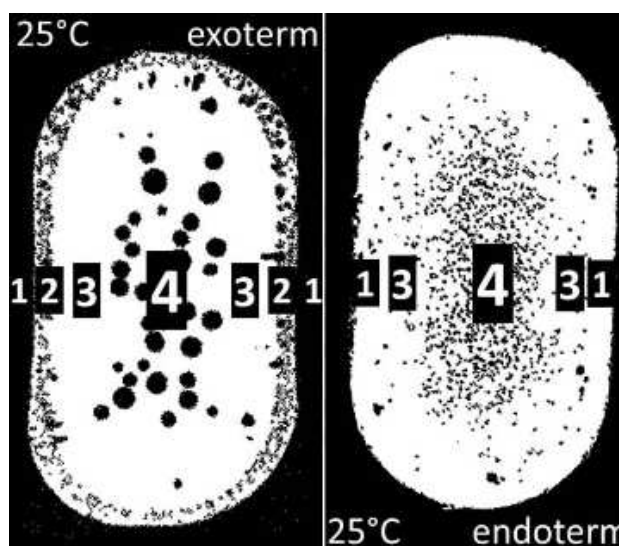


100. ábra Habszerkezetek különböző szerszámhőmérsékleteknél exoterm habosító alkalmazása esetén (CT felvétel)



101. ábra Habszerkezetek különböző szerszámhőmérsékleteknél endoterm habosító alkalmazása esetén (CT felvétel)

A két különböző habosítószer hatására kialakult eltérő habszerkezeteket, illetve az ezeknek megfelelő porozitásokat a falvastagság függvényében a 102. ábra szemlélteti.

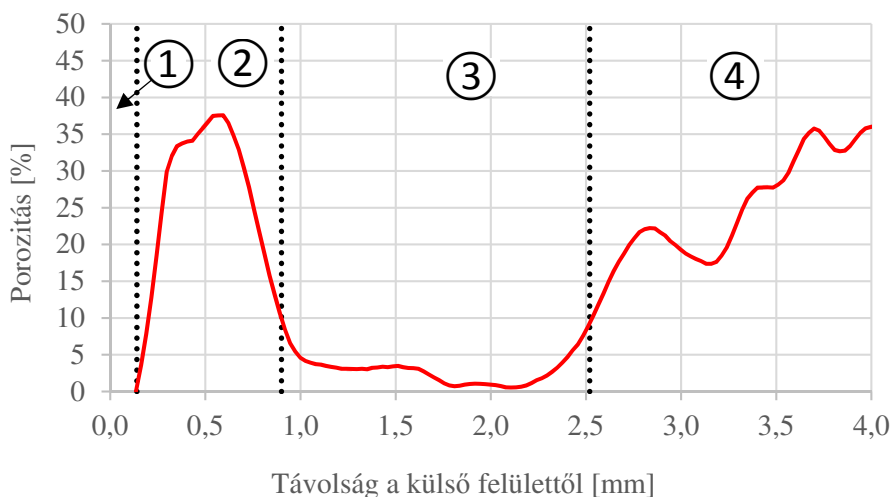


102. ábra Exoterm és endoterm habosító hatása 25 °C-os szerszámban, CT felvételtől készített metszeten, jelölve az egyes rétegeket (1 – tömör héj; 2 – habosodott héj; 3 – átmeneti; 4 – habosodott mag)

Az exoterm habosítószer alkalmazása esetén négy elkülöníthető réteget lehet megfigyelni: egy tömör héj réteget (1), egy nagyszámú, de kisméretű cellával habosodott héj réteget (2), egy átmeneti réteget (3) valamint egy kisszámú, de nagyméretű cellával habosodott mag réteget (4). A vizsgált minták térfogata 1093 mm^3 volt ($109,3 \text{ mm}^2$ keresztmetszet, 10 mm hossz). Ez az exoterm habosított minták esetén $1,26 \text{ g}$, az endoterm habosított minták esetén pedig $1,05 \text{ g}$ mintatömeget jelent. Az exoterm habosítószer a bomlása során 120 ml/g ($120 \text{ cm}^3/\text{g}$) gáz keletkezik, ez a vizsgált mintára nézve 6050 mm^3 gázt jelent. A nagy cellaméretet a nagy nyomású gázzal, valamint az ömledék viszkozitásának csökkenésével magyarázható. A cellaképződéshez szükséges szabad energia a próbatestben megnőtt, és a cellák környezetében a felületi feszültség lokálisan lecsökkent. Az így képződő cellák könnyen

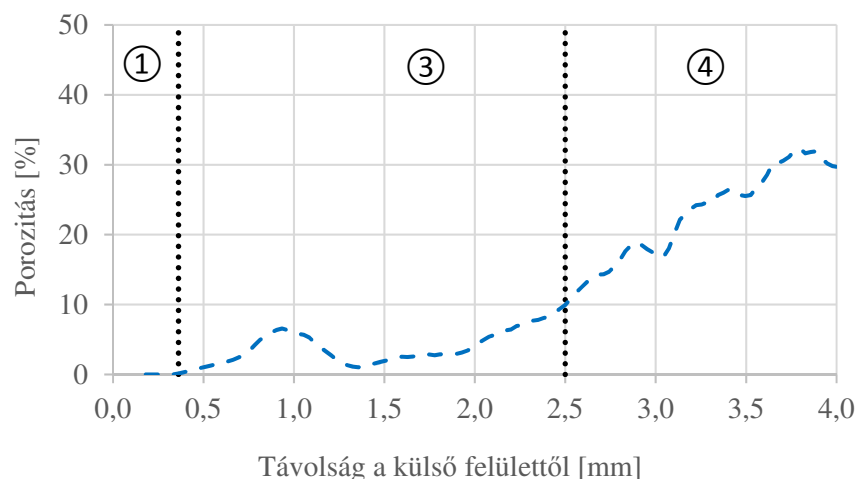
tudtak növekedni diffúzió segítségével. A nagynyomású gáz hatására az ömledékben azokon a helyeken, ahol a viszkozitás viszonylag nagymértékben lecsökkent az egyes cellák mozgékonyasága megnőtt, ezért azok a próbatest felülete felé diffundáltak, a kisebb külső nyomás („breath molding technology”) miatt. A héjrétegben az intenzívebb hűlés miatt az ömledék szilárdsága nagyobb volt, mint a magrészben, ezért a magrészből a felület felé diffundáló cellák mozgása ezen a részen megállt, ezért a héjrétegben a cellasűrűség nagy volt. Az ezen a részen kialakult cellák átlagos mérete a nagy viszkozitás miatt kicsi maradt. Az endoterm habosítószer a bomlás során 50 ml/g (50 ezer mm³/g) gázt fejleszt, kisebb hajtóerőt tud kifejteni, emellett hőt von el a folyamat során, amely nehezíti a cellák növekedését, illetve a felület felé való diffúzióját az ömledék nagyobb viszkozitása miatt. Ezért ebben az esetben csak három réteget lehet megkülönböztetni, egy vastagabb tömör héj réteget (1), egy átmeneti réteget (3) valamint egy nagyszámú, de kisméretű cellájú habosodott mag réteget (4).

A 103. ábra az exoterm habosító esetén kialakult szerkezetek jellemző porozitás értékei láthatók a minták szélétől (0 mm) a közepéig (4 mm). A mintákban négy réteg figyelhető meg. A porozitási görbéken jól láthatók az egyes rétegek mérete, illetve arányai. A minták szélétől 0,2 mm-ig egy nem habosodott, tömör héjréteg (1-es) található, 0,2-1,0 mm között egy habosodott héjréteg (2-es), majd ezután 1,0-2,5 mm között az átmeneti (3-as) réteg, ahol a porozitás nagyon kismértékű (10% alatti). Ezután a minta középső, habosodott magrésze (4-es réteg) található, ahol a porozitás közel megegyezik a héjrétegben mérhetővel.



103. ábra Exoterm habosító hatására kialakult jellemző porozitások a próbatest szélétől (0 mm) a közepéig (4 mm)

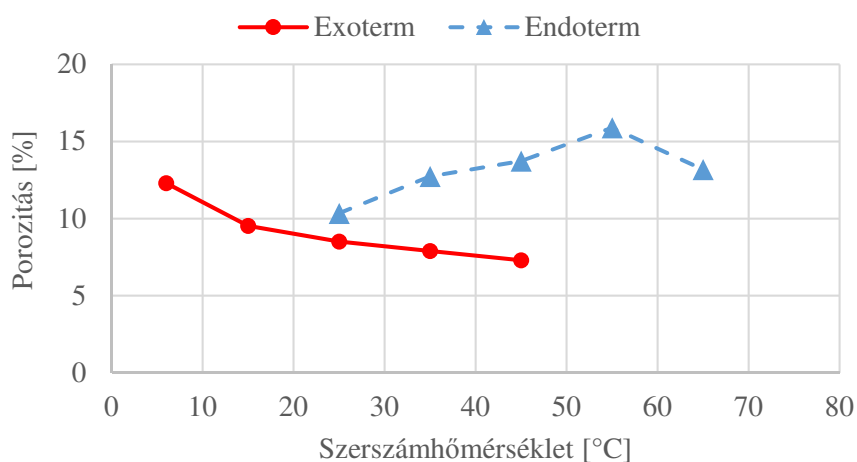
Endoterm habosító esetén (104. ábra) egy tömör, 0,4 mm-es héjréteg (1-es) tapasztalható minden mintánál, majd a porozitás a minta közepe felé folyamatosan növekszik.



104. ábra Endoterm habosító hatására kialakult jellemző porozítások a próbatest szélétől (0 mm) a közepéig (4 mm)

Ha a rétegek típusát az exoterm habosítónál tapasztalhatóhoz hasonlítjuk, akkor a következő az átmeneti (3-as) réteg, ahol kis mértékű, 10 % alatti a porozitás, ez kb. 2,5 mm-ig tart. A minta közepén a habosodott magréteg (4-es) található.

A 105. ábra a vizsgált minták CT vizsgálattal kapott átlagos porozitásai láthatók a szerszámhőmérséklet függvényében.

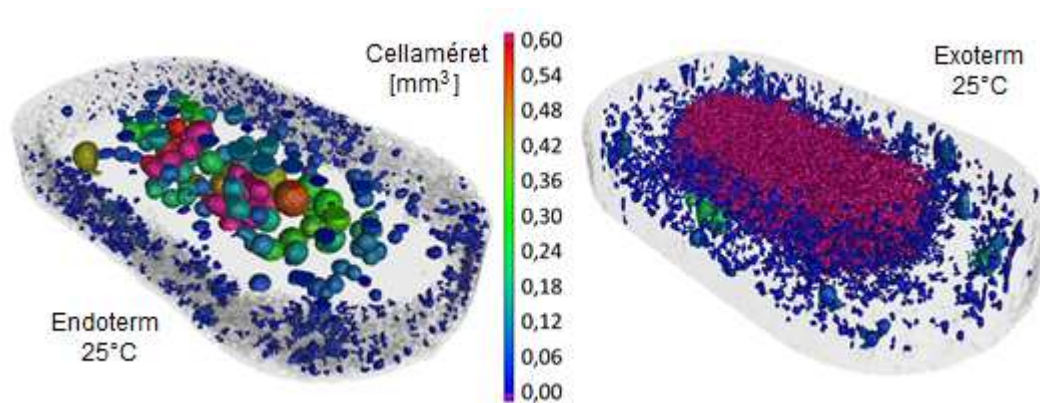


105. ábra Exoterm és endoterm habosító hatására kialakult porozítások a szerszámhőmérséklet függvényében

Nagyobb szerszámhőmérsékletnél az ömledék viszkozitása kisebb, ami segíti a gázcellák terjedését az anyagban. Endoterm habosító esetén kisebb az ömledékhőmérséklet és kevesebb a keletkező gázmennyiség, ezáltal a kisebb nyomás miatt a gázcellák kisebbek, jobban eloszlottabbak a mintában, ami (a kisebb sűrűséggel párhuzamosan) nagyobb porozitást eredményez. Exoterm habosító esetén jelentősen nagyobb mennyiségű gáz keletkezik, amelyek a nagyobb nyomás és a kisebb ömledékviszkozitás miatt nagyobb cellákká állnak össze, illetve

a felület felé mozognak, akár távozhat is a felületen a gáz egy része a nyitott szerszám miatt. Ennek következményeképp a szerszámhőmérséklet növekedésével a minták porozitása folyamatosan csökken.

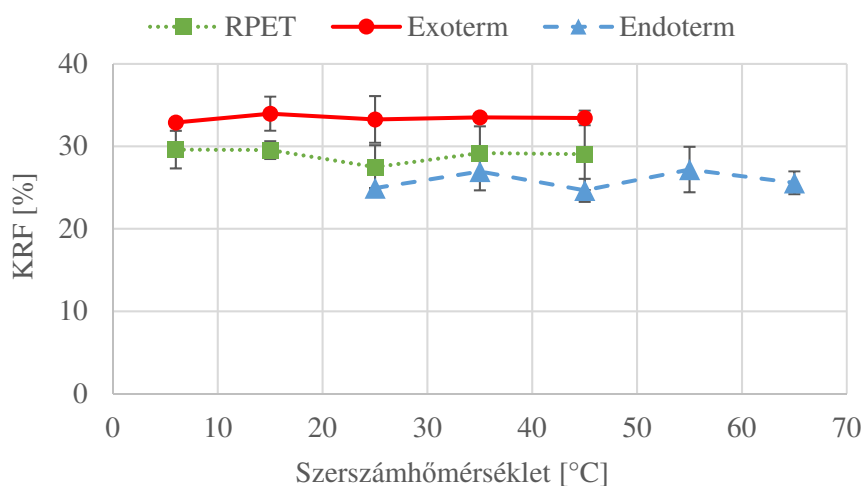
A 106. ábra a két különböző habosító esetén kialakult jellemző cellaszerkezetet és cellaméreteket mutatja a CT vizsgálat alapján. Exoterm habosító esetén nagyobb cellák keletkeztek a mintában, mint endoterm habosító alkalmazásánál.



106. ábra Cellaméretek CT felvételek alapján exoterm és endoterm habosító esetén

A habosított próbatestek kristályszerkezetének vizsgálatához DSC méréseket végeztem. A vizsgálatot a minták középső, habosodott magrészén végeztem el, így a habosodás kristályszerkezetre gyakorolt hatását lehetett vizsgálni, illetve a két habosítószer hatását összehasonlítani.

A 107. ábra a minták KRF arányát szemlélteti a szerszámhőmérséklet függvényében.

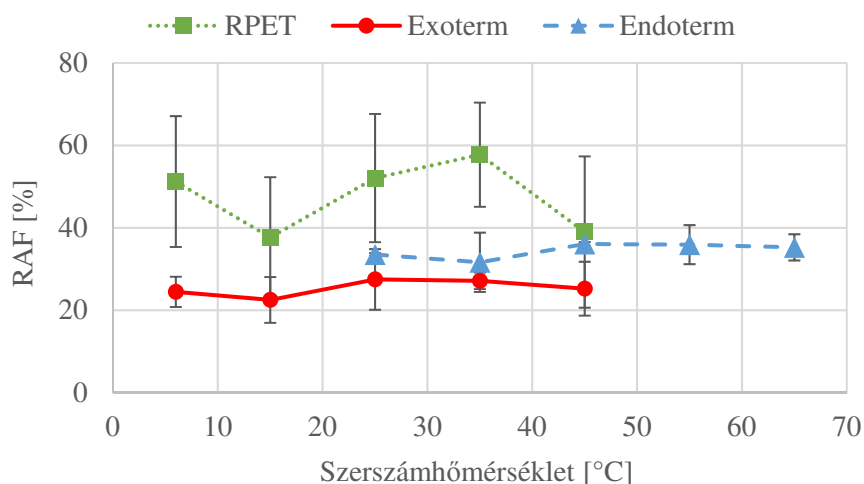


107. ábra KRF a szerszámhőmérséklet függvényében habosítatlan és habosított minták esetén

A minták magrészének vizsgálatakor látható, hogy a habosítószeret nem tartalmazó RPET minták KRF aránya konstans 29% körüli értéket mutat. Az endoterm habosítószeret tartalmazó minták KRF aránya is független a szerszám hőmérsékletétől, azonban a KFR arány

átlagosan 3-4%-kal kisebb a habosítószeret nem tartalmazó mintákhoz képest. A habosítószer bomlása során elvont hő miatt az ömledék hűlése intenzívebb volt, hidegebb ömledék jutott a szerszámba, ezért kisebb mértékű kristályosodás zajlott le. Az exoterm habosítószeret tartalmazó minták KRF arányának értéke 34% körül ingadozik, ami a habosítót nem tartalmazó mintáknál 3-5%-kal nagyobb, ennek két oka lehet. Az egyik a habosító a bomlása során keletkező hőmennyiség, ami megnöveli az ömledék hőmérsékletét, ezáltal nagyobb KRF arány alakult ki a mintákban. A másik a habosodás során kialakult szerkezet, ahol megfigyelhető a termék szélénél egy habosodott héjréteg. Ez szigetelő réteggként funkcionál a termék szélénél, csökkentve az ömledék- és a szerszámhőmérséklet különbségéből adódó hűlési sebességet, ezáltal is több időt biztosítva a kristályosodási folyamat lejátszódásának.

A RAF arányát az egyes mintákban a 108. ábra szemlélteti.

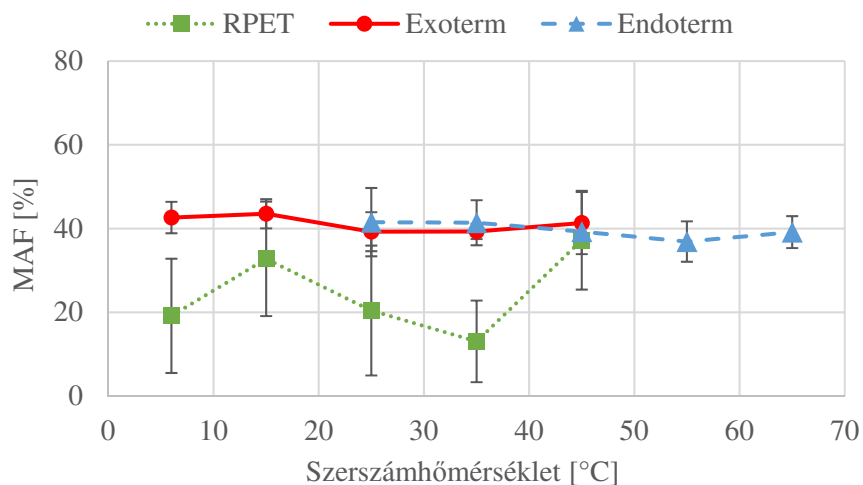


108. ábra RAF a szerszámhőmérséklet függvényében habosítatlan és habosított minták esetén

A RAF kialakulása a kristályos fázisokhoz, azon belül is kristályos fázisok felületéhez köthető, vagyis a kristályos fázisok fajlagos felületének növekedésével feltételezhetően növekszik a RAF aránya egy bizonyos határig. A habosítószeret nem tartalmazó RPET mintákban a RAF 40-60% között, endoterm mintánál 32-36% között, exoterm mintáknál 23-26% között ingadozik a szerszámhőmérséklettől függetlenül. Az egyes minták közti arányok eltérnek a KRF aránya esetén tapasztaltaktól, ennek lehetséges oka az, hogy az eredeti anyagból készült minták nagyobb anyagterfoggal rendelkeznek (nincsenek benne légbuborékok), ezért bár a KRF aránya kisebb, valószínűleg sokkal több, azonban kisebb kristallitból áll, amelyek felület-terfogat aránya nagyobb, mint a habosított minták esetén kialakult kristallitoké.

Az egyes szerszám hőmérsékletekhez tartozó MAF arányokat 109. ábra szemlélteti. Mind az endoterm, mind pedig az exoterm habosítót tartalmazó minták MAF aránya 40% körüli értékű volt. A habosítószeret nem tartalmazó minták esetén ezek az értékek 15-40% között

ingadoztak a szerszámhőmérséklet függvényében. A habosított minták esetén a kisebb RAF-nak köszönhetően a MAF nagyobb arányú, mint az eredeti alapanyag esetén.



109. ábra MAF a szerszámhőmérséklet függvényében habosítatlan és habosított minták esetén

Összegzés

Endoterm és exoterm habosítószer alkalmazásával fröccsöntött PET termékek esetén eltérő habszerkezet alakítható ki. A szerszámhőmérséklet növelésének hatására a minták porozitása is változott, exoterm habosító alkalmazása esetén csökkent, endoterm habosító alkalmazása esetén nőtt. A különböző típusú habosítószerek esetén a morfológiai jellemzők (KRF, RAF és MAF arány) is eltérők voltak, azonban a szerszámhőmérséklet függvényében nem változtak.

5. 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 paraméterektől 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 ütésállóságot. 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.

6. 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 [102].

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 [103].

3. Tézis

Poli(etilén-tereftalát) regranulátum szilárd fázisú polikondenzációs 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 [104].

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 [104].

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 [105].

7. Eredmények hasznosulása

Kutatásomhoz a különböző IV értékű PET alapanyagokat a Jász-Plasztik Kft. (Jászberény) biztosította. A cég számos olyan technológiával rendelkezik, amelyeket értekezésemben ismertettem, az elért eredményeim közül több is alkalmazásra került ezen technológiáknál gyártás-, illetve minőségellenőrzés támogató funkcióban.

7.1. Megvalósult üzemi és félüzemi eredmények

PET újrahasznosítás szilárd fázisú polikondenzációs reaktorban

A doktori képzésem alatt 2017-ben közreműködtem a cég nagyrédei telephelyén egy korszerű PET regranuláló sor telepítésén és beüzemelésén, amelyben szilárd fázisú polikondenzációs (SSP) reaktor segítségével lehetséges az újrahasznosítás során az alapanyag molekulatömegét növelni, illetve képes nagy tisztaságú, 100%-ban élelmiszeripari célra felhasználható regranulátumot előállítani.

Kísérleteim során a gyártásnál használt PET darálékot használtam, ezért mérési eredményeim nagyban segítettek a gyártósor paramétereinek a beállítását.

A gyártósor rendelkezik egy automata reométerrel, amely folyamatos üzemben képes meghatározni az alapanyag IV értékét kalibrálás után. A szoftver kalibrálásához DSC mérésekből kell a kristályosodás egyes paramétereit megadni, amelyhez szintén segítségre voltak az általam elvégzett kísérletek, illetve a mérések validálását IV mérésekkel segítettem.

100%-ban reciklált PET palack gyártása autókemikáliák részére

A cég különböző autókemikáliákat (pl. szélvédő mosó folyadék) állít elő, amelyet saját gyártású fröccsfúvott PET palackba csomagol. Hasonlóan az élelmiszeripari PET palackokhoz, a 100%-ban újrahasznosított alapanyagból történő palackgyártásnál problémát okozhat az alapanyag kis molekulatömege. Erre megoldás az SSP reakcióval gyártott regranulátum, amely molekulatömege a kiindulási palack darálékhoz képest jellemzően 5-10%-kal nagyobb, ezért viszkozitása is.

Az SSP reakción átesett regranulátum fröccsöntési paramétere, illetve a fröccsöntött előforma fúvási paramétere az eredeti anyagtól eltérők, emellett a feldolgozási paraméter ablak nagyon szűk a megfelelő minőségű termék gyártásához. A dolgozatomban vizsgált SSP reakció eredményeiből levont következtetések segítettek a megfelelő gyártási paraméterek beállításában.

Az üzemi tesztek sikeresek voltak, 100%-ban reciklált anyagból történő sorozatgyártásra történő átállás a 2019-es évre várható.

100%-ban reciklált PET palack élelmiszeripari felhasználásra

A cég fröccsfúvással előállít élelmiszeripari csomagolást (PET palack) egy étrendkiegészítőket gyártó cég számára. Ezen terméknél az alapanyag megfelelő IV értéke mellett az élelmiszerral való közvetlen érintkezés miatt kritikus szerepe van az alapanyag megfelelő tisztaságának. Kiemelt szerepe van még emellett a késztermék esztétikájának a jelentős konkurencia miatt.

Hasonlóan az előzőleg bemutatott autókemikália csomagoláshoz, a dolgozatomban ismertetett eredmények ezen terméknél is segítettek a megfelelő technológiai paraméterek beállításában.

Az üzemi tesztek, illetve az élelmiszeripari engedélyek megszerzése jelenleg is folyik. A piaci igények és a jogszabályok figyelembe vételével a sorozatgyártásra történő átállás a 2019-es évre várható.

Többrétegű, habosított csomagolóanyag gyártás

A cég nagyrédei telephelyén több gyártósoron, több tízezer tonna/év kapacitással gyárt többrétegű PET lemezt újrahasznosított alapanyagból, amelyet vákuumformázással élelmiszeripari célú csomagolássá dolgoznak fel. A jelenlegi többrétegű fólia lecserélésére több fejlesztés is irányul, amelyek közül az egyik a többrétegű fólia fedőrétegeinek habosítása, amely a piaci igények kielégítése mellett gazdasági szempontból is előnyös. PET habosítása esetén azonban kritikus az alapanyag IV értéke, amely elég nagy kell legyen a megfelelő habszerkezet kialakulásához. Reciklált alapanyag esetén a megfelelő IV értékét láncnövelő adalékkal, vagy SSP reakcióval érhető el.

Jelenleg is zajlanak a kísérletek mindkét technológia tesztelésével. A dolgozatomban bemutatott habosítási eredmények segítséget nyújthatnak a megfelelő technológia kidolgozásához, amellyel megfelelő minőségű és gazdaságos élelmiszeripari csomagolóanyag állítható elő.

7.2. További hasznosítási lehetőségek

A dolgozatomban bemutatott eredmények segíthetik a reciklált PET műszaki célú felhasználásának elterjedését. Az SSP, mint molekulatömeg-növelési eljárás ma már a piacon elérhető, jól működő ipari technológia, amellyel a reciklált anyag tulajdonságai jelentősen javíthatók. Ez kedvez a fröccsöntéssel előállítható műszaki cikkek (pl. burkolatok, autóiipari- és elektronikai alkatrészek) elterjedésének, amelyet eddig a kedvezőtlen mechanikai tulajdonságok – főleg a gyenge szívósság – gátoltak.

Kiemelt szerephez juthat a reciklált PET habosítással történő feldolgozása, amely eddig az alacsony molekulatömeg miatt kiaknázatlan terület volt. Ezen technológiával lehetséges nagy falvastagságú termékek előállítása, emellett elérhető a tömegműanyagokéval megegyező, vagy akár annál kisebb sűrűségű, de azokét meghaladó mechanikai tulajdonságú termékek előállítása.

8. Irodalomjegyzék

- [1] P. Laura, “We made plastic. We depend on it. now we’re drowning in it,” *Natl. Geogr. Mag.*, no. 6, pp. 48–59, 2018.
- [2] European Commission, “Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions,” 2018.
- [3] N. Malik, P. Kumar, S. Shrivastava, and S. B. Ghosh, “An overview on PET waste recycling for application in packaging,” *International Journal of Plastics Technology*, vol. 21, no. 1. pp. 1–24, 2017.
- [4] F. Awaja and D. Pavel, “Recycling of PET,” *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 7. pp. 1453–1477, 2005.
- [5] L. Buzási, “Magyarország műanyagipara 2017-ben,” *Polimerek*, vol. 07, no. 10, pp. 208–218, 2018.
- [6] K. Pál, “A műanyagipar jelene és jövője Európában,” *Műanyagipari Szemle.*, no. 01, pp. 6–10, 2010.
- [7] G. Bánhegyi, “Műanyag hulladék: elégetni vagy újrafeldolgozni?,” *Műanyagipari Szemle.*, vol. 06, 2004.
- [8] F. Masmoudi, F. Fenouillot, A. Mehri, M. Jaziri, and E. Ammar, “Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly(ethylene terephthalate) (PET),” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 23, pp. 23307–23314, 2018.
- [9] M. Paci and F. P. La Mantia, “Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, no. 1, pp. 11–14, 1999.
- [10] A. Pawlak, M. Pluta, J. Morawiec, A. Galeski, and M. Pracella, “Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate),” *Eur. Polym. J.*, vol. 36, no. 9, pp. 1875–1884, 2000.
- [11] M. Arnoult, E. Dargent, and J. F. Mano, “Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA,” *Polymer.*, vol. 48, no. 4, pp. 1012–1019, 2007.
- [12] R. Androsch and B. Wunderlich, “The link between rigid amorphous fraction and crystal perfection in cold-crystallized poly(ethylene terephthalate),” *Polymer.*, vol. 46, no. 26, pp. 12556–12566, 2005.
- [13] M. Kattan, E. Dargent, and J. Grenet, “Three phase model in drawn thermoplastic polyesters: Comparison of differential scanning calorimetry and thermally stimulated depolarisation current experiments,” *Polymer.*, vol. 43, no. 4, pp. 1399–1405, 2002.

- [14] A. Bartolotta, G. Di Marco, F. Farsaci, M. Lanza, and M. Pieruccini, “DSC and DMTA study of annealed cold-drawn PET: A three phase model interpretation,” *Polymer.*, vol. 44, no. 19, pp. 5771–5777, 2003.
- [15] S. Vleeshouwers and H. E. H. Meijer, “A rheological study of shear induced crystallization,” *Rheol. Acta*, vol. 35, no. 5, pp. 391–399, 1996.
- [16] R. Assadi, X. Colin, and J. Verdu, “Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion,” *Polymer.*, vol. 45, no. 13, pp. 4403–4412, 2004.
- [17] T. Negoro, W. Thodsaratpreeyakul, Y. Takada, S. Thumsorn, H. Inoya, and H. Hamada, “Role of Crystallinity on Moisture Absorption and Mechanical Performance of Recycled PET Compounds,” in *Energy Procedia*, 2016, vol. 89, pp. 323–327.
- [18] L. Incarnato, P. Scarfato, L. Di Maio, and D. Acierno, “Structure and rheology recycled PET modified by reactive extrusion,” *Polymer.*, vol. 41, no. 18, pp. 6825–6831, 2000.
- [19] G. P. Karayannidis and E. A. Psalida, “Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2'-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 10, pp. 2206–2211, 2000.
- [20] P. Raffa, M. B. Coltelli, S. Savi, S. Bianchi, and V. Castelvetro, “Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study,” *React. Funct. Polym.*, vol. 72, no. 1, pp. 50–60, 2012.
- [21] W. Hao, X. Wang, W. Yang, and K. Zheng, “Non-isothermal crystallization kinetics of recycled PET-Si₃N₄ nanocomposites,” *Polym. Test.*, vol. 31, no. 1, pp. 110–116, 2012.
- [22] A. Pegoretti and A. Penati, “Recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibres composites: Effects of hygrothermal aging on the thermo-mechanical behaviour,” *Polymer.*, vol. 45, no. 23, pp. 7995–8004, 2004.
- [23] M. Del Mar Castro López, A. I. Ares Pernas, M. J. Abad López, A. L. Latorre, J. M. López Vilariño, and M. V. González Rodríguez, “Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 3, pp. 884–894, 2014.
- [24] B. Itim and M. Philip, “Effect of multiple extrusions and influence of PP contamination on the thermal characteristics of bottle grade recycled PET,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 117, pp. 84–89, 2015.

- [25] S. A. Cruz, C. H. Scuracchio, L. B. Fitaroni, and C. Oliveira, “The use of melt rheology and solution viscometry for degradation study of post-consumer poly(ethylene terephthalate): The effects of the contaminants, reprocessing and solid state polymerization,” *Polym. Test.*, vol. 60, pp. 236–241, 2017.
- [26] E. Piorkowska and G. C. Rutledge, *Handbook of Polymer Crystallization*. John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2013.
- [27] J. C. Viana, N. M. Alves, and J. F. Mano, “Morphology and mechanical properties of injection molded poly(ethylene terephthalate),” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 12, pp. 2174–2184, 2004.
- [28] 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, pp. 98–107, 2012.
- [29] F. Hamonic, V. Miri, A. Saiter, and E. Dargent, “Rigid amorphous fraction versus oriented amorphous fraction in uniaxially drawn polyesters,” *Eur. Polym. J.*, vol. 58, pp. 233–244, 2014.
- [30] P. G. Karagiannidis, A. C. Stergiou, and G. P. Karayannidis, “Study of crystallinity and thermomechanical analysis of annealed poly(ethylene terephthalate) films,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 5, pp. 1475–1486, 2008.
- [31] B. Wunderlich, “Reversible crystallization and the rigid-amorphous phase in semicrystalline macromolecules,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 3, pp. 383–450, 2003.
- [32] M. L. Di Lorenzo and M. C. Righetti, “The three-phase structure of isotactic poly(1-butene),” *Polymer.*, vol. 49, no. 5, pp. 1323–1331, 2008.
- [33] I. Kolesov and R. Androsch, “The rigid amorphous fraction of cold-crystallized polyamide 6,” *Polymer*, vol. 53, no. 21, pp. 4770–4777, 2012.
- [34] R. Androsch, “Surface structure of folded-chain crystals of poly(R-3-hydroxybutyrate) of different chain length,” *Polymer.*, vol. 49, no. 21, pp. 4673–4679, 2008.
- [35] 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 pp. 2092–2106, 2004.
- [36] C. A. Massa, S. Capaccioli, A. Manariti, and M. Bertoldo, “Study of the cold crystallization of poly(ethylene terephthalate) at the air interface by ATR spectroscopy,” *Eur. Polym. J.*, vol. 60, pp. 286–296, 2014.

- [37] M. Bertoldo, M. Labardi, C. Rotella, and S. Capaccioli, "Enhanced crystallization kinetics in poly(ethylene terephthalate) thin films evidenced by infrared spectroscopy," *Polymer.*, vol. 51, no. 16, pp. 3660–3668, 2010.
- [38] Y. Liu *et al.*, "Lamellar and fibrillar structure evolution of poly(ethylene terephthalate) fiber in thermal annealing," *Polymer*, vol. 105, pp. 157–166, 2016.
- [39] Z. Chen, J. N. Hay, and M. J. Jenkins, "FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization," *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 9, pp. 1586–1610, 2012.
- [40] Z. Chen, J. N. Hay, and M. J. Jenkins, "The kinetics of crystallization of poly(ethylene terephthalate) measured by FTIR spectroscopy," *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 6, pp. 1722–1730, 2013.
- [41] Z. Chen, J. N. Hay, and M. J. Jenkins, "The effect of secondary crystallization on crystallization kinetics - Polyethylene terephthalate revisited," *Eur. Polym. J.*, vol. 81, pp. 216–223, 2016.
- [42] Z. G. Wang, B. S. Hsiao, B. B. Sauer, and W. G. Kampert, "The nature of secondary crystallization in poly(ethylene terephthalate)," in *Polymer*, 1999, vol. 40, no. 16, pp. 4615–4627.
- [43] Z. G. Wang *et al.*, "Correct determination of crystal lamellar thickness in semicrystalline poly(ethylene terephthalate) by small-angle X-ray scattering," *Polymer.*, vol. 41, no. 5, pp. 1791–1797, 2000.
- [44] A. I. Abou-Kandil and A. H. Windle, "The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing," *Polymer.*, vol. 48, no. 17, pp. 5069–5079, 2007.
- [45] X. L. Jiang, S. J. Luo, K. Sun, and X. D. Chen, "Effect of nucleating agents on crystallization kinetics of PET," *Express Polym. Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 245–251, 2007.
- [46] X. . Lu and J. . Hay, "Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)," *Polymer.*, vol. 42, no. 23, pp. 9423–9431, 2001.
- [47] G. Bodor, *A polimerek szerkezete*. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1982.
- [48] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, 1939.
- [49] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. Albuérne, and A. J. Müller, "DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 2, pp. 222–231, 2007.
- [50] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei" *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 10, pp. 212–198, 1940.

- [51] G. Antoniadis, K. M. Paraskevopoulos, D. Bikiaris, and K. Chrissafis, "Non-isothermal crystallization kinetic of poly(ethylene terephthalate)/fumed silica (PET/SiO₂) prepared by in situ polymerization," *Thermochim. Acta*, vol. 510, no. 1–2, pp. 103–112, 2010.
- [52] P. Sajkiewicz, L. Carpaneto, and A. Wasiak, "Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate)," *Polymer.*, vol. 42, no. 12, pp. 5365–5370, 2001.
- [53] W. Gao, X. Ma, Y. Liu, Z. Wang, and Y. Zhu, "Effect of calcium carbonate on PET physical properties and thermal stability," *Powder Technol.*, vol. 244, pp. 45–51, 2013.
- [54] J. D. Menczel and R. B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008.
- [55] M. Reading and D. J. Hourston, *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry. Theoretical and Practical Applications*, Springer Netherlands, 2006.
- [56] S. L. Simon, "Temperature-modulated differential scanning calorimetry: Theory and application," *Thermochim. Acta*, vol. 374, no. 1, pp. 55–71, 2001.
- [57] M. C. Righetti, E. Tombari, M. Angiuli, and M. L. Di Lorenzo, "Enthalpy-based determination of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in semicrystalline polymers. Poly(ethylene terephthalate)," *Thermochim. Acta*, vol. 462, no. 1–2, pp. 15–24, 2007.
- [58] H. Chen and P. Cebe, "Vitrification and devitrification of rigid amorphous fraction of PET during quasi-isothermal cooling and heating," *Macromolecules*, vol. 42, no. 1, pp. 288–292, 2009.
- [59] C. A. Angell, "Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals – strong/fragile patterns and problems," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 131, pp. 13–31, 1991.
- [60] E. Zuza, J. M. Ugartemendia, A. Lopez, E. Meaurio, A. Lejardi, and J. R. Sarasua, "Glass transition behavior and dynamic fragility in polylactides containing mobile and rigid amorphous fractions," *Polymer.*, vol. 49, no. 20, pp. 4427–4432, 2008.
- [61] E. Zuza, A. Lejardi, J. M. Ugartemendia, N. Monasterio, E. Meaurio, and J. R. Sarasua, "Compatibilization through specific interactions and dynamic fragility in poly-(D,L-lactide)/Polystyrene blends," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 209, no. 23, pp. 2423–2433, 2008.
- [62] D. Huang and G. B. McKenna, "New insights into the fragility dilemma in liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 13, pp. 5621–5630, 2001.

- [63] J. Wu, G. Huang, L. Qu, and J. Zheng, "Correlations between dynamic fragility and dynamic mechanical properties of several amorphous polymers," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 34–36, pp. 1755–1759, 2009.
- [64] H. L. O. Junior, A. J. Zattera, and S. C. Amico, "Dynamic mechanical properties and correlation with dynamic fragility of sisal reinforced composites," *Polym. Compos.*, vol. 36, no. 1, pp. 161–166, 2015.
- [65] C. Y. Kao, W. H. Cheng, and B. Z. Wan, "Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 70, no. 10, pp. 1939–1945, 1998.
- [66] H. B. Zhao, X. L. Wang, Y. Guan, X. L. Wang, L. Chen, and Y. Z. Wang, "Block self-cross-linkable poly(ethylene terephthalate) copolyester via solid-state polymerization: Crystallization, cross-linking, and flame retardance," *Polymer*, vol. 70, pp. 68–76, 2015.
- [67] C. R. Nascimento, C. Azuma, R. Bretas, M. Farah, and M. L. Dias, "Chain extension reaction in solid-state polymerization of recycled PET: The Influence of 2, 2'-Bis-2-oxazoline and Pyromellitic Anhydride," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, no. 6, pp. 3177–3188, 2010.
- [68] K. Stein, C. Muhlhaus, E. Bonatz, and H. Versaumer, "Kinetics of Mass Transfer in the Melt Polycondensation of Poly(Ethylene Terephthalate)," *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.*, vol. 22, no. 10, pp. 1413–1427, 1985.
- [69] S. I. Cheong and K. Y. Choi, "Melt polycondensation of poly(ethylene terephthalate) in a rotating disk reactor," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 58, no. 9, pp. 1473–1483, 1995.
- [70] H. Zhong, Z. Xi, T. Liu, Z. Xu, and L. Zhao, "Integrated process of supercritical CO₂-assisted melt polycondensation modification and foaming of poly(ethylene terephthalate)," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 74, pp. 70–79, 2013.
- [71] G. P. Karayannidis, D. E. Kokkalas, and D. N. Bikiaris, "Solid-state Polycondensation of Poly (Ethylene Terephthalate) Recycled from Postconsumer," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 12, pp. 2135–2142, 1993.
- [72] J. Zhao, H. Xiao, G. Qiu, Y. Zhang, N. Huang, and Z. Tang, "Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) modified with isophthalic acid: Kinetics and simulation," *Polymer.*, vol. 46, no. 18, pp. 7309–7316, 2005.
- [73] T. Zhi-Lian, Q. Gao, H. Nan-Xun, and C. Sironi, "Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate): Kinetics and mechanism," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 57, no. 4, pp. 473–485, 1995.

- [74] X. Q. Wang and D. C. Deng, "A comprehensive model for solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate): Combining kinetics with crystallization and diffusion of acetaldehyde," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, no. 14, pp. 3133–3144, 2002.
- [75] J. Scheirs and T. E. Long, "*Modern Polyesters: Chemistry and Technology of polyesters and Copolyesters*" John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2004.
- [76] R. Hagen, "Modeling and Calculation of Reactions and Transport Mechanism in Solid State Polycondensation and their Industrial Applications," PhD Thesis, Technical University of Berlin, 1993.
- [77] F. Welle, "Investigation into cross-contamination during cleaning efficiency testing in PET recycling," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 112, pp. 65–72, 2016.
- [78] F. Mallon, K. Beers, A. Ives, and W. H. Ray, "The effect of the type of purge gas on the solid-state polymerization of polyethylene terephthalate," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, no. 9, pp. 1789–1791, 1998.
- [79] K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, "Modeling of poly(ethylene terephthalate) reactors. IX. Solid state polycondensation process," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 6, pp. 1325–1345, 1990.
- [80] B. Duh, "Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate)," *Polymer.*, vol. 43, no. 11, pp. 3147–3154, 2002.
- [81] D. S. Achilias, E. Karandrea, K. S. Triantafyllidis, A. Ladavos, and D. N. Bikiaris, "Effect of organoclays type on solid-state polymerization (SSP) of poly(ethylene terephthalate): Experimental and modeling," *Eur. Polym. J.*, vol. 63, pp. 156–167, 2015.
- [82] H. Yu, K. Han, and M. Yu, "The rate acceleration in solid-state polycondensation of PET by nanomaterials," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 3, pp. 971–976, 2004.
- [83] D. N. Bikiaris, D. S. Achilias, D. J. Giliopoulos, and G. P. Karayannidis, "Effect of activated carbon black nanoparticles on solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate)," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 12, pp. 3190–3201, 2006.
- [84] 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, pp. 2075–2080, 2000.
- [85] L. M. Matuana, O. Faruk, and C. A. Diaz, "Cell morphology of extrusion foamed poly(lactic acid) using endothermic chemical foaming agent," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 23, pp. 5947–5954, 2009.

- [86] S.-T. Lee and C. B. Park, “*Foam Extrusion - Principles and Practice*” CRC Press, Boca Raton, 2014
- [87] H. Liu, X. Wang, W. Liu, B. Liu, H. Zhou, and W. Wang, “Reactive modification of Poly(ethylene terephthalate) and its foaming behavior,” *Cell. Polym.*, vol. 33, no. 4, pp. 189–212, 2014.
- [88] L. Sorrentino, E. Di Maio, and S. Iannace, “Poly(ethylene terephthalate) foams: Correlation between the polymer properties and the foaming process,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 1, pp. 27–35, 2010.
- [89] A. M. Scamardella, U. Vietri, L. Sorrentino, M. Lavorgna, and E. Amendola, “Foams based on poly(ethylene terephthalate) nanocomposites with enhanced thermal stability,” in *Journal of Cellular Plastics*, 2012, vol. 48, no. 6, pp. 557–576.
- [90] H. Guo, K. Nadella, and V. Kumar, “Effect of intrinsic viscosity on solid-state microcellular foaming of polyethylene terephthalate,” *J. Mater. Res.*, vol. 28, no. 17, pp. 2374–2379, 2013.
- [91] H. Zhong, Z. Xi, T. Liu, and L. Zhao, “In-situ polymerization-modification process and foaming of poly(ethylene terephthalate),” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 21, no. 12, pp. 1410–1418, 2013.
- [92] S. Japon, Y. Leterrier, and J. A. E. Månson, “Recycling of poly(ethylene terephthalate) into closed-cell foams,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 8, pp. 1942–1952, 2000.
- [93] V. Kumar, R. P. Juntunen, and C. Barlow, “Impact strength of high relative density solid state carbon dioxide blown crystallizable poly(ethylene terephthalate) microcellular foams,” *Cell. Polym.*, vol. 19, no. 1, pp. 25–37, 2000.
- [94] C. Fan *et al.*, “Extrusion foaming of poly(ethylene terephthalate) with carbon dioxide based on rheology analysis,” *J. Cell. Plast.*, vol. 52, no. 3, pp. 277–298, 2016.
- [95] J. Quintans, M. Xanthos, S. K. Dey, and U. Yilmazer, “Melt viscoelasticity of polyethylene terephthalate resins for low density extrusion foaming,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 3, pp. 554–566, 2000.
- [96] R. Guan, B. Wang, and D. Lu, “Preparation of microcellular poly(ethylene terephthalate) and its properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 88, no. 8, pp. 1956–1962, 2003.
- [97] F. J. Gomez-Gomez *et al.*, “Influence of the injection moulding parameters on the microstructure and thermal properties of microcellular polyethylene terephthalate glycol foams,” *J. Cell. Plast.*, vol. 49, no. I, pp. 47–63, 2012.

- [98] F. W. Billmeyer Jr., "Methods for Estimating Intrinsic Viscosity," *J. Polym. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 83–86, 1949.
- [99] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel, *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2004.
- [100] D. Garcia, "Heterogeneous Nucleation of Poly (ethylene terephthalate)," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 22, pp. 2063–2072, 1984.
- [101] "Poly(ethylene terephthalate) (PET) Heat Capacity, Enthalpy, Entropy, Gibbs Energy." [Online]. Available:
https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas_0110.
- [102] B. Molnar and F. Ronkay, "Time dependence of morphology and mechanical properties of injection moulded recycled poly(ethylene-terephthalate)," *Int. Polym. Process.*, vol. 32, pp. 203–208, 2017.
- [103] B. Molnar and F. Ronkay, "Investigation of Morphology of Recycled PET by Modulated DSC," *Mater. Sci. Forum*, vol. 885, pp. 263–268, 2017.
- [104] B. Molnar and F. Ronkay, "Effect of solid-state polycondensation on crystalline structure and mechanical properties of recycled polyethylene-terephthalate," *Polym. Bull.*, 2018.
- [105] 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.