### Válaszok Dr. Belina Károly bírálatára Dr. Ronkay Ferenc György Poli(etilén-tereftalát) újrahasznosítása keverékek és kompozitok fejlesztésével című akadémiai értekezéséről

Először is köszönöm szépen Dr. Belina Károly Professzor Úr bírálói munkáját. Javaslataival, észrevételeivel teljes mértékben egyetértek. Az alábbiakban tételesen válaszolok az általa felvetett – félkövér betűkkel jelölt – észrevételekre, kérdésekre.

#### Véleményem szerint a (17) egyenletben megadott B<sub>K</sub> állandó idő dimenziójú kell legyen. Az értekezésben dimenziómentesként szerepel.

Igen, a dolgozatban elütés történt, a  $B_k$  konstans valóban idő dimenziójú.

Számomra nem teljesen világos a B<sub>K</sub> változása a hőmérséklet függvényében (3. táblázat, 52. oldal). A 200 °C és 210 °C-on meghatározott értékek a vártnak megfelelően csökkennek, ugyanakkor a következő két hőmérsékleten már növekvő értékeket mutat, ami számomra nem igazán látható a 21. ábrán.

A  $B_K$  paraméter bevezetése pontatlan, illetve a **21. ábra** ábrázolásmódja nem a legszerencsésebb. Az ábrán látható, (17) összefüggéssel definiált függvényalakot én alkalmaztam elsőként a különböző hőmérsékleten végzett SSP reakció időfüggésének leírására.

$$IV(t) = IV_{\infty} + \frac{IV_0 - IV_{\infty}}{1 + \left(\frac{t}{B_K}\right)^{A_K}},$$
(17)

ahol IV(t) [dl/g] az adott idejű SSP reakció során kialakuló IV érték;  $IV_0$  és  $IV_\infty$  [dl/g] a 0 és elméleti végtelen időhöz tartozó IV értékek; t [h] az SSP reakció ideje;  $A_K$  [-] és  $B_K$  [h] pedig konstansok,  $B_K$  jelzi a logaritmikus skálán ábrázolt függvény inflexiós pontjához tartozó abszcissza értéket.

A szakirodalomban korábban megjelent, egyenlettel nem definiált, vagy lineáris, másodfokú, illetve hatványtörvényt követő trendek (**b1. ábra** [1]) ugyanis nem minden vizsgált reakcióhőmérséklet esetén illeszkedtek az általam meghatározott kísérleti eredményekre.



b1. ábra A szakirodalomban korábban megjelent közelítő függvények az SSP reakció időfüggésének leírására [1]

A bevezetett összefüggés eredetileg egy – (b1) összefüggéssel leírható – loglogisztikus függvény, amit egyszerűbb hiperbolikus függvénnyé alakítottam, s így szerepel az értekezésben.

$$IV(t) = IV_{\infty} + \frac{IV_0 - IV_{\infty}}{1 + e^{A_K + ln\frac{t}{B_K}}},$$
 (b1)

A (b1) összefüggést logaritmikus időskálán ábrázolva (kikötve, hogy t < 0) megfigyelhető az adatsorokra illesztett görbék szigmoid (logisztikus függvényt követő) alakja (**b2. ábra**).



b2. ábra Az SSP reakció változó IV érték időfüggésére illesztett függvények logaritmikus skálán ábrázolva

A (b1) összefüggés választásának oka – a mérési pontokra történő illeszkedésen túl – a fizikai tartalommal indokolható: az SSP folyamat valójában több lépés összessége [1], amelyek kinetikája eltérő:

- 1. a láncvégi funkciós csoportok (OH és COOH) diffúziója, találkozása és reakciója;
- 2. a reakció melléktermékeinek diffúziója a polimer belsejéből a felszínre;
- a reakció melléktermékeinek diffúziója a polimer felszínéről a környező gázfázisba.

Az SSP folyamat hőmérséklete a különböző lépéseket különböző mértékben befolyásolja [2].

A  $B_K$  konstans tehát a logaritmikusan ábrázolt görbealak inflexiós pontjának helyét adja meg. Egy logisztikus növekedési függvénynek egyetlen inflexiós pontja van, ami ott található, ahol a növekedés eléri a teljes növekmény felét [3]. Ez tehát nem az SSP folyamat indukciós periódusának hosszát jellemzi, nem is maximális sebesség időpillanatát, hanem azt az időértéket, amikor  $IV(t) = \frac{IV_0 + V_\infty}{2}$ .

Ezen időérték a magasabb hőmérsékleten elérhető nagyobb teljes IV-növekedés miatt növekszik, mivel az eredmények alapján a nagyobb félérték-növekmény eléréséhez még gyorsabb reakciók esetén is több idő szükséges. Kivételt képez a 473 K hőmérsékleten történő reakció, amelynek görbéje kis mértékben eltérő jellegű a többiétől: hosszabb indukciós periódussal rendelkezik, sőt még csekély visszaesés is jelentkezett az IV átlagértékében 2 óránál, emiatt a fél-növekmény elérésének ideje ( $B_k$ ) nagyobb lett.

# A feltételezett polikondenzációs reakció esetén tömegváltozás (vízkilépéses reakció a valószínű) lép fel. Kérdésem az lenne, hogy történt-e ilyen jellegű mérés?

A TGA műszer valóban regisztrálta a hőntartás során a tömegadatokat, azonban ezek feldolgozása eddig nem történt meg, mivel a reakció előrehaladását az *IV* érték változásával követtem nyomon. A bíráló javaslata alapján megnézve a különböző hőmérsékletű SSP reakciókhoz tartozó tömegcsökkenési görbéket (**b3. ábra**) megállapítható, hogy valóban további értékes információk nyerhetők belőle. Ezek a további kutatásomban felhasználhatók lesznek az SSP reakció kinetikájának pontosabb leírásához, különös tekintettel arra, hogy ilyen típusú eredmények a szakirodalomban még nem fellelhetők. Itt is jól megfigyelhető például, hogy 473 K hőmérsékleten a legkisebb mértékű a tömegcsökkenés.



b3. ábra A különböző hőmérsékletű SSP reakciókhoz tartozó TGA görbék

### A másik kérdésem ezzel kapcsolatban, hogy mi lehet az oka, hogy szilárd fázisban növekszik az IV, míg az ömledék fázisú extrúzió során az IV csökken, holott az magasabb hőmérsékleten történik.

A polikondenzációs reakció ömledék (melt state polycondensation - MSP) és szilárd fázisban (solid state polycondensation - SSP) egyaránt megvalósulhat. A dolgozat 12. ábráján bemutatott jellemző átalakulások (amelyek attól függően játszódnak le, hogy melyik végcsoportok találkoznak) egyensúlyi reakciók, egyensúlyi állapotban tehát a reakciósebesség megegyező mindkét irányban. Amennyiben a reakció előrehaladását szeretnénk elérni az észter-kötések kialakulásának irányába, a reakció melléktermékeit (főként etilén-glikol, illetve víz) el kell távolítani. Ez a folyamat poliészterek esetében az ömledék fázisban korlátozott, mivel a molekulatömeg növekedését exponenciálisan követő viszkozitás nehezíti az anyag keverését, emiatt egyre nagyobb mértékben gátolja a melléktermékek diffúzióját. A melléktermékek eltávolítása vákuummal vagy inert gázárammal oldható meg. A textilipari szálgyártáshoz szükséges 0,64 dl/g *IV* érték elérhető kizárólag ömledék fázisú polikondenzációval is, azonban a palackgyártáshoz ajánlott 0,75-0,85 dl/g *IV* értékhez már kiegészítő SSP reakciót is alkalmaznak a polimerizációs fok növelésére [4].

Mindezek alapján az extrúzió során tapasztalható *IV* érték csökkenésének egyik oka a magas hőmérsékleten (tipikusan 260°C <) zajló nagy sebességű kémiai reakciókhoz képesti kisebb diffúziós sebesség, ami miatt problematikus a keletkező illékony melléktermékek eltávolítása az ömledékből. Az ömledék állapotú feldolgozás során még csekély mennyiségű (< 50 ppm) víztartalom is hidrolitikus degradációt okoz, ami csökkenti az *IV* értékét [5].

A másik ok pedig a magasabb hőmérsékleten kialakuló termikus (és oxigén jelenlétében fellépő termo-oxidatív) degradáció [6], ami jelentősebb mértékű, mint az alacsonyabb hőmérsékletű szilárd fázisú polikondenzáció esetében [4].

# Másik meghatározó mérési lehetőség az FTIR lenne, amellyel a funkciós csoportok koncentrációjának változása is nyomon követhető lenne. Volt ilyen jellegű vizsgálat?

Valóban több módszer ismeretes, amelyekkel nyomon lehet követni a PET molekulatömegének változását. Ezek egy része a molekulaláncok polimerizációs fokára utaló mennyiséget határoz meg pl. oldat- vagy ömledékviszkozitásból, illetve gélkromatográfiából; más metódusok pedig a láncvégcsoportok koncentrációjának meghatározására irányulnak (pl. FTIR, NMR, titrálást) [7].

Kutatásom során én az oldatviszkozitás módszert választottam, mivel – bár vegyszerigényes – de rendkívül pontos (Az *IV* mérés standard bizonytalansága: 0,015 dl/g) és reprodukálható eredményeket adott, köszönhetően a műszerbe integrált teljesen automatizált oldat-koncentráció beállításnak és az optikai szenzorokkal 0,01 s pontossággal mért kifolyási időnek. Az *IV* mérések eredményét gélpermeációs kromatográfiával (GPC) validáltam.

A kutatás elején többször is kísérleteztem FTIR mérésekkel, mivel ezekből nem csak a molekulaláncok kémiai felépítéséről, így a láncvégcsoportok arányáról, hanem a konformációjukról is nyerhető információ. A szakirodalomban több helyen leírják [8,9], hogy a karboxil-végcsoportok relatív arányát jelző ún. karboxil-index meghatározása során a 3290 1/cm hullámszámnál található, karboxil-csoportra jellemző csúcs és a 2970 1/cm hullámszámnál található referenciacsúcs arányát érdemes tekintetbe venni. Az ATR detektorral felvett spektrumok értékelése azonban nem adott elég megbízható eredményeket, amiben közrejátszhatott a minták (pl. granulátumok) eltérő geometriája,



valamint a végcsoportokra jellemző hullámszámoknál található rendkívül nehezen detektálható és értékelhető csúcsok (**b4. ábra**).

b4. ábra Az SSP folyamat során 230 °C-on, különböző ideig hőntartott minták FTIR spektrumai (kék görbe: 0 h; zöld görbe: 4 h; lila görbe: 6 h; piros görbe: 8 h)

Megjegyezném, hogy ezt a nehézséget mások is érzékelték, több PET-tel foglalkozó kutató is kiemelte, hogy bár a molekulatömeg lényegesen változott a kísérleteik során, az FTIR spektrumokon nem láttak erre utaló szignifikáns változást [10,11].

A szakirodalomban fellelhető olyan kutatások, ahol az FTIR vizsgálatok értékelő eredményt hoztak e tekintetben, ezek általában transzmissziós módban, préseléssel vagy filmöntéssel történő mintaelőkészítéssel történtek, ami változtathat a PET kémiai, illetve fizikai szerkezetén [12].

Az ATR módban történő mérések értékelése során pedig olyan nehezen reprodukálható eljárásokat is használnak, amelynek során pl. a **b5. ábrán** látható csúcsot 8 alcsúcsra választották szét, ezekből hármat karboxil-csoportokhoz, ötöt pedig észtercsoportokhoz kapcsoltak, majd a csúcsok területarányaiból egy sav/észter arányszámot definiáltak, ami korrelációt mutatott a molekulatömeg változásával [13].



b5. ábra A PET FITR ATR detektorral felvett spektrumának értékelése során a karboxilcsoportokhoz tartozó (1697, 1701 és 1713 1/cm) és az észter-csoportokhoz tartozó (1716, 1722, 1729, 1733 és 1738 1/cm) alcsúcsokra történő szétbontás [13]

Mindezek alapján a PET esetében mind az SSP, mind a hidrolízis reakciók minősítésénél – amennyiben végcsoportkoncentrációkat határoznak meg – a titráláson alapuló módszer elterjedtebb [14].

Az izoterm kristályosodás kiértékelésére nem találtam semmilyen utalást az értekezésben. Megtörtént ezeknek az adatoknak az értékelése? A DSC program izoterm hőntartási szakaszaiban megfigyelhető kristályosodási csúcsokat vizsgáltam, azonban a dolgozatban valóban nem szerepeltettem ezen eredményeket.

Ennek fő oka az, hogy az izoterm kristályosítás esetén nem a klasszikus metodikát követtem, amelynek során a kristályosítást addig végezzük, amíg a hőáramgörbe vissza nem tér az alapvonalhoz [15], hanem előre meghatározott diszkrét kristályosítási időket jelöltem ki, amelyek a klasszikus esethez képest bizonyos esetekben rövidnek (10 perc), bizonyos esetben viszont szélsőségesen hosszúnak (5, 10 óra) tekinthetők. Fontos körülmény továbbá, hogy az ömledék állapotból kiinduló kristályosítást ("hot-crystallization") a megszokott 10-15 fokos intervallumnál [16,17] lényegesen szélesebb izoterm kristályosítási hőmérséklettartományban (393-493 K) végeztem el. Az izoterm kristályosítási hőmérséklet eléréséhez a lehető legnagyobb hűtési sebességet (50°C/min) alkalmaztam annak érdekében, hogy a kristályosodás még ne kezdődjön el a hűtési szakaszban. A nagy hűtési sebesség azonban kedvezőtlen hatással van az izoterm szakasz elején tapasztalható tranziens idő mértékére, ezért kis mintatömegeket (6-8 mg) alkalmaztam. A kis mintatömeg viszont kisebb hőeffektusokat generál az átalakulások során. Az alkalmazott mintatömeget és a hűtési sebességet előkísérletek alapján állítottam be.

Mindezek miatt adódtak olyan esetek (pl. magas kristályosítási hőmérsékleteknél), amikor a kristályosodási folyamat olyan lassú, illetve olyan kicsi az exoterm csúcs magassága (0,05-0,50 mW), ami a DSC műszer detektálási határa közelében (peak-topeak noise: 0,02-0,05 mW között változott) található. Az egzakt értékeléshez tartó jel-zaj arány küszöbértékét DSC mérések esetében 2-5 közé becsülik [16], ami saját kísérleteim során nem minden esetben értem el.

Megjegyezném, hogy a kristályosodás végső szakaszában – ahol a másodlagos kristályosodási folyamatok a dominánsak – a hőáramgörbe egzakt értékelése (pl. a sebességi együttható és az Avrami kitevő pontos meghatározása) a műszerérzékenység határa miatt általában nem kivitelezhető [15].

Az általam értékelt – a felfűtési szakaszon detektált – olvadási csúcsok esetében ilyen probléma nem lépett fel, mivel a detektált endoterm csúcsok magassága a 0,5-20 mW tartományba esett.

### A felfűtési sebesség hatására a csúcshőmérséklet lényegesen megváltozik (28. ábra). Az olvadási görbealak mennyire változott, azaz a kisebb sebességeknél nem következett be lamella vastagodás?

Az értekezésben a **28/a. ábrán** az 1. halmazba sorolt rendezett részek olvadási entalpiájából számolt kristályos részhányad, a **28/b. ábrán** pedig az olvadási endoterm csúcshőmérséklet felfűtési sebességfüggése látható, 423 K izoterm kristályosítási hőmérsékleten 3 órán keresztül kristályosított minták esetén.

Ismert tény, hogy DSC vizsgálat során a felfűtési sebesség befolyásolhatja a minták megfigyelhető olvadási hőmérsékletét (a nagyobb sebesség a növekvő hőmérséklet irányába), egyrészt a műszer termikus késése, másrészt – különösen polimer minták esetében – a kis hővezetési tényező hatására a mintában kialakuló hőmérsékletgradiens miatt [19]. Jelen esetben megállapítható, hogy a kristályolvadási csúcshőmérséklet 5-15 K/min felfűtési sebesség között növekszik (437,8 K-ről 441,0 K hőmérsékletre), 15-25 K/min sebesség között viszont csökken (439,2 K hőmérsékletre). Így valószínűsíthetően a csúcseltolódásnak nem kizárólag méréstechnikai okai vannak (a mintatömeg megegyező volt).

A **b6/a ábra** a különböző felfűtések esetén mért, az 1. halmazba sorolt endoterm csúcsokat mutatja a hőmérséklet függvényében, ezen megfigyelhető a csúcshőmérsékletek tolódása. (A csúcsok jobb összehasonlíthatósága érdekében nem a hőáram görbéket, hanem a fajlagos hőkapacitás görbéket ábrázoltam). Az olvadási hőmérsékletet, illetve annak eloszlását a PET kristályos képződményeinek jellemzői (geometria jellemzők, tökéletesség) határozzák meg. Lamellás szerkezetet feltételezve a – dolgozatban (2) összefüggéssel jelölt – Gibbs-Thomson összefüggés teremt kapcsolatot az olvadási hőmérséklet és a lamellavastagság között [20].

Az olvadási görbealakok összehasonlíthatósága érdekében a **b6/b. ábrán** a kristályos részfázis olvadása során megfigyelhető átalakulás relatív mértékét ábrázoltam a hőmérséklet függvényében. A görbéket egymáshoz képest úgy toltam el, hogy a kezdeti (1% átalakuláshoz tartozó) hőmérsékletek egybeessenek. Megállapítható, hogy a görbék jellege hasonló, a teljes átalakulás minden esetben 35-42 K hőmérséklettartományban zajlott le, a 20-80 % átalakulási tartományban pedig a lineárissal közelített görbék meredeksége minden esetben 7,7-9,7 %/K közé esett. Mindezek alapján jelentős kristályos jellegbeli változást a felfűtés során nem valószínűsítek.



b6. ábra a: Az 1. halmazba sorolt olvadási endotermek alakja; b: az 1. halmaz kristályos fázisának olvadási aránya különböző felfűtési sebességek esetében

Elméletem szerint ez az 1. halmaz másodlagos kristályosodás során alakul ki, s a különböző izoterm kristályosítási hőmérsékleteket követő felfűtésekkel meghatározott Hoffman-Weeks görbéjének meredeksége tipikusan egy körüli érték. Ez arra utal, hogy az izoterm kristályosítási hőmérséklet növelésének hatására a lamella stabilizálódása nem vastagodással, hanem egyéb mechanizmusokkal (pl. szélesedéssel) valósul meg [21].

Vizsgálataim alapján a felfűtési sebesség növelésének hatására az 1. halmaz kristályos részaránya nő, a 3. halmazé viszont csökken. Feltételezhető tehát, hogy az 1. halmaz részben átalakul – a lényegesen nagyobb olvadási hőmérsékletű – 3. halmazzá, az átalakulás aránya pedig növekvő felfűtési sebességnél csökken (**VII. Melléklet, VII/7/a ábra**), mivel kisebb az átalakulásra rendelkezésre álló idő.



VII/7. ábra a) X<sub>3</sub> felfűtési sebesség függése IV=0,80 dl/g anyagnál, 423 K / 3h kristályosítás után

Mindezek alapján feltételezhető, hogy a felfűtés során az 1. halmazba sorolt endoterm csúcsnál nem csupán olvadás, hanem átkristályosodás történik, ami egybevág a vonatkozó szakirodalommal [22–24].

A másik kérdésem ezzel a fejezettel kapcsolatban az, hogy a kristályosítás hőmérsékletének beállása mennyi idő alatt következett be, azaz mekkora volt a tranziens szakasz?

Az alkalmazott mintatömeget (6-8 mg) és a hűtési sebességet (50 K/min) előkísérletek alapján úgy választottam meg, hogy a mintahőmérséklet az izoterm

kristályosítás kezdetén maximum 3 perc alatt  $\pm 1$  K pontossággal beálljon a megadott értékre. A tranziens szakasz tipikus hossza 1 perc alatt volt (**b7. ábra**).



b7. ábra A hőmérséklet beállása során bekövetkező tranziens szakasz ( $IV = 0,99 \text{ dl/g}; T_c = 493 \text{ K}$ )

Az öregített minták esetén az első olvasztás során az észlelt változás az olvadáspontban véleményem szerint nem szignifikáns (1,7 °C; 65. ábra), legalább is a polimereknél szokásos bemérések és sebességek esetén.

Egyetértek a bírálóval, a 2°C-nál kisebb eltérések a DSC-vel mért olvadási hőmérsékeltek esetében valóban nem tekinthetők jelentősnek.

Jelen esetben mérési időpontonként 2, illetve 3 párhuzamos vizsgálatot végeztem (attól függően, hogy a kristályos részarány mekkora szórást mutatott). Ezek egyutas varianciaanalízisét (Analysis of Variance - ANOVA) követő Tukey-féle eljárással páronként elemeztem és kimutattam, hogy melyik időpontokhoz tartozó olvadási hőmérséklet átlagértékek különböznek szignifikánsan (**b1. táblázat**), 95% konfidencia tartományt tekintve. Ez alapján a 700 órás 248,3 °C és a 2153 órás 246,8 °C közötti különbség szignifikánsnak tekinthető.

Időpont [óra]	Elemszám [db]	Átlagérték [°C]	Csoport
0	3	248,4	А
165	2	248,4	А
338	3	248,5	А
490	3	248,5	А
700	2	248,3	A B
970	2	248,2	A B
1171	2	247,9	A B C
1378	3	247,7	B C
1654	2	247,6	B C
1938	2	247,3	C D
2153	2	246,8	D

b1. táblázat A különböző időpontoknál mért olvadási hőmérsékletek Tukey analízise. Az azonos betűjelű csoportba nem sorolt átlagértékek szignifikánsan különböznek.

Az öregítési folyamat egyértelmű változást mutat, ugyanakkor az óceánokban bekövetkező változások modellezésére véleményem szerint csak nagyon korlátozottan alkalmas. Ennek az az oka, hogy a tengervízben állandó hidrolitikus hatással kell számolni, hiszen az anyag minden esetben telített nedvességtartalmú. Érdemes lenne ebben az irányban folytatni a kutatást.

Egyetértek, hogy az általam fejlesztett módszer csak korlátokkal képes modellezi az óceáni felszínen úszó polimerekben bekövetkező változásokat. A bíráló javaslata szerint fogom folytatni a kutatásokat. Ugyanakkor a nedvesség hatását az elvégzett kísérletnél is figyelembe vettem: a mesterséges öregítés során a mintát minden ciklusban heti egy napra sópermetkamrába helyeztem, ami mesterséges tengervízzel működött, illetve a ciklus második részében, a xenon-kamrában is alkalmaztam esőztető alciklusokat, amik a természetes esőt szimulálták. Nedvességtartalom-mérésekkel igazoltam, hogy a minták víztartalma a teljes öregítési során folyamatosan 2000 ppm felett volt. A szakirodalomban továbbá viszonylag konszenzus van abban a tekintetben, hogy a PET szignifikáns hidrolitikus degradációja még nagy nedvességtartalom esetében is csak az üveges átalakulási hőmérséklete felett indul meg [25,26]. Természetes körülmények között ezt az értéket a felszínen úszó palackok hőmérséklete nem, vagy csupán nagyon rövid időszakaszokra érheti el, ezért a mesterséges öregítés során is a black-panel hőmérsékleté f5 °C-ra állítottam.

# Az 1.2.a. tézispont valóban új eredmény, azonban túlságosan specifikusnak tartom, ezért ezt nem fogadom el, különösen a többi tézispont figyelembe vételével.

Az 1.2.a altézispont valóban specifikusabb megfogalmazású a többi altézisnél. A benne szereplő (t.1.2.1) és (t.1.2.2) összefüggés viszont nagyon széles határok között (gyakorlatilag a palack és lemezgyártásra használt eredeti és reciklált PET anyagok teljes tartományában) írja le a kristályosítási idő és hőmérséklet, valamint a kristályos részarány és az *IV* érték közötti összefüggéseket. Az általam 1-es halmazba sorolt endoterm csúcs elemzése alapján felállított altézispontnak közvetlen gyakorlati jelentősége is van: amennyiben egy újrahasznosító technológiai sor végén kristályosító berendezésen megy keresztül az anyag, amelyben a tartózkodási idő és hőmérséklet ismert és állandónak tekinthető, akkor egyetlen DSC mérésből meg lehet becsülni az anyag átlagos molekulatömegérre jellemző *IV* értékét is (az értekezés XII. Melléklete egy példát tartalmaz erre az esetre).

A 4. tézis a PET öregedésének szimulációjával kapcsolatos eredményeket tartalmazza. A tézisben foglalt eredményeket elfogadom, de a tézis címével nem értek egyet. Az öregedés nem tengeri körülmények között történt – legalább is dolgozatban nem erről volt szó.

A kutatásom során fejlesztett mesterséges öregítési módszer tengeri jellegét az öregítési programba beépített ASTM B117 szabvány alapján beállított, ám ASTM D1141 szabvány szerint készített mesterséges tengervízzel üzemeltetett sópermet kamrás cikluselem biztosította. Ennek során a PET hulladék mintát rendszeresen tengervízzel telítettségi állapot közelébe juttattam, s utána helyeztem át a xenon-kamrába, ahol az UV sugárzás beállításánál figyelembe vettem a csendes-óceáni "Nagy-hulladéksziget" helyének tenger felületi átlaghőmérsékletét és az átlagos napfénysugárázási intenzitást.

Végezetül, megköszönve Dr. Belina Károly Professzor Úr támogató véleményét, hasznos és előremutató észrevételeit, kérem a bírálatra adott válaszaim és téziseim elfogadását.

Jászberény, 2022. április 19.

Ronkay Ferenc György

#### Hivatkozott referenciák

- Duh, B.: Semiempirical rate equation for solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate). Journal of Applied Polymer Science, 84, 857–870 (2002). http://doi:10.1002/app.10370.
- [2] Vouyiouka, S. N.; Karakatsani, E. K.; Papaspyrides, C. D.: Solid state polymerization.
   Progress in Polymer Science, 30, 10–37 (2005). http://doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.11.001.
- [3] Goshu, A. T.: Derivation of Inflection Points of Nonlinear Regression Curves -Implications to Statistics. American Journal of Theoretical and Applied Statistics, 2, 268 (2013). http://doi:10.11648/j.ajtas.20130206.25.
- [4] Vouyiouka, S. N.; Karakatsani, E. K.; Papaspyrides, C. D.: Solid state polymerization.
   Progress in Polymer Science, 30, 10–37 (2005). http://doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.11.001.
- [5] Al-AbdulRazzak, S.; Jabarin, S. A.: Processing characteristics of poly(ethylene terephthalate): hydrolytic and thermal degradation. Polymer International, 51, 164–173 (2002). http://doi:10.1002/pi.813.
- [6] Kruse, M.; Wagner, M. H.: Time-resolved rheometry of poly(ethylene terephthalate) during thermal and thermo-oxidative degradation. Rheologica Acta, **55**, 789–800 (2016). http://doi:10.1007/s00397-016-0955-2.
- Silva, M. A.; de Paoli, M. A.: Characterization of poly(ethylene terephtalate) after multiple processing cycles. Journal of Applied Polymer Science, 80, 20–25 (2001). http://doi:10.1002/1097-4628(20010404)80:1<20::AID-APP1069>3.0.CO;2-S.
- [8] Blais, P.; Day, M.; Wiles, D. M.: Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). IV. Surface changes. Journal of Applied Polymer Science, 17, 1895–1907 (1973). http://doi:10.1002/app.1973.070170622.
- [9] Fechine, G. J. M.; Rabello, M. S.; Souto-Maior, R. M.: The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate). Polymer Degradation and Stability, **75**, 153–159 (2002). http://doi:10.1016/S0141-3910(01)00214-2.
- [10] Martínez, J. M.; Eguiazábal, J. I.; Nazábal, J.: Influence of reprocessing and molecular weight on the properties of poly(ethylene terephthalate). Journal of Macromolecular Science, Part B, 34, 171–176 (1995). http://doi:10.1080/00222349508219495.
- [11] Assadi, R.; Colin, X.; Verdu, J.: Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. Polymer, **45**, 4403–4412 (2004). http://doi:10.1016/j.polymer.2004.04.029.
- [12] Kim, S.-G.; Lofgren, E. A.; Jabarin, S. A.: Dispersion of nanoclays with poly(ethylene terephthalate) by melt blending and solid state polymerization. Journal of Applied Polymer Science, 127, 2201–2212 (2013). http://doi:10.1002/app.37796.
- [13] Du, B.; Yang, R.; Xie, X.: Investigation of hydrolysis in poly(ethylene terephthalate) by FTIR-ATR. Chinese Journal of Polymer Science, 32, 230–235 (2014). http://doi:10.1007/s10118-014-1372-6.
- [14] Cruz, S. A.; Zanin, M.: PET recycling: Evaluation of the solid state polymerization process. Journal of Applied Polymer Science, 99, 2117–2123 (2006). http://doi:10.1002/app.22526.

- [15] Lu, X.; Hay, J.: Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate). Polymer, 42, 9423–9431 (2001). http://doi:10.1016/S0032-3861(01)00502-X.
- [16] Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Bikiaris, D. N.; Karayannidis, G. P.: Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of branched and partially crosslinked PET. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 84, 85–89 (2006). http://doi:10.1007/s10973-005-7366-4.
- [17] Wang, G.; Chen, Y.: Isothermal crystallization and spherulite morphology of poly(ethylene terephthalate)/Na+-MMT nanocomposites prepared through solid-state mechanochemical method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **131**, 2611–2624 (2018). http://doi:10.1007/s10973-017-6857-4.
- [18] Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H.-J.: Evaluation of the Performance of a Differential Scanning Calorimeter. In *Differential Scanning Calorimetry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, (2003); pp. 245–257.
- [19] Saeed, R. M. J.; Schlegel, C.; Castaño, R.; Sawafta, R.: Uncertainty of thermal characterization of phase change material by Differential Scanning Calorimetry analysis. International journal of engineering research and technology, 5, 405–412 (2016).
- [20] Zhou, H.; Wilkes, G. L.: Comparison of lamellar thickness and its distribution determined from d.s.c., SAXS, TEM and AFM for high-density polyethylene films having a stacked lamellar morphology. Polymer, **38**, 5735–5747 (1997). http://doi:10.1016/S0032-3861(97)00145-6.
- [21] Xu, J.; Heck, B.; Ye, H. M.; Jiang, J.; Tang, Y. R.; Liu, J.; Guo, B. H.; Reiter, R.; Zhou, D. S.; Reiter, G.: Stabilization of nuclei of lamellar polymer crystals: insights from a comparison of the Hoffman-Weeks line with the crystallization line. Macromolecules, 49, 2206–2215 (2016). http://doi:10.1021/acs.macromol.5b02123.
- [22] Minakov, A. A.; Mordvintsev, D. A.; Tol, R.; Schick, C.: Melting and reorganization of the crystalline fraction and relaxation of the rigid amorphous fraction of isotactic polystyrene on fast heating (30,000 K/min). Thermochimica Acta, 442, 25–30 (2006). http://doi:10.1016/j.tca.2005.11.032.
- [23] Yagfarov, A. S.: The nature of secondary crystallization in polymers. Polymer Science U.S.S.R., 30, 88–95 (1988). http://doi:10.1016/0032-3950(88)90259-6.
- [24] Schick, C.: Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 395, 1589–1611 (2009). http://doi:10.1007/s00216-009-3169-y.
- [25] Allen, N. S.; Edge, M.; Mohammadian, M.; Jones, K.: Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly(ethylene terephthalate). Polymer Degradation and Stability, 43, 229–237 (1994). http://doi:10.1016/0141-3910(94)90074-4.
- [26] Pirzadeh, E.; Zadhoush, A.; Haghighat, M.: Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity. Journal of Applied Polymer Science, **106**, 1544–1549 (2007). http://doi:10.1002/app.26788.