

Poli(etilén-tereftalát) újrahasznosítása keverékek és kompozitok fejlesztésével

Akadémiai doktori értekezés

Dr. Ronkay Ferenc György
okleveles gépészmérnök

Jászberény, 2021

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönöm **feleségemnek** a nyugodt családi háttér biztosítását és szakmai munkám folyamatos támogatását. Köszönöm **szüleimnek** a nevelést és a munkára történő inspirációt.

Köszönöm szakmai-tudományos mentoraim folyamatos támogatását, kiemelten **Prof. Dr. Czigány Tibor** akadémikus és **Prof. Dr. Czvikovszky Tibor** (BME, Polimertechnika Tanszék) iránymutatásait. Köszönöm nekik, valamint **Prof. Dr. Vas Lászlónak** (BME, Polimertechnika Tanszék) a részletes előbírálókat, amelyek segítették a dolgozat végső megformálását.

Köszönöm a Jász-Plasztik Kft. vezetőinek, elsősorban **Kasza Lajos tulajdonos ügyvezető igazgatónak** és gyermekeinek: **Kasza Dórának** és **ifj. Kasza Lajosnak** a fejlesztések irányában tett elköteleződését, a kutatólaboratórium létrehozását és az ipari szemlélet átadását. Köszönöm továbbá az Imsys Kft. ügyvezető igazgatója, **Dr. Varga József** bizalmát, aki megbízott a cég Anyagvizsgáló Laboratóriumának vezetésével.

Hálás vagyok a témában a kutatási témámat támogató, velem együtt dolgozó egyetemi kolléganőknek és kollégáknak, kiemelten **Bordácsné Dr. Bocz Katalinnak** (BME, Szerves Kémia és Technológia Tsz.) és **Dr. Dogossy Gábornak** (SZE, Anyagtudományi és Technológiai Tsz.), akikkel több, mint tíz éve sikeres, közös kutatómunkát folytathatok. Köszönöm a szakmai konzultációkat **Prof. Dr. Marosi Györgynek** (BME, Szerves Kémia és Technológia Tsz.) és néhai **Prof. Dr. Karger-Kocsis Józsefnek**. Köszönöm továbbá a mérési és konzultálási lehetőséget, valamint a vizsgálatokban nyújtott segítséget **Dr. Bodzay Brigittának** (BME, Szerves Kémia és Technológia Tsz.), **Dr. Sajó Istvánnak** (PTE, Szentágothai János Kutatóközpont), **Prof. Dr. Iván Béla** akadémikusnak és **Dr. Szarka Györgyinek** (TTK, Anyag- és Környezetkémiai Intézet) valamint **Prof. Dr. Mertinger Valériának** (ME, Fém-tani és Képlékenyalakítási Intézet) és **Dr. Kristály Ferencnek** (ME, Ásványtani és Földtani Intézet). Köszönök minden segítséget korábbi munkahelyem, a BME Gépészmérnöki Kar Polimertechnika Tanszék többi munkatársának is.

Hálás vagyok a „The Ocean Cleanup” projekt résztvevőinek, név szerint **Laurent Lebreton**-nak és **Dr. Sarah-Jeanne Royer**-nek (University of Hawaii), akikkel közösen kutatjuk a tengeri környezetbe kerülő műanyagok viselkedését és újrahasznosíthatóságát.

Köszönöm PhD hallgatóim konstruktív munkáját **Dr. Király Anettnek**, **Dr. Dobrovsky Károlynak**, **Gere Dánielnek** és kiemelten **Dr. Molnár Bélának**, akivel tanulmányai után lehetőségem nyílt a Jász-Plasztik Kft-nél és az Imsys Kft-nél is együtt

dolgozni. Köszönöm a témával foglalkozó BSc és MSc hallgatóimnak a közreműködést: **Szalay Ferencnek, Iván Georginának, ifj. Kasza Jánosnak, Nagy Dórának, Lovas Zoltánnak, Kozák Mariannak, Kóczán Gábornak és Turfa Eszternek.**

Köszönöm **Jókúti Andrásnak** a BME Felsőoktatási és Ipari Együttműködési Központ iparjogvédelmi vezetőjének a szabadalmunk benyújtásához adott rengeteg segítségét.

Köszönöm a kutatásaimat finanszírozó pályázati lehetőségeket: Országos Tudományos Kutatási Alap posztdoktori (OTKA PD 72722) és kutatói (OTKA K 109224) támogatását, az MTA Bolyai kutatói ösztöndíját (2007-2010), a Nemzeti Kiválóság Program Magyar Zoltán Posztdoktori ösztöndíját (A1-MZPD-12-00819), valamint az NKFI Versenyképességi és kiválósági együttműködés projekt-támogatását (2018-1.3.1-VKE-2018-00017). Köszönöm továbbá a Gazdaságfejlesztési és Innovációs Operatív Programnak, hogy a támogatta nagyértékű Raman mikroszkópunk beszerzését (GINOP-1.2.8-20-2020-00749).

Tartalomjegyzék

Jelölés- és rövidítésjegyzék.....	5
1. Bevezetés	12
2. Irodalomkutatás.....	15
2.1. A PET szerkezete és kristályosodási jellemzői	15
2.1.1. A PET makromolekuláris szerkezete	15
2.1.2. A PET-re jellemző kristályos szerkezet	15
2.1.3. Hőmérséklet-indukált kristályosodás	18
2.1.4. Izoterm kristályosítást követően jelentkező többszörös olvadási csúcsok..	23
2.2. PET habok	26
2.2.1. Polimer habosítási technológiák.....	26
2.2.2. A habok cellaszerkezetét befolyásoló tényezők.....	27
2.3. PET mátrixú polimer blendek és kompozitok	33
2.3.1. PET blendek	33
2.3.2. PET mátrixú mikrokompozitok.....	36
2.3.3. PET mátrixú nanokompozitok.....	37
2.4. Környezeti tényezők hatása a PET anyagszerkezetére.....	39
2.5. A szakirodalom kritikai elemzése, a dolgozat célkitűzései	41
3. Kísérleti rész	45
3.1. Felhasznált anyagok, alkalmazott kísérleti módszerek.	46
3.1.1. Felhasznált anyagok	46
3.1.2. Alkalmazott kísérleti módszerek	48
3.2. A PET szerkezetének változása az újrahasznosítás során	51
3.2.1. A PET molekulatömegének növelése az újrahasznosítás során.....	51
3.2.2. Többszörös endoterm DSC csúcsok szétválasztása és elemzése	54
3.2.3. Az alfejezet rövid összefoglalása	72
3.3. Reciklált PET kémiai és fizikai habosítása	73
3.3.1. Habosításhoz fejlesztett PET alapanyagok.....	74
3.3.2. Alkalmazott fröccsöntési és extrúziós habosítási technológiák	76
3.3.3. Az előállított habok jellemzése	78
3.3.4. Az alfejezet rövid összefoglalása	83

3.4. PET blendek és kompozitok fejlesztése	83
3.4.1. Hibrid mátrixú PET kompozitok fejlesztése	83
3.4.2. Égégátolt reciklált PET nanokompozitok fejlesztése	90
3.4.3. Az alfejezet rövid összefoglalása	98
3.5. PET szerkezetének és tulajdonságainak változása mesterséges öregítés során.....	99
3.5.1. Morfológiai változások az öregítés során	99
3.5.2. Az öregített PET újrahasznosíthatósága.....	104
3.5.3. Az alfejezet rövid összefoglalása	107
4. Összefoglalás.....	108
4.1. Tudományos tézisek	111
4.2. Gyakorlati hasznosulás	117
4.3. További megoldásra váró feladatok	117
Irodalomjegyzék	118
Mellékletek	
I. Melléklet: Az IV érték és az átlagos molekulatömeg közötti összefüggés kísérleti úton történő meghatározása	I/1-3
II. Melléklet: A másodlagos nukleációs folyamatok során lezajló stabilizációs mechanizmusok	II/1-6
III. Melléklet: Felhasznált anyagok technikai adatlapjai	III/1-8
IV. Melléklet: A kísérletek során használt sztenderd mérési módszerek és alkalmazott vizsgálati paraméterek	IV/1-7
V. Melléklet: A DSC kontrolmérések eredményei	V/1-9
VI. Melléklet: Különböző molekulatömegű PET anyagok izoterm kristályosítása után mért DSC görbék csúcshőszeparációinak eredménye	VI/1-10
VII. Melléklet: A 2-5. alcsúcshalmazok részletes elemzése.....	VII/1-11
VIII. Melléklet: Hab cellamérések – A mért látszólagos cellaátmérők korrekciója	VIII/1-2
IX. Melléklet: Hab cellamérések – eloszlások illesztése	IX/1-4
X. Melléklet: Égégátolt nanokompozitok hőfejlődési görbéi	X/1-2
XI. Melléklet: A PET jellemző degradációs mechanizmusai óceáni környezetben	XI/1-2
XII. Melléklet: Példák az eredmények gyakorlati hasznosulására	XII/1-6

Jelölés- és rövidítésjegyzék

Latin betűvel történő jelölések

Jelölés	Megnevezés	Megnevezés angol nyelven	Mértékegység
A	Keresztmetszet területe	Cross-section area	[cm ²]
A_{cs}	Csúcsterület Raman spektrumon	Raman peak area	[-]
a	Lamella alapsíkjának oldalhosszúsága	Edge length of basal lamella plane	[nm]
A^2	Anderson-Darling próbastatisztika	Anderson-Darling statistical test	[-]
a_c	Időkonstans	Time constant	[s]
A_K	Konstans a (17) összefüggésben	Constant in equation (17)	[-]
a_k	Elemi kristálycella oldalhosszúsága	Edge length of unit cell	[nm]
A_{pr}	Preexponenciális tényező	Pre-exponential factor	[-]
b	Lamella alapsíkjának oldalszélesség	Edge length of basal lamella plane	[nm]
B_K	Konstans a (17) összefüggésben	Constant in equation (17)	[-]
b_k	Elemi kristálycella oldalhosszúsága	Edge length of unit cell	[nm]
C	Oldatkonzentráció	Concentration of solution	[g/dl]
c	Gáz koncentrációja az ömledékben	Gas concentration in melt	[kg (gáz)/kg (ömledék)]
Ca	Kapilláris szám	Capillary number	[-]
C_K	Aktiválási energiától függő konstans a (18) összefüggésben	Activation energy dependent constant in equation (18)	[K]
c_k	Elemi kristálycella oldalhosszúsága	Edge length of unit cell	[nm]
$CE\%$	Lánchossznövelő adalék tömegaránya	Mass ratio of chain extender additive	[%]
D	Gömb főkörének átmérője	Diameter of great circle	[mm]
d	Átmérő	Diameter	[mm]
d_{30}	Köb-átlagos átmérő	Volume mean diameter	[mm]
d_{32}	Sauter-átlagos átmérő	Sauter mean diameter	[mm]

$D(d)$	A cellaátmérőkre illesztett normál eloszlás szórása	Standard deviation of normal distribution fitted to cell diameters	[μm]
D_f	Diffúziós tényező	Diffusion coefficient	[cm^2/s]
D_{hkl}	Krisztallitméret	Crystallite size	[nm]
d_{hkl}	Kristályrácscsík távolság	Inter-planar distance of the crystallite	[nm]
D_K	Amplitúdó-konstans a (19) összefüggésben	Amplitude constant in equation (19)	[mW/g]
d_r	Rétegekőzi távolság a Bragg egyenletben	Spacing of the crystal layers (Bragg's law)	[nm]
$E(d)$	A cellaátmérőkre illesztett normál eloszlás várható értéke	Expectation of normal distribution fitted to cell diameters	[μm]
E_K	Pozíciós-konstans a (19) összefüggésben	Position constant in equation (19)	[K]
F	Erő	Force	[N]
$F(x)$	Eloszlásfüggvény	Distribution function	[-]
$FWHM$	Csúcs félértékszélesség	Full width at half maximum	[rad]
f	Részarány	Ratio	[%]
F_K	Félértékszélesség-konstans a (19) összefüggésben	Half-width constant in equation (19)	[K]
G	Gibbs-féle szabadenergia	Gibbs free energy	[kJ]
g_f	Térfogategységre vonatkoztatott térfogati szabadenergia	Bulk free energy per unit volume	[kJ/mm ³]
G_K	Aszimmetria paraméter a (19) összefüggésben	Asymmetry parameter in equation (19)	[-]
H	Entalpia	Enthalpy	[J]
h	Fajlagos entalpia	Specific enthalpy	[J/g]
H_K	Konstans a (20) összefüggésben	Constant in equation (20)	[-]
h_m^0	A tökéletesen kristályos PET fajlagos elméleti olvadási entalpiája	Specific enthalpy of melting for the 100% crystalline PET	[J/g]
h_{mV}	Térfogategységre vonatkozó olvadási entalpia	Melting enthalpy per unit volume	[kJ/mm ³]
HRR	Hőkibocsátási ráta	Heat release rate	[kW/m ²]
HRR_{max}	Hőfejlődés maximum értéke	Maximum of heat release rate	[kW/m ²]
i	Darabszám	Number	[-]

I_K	Konstans a (20) és (21) összefüggésben	Constant in equation (20) and (21)	[-]
IV	Határviszkozitás	Intrinsic viscosity	[dl/g]
j	osztálysám	Class number	[-]
J_K	Konstans a (24) összefüggésben	Constant in equation (24)	[K]
K	Olvadási vonal meredeksége	Slope of melting line	[K/(1/nm)]
K_a	Arányossági tényező	Constant of proportionality	[-]
K_{AV}	Kristálynövekedés-sebességi (Avrami) állandó	Avrami crystallization rate constant	[1/s]
K_K	Konstans a (24) és (25) összefüggésben	Constant in equation (24) and (25)	[K]
k_H	Henry konstans	Henry's law constants	[kg (gáz) / kg (polimer)]
KI	Karbonil-index	Carbonyl index	[-]
L	Röntgenvizsgálattal kimutatható átlagos hosszú periódus	Long period	[nm]
l	Hosszméret	Length	[mm]
l_c	Lamellavastagság	Lamella thickness	[nm]
L_K	Konstans a (27) és (28) összefüggésben	Constant in equation (27) and (28)	[K]
m	Tömeg	Mass	[g]
m_{HW}	A Hoffman-Weeks görbe meredeksége	Slope of Hoffman-Weeks curve	[-]
M_K	Konstans a (27) és (29) összefüggésben	Constant in equation (27) and (29)	[K]
M_n	Szám szerinti átlagos molekulatömeg	Number average molecular weights	[g/mol]
$m_{T_m X}$	A T_m vs. X_m függvény meredeksége	Slope of T_m vs. X_m function	[K/%]
M_w	Tömeg szerinti átlagos molekulatömeg	Weight average molecular weights	[g/mol]
MFI	Ömledék folyásindex	Melt flow index	[g/10 perc]
n	Avrami kitevő	Avrami exponent	[-]
N_0	Cellasűrűség	Cell density	[cella/cm ³]
n_C	A Cross-egyenlet kitevőjére jellemző konstans	Constant of Cross-equation	[-]
N_K	Konstans a (29) és (30) összefüggésben	Constant in equation (29) and (30)	[K]
n_m	Mintanagyság	Sample size	[-]

n_p	Polimer molekulát alkotó ismétlődő egységek száma	Number of repeating units	[db]
O_K	Konstans a (29) és (31) összefüggésben	Constant in equation (29) and (31)	[K]
P	Nyomás	Pressure	[bar]
p	Valószínűség	Probability	[-]
PDI	Polidiszperzitási index	Polydispersity index	[-]
q	Fajlagos hőáram	Specific heat flow	[mW/g]
R	Sugár	Radius	[μm]
R_g	Egyetemes gázállandó	Gas constant	[J/(mol·K)]
r	Gömbi koordináta	Spherical coordinate	[m]
R^2	Determinációs együttható	Coefficient of determination	[-]
$r1, r2, r3$	Különböző hőmérséklettartományú kristályosodási régiók	Temperature regions related to crystallization process	[K]
s	Fajlagos térfogati entrópia	Specific volume entropy	[(J·K ⁻¹)/mm ³]
SST	Tengerfelszíni hőmérséklet	Sea Surface Temperature	[°C]
T	Abszolút hőmérséklet	Absolute temperature	[K]
t	Idő	Time	[h]
$t_{1/2}$	Kristályosodási félidő	Crystallization half-time	[s]
T_∞	Elméleti hőmérséklet, ahol a molekuláris szegmensmozgás megszűnik	Theoretical temperature of ceasing of molecular segmental motion	[K]
T_c	Kristályosítási hőmérséklet	Crystallization temperature	[K]
t_c	Kristályosítási idő	Crystallization time	[h]
T_{cc}	Hidegkristályosodási hőmérséklet	Cold crystallization temperature	[K], [°C]
T_g	Üvegesedési átmeneti hőmérséklet	Glass transition temperature	[K], [°C]
T_m	Kristályolvadási hőmérséklet	Melting temperature	[K], [°C]
T_m^0	Egyensúlyi kristályolvadási hőmérséklet	Equilibrium melting temperature	[K]
T_y	A T_m vs. X_m függvény y-tengelymetszete	y-intercept of T_m vs. X_m function	[K]
TG	Relatív tömeg a TGA vizsgálatnál	Relative mass in the case of TGA measurement	[%]
TTI	Gyulladási idő	Time to ignition	[s]
THR	Teljes hőfejlődés	Total heat release	[MJ/m ²]

V	Térfogat	Volume	[cm ³]
$V\%$	Térfogatrész	Volume fraction	[%]
V_f	Üregfrakció, porozitás	Void fraction	[%]
v	Sebesség	Velocity	[m/perc]
X	Kristályos részarány	Crystallinity	[%]
y_{HW}	A Hoffman-Weeks görbe y-tengelymetszete	y-intercept of Hoffman-Weeks function	[K]
Z	Gáz összenyomhatóságát jellemző tényező	Compressibility factor of the gas	[-]

Görög betűvel történő jelölések

Jelölés	Megnevezés	Megnevezés angol nyelven	Mértékegység
α	Szignifikancia szint	Significance level	[-]
α_k	Kristálytani síkok által bezárt szög	Angle between crystal planes	[°]
β	Lamellaszélesedési tényező	Lamella thickening coefficient	[-]
β_k	Kristálytani síkok által bezárt szög	Angle between crystal planes	[°]
γ	Lamellavastagodási tényező	Lamella widening coefficient	[-]
γ_k	Kristálytani síkok által bezárt szög	Angle between crystal planes	[°]
$\dot{\gamma}$	Nyírósebesség	Shear rate	[1/s]
$\dot{\gamma}_c$	Kritikus átmeneti nyírósebesség	Critical shear rate	[1/s]
δ	Cellafal vastagság	Wall thickness of foam cell	[μm]
η	Dinamikai viszkozitás	Dynamic viscosity	[Pas]
η_0	Nullviszkozitás	Zero shear viscosity	[Pas]
η_∞	Az elméleti végtelen nyírósebességnél jelentkező viszkozitás	Limiting viscosity at infinite shear rate	[Pas]
η_r	Relatív viszkozitás	Relative viscosity	[-]
θ	Diffrakciós szög	Angle of diffraction	[°]
λ	Hullámhossz	Wavelength	[nm]
ξ	Kristályosodási sebesség	Rate of crystallization	[1/s]
ρ	Sűrűség	Density	[g/cm ³]
ρ_{app}	Látszólagos sűrűség	Apparent density	[g/cm ³]

σ	Határfelületi energia, ill. felületi feszültség folyadék-gáz határfelület esetében	Surface energy	[kJ/m ²]
τ	Határfelületi nyírófeszültség	Interfacial shear stress	[MPa]
Φ	Hőmérsékletváltozás sebessége	Rate of heating or cooling	[K/s]
$\psi(x)$	Súlyfüggvény	Weight function	
ω	Szögsebesség	Angular velocity	[1/s]

Anyagok rövidítésjegyzéke

Rövidítés	Megnevezés
ABS	Akrilnitril-butadién-sztirol (Acrylonitrile butadiene styrene)
ATR	Teljes gyengített visszaverődés (Attenuated total reflection)
CE	Lánchossz-növelő adalék (Chain extender)
CO ₂	Széndioxid (Carbon dioxide)
EG	Etilénglikol (Ethylene glycol)
E-GMA	Etilén-glicidil metakrilát (Ethylene-glycidyl methacrylate)
EPDM	Etilén-propilén-dién terpolimer (Ethylene propylene diene terpolymer)
EVA	Etilén-vinil-acetát (Ethylene-vinyl acetate)
FR	Égésgátló adalék (Flame retardant)
GF	Üvegszál (Glass fiber)
HDPE	Nagysűrűségű polietilén (High density poly(ethylene))
HIPS	Ütésálló polisztirol (High impact poly(styrene))
LDPE	Kissűrűségű polietilén (Low density poly(ethylene))
LLDPE	Lineáris kissűrűségű polietilén (Linear low density poly(ethylene))
MA	Maleinsav-anhidrid (Maleic anhydride)
MMT	Montmorillonit agyagásvány (Montmorillonite clay)
N ₂	Nitrogén (Nitrogen)
oMMT	Organofilizált montmorillonit agyagásvány (organo-Montmorillonite clay)
PET	Poli(etilén-tereftalát) (Poly(ethylene terephthalate))
PBT	Poli(butilén-tereftalát) (Poly(butylene terephthalate))
PBT-GS	Poli(butilén-tereftalát-glicidil-metakrilát-sztirol) kopolimer (Poly(butylene terephthalate-glycidyl-methacrylate-styrene copolymer))
PC	Polikarbonát (Polycarbonate)
PE	Polietilén (Polyethylene)
PMDA	Piromellit dianhidrid (Pyromellitic dianhydride)
PP	Polipropilén (Polypropylene)

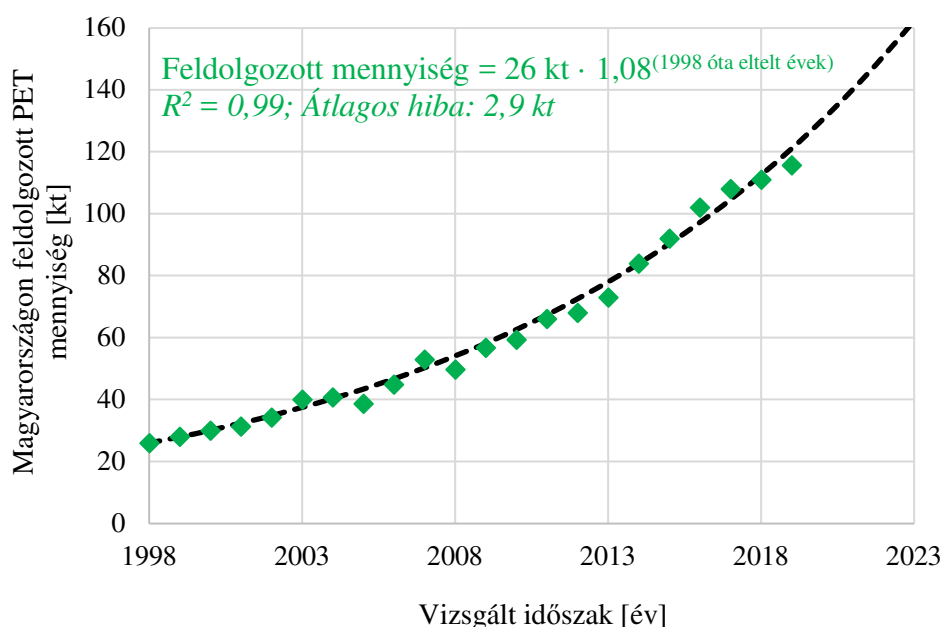
RPET	Reciklált poli(etilén-tereftalát) (Recycled poly(ethylene terephthalate))
scCO ₂	Szuperkritikus állapotban lévő széndioxid (Supercritical carbon dioxide)
SEBS-g-MAH	Maleinsav-anhidriddel ojtott sztírol-etilén-butilén-sztírol blokk kopolimer (Maleic anhydride-grafted styrene-ethylene/butylene-styrene)
TGDDM	Tetraglicidil-diamin-difenil-metán (Tetraglycidyl diamino diphenyl methane)

Egyéb rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Megnevezés
CBA	Kémiai habosítószer (Chemical blowing agent)
DMA	Dinamikus mechanikai analízis (Dynamic mechanical analysis)
DSC	Differenciális pásztázó kalorimetria (Differential scanning calorimetry)
EDS	Energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (Energy dispersive X-ray spectroscopy)
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (Fourier transformation infrared spectroscopy)
GPC	Gélpermeációs kromatográfia (Gel permeation chromatography)
H ₀	Hipotézis (Hypothesis)
HDT	Behajlási hőmérséklet (Heat deflection temperature)
HM _w	Nagy molekulatömeg (High molecular weight)
H-W	Hoffman-Weeks
LM _w	Kis molekulatömeg (Low molecular weight)
LSP	Folyékony fázisú polikondenzáció (Liquid state polycondensation)
MAF	Mobilis amorf fázis (Mobile amorphous fraction)
MSE	Átlagos négyzetes hiba (Mean square error)
PBA	Fizikai habosítószer (Physical blowing agent)
RAF	Merev amorf fázis (Rigid amorphous fraction)
SAXS	Kisszögű röntgen diffrakció (Small angle X-ray scattering)
SSP	Szilárd fázisú polikondenzáció (Solid state polycondensation)
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia (Scanning electron microscopy)
TGA	Termogravimetriai analízis (Thermogravimetric analysis)
WAXD	Nagyszögű röntgen diffrakció (Wide angle X-ray diffraction)

1. Bevezetés

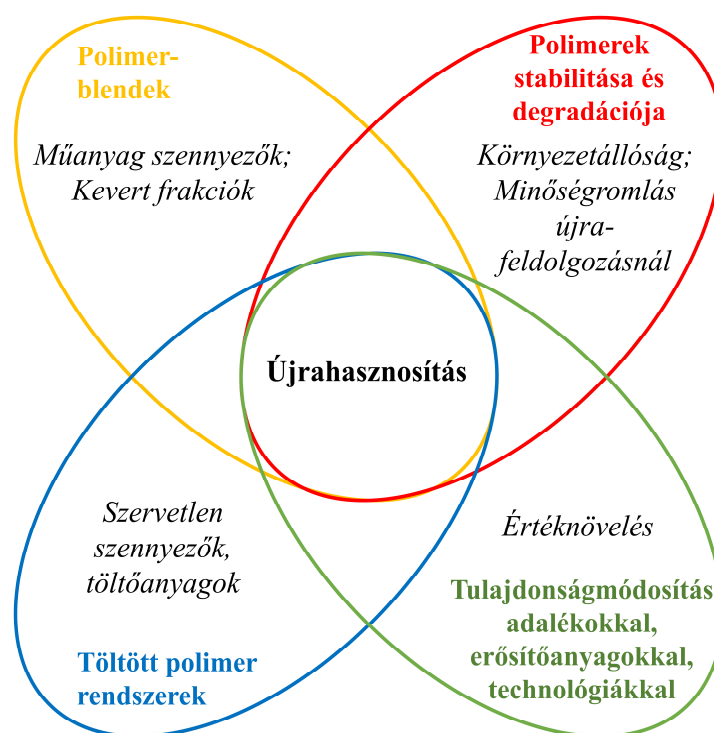
A poli(etilén-tereftalát) (PET) anyagot elsőként Whinfield és Dickson szintetizálták 1941-ben [1]. Az elmúlt 20 évben – hasonlóan a világban megfigyelhető trendhez – a Magyarországon feldolgozott PET mennyisége exponenciális jellegű növekedést mutat, évente átlagosan 7,5% bővüléssel, ami egyedülállónak mondható a hazai műanyagiparban (**1. ábra**) [2–7]. Amennyiben ez a bővülési ütem folytatódik, a felhasznált mennyiség tízévenként megduplázódik. Hasonlóan növekvő trend jellemző Európában és világszerte is [8–11], a világ csomagolási célú PET felhasználása 2018-ban 17,5 millió tonna volt, a 2020-as évek elejére pedig elérheti a 20 millió tonnát is [12, 13].



1. ábra A PET feldolgozás alakulása Magyarországon [2–7]

A rövid életciklusú, ezért a felhasználással egyenesen arányosan növekvő mennyiségű csomagolási termékekből keletkező hulladékok összegyűjtése és előírt arányú hasznosítása [14–16] a fenntartható fejlődés szempontjából kiemeleten fontos feladat [17]. A műanyag csomagolóeszközök és az egyszerhasználatos termékek használata az utóbbi években éles társadalmi vitákat generált, amelynek hatására az európai uniós és hazai döntéshozók az újrahasznosítási arányok folyamatos emelése mellett a jövőben bizonyos termékek betiltását is elrendelhetik [18]. Több európai országban sikeresen alkalmazzák a betétdíjas rendszert, amelynek bevezetése Magyarországon is rendszeresen felmerül mind az ipar [19], mind az akadémiai kutatás [20] oldaláról, s a betiltás szélsőséges eszköze helyett a visszagyűjtésre történő motiváción alapul.

A műanyag-újrahasznosításnak több aspektusa van: a kutatók, a mérnökök és a társadalom nagy része környezetvédelmi kérdésként tekint rá; a feldolgozóipar főleg az anyagi vonatkozásokban érdekelt; a műanyag alkatrészeket használó összeszerelő üzemek pedig elsősorban a másodlagos anyagból készült termékek minőségét tartják szem előtt. Eltekintve ezektől – a sokszor erős érzelmi és gazdasági töltettel bíró – tényezőktől, egy összetett polimer-anyagtudományi kérdéskör bontakozik ki, amelynek főbb pillérei a polimer blendek, a töltött polimer rendszerek, az adalékokkal, erősítőanyagokkal vagy technológiákkal történő fizikai és mechanikai tulajdonságmódosítások (pl. többkomponensű fröccsöntés, habosítás, kompozitok létrehozása stb.) és a polimer stabilitás, illetve degradáció témaköreibe tartoznak (2. ábra). Önmagában a fizikai újrahasznosítás (reciklálás) tehát nem értelmezhető külön tudományágnak, hanem több tématerület határtudományaként lehet rá tekinteni.



2. ábra Műanyagok fizikai újrahasznosítása – a folyamat során jelentkező főbb tényezők polimerkutatói részterületekre történő besorolása

Mivel kutatómunkám jelentős részét az évente több tízezer tonna elsődleges és újrahasznosított anyagot feldolgozó legnagyobb hazai műanyagtermék-gyártó vállalat Központi Laboratóriumának vezetőjeként ipari körülmények között végeztem, kutatásaimat Kollár László MTA főtitkári koncepciójában [21] is kiemelt Stokes-féle felosztás szerint a felhasználás-motivált alapkutatásokhoz („Pasteur negyed” [22]) sorolnám. Az értekezés

kiemelt célja, hogy a PET, illetve a PET-alapú összetett rendszerek anyagszerkezet-tani kutatása révén olyan új tudományos eredményeket fogalmazzak meg, amelyek növelt értékű, illetve hosszabb életciklusú termékek gyártására adnak lehetőséget. Ennek érdekében az elsődleges célkitűzés a PET-ben megjelenő részben kristályos mikroszerkezet kialakulásának feltárása, időbeli változásainak nyomon követése, valamint az ezen folyamatokat befolyásoló tényezők hatásainak leírása. További célkitűzés a PET más polimerekkel, szerves anyagokkal vagy gázokkal történő keverése, és az így létrehozott blendék, habok, mikro- és nanokompozitok anyagszerkezete és tulajdonsága közötti összefüggések feltárása, illetve az iparban használható, hulladék alapú anyagok fejlesztése.

A természetbe kerülő műanyag hulladékok sorsa az utóbbi években itthon és külföldön egyaránt erős társadalmi vitát generált a polimerek felhasználásával kapcsolatban. A nem megfelelően gyűjtött műanyag hulladék jelentős részét a szél és a csapadékvíz a tavakba és a folyókba juttatja, ahonnan a tengerekbe és az óceánokba kerülhet. Az áramlások által kialakított úszó szemétszigetek nem csak sokkolóan csúnyák, hanem veszélyt jelentenek az élővilágra is, ezért sokan a műanyagok haszontalanságának szimbólumává tették őket, bár valójában a felelőtlen emberi viselkedés következményei. Begyűjtésükre napjainkban komoly erőfeszítések történnek (3. *ábra*) [23].



3. ábra A nagy csendes-óceáni szemétszigetről visszagyűjtött hulladék, háttérben a begyűjtést végző hajóval. „The Ocean Cleanup” projekt, 2019. december 14. Vancouver, Kanada [23]

A dolgozatnak további fontos célja, hogy vizsgálati módszert javasoljon a tengeri környezet gyorsított laboratóriumi modellezésére, minősítse a hulladék változásait az öregítési idő függvényében, illetve kísérletet tegyen az öregített PET iparban elterjedt, termelékeny technológiákkal megvalósítható, anyagában történő hasznosítására.

2. Irodalomkutatás

Jelen fejezet foglalja össze a kutatási célként kijelölt területeken eddig elért fontosabb hazai és nemzetközi tudományos eredményeket. A leírás áttekintést ad a PET szerkezetéről, valamint a PET tartalmú keverékekről és kompozitokról, kiemelt figyelmet fordítva az újrahasznosítás során jelentkező, anyagszerkezeti változásokat okozó tényezőkre.

2.1. A PET szerkezete és kristályosodási jellemzői

A következő részben bemutatásra kerül a PET polimer makromolekuláris szerkezete, illetve rendeződésre, kristályosodásra való hajlama, valamint kristályos szerkezetek a kialakulásának leírására alkalmas modellek. Ez a dolgozat szempontjából azért lényeges, mert kutatásaim során részletesen vizsgálom az eredeti és reciklált anyagok kristályosodási jellemzőit, valamint tárgyalom az irodalomban ismert modellek PET-esetében történő alkalmazhatóságát.

2.1.1. *A PET makromolekuláris szerkezete*

A PET-et többlépcsős polikondenzációval állítják elő, általános esetben tereftálsav és etilén-glikol reakciójával [24]. A makromolekula ismétlődő egységei (amelyek tömege 192,2 g/mol; a molekuláncon belüli átlagos számuk (n_p) pedig tipikusan 100-400 db [25]) között észter-kötések találhatók [26]. A kereskedelmi forgalomba kerülő PET anyagok átlagos molekulatömegét a határviszkózitással (Intrinsic Viscosity – *IV*) szokás jellemezni, amely az oldatviszkózitásmérés eredményéből számolható az ASTM D4603 szabványban [27] ismertetett Billmeyer összefüggéssel. Ez a mérőszám annyira elterjedt, hogy pl. a vonatkozó Európai Unió vámtarifaszám esetében is használják a PET alapanyagok minőségének megkülönböztetésére (a „39076100” szám jelöli a 0,78 dl/g-mal egyenlő, vagy annál magasabb *IV* értékű „eredeti” anyagot, míg a „39076900” szám a 0,78 dl/g-nál kisebb *IV* értékű „másodlagos” anyagra vonatkozik). Mivel a PET molekulatömege kiemelt hatással van az anyag alapvető reológiai és mechanikai tulajdonságaira az *IV* mérőszám ismerete rendkívül nagy jelentőségű a feldolgozási technológiák különböző szintjein. Az *IV* és a molekulatömeg közötti összefüggéseket az **I. Mellékletben** mutatom be részletesen.

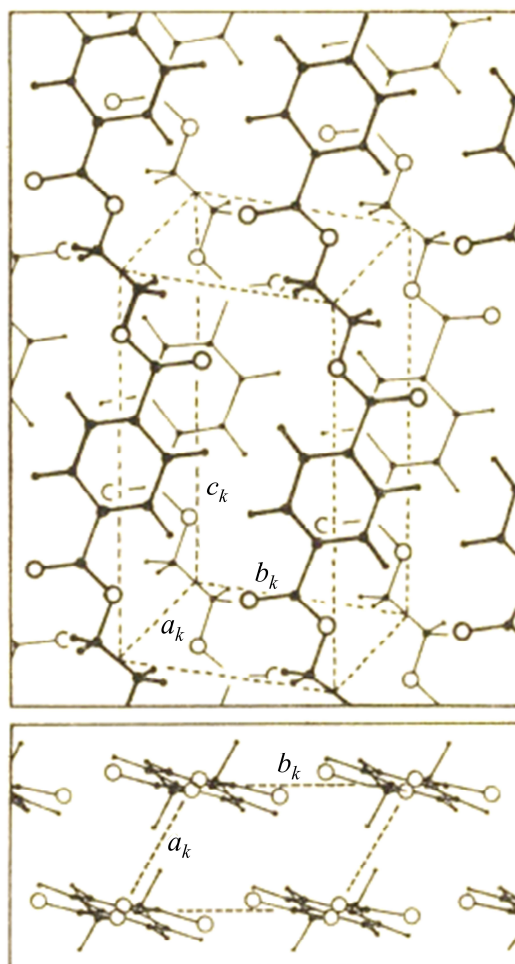
2.1.2. *A PET-re jellemző kristályos szerkezet*

Az anyag a részben kristályos polimerek közé tartozik, mivel szobahőmérsékleten molekuláláncai részlegesen hosszútávú rendezettséget mutatnak, triklin kristályrendszert alkotva, ahol a cellát meghatározó méretek különböző mérések alapján [28–30]:

$$a_k = 0,44-0,47 \text{ nm}; b_k = 0,41-0,59 \text{ nm}; c_k = 1,07-1,16 \text{ nm};$$

$$\alpha_k = 96,3-107,5^\circ; \beta_k = 112,2-128,3^\circ; \gamma_k = 92,2-114,0^\circ$$

Az elemi cella jellemző méreteit befolyásolhatja a kristályosodási hőmérséklet, a nyújtási arány és az esetleges utólagos hőkezelés [31]. A **4. ábra** a molekulaláncok elrendeződését mutatja a kristályos fázisban [32].

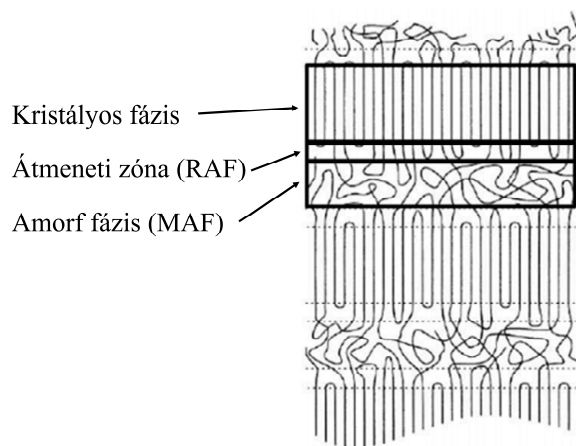


4. ábra A PET molekulák elrendeződése a kristályos fázisban, jelölve az elemi cella éleit (a szénatomokat a nagyobb kitöltött körök, a hidrogénatomokat a kisebb kitöltött körök, az oxigén atomokat az üres körök jelölik) [32]

Az anyagon belül a tökéletesen kristályos fázis elméleti sűrűsége $1,46-1,58 \text{ g/cm}^3$, amit befolyásol a kialakuló elemi cellák mérete [33]; az amorf fázisé pedig $1,33-1,36 \text{ g/cm}^3$, amit közvetetten befolyásolhat a kristályos részarány és a kialakuló kristályos részek mérete is [34, 35]. A PET-ben kialakuló morfológia elsősorban a molekulaszervezettől (molekulatömeg eloszlás, esetleges komonomerek típusa és aránya stb. [36, 37]) függ, de külső tényezők (hűlési sebesség, nyomás, kristályosodási hőmérséklet, gócképzők, orientáció és kényszerek a hűlés során, stb.) is befolyásolják [38].

A PET tipikus hőre lágyuló polimer, amit az olvadási hőmérséklet feletti ömledék állapotban lehet megfelelő formára alakítani, majd azt a hűlés során rögzíteni. A PET ömledék hűlése során jelentkező kristályosodás felbontható elsődleges és másodlagos folyamatra. Az elsődleges kristályosodás szintén két részből áll: ezek közül az elsődleges nukleáció, vagyis a kristályos gócek kialakulásának első szakasza gyorsabb folyamat, mint a másodlagos, amelynek során a kialakult gócek felületén képződnek újabb kristálynövekmények [39]. A másodlagos kristályosodás során az amorf részekből keletkezhetnek új kristályos képződmények, az elsődlegesen formálódott kristályos szerkezetek tökéletesedhetnek, illetve az elsődlegesen keletkezett kristályos részek geometriája változhat (pl. lamellavastagodás) [33]. PET esetében a másodlagos kristályosodás is jellemző, ám az elsődleges kristályosodásnál nagyságrendekkel több ideig tartó folyamat [33]. A kristályos részek egyrészt spontán módon alakulhatnak ki, rendezett területek megjelenésével (homogén nukleáció), amennyiben a kristályosodáshoz tartozó teljes szabadenergia változás negatív; másrészt az anyagban lévő eltérő fázisú részek (pl. gócképzők) felületén valósulhat meg a rendeződés (heterogén nukleáció). A heterogén nukleáció termodinamikailag kedvezőbb folyamatnak tekinthető, mivel kisebb túlhűtés esetén is megvalósulhat, mint a homogén nukleáció [38].

A PET kétfázisú (kristályos-amorf) egyszerűsített leírási módja nem minden esetben alkalmas a tulajdonságváltozások (pl. gázzáróság [40], mechanikai tulajdonságok [41], hőkapacitás [42]) magyarázatára, ezért a 2000-es évek elején bevezették a háromfázisú leírást [43]. A háromfázisú modell a kristályos fázis mellett megkülönböztet „valós”, mobilis amorf fázist (Mobile Amorphous Fraction – MAF) és merev amorf fázist (Rigid Amorphous Fraction – RAF) [43]. A RAF a kristályos és a MAF régiók között átmeneti réteget alkot (5. ábra) [41].

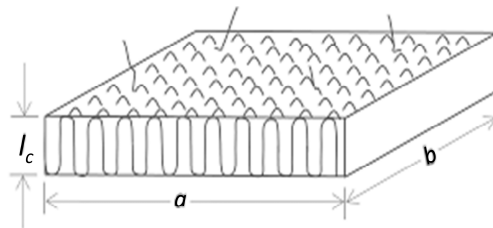


5. ábra A kristályos fázis, az átmeneti zóna (RAF) és a mobilis („valós”) amorf fázis (MAF) sematikus ábrája [41]

A PET kristályosodása hőmérséklet- vagy feszültség, illetve deformáció-indukált folyamat lehet [44].

2.1.3. Hőmérséklet-indukált kristályosodás

Hőmérséklet-indukált eset valósulhat meg, amennyiben a polimert a T_g üvegesedési átmeneti hőmérséklet és a T_m olvadási hőmérséklet között tartják. A kristályosodás folyamatát ekkor a szabadenergia változás határozza meg. A kristályosodáshoz szükséges entalpia az átalakuló fázis térfogati és felületi entalpiaváltozásából adódik össze. A Gibbs-Thomson megközelítés azon a termodinamikai megfontoláson alapszik, hogy egy véges méretű krisztallit olvadási hőmérséklete mindig elmarad egy elméletileg végtelen kiterjedésű („tömbi”) kristály egyensúlyi olvadási hőmérsékletétől (T_m^0), mivel a dimenzió csökkenésével a felületi szabadenergia növekszik [45]. Lamellás – hasábszerű – szerkezet esetén a Gibbs-Thomson megközelítés feltételezi, hogy a lánchajtogatás irányába eső (alap) sík kiterjedése más mérettartományba esik, mint az arra merőleges (laterális) síkoké (tipikusan $l_c \ll a, b$) (6. ábra) [46].



6. ábra Lamellás szerkezetű krisztallit [46]

Ez esetben a teljes szabadenergia változás az (1) összefüggéssel írható fel. Az első két tag az új síkok létrehozásához szükséges energiákat írja le, a harmadik tag pedig a térfogati szabadenergiaváltozás [47].

$$\Delta G_{lam} = 2ab\sigma_e + 2l_c(a + b)\sigma - abl_c\Delta g_f, \quad (1)$$

ahol ΔG_{lam} [kJ] a lamellás formára jellemző teljes szabadenergia változás; σ és σ_e [kJ/m²] a határfelületi energiák a laterális- és alapsíkokon; Δg_f [kJ/mm³] a térfogategységre vonatkoztatott térfogati szabadenergiaváltozás; a , b és l_c [nm] pedig a hasábszerű lamella befoglaló méretei. Megjegyzendő, hogy az összefüggés nem tesz különbséget az $l_c a$ és az $l_c b$ laterális síkok határfelületi energiái között, mivel általános esetben az alapsík határfelületi energiája lényegesen nagyobb laterális síkokénál, s az (1) összefüggés $2l_c(a + b)\sigma$ tagja elhanyagolható [48].

Az (1) összefüggésből levezethető a Gibbs-Thomson (2) összefüggés [45], amely kapcsolatot teremt a reciprok lamellavastagság (ami $l_c \ll a, b$ esetén arányos a lamella felület-térfogat arányával) és a lamellára jellemző olvadási hőmérséklet között:

$$\frac{1}{l_c(T_m)} = \left(1 - \frac{T_m}{T_m^0}\right) \cdot \frac{\Delta h_{mv}}{2 \cdot \sigma}, \quad (2)$$

ahol l_c [nm] a lamellavastagság; T_m [K] az olvadási hőmérséklet, $T_g < T_m \leq T_m^0$; T_g az üveges átmeneti hőmérséklet (347 K); T_m^0 [K] az elméletileg végtelen kiterjedésű kristály egyensúlyi olvadási hőmérséklete (564 K); σ [J/m²] a határfelületi energia a lánchajtogatódás síkjában (0,106 J/m²); Δh_{mv} [J/m³] pedig a térfogategységre vonatkozó olvadási entalpia ($2,1 \cdot 10^8$ J/m³). A PET-re vonatkozó zárójeles értékek Lu és Hay tanulmányaiból származnak [49, 50].

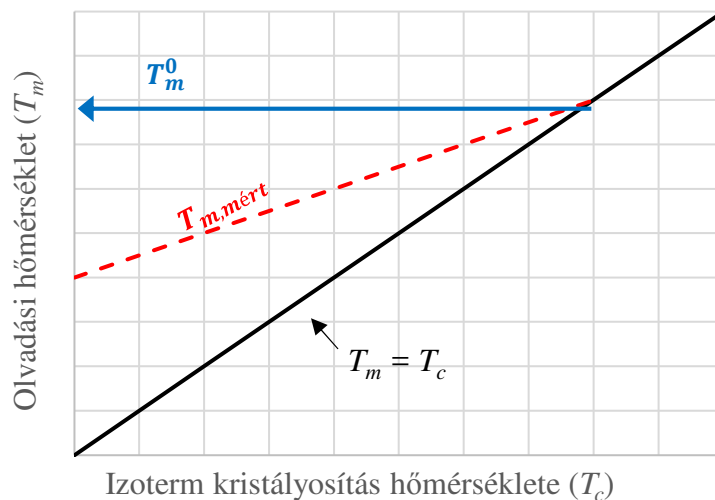
A Gibbs-Thomson összefüggés alkalmazásával – a lamellavastagság reciprok értékének függvényében ábrázolt olvadási hőmérséklet extrapolációjával – meghatározható a T_m^0 hőmérséklet. A módszer alkalmazásának feltétele, hogy a lamellák alapsíkjának kiterjedése megfelelően nagy legyen a laterális síkokhoz képest, ami valós polimerek esetében a korlátozott l_c tartomány miatt növeli az extrapolálással meghatározott érték bizonytalanságát. Az alkalmazhatóság feltétele továbbá az, hogy a lamellavastagságot pontosan az olvadás kezdeti hőmérsékletét megelőzően kell meghatározni. Amennyiben a lamella mérése nem ekkor, hanem a kristályosodási- vagy környezeti hőmérsékleten történik, akkor a krisztallit újrarendeződhet, vagyis megolvadhat és újrakristályosodhat, továbbá olvadási hőmérséklet meghatározásához szükséges pásztázó kalorimetriás vizsgálat során is vastagodhat. Emiatt a lamellavastagságot általában szobahőmérsékleten, röntgen diffrakciós vizsgálatokkal határozzák meg [51]. A T_m^0 hőmérsékletet, vagyis az elméletileg végtelen kiterjedésű kristály egyensúlyi olvadási hőmérsékletét a Gibbs-Thomson elméleten kívül más megközelítésekkel is meg lehet határozni. Ezek közül – a csupán elsősorban monodiszperz anyagokra való alkalmazhatóság miatt – a polimerek esetében ritkábban alkalmazott eljárás a Flory-Vrij eljárás [52], gyakoribb pedig a Hoffman-Weeks (H-W) módszer [48, 51].

A H-W féle megközelítés kapcsolatot teremt a megfigyelt olvadási hőmérséklet ($T_{m,mért}$), a kristályosítási hőmérséklet (T_c), valamint az egyensúlyi olvadási hőmérséklet (T_m^0) között. Feltételezi, hogy különböző mértékű túlhűtések követő eltérő olvadási hőmérséklet kizárólag az adott kristályosítási hőmérsékleten kialakuló lamellák eltérő vastagságából fakad. A módszer alkalmazása során az – előzőleg különböző hőmérsékleteken, izoterm módon kristályosított – anyag olvadási hőmérsékleteit ábrázolják a kristályosítási hőmérséklet függvényében, majd az

ezzel a módszerrel leírható (3) függvény metszéspontját kell meghatározni a $T_m = T_c$ egyensúlyi függvénnyel (7. ábra).

$$T_{m,mért} = \frac{T_c}{\gamma} + T_m^0 \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right), \quad (3)$$

ahol a γ [-] paraméter a lamellavastagodási tényező ($1 \leq \gamma$), amely a H-W egyenes meredekségének reciprok értéke. Az elmélet a lamellavastagodási tényezőt konstans értéknek feltételezi a teljes kristályosítási hőmérséklet-tartományban.



7. ábra A Hoffman-Weeks módszerrel meghatározható T_m^0

Fontos megjegyezni, hogy egyes irodalmi források szerint az izoterm lamellavastagodási folyamat előfeltétele bizonyos lamellán belüli molekuláris szegmensmozgások (α -relaxáció) megléte [53, 54]. A relaxáció során a kristályos területen áthaladó polimerlánc c-tengely körül 180° -kal fordul el, ami a láncot egy fél elemi kristálycellával ($c_k/2$) tolja el. A relaxáció megvalósulhat merev mozgással és csavarodással is [54]. A reorientáció során jelentkező ismétlődő és halmozódó $c_k/2$ eltolódások az alapfelületnél található szűkebb és lazább hurkok és rojtok, valamint az interkristallit-kapcsolatok átrendeződéséhez vezethetnek. A kristályos területen belüli α -relaxációs folyamat eredményezte transzlációs mobilitás az amorf fázis további relaxációjához vezethet [54]. Ezen túlmenően egyéb tényezők – pl. a polimer főlánc nem kristályos szegmensei, elágazások, komonomerek jelenléte, az interlaminális régiók stb. – is befolyásolhatják a folyamatot. PET esetében nem figyeltek meg α -relaxációt a vizsgált kristályosítási hőmérséklet-tartományában, amit azzal magyaráztak, hogy a molekuláncon belüli nagy ismétlődő egységek miatt a mobilizálható lokális „csavarodások” kialakulásának, illetve terjedésének energiaigénye túl nagy. Emiatt a szakirodalom egy része nem valószínűsít lamellavastagodást az izoterm kristályosítás során [54]. Mindezek fényében meglepő, hogy több olyan polimer (PEEK, PPS, PET) esetében, ahol nem figyeltek meg α -relaxációt a

kristályosítás/olvadás hőmérséklet-tartományában, a γ értéke meghatározható, 2-3 közötti [51]. A PET izoterm kristályosodásának leírása során a lamellavastagodás jelensége nem tisztázott, számos tanulmány ugyanis valószínűsíti, vagy akár vizsgálati eredményekkel is bizonyítja a lejátszódását [55–57].

Általános esetben elfogadott, hogy a lamellás kristályosodás során egy új „sztem” (vagyis a hajtogatódott molekulaszakasz egyenes része, amely megfeleltethető a lamellavastagságnak) adódik a kristályos góchoz. A „sztem” hossza a másodlagos nukleáció kinetikája alapján determinált, vagyis olyan hossz alakul ki, ami a lamella leggyorsabb folyamatos növekedését lehetővé teszi [58, 59]. Az azonnali újraolvadás elkerülése érdekében ennek a „sztem”-hossznak kicsivel nagyobbnak kell lennie, mint a termodinamikailag várható minimális lamellavastagság. A kristályos maghoz történő kezdeti kapcsolódás után a „sztem”-hossz nőhet, ezáltal nagyobb stabilitást eredményezve, ami az olvadási hőmérséklet eltolódásában mutatkozik meg. A kialakult kristálygócnek ez a későbbi stabilizációja háromféle módon valósulhat meg: a „sztem”-hossz növekedésével (lamellavastagodás); a kristályos rendezettség szélesedésével, amelynek során újabb „sztem”-ek kapcsolódnak laterálisan (lamella-szélesedés); vagy szomszédos rendezett területek egyesülésével [60, 61].

A Hoffman-Weeks görbe meredekségét a szakirodalomban elterjedten használják a polimerekben lejátszódó kristályosodási folyamatok jellemzésére [48, 51, 62]. Ez a meredekség – a másodlagos nukleáció stabilizációs mechanizmusait is figyelembe véve – a (4) összefüggéssel írható fel, amelynek háttere a **II. Mellékletben** található [61]:

$$m_{HW} = \frac{1}{\gamma(1+\frac{1}{\beta})} \frac{\sigma_{e,crystal}\Delta s_{nuclei}}{\sigma_{e,nuclei}\Delta s_{crystal}}, \quad (4)$$

ahol m_{HW} [-] a H-W görbe meredeksége; γ [-] a lamellavastagodási tényező, β [-] a lamellaszélesedési tényező ($1 \leq \beta$); Δs_{nuclei} [(J·K⁻¹)/mm³] az adott szélességű nukleáció fajlagos térfogati entrópia változása az olvadás során; $\Delta s_{crystal}$ [(J·K⁻¹)/mm³] az elméleti végtelen szélességű kristályos rész fajlagos térfogati entrópia változása az olvadás során; σ_e [J/m²] pedig a hajtogatódási sík felületek szabad energiája.

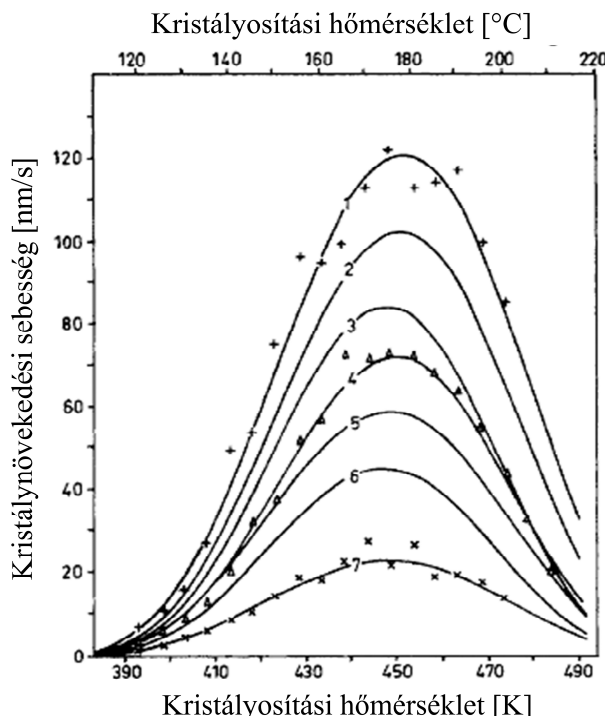
Feltételezve, hogy $\sigma_{e,crystal}\Delta s_{nuclei} \approx \sigma_{e,nuclei}\Delta s_{crystal}$, a H-W meredekség értékét elsősorban a lamellavastagodási és szélesedési tényező határozza meg [61]. Amennyiben nincs lamellavastagodás ($\gamma \approx 1$) a meredekség akkor közelít 1-hez, ha a $\beta \gg 1$. Ez általában azt a folyamatot írja le, amikor kevés góc képződik, azok kisebb valószínűséggel ütköznek, tehát a szélesedés valószínűbb stabilizálódási folyamat, mint az egyesülés [61].

Az izoterm kristályosodási folyamat kinetikai leírására leggyakrabban az Avrami, illetve – elsősorban a másodlagos nukleáció modellezésére – a Lauritzen-Hoffman megközelítést használják. Újabban a Strobl – köztes mezomorf fázison alapuló – modellt is használják a láncrendeződés leírására [63]. Az Avrami-összefüggés az (5) összefüggés szerint írható fel [64–66].

$$X(t) = 1 - \exp[-K_{AV} \cdot t^n], \quad (5)$$

ahol $X(t)$ [-] kristályosodott anyag relatív hányada t [s] időpontig; n [-] az Avrami kitevő (PET esetében 2,6 körüli érték [50]); és K [1/s] a kristálynövekedés-sebessége (Avrami) állandó.

A PET izoterm kristályosodási kinetikáját vizsgálva Lu és társa [50] differenciális pásztázó kalorimetria (Differential Scanning Calorimetry – DSC) vizsgálatokat végeztek, s a mért felezési időből számolt legnagyobb kristályosodási sebességet 430-450 K (157-177 °C) között észlelték. Van Antwerpen és Van Krevelen [67] különböző molekulatömegű PET kristályosítása során a szferolit növekedési sebességet követték nyomon a kristályosítási hőmérséklet függvényében, fényszóródás vizsgálatával. A **8. ábrán** három különböző szám szerinti átlagos molekulatömeg esetén mért és hét különböző molekulatömegnél számolt szferolit növekedési sebesség látható különböző izoterm hőmérsékleteknél.



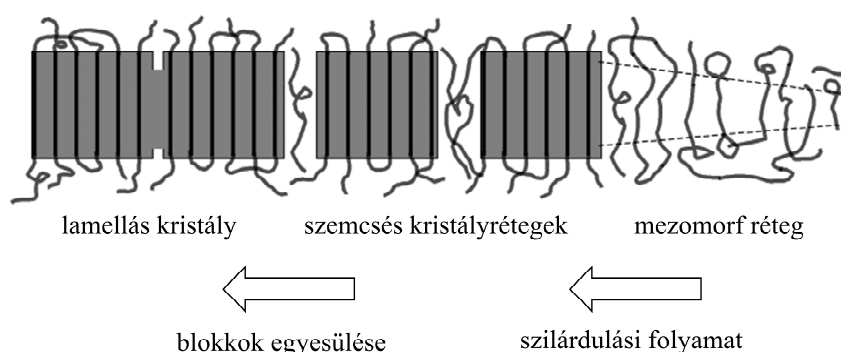
8. ábra Szferolit növekedési sebesség különböző molekulatömegű PET esetén.

Mért adatok: (+) $M_n = 19\,000$ g/mol; (Δ) $M_n = 27\,400$ g/mol; (x) $M_n = 39\,100$ g/mol;

Modellezett adatok: (1) $M_n = 19\,000$ g/mol; (2) $M_n = 22\,300$ g/mol; (3) $M_n = 24\,800$ g/mol; (4) $M_n = 27\,400$ g/mol; (5) $M_n = 30\,100$ g/mol; (6) $M_n = 35\,400$ g/mol; (7) $M_n = 39\,100$ g/mol [67]

Az üveges- és ömledék állapotból induló kristályosítás mérési eredményei alapján megállapították, hogy az általuk vizsgált molekulatömeg-tartományban a maximális növekedési sebességhez tartozó hőmérséklet nem függ az átlagos molekulatömegtől. A nagyobb molekulatömeg viszont 410-490 K között jelentősen csökkenti a növekedési sebességet.

Strobl modellje [63] nem a lánchajtogatódást tartja a kristályosodás fő rendező elvének, hanem egy három lépésből álló „kötegelődési” folyamatot tételez fel (**9. ábra**), amelynek során elsőként egy mezomorf, átmeneti fázis alakul ki a láncszegmensek összekapcsolódásával, majd a felület laterális növekedésével jönnek létre a kristályrétegek, amelyek kristályos fázissá egyesülnek.



9. ábra A Strobl-modell szerinti polimerlánc rendeződési folyamata kristályosodás során [63]

Wurm és Schick [68] a Lauritzen-Hoffman és a Strobl kristályosodási elméletet összehasonlítva megállapították, hogy az alapvető különbség a két modell között az, hogy míg a Lauritzen-Hoffman elmélet azt feltételezi, hogy már a kristályosodási folyamat elején kialakul a jellemző lamellavastagság, amely meghatározza az olvadási hőmérsékletet, addig Strobl szerint a lamellák a terjedési front mögött stabilizálódva fokozatosan érik el végleges vastagságukat. A stabilizálódás során a teljes kristályfelület (beleértve az intra-lamelláris felületeket is) csökken, ezáltal a határfelületi energia is kisebb értékű, ami a Gibbs-Thompson elmélet alapján az olvadási hőmérséklet fokozatos emelkedésével jár együtt.

2.1.4. Izoterm kristályosítást követően jelentkező többszörös olvadási csúcsok

A PET izoterm kristályosítását követő felfűtésnél a DSC görbén jelentkező többszörös olvadási endoterm csúcs több, mint 30 éve megfigyelt és kutatott jelenség. Zhou és Clough [69] 1988-ban megjelent publikációjukban a csúcsokat olvadási hőmérsékletük sorrendjében I-es, II-es és III-as csúcsnak nevezték el. Az I. csúcsot (ami tipikusan a kristályosítási hőmérséklet

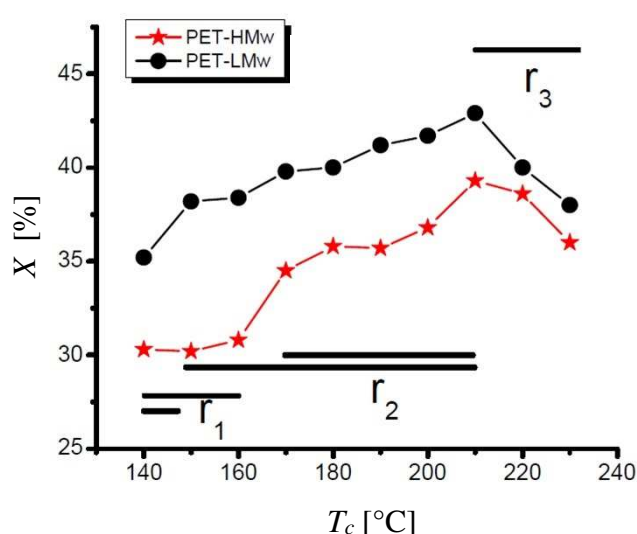
felett 10-15 °C-kal jelentkezett) a másodlagos kristályosodással hozták összefüggésbe. A II. csúcsot az izoterm kristályoknak, a III. csúcsot pedig a mérés során átkristályosodott részek újraolvadásának feleltették meg.

Al Raheil [70] átfogóan tanulmányozta a többszörös csúcsok viselkedését különböző izoterm kristályosítási idők és vizsgálati felfűtési sebességek alkalmazásával. Ő a jelenséget domináns és mellékes kristályos részek jelenlétével, illetve olvadásával magyarázta: az I. csúcs a másodlagos kristályosodás során kialakuló, mellékes lamellák olvadását jelzi, míg a II. csúcs a domináns lamellákét. A III. csúcs véleménye szerint is az olvadás-átkristályosodásból származik, nem az izoterm kristályosítás során történt kristálynövekedésből. Megfigyelése szerint 230 °C feletti kristályosítás esetén csak domináns lamellák alakulnak ki.

Medellin-Rodriguez és társai [71, 72] a különböző molekulatömegű PET és más magas olvadási hőmérsékletű polimer anyagok izoterm kristályosítása során kialakuló kristályos struktúrákat vizsgálták. Az ő megállapításuk szerint az I. olvadási csúcs a másodlagos kristályosodás utolsó lépését; a II. csúcs a másodlagos kristályosodást lényegi részét; a III. pedig az izoterm kristályosodást jelzi. A vizsgálat során alkalmazott felfűtési sebesség hatását vizsgálva megállapították, hogy az a széles körben elfogadott átkristályosodási elmélet, amely szerint a II. olvadási csúcs növekszik a felfűtési sebesség növelésének hatására, kétségbe vonható. Az általános magyarázat szerint az izoterm kristályosítás során kialakult krisztallitoknak (amelyek olvadását a II. csúcs jelzi) kevesebb idejük van átkristályosodni, ha nő a felfűtési sebesség. Ennek következtében a III. csúcs (ami az átkristályosodott részre utal) csökken. Medellin-Rodriguez és társai szerint az extrém sebességű (pl. 160 °C/perc) DSC programok hamis csúcsokat, illetve trendeket eredményezhetnek. Méréseik szerint a PET molekulatömegének változása az I. és II. csúcsban nem okozott lényegi változást.

Medellin-Rodriguez és társai Baldenegro-Perez vezetésével [56] 2014-ben ismét kutatásokat végeztek különböző molekulatömegű PET izoterm kristályosításával kapcsolatban. Ezen kutatásukat nem DSC mérésekre, hanem polarizált optikai- és elektronmikroszkópos vizsgálatokra, valamint időfelbontásos SAXS/WAXD (Small Angle X-ray Scattering – kisszögű röntgen diffrakció / Wide-Angle X-ray Diffraction – nagyszögű röntgen diffrakció) vizsgálatokra alapozták. A mikroszkópos vizsgálatok alapján megállapították, hogy kisebb kristályosítási hőmérsékleteken a nukleációs folyamatok a dominánsok, míg nagyobb kristályosítási hőmérsékleteken a diffúziós folyamatok a jelentősek. Avrami függvény segítségével kimutatták, hogy az „r1”-gyel jelölt kis (140-170 °C) és „r3”-mal jelölt nagy (220-230 °C) kristályosítási hőmérsékletű régióban a másodlagos kristályosodás nem jellemző, de az ezek közötti „r2”-vel jelölt régióban (180-210 °C) ez a folyamat jelentős. A nagyszögű

röntgen mérések alapján az „r1” régióban kialakuló kristályos részarány kicsi (30-35% körüli), az „r2” tartományban növekvő, amit a növekvő molekuláris diffúzió rendeződést segítő hatásával magyaráztak. Az „r3” régióban visszaesést tapasztaltak a kristályos részarányban, ami véleményük szerint a molekuláris diffúzió és a molekuláris rezgés kombinációjával magyarázható: mindkettő intenzitása növekszik a hőmérséklet emelkedésével, ám míg az első folyamat kedvez a kristályos rendezettség kialakulásának, a második gátolja azt, viszont egyre dominánsabbá válik magas kristályosítási hőmérsékleten (**10. ábra**). A szerzők felhívják a figyelmet, hogy egy korábbi tanulmány szerint [73] hosszabb kristályosítási időt (17 óra) alkalmazva a kristályos részarány a kristályosítási hőmérséklet függvényében monoton nő.



10. ábra A PET kristályos részarányának változása az izoterm kristályosítási hőmérséklet függvényében nagy- (HMw) és kis molekulatömeg (LMw) esetén, WAXD vizsgálattal meghatározva [56]

Vizsgálataik alapján modellezték a három különböző kristályosítási régióban zajló folyamatokat, felhasználva az átlagos hosszú periódus (L) és az átlagos lamellavastagság (l_c) időbeli változásának eredményeit. Ez alapján az „r1” régióban a kialakult kezdeti kristályos struktúrák időben nem változtak. Az „r2” régióban a kezdeti vastag struktúrákkal egyidejűleg vékony másodlagos struktúrák is megfigyelhetők, ebben a régióban a modell alapján az elsődlegesen keletkezett lamellák vastagodása és a másodlagos krisztallitok kialakulása egyidejűleg történik. Az „r3” régióban a lamellavastagodás a domináns folyamat. Röntgenvizsgálattal bizonyították, hogy a lamellavastagodás során a kristályos részarány növekedett.

2.2. PET habok

Az újrahasznosítás során megcélzott értéknövelésre kreatív megoldás csökkentett sűrűségű polimer habok előállítása, amelyek alkalmasak lehetnek csomagolóanyagnak (pl.: elektronikai termékek csomagolásánál használt formahabok vagy élelmiszeripari csomagolásoknál használt tálcák), építőipari területen szigetelőanyagként (pl. zártcellás épületszigetelések), fröccsöntött termékeként (pl. tömegcsökkentett gépjárműipari alkatrészek), illetve szendvics struktúrák elemeként (pl. hőre nem lágyuló mátrixú, szálérősítéses kompozitok maganyaga) történő felhasználásra [74, 75]. Mivel a dolgozat fontos célkitűzése a reciklált PET habosíthatóságának vizsgálata, ezért a következő alfejezetben a szakirodalom alapján röviden áttekintem a polimer habok típusait, illetve a habosítási technológiákat, részletesen tárgyalva az eddig elért újrahasznosított PET-vonatkozású eredményeket.

2.2.1. Polimer habosítási technológiák

A műanyaghabok szerkezeti felépítésük szerint lehetnek nyílt- vagy zártcellásak, illetve struktúrahabok, amelyeknek a belső része habszerkezetű, külső felületük azonban tömör műanyag [76, 77]. A zártcellás habok előállítása során a nagyrugalmas, vagy viszkózan folyós ömledék állapotú műanyagban jelen lévő gáz cellákat hoz létre.

Habosított műanyag termékeket többféle feldolgozási technológiával lehet előállítani, a leggyakoribb módszerek az extrúzió és a fröccsöntés. A stabil és egyenletes szerkezet elérésének mindkét eljárás során lényeges feltétele az, hogy a habosító gáz oldott állapotban maradjon a polimerben addig, amíg az ömledék ki nem lép a szerszámból (extrudálás esetében), illetve amíg a szerszámüregbe ér (fröccsöntés esetében) [78]. A habosítási technológiákat a gázfázisú adalék bejuttatása alapján három csoportba lehet sorolni: mechanikai, fizikai és kémiai [79]. A mechanikai habosítás az úgynevezett „habverési” technológia, amelyek során levegőt kevernek a polimerhez [80]. Ezt elsősorban kaucsuk feldolgozásánál alkalmazzák.

A habosító adalékokat általánosan kémiai- (CBA: Chemical Blowing Agent), illetve fizikai (PBA: Physical Blowing Agent) szerekre osztják. A CBA adalékok a feldolgozási folyamat során gáz fejlődésével bomlanak, ami habosítja a polimert. Követelmény, hogy az alkalmazott vegyület bomlási hőmérséklete a polimer olvadási hőmérséklete közelében legyen, valamint az, hogy a fejlesztett gáz a polimerömledékben – a feldolgozásnál alkalmazott hőmérsékleten és nyomáson – megfelelő mennyiségben oldódni legyen képes. A gázfejlődést kísérő reakció lehet exoterm vagy endoterm. Elterjedten alkalmazott szerves CBA vegyületek például az ammónium-karbonát és az alkálifém-karbonátok; míg szerves vegyületek

az azo- és diazo kompaundok, az N-nitrozó kompaundok, a szulfonil-hidrazidok, illetve szerves savak azidjai, valamint a triazin-vegyületek [81].

A fizikai habosító ágensek előnye, hogy nincs visszamaradó anyag, továbbá a gazdaságossági és az expanzió arány tekintetében használatuk kedvezőbb a CBA szereknél. A CO₂, mint PBA, sok előnyös tulajdonsággal rendelkezik: nem gyúlékony, nem toxikus, olcsó, polimerekben viszonylag magas az oldhatósága (diffúziós koefficiens PET esetében, 200 °C-on, $2,6 \times 10^{-6}$ cm²/s) [82], ezért N₂ gázzal összehasonlítva jobban oldódik a polimerekben [83]. A CO₂ térfogatáramának változtatásával befolyásolni lehet a cellastruktúrát: méretét és sűrűségét, ezek ugyanis elsősorban a telítési nyomástól és az oldott gáz mennyiségétől függenek [84].

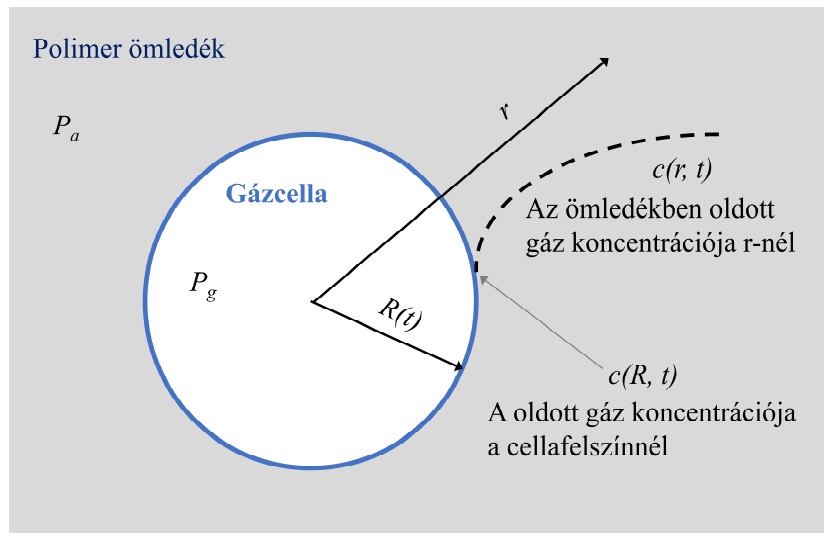
A fröccsöntés során a CBA-k alkalmazása elterjedt, elsősorban tömegcsökkentési, illetve felületminőség javítási céllal, pl. vastagfalú termékek beszívódásának csökkentése érdekében. Található példa azonban PBA-t alkalmazó megoldásokra is, pl. a Massachusettsi Technológiai Intézet (Massachusetts Institute of Technology (MIT)) által 1995-ben kifejlesztett „Mucell” eljárás, amelynél szuperkritikus CO₂-t (scCO₂) vagy nitrogéngázt alkalmaznak. Az alkalmazott gázok az ún. kritikus nyomás és kritikus hőmérséklet felett kerülnek szuperkritikus állapotba (a szén-dioxid 71 bar nyomás és 31 °C hőmérséklet; a nitrogén pedig 34 bar nyomás és 147 °C hőmérséklet felett [85]). Az scCO₂, illetve scN₂ az ömledékben egyfázisú diszperz oldatot képez, a szerszámba fröccsöntve pedig az oldott gáz a nyomáscsökkenés miatt cellákat alakít ki [76, 86]. A technológia vékonyfalú termékeknél is használható [87]. Az extrúziós habosítás során a PBA-k használata elterjedtebb, mivel nagy volumenű gyártás esetén költséghatékonyabbak a CBA szereknél [88].

2.2.2. A habok cellaszerkezetét befolyásoló tényezők

A habosítás folyamata alapvetően cellanukleációra, cellanövekedésre és stabilizációra bontható [89]. Kiindulásként a habosítószeret be kell juttatni a polimer ömledékbe és ott elkeverni, illetve feloldani. Ez a lépés a feldolgozóberendezésben zajlik, ahol az adott viszonyok mellett telítési koncentráció alakul ki. A telítést befolyásolja hőmérséklet és nyomásviszonyokon kívül a gáz oldhatósága és a tartózkodási idő is. A második lépés során a polimer/gáz oldatban hirtelen nyomáscsökkenés történik, ami drasztikusan csökkenti a gáz oldhatóságát és fázis-szeparációt eredményez. Extrudálás esetén ez a szerszámból történő kilépéskor történik, fröccsöntés esetén pedig a fröccsöntő szerszám kismértékű megnyitásával lehet elérni („lélegző szerszám technológia”). Ez a cella-nukleációs lépés, amely meghatározza a kialakuló cella-sűrűséget. A harmadik lépés a cella-növekedés, amely addig tart, amíg a mátrix viszkozitásából eredő ellentétes erők meg nem akadályozzák azt. A kialakuló

cellaméretet a hűlési és nyomási viszonyok, az ömledékben oldott gáz koncentrációja és a mátrix viszkoelasztikus tulajdonságai határozzák meg [90]. Amennyiben a mátrix viszkózitása nem megfelelő, a cellák növekedés során egyesülhetnek és/vagy összeomolhatnak, ami kedvezőtlenül befolyásolja a kialakuló látszólagos sűrűséget [91].

A növekedési folyamat modellezése során egy egyedi cellát az őt körülvevő, oldott gázt tartalmazó polimer ömledékrésszel együtt érdemes tekinteni, gömbi koordináta-rendszerben, a **11. ábra** szerint, a következőket feltételezve: a cella a teljes folyamat során gömbszimmetrikus; az ömledék sűrűsége lényegesen nagyobb a gáz sűrűségénél; az ömledékfázis összenyomhatatlan; a gázfázis ideális gáznak tekinthető; a cella növekedése során nincs kémiai reakció; a gravitációs hatások és az oldódással kapcsolatos hőeffektusok elhanyagolhatók; a fázisok sűrűsége, a környezeti nyomás, valamint a határfelületi feszültség az ömledék-gáz határfelületen konstans [92].



11. ábra Egyedi cella növekedésének sémája a [93] alapján. $R(t)$ a cella sugara, $c(R, t)$ az oldott gáz koncentrációja a cella felületén; $c(r, t)$ az oldott gáz koncentrációja adott r -nél; P_g a cellában lévő nyomás; P_a az ömledék által kifejtett környezeti nyomás

Ekkor a cella radiális növekedési sebessége (v_r) a folyadékokra felírható folytonossági egyenletből kiindulva, integrálást követően a (6) összefüggéssel írható le [92, 93] :

$$v_r = \left(\frac{R}{r}\right)^2 \frac{dR}{dt}, \quad (6)$$

ahol $R(t)$ [μm] a cella sugara és t [s] az idő.

A Navier-Stokes összefüggést kombinálva a folyadék radiális sebességével és a cella felszínén lévő erőegyensúllyal, gömbi koordináta-rendszert tekintve radiális irányban, gömbszimmetriát és kúszó áramlást feltételezve (Reynolds szám $\ll 1$) a (7) összefüggés írható fel [92]:

$$P_g - P_a = \frac{2\sigma}{R} + \frac{4\eta}{R} \left(\frac{dR}{dt} \right), \quad (7)$$

ahol P_g [Pa] a cellában lévő nyomás; P_a [Pa] az ömledék által kifejtett környezeti nyomás; σ [kJ/m²] a felületi feszültség és η [Pas] a polimer ömledék viszkozitása. A (6) és (7) összefüggés kezdeti feltételei abból a feltételezésből adódnak, hogy a cellanukleáció korábban megtörtént, és a cella egy kezdeti, véges R_0 sugárral rendelkezik, tehát

$$R = R_0, \text{ a } t = 0 \text{ időpillanatban.} \quad (8)$$

A túltelített ömledékben a cellák a felületükön keresztül történő gázdifúzió hatására növekednek, ami tömegtranszporttal valósul meg. Egyenlővé téve a Fick első törvényével leírható diffúziós folyamatot, valamint a cellán belüli tömegváltozást a gáz nyomásváltozása a cellán belül a (9) differenciálegyenlet írható fel [94]:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} \frac{P_g R^3}{Z_2 R_g T} \right) = 4\pi R^2 D_f \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R, \quad (9)$$

ahol R_g [J/(mol·K)] az univerzális gázállandó, T [K] az abszolút hőmérséklet, Z_2 [-] a cellában lévő gáz összenyomhatóságára jellemző tényező, D_f [cm²/s] a rendszerre vonatkozó diffúziós tényező, c a gáz koncentrációja az ömledékben, $\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R$ pedig a gázkoncentráció gradiense a határfelületen. A (9) összefüggés kezdeti feltétele a határfelület termodinamikai egyensúlyából következik, feltételezve, hogy a cellanukleációt követően a cellában lévő nyomás egyensúlyban van a környező telítési nyomással, P_{g0} -al, a következőként adható meg:

$$P_g(0) = P_{g0}. \quad (10)$$

A gáz hely- és időfüggő koncentrációja $c(r, t)$ az ömledékben a (11) advektív-difúziós összefüggéssel írható le [92, 94]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_r \frac{\partial c}{\partial r} = D_f \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] \quad (11)$$

A (11) összefüggés kezdeti feltételezéseinek megadása során feltételezhető, hogy a cellanukleáció után az ömledékben a gáz koncentrációja egyenletes és megegyező az oldott gáz koncentrációjával c_0 -al, azaz

$$c(r, 0) = c_0 \quad (12)$$

A további két peremfeltétel a határfelület egyensúlyára vonatkozik. Ezek egyike a Henry törvény szerinti viselkedésből fakad, amely szerint konstans hőmérsékleten az ömledékben oldott gáz egyensúlyi koncentrációja egyenesen arányos annak oldat feletti parciális nyomásával és feltételezi, hogy egy diffúziós úton növekvő buborék esetében a határfelületi

nyomás mindig termodinamikai egyensúlyban van a buborék belsejében lévő nyomással, vagyis

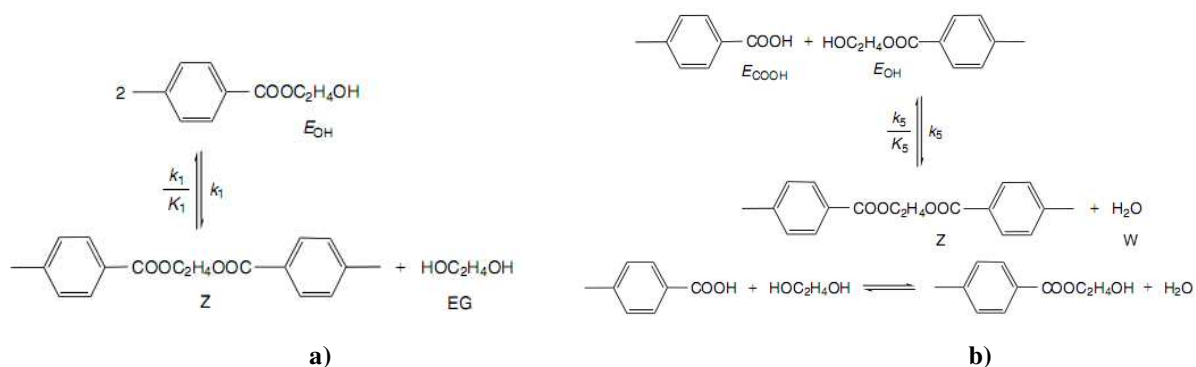
$$c(r=R, t) = c_R(t) = k_H P_g(t), \quad (13)$$

ahol k_H [kg (gáz) / kg (polimerömledék)] a Henry konstans. A másik peremfeltétel alapján a koncentráció a cellától megfelelően távol feltételezhetően egyenlő a telítési nyomással:

$$c(r=\infty, t) = c_0 \quad (14)$$

A polimerömledék viszkoelasztikus tulajdonságainak lényeges hatása van a kialakuló cellaeloszlásra. A cellanövekedés dinamikáját befolyásolja polimer relaxációs ideje, mivel cellák felületén elhelyezkedő molekulaláncok viszkozitás gátolja a cellanövekedést, így kisebb méretű cellák, valamint egyenletesebb cellaeloszlás érhető el [95]. A legtöbb kereskedelembe kapható PET típus kis molekulatömeggel és szűk molekulatömeg eloszlással rendelkezik, ezért az anyagot a 70-es években még nem tartották alkalmasnak extrúzióval történő feldolgozásra [96]. Bár napjainkban a PET lemez- és fóliagyártás már széleskörűen elterjedt, a kis viszkozitás a habosítás során kis ömledékszilárdságot eredményez, a kialakuló cellák összeomlását okozva [97]. A megfelelő hab előállítása még nagyobb kihívás, ha kisebb molekulatömeggel rendelkező reciklált PET az alapanyag [98, 99]. A reciklált PET habosíthatóságának javításához reológiai módosítók szükségesek. Ennek két elterjedt módszere a különböző láncosszabbító adalékanyagok használata, illetve a szilárd vagy folyadék fázisú polikondenzáció (SSP: Solid State Polycondensation; LSP: Liquid State Polycondensation) alkalmazása [100–102]. A láncosszabbítás módszer alapja, hogy di- és polifunkciós reagensek segítségével „összekötik” a PET oligomerek hidroxil és/vagy karboxil láncvégeit, így növelve az átlagos molekulatömeget, a láncelágazási fokot, emellett keresztkötések alakulhatnak ki [103–106]. Mivel a molekuláris láncelágazásokat létrehozó metódusok lényegesen növelik az ömledék rugalmasságát és megnövelik a relaxációs időt, ami segít meggátolni a cellák egyesülését, ezért ezek általában stabilabbá teszi a cellanövekedést [91, 107–110]. Az ömledékszilárdságra a láncelágazások mellett az átlagos molekulatömeg és a molekulatömegeloszlás is hatással van [97, 111]. Xiao és társai [112] multifunkciós epoxi-alapú láncnövelővel módosították a reciklált PET darálék molekulatömegét. Megállapították, hogy az alkalmazott adalék már kis koncentrációban (0,5%) is módosítja a lineáris PET szerkezetét, elágazásokat hozva létre benne. Az SSP eljárást szintén alkalmazzák reciklált PET molekulatömegének növeléséhez [113, 114]. Az eljárás lényege az, hogy az anyagot vákuumban vagy inert gázáramban 190 °C fölé, azonban az olvadási hőmérséklet (kb. 245 °C) alá melegítve jelentős mértékű

szegmensmozgás alakul ki, amelynek során az egyes láncok összekapcsolódhatnak, így növelve a makromolekulák hosszát [115–118]. Az SSP kinetikája bonyolult, több kémiai reakcióból tevődik össze [39], amelyeket fizikai folyamatok – pl. kristályosodás, diffúzió – is befolyásolnak. Általánosan elfogadott nézet, hogy a szilárd fázisban lejátszódó reakciók hasonlóak az ömledék állapotban lejátszódókkal, s közülük az átészterezés és az észterezés (12. ábra) játssza a molekulatömeg növekedésben a legnagyobb szerepet [119]. Mivel reverzibilis egyensúlyi reakciókról van szó, a fordított irányú reakciók (átészterezés esetén glikolízis, észterezés esetén pedig hidrolízis) degradációt, azaz lánchossz csökkenést okoznak, ezért fontos a keletkező melléktermékek folyamatos eltávolítása. Az SSP folyamat sebességre hatással van a végcsoportok mobilitása, a melléktermékek (etilénglikol (EG), illetve víz) diffúziója a részben kristályos anyagon keresztül, valamint ezen keletkező melléktermékek eltávolítása a szilárd felszínről a gáz fázisba.



12. ábra Az SSP folyamat főbb molekulalánchossz növelő lépései. a) Átésztereződés etilénglikol (EG) kilépésével; b) Észtereződés (víz kilépésével) [120]

Az SSP folyamatot az iparban alkalmazott technológiák esetében az extrúziót megelőző darálék-kristályosítási lépésbe, vagy a regranulálás utáni szárítási- és kristályosítási folyamatba lehet beilleszteni. A folyamat további előnye, hogy az esetlegesen az anyagban található szennyezők a technológia során a reakció melléktermékeivel együtt szintén eltávolíthatók, így akár élelmiszersomagolásra alkalmas minőségű alapanyag keletkezik [11, 39].

A reciklált PET habosítása a 90-es évek közepétől kezdődően került a kutatások középpontjába, a viszkozitás-módosító eljárások fejlődésének is köszönhetően. A szakirodalomban fellelhető kísérleteknél használt alapanyagok minőségét, az alkalmazott technológiákat és az elért átlagos cellaméret-, illetve látszólagos sűrűség értékeket az 1. táblázat foglalja össze.

Kiindulási IV [dl/g]	Láncnövelő adalék/eljárás	Módosított IV [dl/g]	Habosítási technológia	Habosító- szer típusa	Elért látsz. sűrűség [g/cm ³]	Átlagos cellaméret [μm]	Cella- sűrűség [db/cm ³]	Év	Referencia
0,83	-	-	batch	PBA	n.a.	2	4,4*10 ¹¹	1995	Baldwin és társai [121]
n.a.	n.a.	1,20	extrúzió	CBA	0,80	65	n.a.	1998	Xanthos és társai [107]
0,78	multifunkciós epoxi- alapú	n.a.	batch	PBA	0,09	60	n.a.	2000	Japon és társai [122]
n.a.	PMDA	0,95	extrúzió	PBA	0,20	270	n.a.	2000	Xanthos és társai [123]
n.a.	-	-	prézelés	CBA	0,82	52	8*10 ⁶	2004	Guan és társai [124]
0,74	PMDA	n.a.	extrúzió	CBA	1,17	50	1,2*10 ⁶	2005	Maio és társai [125]
0,49	PMDA	0,77	extrúzió	CBA	0,90	37	2,9*10 ⁵	2009	Coccorullo és társai [94]
1,25	-	-	batch	PBA	0,06	25	10 ⁸	2010	Sorrention és társai [126]
0,67	PMDA	0,88	batch	PBA	0,03	30	1,5*10 ⁹	2014	Xia és társai [127]
0,80	multifunkciós epoxi- alapú	n.a.	batch	PBA	0,07	86	n.a.	2014	Liu és társai [128]
0,70	multifunkciós epoxi- alapú + SSP	1,14	batch	PBA	0,09	30	5,4*10 ⁸	2015	Yan és társai [108]
-	Pentaeritrittel módosított polimerizáció + SSP	1,50	extrúzió	PBA	0,14	265	4,6*10 ⁵	2016	Fan és társai [110]
0,76	PBT-glicidil- metakrilát-sztirol	0,95	batch	PBA	n.a.	61	1,8*10 ⁸	2017	Li és társai [129]
0,80	multifunkciós epoxi- alapú	n.a.	fröccsöntés	CBA	1,17	100	n.a.	2019	Szabó és Dogossy [130]
n.a.	multifunkciós epoxi- alapú	0,96	extrúzió	CBA	0,88	148	n.a.	2019	Lai és társai [131]
n.a.	-	-	extrúzió	PBA	0,20	400	8*10 ⁴	2020	Yao és társai [132]

1. táblázat PET és RPET habosítása során a szakirodalomban fellelhető korábban elért eredmények (PMDA: Pyromellitic dianhydride, Piromellit dianhidrid ; PBA: Physical blowing agent, Fizikai habosítószer; CBA: Chemical blowing agent, Kémiai habosítószer; SSP: Solid state polycondensation, Szilárd állapotú polikondenzáció)

Megállapítható, hogy a vizsgált PET anyagoknál fizikai habosítással kisebb látszólagos sűrűséget értek el, mint kémiai habosítással, ami elsősorban nukleációs viselkedést jellemző nagyobb cellasűrűséggel magyarázható. Megfigyelhető az is, hogy a fizikai eljárások közül a szakaszos batch-technológiával érhető el $0,1 \text{ g/cm}^3$ alatti sűrűség, ami az extrúziós technológiához képest lényegesen hosszabb diffúziós idővel magyarázható.

Jó minőségű polimer habok előállításához nélkülözhetetlen gócképző alkalmazása. A gócképzőnek két fontos szerepe van a habosítás során: egyrészt az ömledék állapotban lévő homogén polimert megbontva heterogén rendszert hoz létre, amely segíti a habosító gáz diffúzióját és diszperzióját, másrészt növeli a képződő gócok számát [133]. Az utóbbi jelentősége az, hogy a kristályosság növekedésével a cellastruktúra stabilizációja könnyebben megy végbe, ezáltal stabilabb cellastruktúra érhető el [134]. Általános esetben gócképzőnek ásványi anyagokat (pl. a talkum, a szilikátok és a kréta [135, 136]) használnak, amelyek nagysága és fajlagos felülete fontos paraméter: minél homogénebb és minél kisebb a szemcseméret, annál szűkebb tartományban várható a cellaméret eloszlás és annál stabilabb a cella.

2.3. PET mátrixú polimer blendek és kompozitok

Bár a hőre lágyuló poliészterek bizonyos mechanikai tulajdonságai, például a szilárdságuk és a merevségük a megfelelő technológiával történő újrahasznosítás során csak kismértékben változnak [137, 138], más jellemzőik – például a szívósságuk – azonban számottevően csökkenhetnek. Ezeket azonban lehetséges javítani, pl. szálerősítéssel, más polimerekkel történő keveréssel, azaz blendek létrehozásával, vagy egyéb módszerekkel [139–141]. A fejlesztés azonban más tulajdonságokra is kiterjedhet, például az égésgátlási tulajdonságok javítására [142–144]. Dolgozatomban a növelt ütésállóságú PET/PE blendekkel és ezek üvegszálal erősítésével, valamint égésgátolt nanokompozitok előállításával és vizsgálatával foglalkoztam, ezért a következő alfejezetben az ezekhez kapcsolódó szakirodalmi áttekintést végeztem el.

2.3.1. PET blendek

A polimer blendek kezdeti kutatása elsősorban új, adott követelményrendszernek megfelelő anyagok fejlesztésére irányult. Az anyagok keverésével mind a mechanikai tulajdonságok, például ütésállóság és merevség [145–147]; mind a fizikai tulajdonságok pl. gázzárás [148] javítása megvalósítható. Napjainkban a kutatásoknak új lendületet adott a

műanyag hulladékok kezelése, mivel sok esetben többféle polimer együttes hasznosítását kell megoldani [149–152].

A nem elegyedő polimer blendek tulajdonságai nagyban függenek a fázisszerkezettől, amit az elosztatott részek mérete, illetve méreteloszlása és alakja határoz meg [153]. A legtöbb polimerfeldolgozó eszközben a blend morfológiája az ömledék áramlása által keltett kölcsönhatások következményeként, cseppfelbomlások és egyesülések, valamint deformációk során alakul ki [154]. A blendekben kialakuló morfológia elsősorban az alkotók viszkozitás-arányától és a kapilláriszámától függ [155, 156]. A feldolgozás során vagy a cseppfelbomlás vagy az egyesülés kerül túlsúlyba. Felbomlás akkor történik, ha a nyírósebesség növekszik, így a nyíróerők legyőzik a felületi erőket, amelyek gömb formában tartják a cseppet. Ezen erők egyensúlyát newtoni folyadékok esetére Taylor írta le [157] a kapilláris számon (Ca) keresztül, a (15) összefüggéssel:

$$Ca = \frac{\tau}{\sigma/R} = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\sigma/R}, \quad (15)$$

ahol τ [Pa] az áramlásban fellépő nyíró igénybevétel; σ [J/m²] a határfelületi energia; R [μm] az elosztatott csepp sugara; η_m [Pas] a mátrix (folytonos fázis) viszkozitása; $\dot{\gamma}$ [1/s] pedig a fellépő nyírósebesség. A nevezőben a cseppet deformálni törekvő feszültség, a számlálóban pedig a cseppet gömb alakban tartani próbáló felületi feszültség összegzése található. A kapilláris szám növekedésével a cseppek egyre könnyebben deformálódnak.

Filippone és társai [158] polimer blendekben tanulmányozták a nyírósebesség hatását a cseppeloszlásra, és megállapították, hogy növekvő nyírósebesség hatására az átlagos cseppátmérő csökken. Macosko [159] különböző keverőeszközökben állított elő blendeket, és a diszpergált fázis méretét vizsgálta az alkotók arányának függvényében. Megállapította, hogy a diszpergált komponens térfogatarányának növelésével a cseppek mérete a keverőeszköz típusától függetlenül hasonlóan növekszik, ám minden összetételnél lényegesen nagyobb a Taylor formulával meghatározható elméleti cseppméretnél. Ezt a polimerek viszkoelasztikus viselkedésével magyarázza, szemben a Taylor által vizsgált newtoni folyadékokkal. Karger-Kocsis és társai [160] morfológiai tanulmányt végeztek PP/etilén-propilén-dién terpolimer (EPDM) blendeken. Kimutatták, hogy az elosztatott EPDM részecskék átlagos mérete nőtt a cseppkomponens ömledékviszkozitásának növelésével. Következtetésük szerint az ütésállóság növelő fázis finom diszpergálása akkor valósulhat meg, ha a blend komponenseinek ömledékviszkozitása közel esik egymáshoz.

A blendet alkotó komponensekről általánosságban elmondható, hogy a nagyobb térfogatarányú összetevőből alakul ki a mátrix fázis, az összetétel-arányt változtatva pedig bizonyos térfogatarány elérésekor a csepp- és a mátrix fázis megcserélődik (fázisinverzió). A fázisinverzióhoz tartozó összetevő arány leírására számos kutatás irányul [161–164], mivel ennél az aránynál a blend tulajdonságai sok szempontból előnyösen változnak. Az összetételarány becslésére Miles és Zurek [165] egy viszkozitásarányon alapuló (16) összefüggést határoztak meg:

$$\frac{\eta_1(\dot{\gamma})}{\eta_2(\dot{\gamma})} = \frac{V\%_1}{V\%_2}, \quad (16)$$

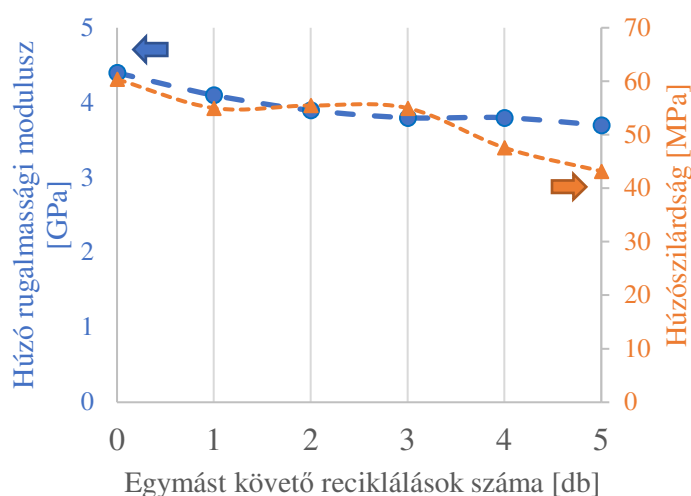
ahol $\eta(\dot{\gamma})$ [Pas] a komponensek nyírósebesség-függő viszkozitása; $V\%$ [%] pedig a komponensek térfogathányada.

A fázisinverzióhoz tartozó összetételarány környékén jellemzően olyan kettős-folytonos szerkezet jön létre, amely a blend számos mechanikai tulajdonságát, pl. merevség, ütőszilárdság előnyösen képes változtatni [166, 167].

A PET a csomagolóiparban nagy mennyiségben használt többi tömegműanyaggal (pl. PE, PP, PS) termodinamikai értelemben inkompatibilis. A belőlük képzett keverékek kompatibilitási, összeférhetőségi problémája például kompatibilizálószerekkel javítható [168], amelyek a határfelületi feszültségek csökkentésével a keverékek szerkezetét módosítják és a komponensek kapcsolódását javítják, így hatással vannak a fizikai és mechanikai tulajdonságokra. A nagyobb adhézió eredményeként a fázisok jobban együtt tudnak dolgozni, javul a feszültségátvitel, ezáltal javulhatnak a blendek mechanikai tulajdonságai [169]. Kompatibilizálószerként tipikusan nem-reaktív pl. etilén-vinil-acetát (EVA) és reaktív (pl. etilén-glicidil metakrilát (E-GMA) [170] anyagokat alkalmaznak. PET esetében nem-reaktív eljárásként az ojtott- és a blokk-kopolimerek használata terjedt el, amelyek a határfelületre migrálva emulzifikálószerként, illetve kapcsolóanyagként működnek [171–173]. Újabban nagy fajlagos felületű nano-erősítőanyagok (pl. MMT) kompatibilizációs hatását is kutatják [174, 175]. Reaktív kompatibilizálás esetén az alkalmazott kopolimer megfelelő funkciós csoportja (leggyakrabban anhidrid- vagy epoxi-csoportok) az ömledékkeverés során reagál a polimer keverék egy vagy több összetevőjével, *in-situ* kopolimerré alakulva [176]. Reciklált PET/reciklált PE blendeknél sikeresen alkalmaztak maleinsav-anhidriddel ojtott sztirol-etilén-butilén-sztirol blokk kopolimert (SEBS-g-MAH), ami jelentősen csökkentette az elosztatott fázis átlagos méretét [177].

2.3.2. PET mátrixú mikrokompozitok

Újrahasznosított PET esetében többen vizsgálták a klasszikusnak tekinthető mikroszálak (üvegszál, bazaltszál) erősítő hatását [139, 178–181]. Giralaldi és társai [182] reciklált PET mátrixot erősítettek 30% üvegszállal, ami a húzó rugalmassági moduluszt a háromszorosára, az ütőszilárdságot pedig mintegy 50%-kal növelte. Tóth és társai [183] 20% üvegszálerősítést alkalmaztak 2% epoxi-akrilát adalékolásával, a reaktív extrúzió előtt gamma-sugárzással kezelve az alkotókat. Bár az ütőszilárdság az erősítetlen mátrixhoz képest javult, az elért érték ($0,5 \text{ kJ/cm}^2$) így is nagyon alacsonynak értékelhető. Pegoretti és Penati [184] 15 és 30% rövid üvegszálat tartalmazó reciklált PET hosszútávú higro-termikus öregítését vizsgálták, és megállapították, hogy az alkalmazott emelt hőmérséklet, illetve páratartalom nem csak a mátrix tulajdonságaira volt hatással, hanem a szál-mátrix határfelületi kapcsolódást is gyengítette. Cornier-Rios és társai [185] a többszörös extrúzió hatását vizsgálták 15% üvegszáltartalmú PET kompozitok esetében. Megállapították, hogy a termikus és mechanikai tulajdonságok csökkenése a többszörös extrúziós során nem bizonyult kritikusnak (**13. ábra**), tehát véleményük szerint az újrahasznosított kompozitból készülő termékek is alkalmasak lehetnek alkatrészek gyártására.



13. ábra 15% üvegszáltartalmú PET kompozitok merevségének és szilárdságának változása többszörös reciklálást követően [185]

A reciklált PET bazaltszálal erősítésével is több kutatásban foglalkoztak [139, 180, 181] kimutatva, hogy bazaltszállal eredményesen lehet helyettesíteni az üvegszálat. A nem elegendő polimer blendek rövid szálal erősítése többféle hatással járhat: ha mindkét komponens jól kapcsolódik a szálakhoz akkor kompatibilizáció jöhet létre [186–188]; a szálak dúsulhatnak csupán az egyik összetevőben az előnyösebb kapcsolódás miatt [189, 190]; illetve a megváltozó viszkozitás arány morfológiai változásokat okozhat [191].

A mechanikai tulajdonságokon kívül az újrahasznosított PET egyéb funkcionális jellemzői is módosíthatók különböző ásványi eredetű mikro-töltőanyagok alkalmazásával: a talkum növeli a hőállósági hőmérsékletet [192]; a kalcium-karbonát pedig emeli a lebomlási hőmérsékletet és javítja az égésgátlási tulajdonságokat [192].

2.3.3. PET mátrixú nanokompozitok

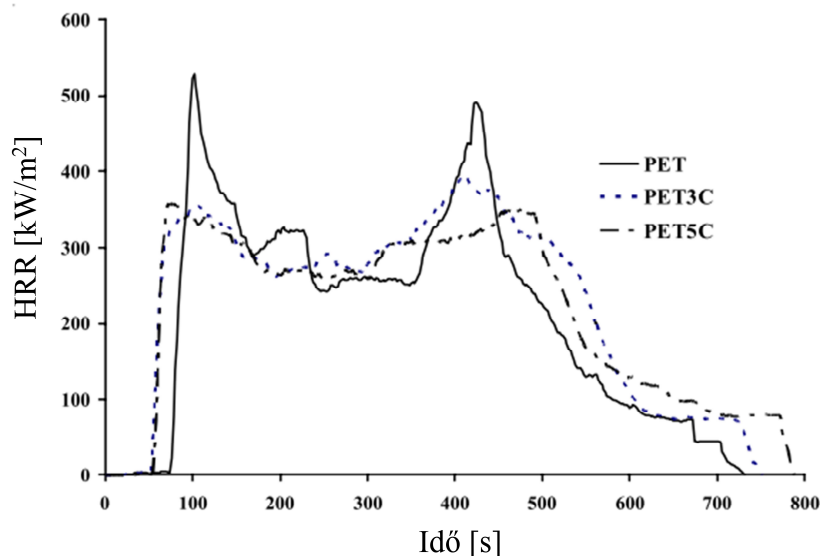
A PET nanokompozitjainak fejlesztését csomagolástechnikai felhasználás szempontjából a gázzáróság és a hőállóság növelése, a műszaki alkalmazások területén pedig elsősorban az égésgátlás-, a mechanikai tulajdonságok-, valamint az elektromos vezetőképesség fejlesztése motiválta [193–197].

Napjainkban az ipar számára komoly problémát okoz, hogy az olyan jól bevált, kis mennyiségben is hatékony égésgátlók, mint például a különböző halogén vegyületek, fokozatosan betiltásra kerülnek. A jelenleg alkalmazott alternatívák (fém-oxidok, fém-hidroxidok, melamin és foszfor vegyületek stb.) azonban általában költségesek, illetve nagy arányban kell őket a polimerhez adagolni, ami az anyag drágulásához és a mechanikai tulajdonságok romlásához vezethet [198–202]. A kutatások jelenleg olyan égésgátló rendszerek fejlesztésének irányába mutatnak, amelyek költséghatékonyan képesek kielégíteni a vonatkozó szabványok által támasztott követelményeket, és nem rontják jelentős mértékben az anyag mechanikai tulajdonságait, sőt ideális esetben javíthatják is azt [203, 204]. Kiterjedt kutatások folynak a nano mérettartományba eső anyagok éghetőségre gyakorolt hatásának vizsgálatában. Szén nanocsövek [205], MMT [206, 207], böhmít [208] vagy szepiolit [209] felhasználásával a poliészterek éghetősége csökkenthető, de a legtöbb esetben ezek alkalmazása nem képes megfelelő égésgátlási szintet biztosítani.

A PET-MMT rendszerek fejlesztését elsősorban a gázzáróság, a mechanikai tulajdonságok és a hőstabilitás növelése indokolta [210–214]. Az előállított nanokompozit anyagok tulajdonságainak alakításában jelentős szerepet játszik az MMT felületkezelése. Pegoretti és kutatótársai [215] módosítatlan természetes MMT-t és ammónium sóval módosított MMT-t keverték PET darálékból készült regranulátumhoz. Kísérleteik során előzetes kompaundálás nélkül, a fröccsöntés során végezték az ömledékkeverést. A létrehozott nanokompozitok mechanikai és morfológiai tulajdonságait vizsgálva megállapították, hogy a módosított MMT-t tartalmazó kompozitoknál erősen interkalált szerkezet alakult ki, vagyis az 1,88 nm-es rétegtávolságot jelző röntgensúcs a PET molekulák bediffundálásának hatására 3,21 nm-re tolódott, míg ez a távolság a módosítatlan MMT esetében 0,98 nm-ről 1,20 nm-re változott, ami gyenge interkalációra utal. A szakítóvizsgálatok során megállapították, hogy a

húzószilárdság nem változott számottevően az MMT hatására, a húzó rugalmassági moduluszt azonban a módosított MMT hatékonyabban növelte, mint a módosítatlan. Wang és társai [216] eredeti PET mátrixú, szerves felületkezelésű MMT-t tartalmazó nanokompozitokat vizsgáltak. Az elosztatást ikercsigás extruderrel, a próbatest gyártást pedig fröccsöntéssel valósították meg. Az organofilizált MMT rétegtávolsága a kezdeti 2,62 nm-ről 3,20-3,46 nm-re változott az MMT arány függvényében, ami interkalált szerkezet kialakulására utal. A mechanikai tulajdonságokat vizsgálva megállapították, hogy az MMT a húzó- és hajlítószilárdságot 1% adalékolásnál javította, 3 és 5% adalékolásnál viszont rontotta, amit a nagyobb töltöttségnél fellépő rosszabb diszperzióval és alacsonyabb fokú interkalációval magyaráztak. Az oMMT a töltési arány növekedésével emelte a PET hőállóságát, amit a behajlási hőmérséklettel jellemeztek (Heat Deflection Temperature - HDT), az ütőszilárdságát viszont csökkentette, ez a szerzők szerint a molekulaláncok mozgásának egyre nagyobb fokú gátoltságával indokolható. Xia kutatócsoportja [217] módosítatlan és organofilizált MMT-t vizsgált. Termogravimetriai analízist (Thermogravimetric Analysis – TGA) végeztek a módosítatlan MMT és az oMMT esetében is. A 100 °C alatt jelentkező tömegvesztést a víz távozásával indokolták. Megállapították, hogy a felületkezelő bomlása csak 200 °C fölött játszódik le. Az 550 °C feletti további tömegvesztést a kristályvíz tartalommal hozták összefüggésbe. Az oMMT tömegvesztése (< 0,5%) kisebb volt 100-200 °C között, mint a felületkezelőt nem tartalmazó MMT-é (> 2%). Tapasztalataik alapján az organofilizálószer jelenléte javította a hőstabilitást. Kracalik és társai [218] 5% töltöttségi aránynál hasonlították össze különböző típusú MMT-k eloszlatóságát reciklált PET mátrixban, ikercsigás extrudert használva. Kimutatták, hogy az MMT felületének polaritás-növekedése nagyobb fokú delaminációt, illetve interkalációt tesz lehetővé a poláros PET-tel való keverés esetében. A feldolgozás során a felületkezelőszer hatására a PET degradációja is kimutatható volt. További kísérleteik során [219] a módosítatlan MMT-t különböző felületkezelésekkel látták el. Szilános felületkezelést alkalmazva [220] az ömledékszilárdság csökkenését tapasztalták, amit a nagyobb a szilikát rétegek nagyobb vízvisszatartásával és az emiatt kialakuló polimer-degradációval magyaráztak. Zare review cikkben [144] foglalta össze az MMT alkalmazásának előnyeit a polimerek újrahasznosítása során. Megállapította, hogy jelentős merevségnövekedés nagy MMT-tartalommal érhető el, azonban a szilárdság- és szívósságnövelés kisebb, 2% környéki MMT-töltésnél valósítható meg, mivel a molekulaláncok mobilitását befolyásolja a nanoanyag. Vassiliou és társai [135] a PET in situ polimerizációja során állítottak elő oMMT nanokompozitokat. Az ily módon kiválóan elosztatott nanoanyaggal sikeresen növelték kompozitok szilárdságát. Az MMT-t PET kompozitok esetében hatékonyan alkalmazzák égésgátló adalékként is, mivel alkalmazásával

csökkenteni lehet a hőkibocsátási ráta (Heat Release Rate - HRR) maximum értékét (**14. ábra**) [221, 222].



14. ábra PET nanokompozitok (PET: 0% MMT tartalom; PET3C: 3% oMMT tartalom, PET5C: 5% oMMT tartalom) hőkibocsátási rátája [221]

2.4. Környezeti tényezők hatása a PET anyagszerkezetére

A műanyagokat napjainkban számos támadás éri [223–225] a környezetvédők részéről, amelyekért legnagyobb részben a felelőtlen emberi hulladékkezelés a felelős. Az óceánokba kerülő műanyag hulladékokra először 40 évvel ezelőtt hívták fel a figyelmet [226]. A tengerekbe és óceánokba kerülő hulladékokért nem csak a tengerparti országok lakosai a felelősek, mivel a folyók jelenlegi becslések alapján évi 1,2-2,4 Mt műanyag hulladékot szállítanak a tengerekbe [227]. A 20 legtöbb hulladékot szállító folyó nagy része Ázsiában található, azonban becslések szerint például a Duna műanyag hulladék mennyisége is elérheti a napi 4 tonnát [228]. Az óceánokba sodródó hulladék az áramlások miatt szigeteket alkot, ennek mennyisége becslések szerint 2025-re elérheti a 150 M tonnát [226–228]. Az úszó és vízfelszínen aprózódó, valamint a partokon található hulladékok többféle módon károsíthatják az élővilágot [229, 230].

Bár a dolgozatnak nem témája, de fontos megemlíteni, hogy „mikroműanyagok” nem csak a hulladékká vált műanyagokból keletkezhetnek, hanem azok rendeltetésszerű használata során is kialakulnak, pl. fotodegradáció vagy sűrűlódási folyamatok következtében, sőt keletkezhetnek akkor is, amikor eleve apró méretű a gyártott termék, például kozmetikumokhoz, fogkrémekhez használt mikrogöngyök esetében [231–234]. Ezek nem csak a vizekben, hanem a talajokban és a levegőben is egyre több helyen megtalálhatók, s a táplálékláncba kerülve, vagy belélegezve egészségügyi kockázatot jelentenek [235–239]. Emiatt a kutatóknak és a gyártóknak is

felelősségük van abban, hogy az addig felismert, környezetre vagy emberi egészségre ártalmakat nem okozó anyagokat, technológiákat vagy termékeket fejlesszenek. A jelenség megismerése a megelőzés és a fennálló helyzet kezelése érdekében fontos környezetvédelmi feladat, amellyel dolgozatomban én is részletesen foglalkoztam.

A természetben a napfény UV-sugárzásából származó fotodegradáció jelentős hatással van a polimerek öregedésére, azonban egyes kutatások szerint a tengerfelszínen úszó műanyagok esetében e hatás jelentősen késleltetett az alacsonyabb hőmérséklet és a kisebb oxigén-koncentráció miatt [240, 241]. Az úszó, lebegő műanyagok felszínén szerves bevonatok is képződhetnek (alga, gerinctelenek stb.), amelyek csökkenthetik a polimert elérő UV sugárzás káros hatását [242]. Más források szerint, mivel a hidrofil polimerek esetén a felvett víz lágyítóként funkcionálhat, vagyis csökkentheti a T_g üvegesedési átmeneti hőmérsékletet, ezáltal növelve a molekulaláncok mozgékonyságát, a nagyobb mobilitás pedig fokozhatja a degradáció sebességét [243]. Ezt a következtetést vonták le Edge és társai [244] tanulmányukban, amelyben PET palackok öregedését vizsgálták mesterséges körülmények között, az átlagos polimer molekulatömegre jellemző határviszkozitás (IV) érték változását nyomon követve. Az Arrheniusi hőmérsékletfüggést is figyelembe véve igazolták, hogy a nedves környezet, illetve a magas páratartalom lényegesen gyorsította az anyag degradációját, főleg alacsonyabb (80 °C alatti) hőmérséklet esetében.

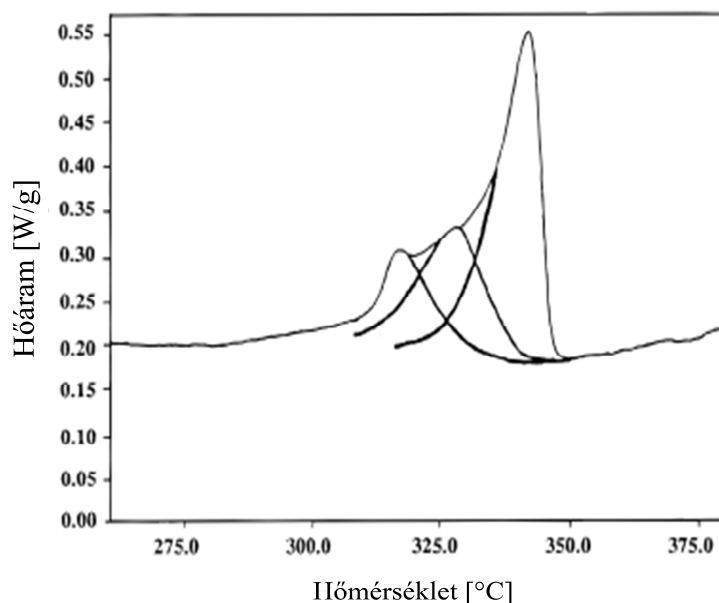
A PET tengeri körülmények közötti öregedése még kevésbé kutatott terület, s a tengerfelszínen úszó műanyag hulladék összetételéről sem készült még részletes (tömeg- vagy térfogatszázalék alapján meghatározott), reprezentatív elemzés, azonban a tanulmányok alapján megállapítható, hogy a PET-et kevesebbszer említik, mint a PP, PE és PS alapanyagú hulladékokat [245]. Ezt magyarázhatja a PET – tengervíznél nagyobb, 1,37 g/cm³ – sűrűsége [246], azonban üreges test lévén, a bezárt levegő miatt így is úszhat a felszínen [247, 248]. Amennyiben a PET degradálódik, aprózódik, nagyobb valószínűséggel süllyed el, ezért „mikroplasztik” formájában a tengerfelszínen kevésbé mutatták ki [246], habár jelenlétére találtak bizonyítékot [249, 250]. Muthukumar és társai [242] kutatásuk során PET lemez természetes öregedését vizsgálták, a mintát egy évig a tengervízben tartva. Megállapították, hogy ez idő alatt a vizsgált darab tömege 7,5%-kal, szilárdság 13%-kal, szakadási nyúlása pedig 78%-kal csökkent, amit degradációs és a felületet érő eróziós hatásokkal magyaráztak. Ioakeimidis és társai [251] a tengerfenékről felhozott PET palackok Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) vizsgálata során kimutatták, hogy bár az anyag szerkezete az eltelt idő során jelentősen változott, a palackok 15 éves tartózkodási idő után is egyben maradtak. A PET tehát nagy valószínűséggel tengeri körülmények között eltérő viselkedést

mutat a többi műanyagtípushoz képest, degradációja a szárazföldi körülményekhez képest még gyorsulhat is. Az eddigi kísérletek során többféleképpen próbálták modellezni a különböző tengeri környezeteket: száraz és napos környezet jelentette a partot, tengervíz és sötét környezet szimulálta a tengerfeneket, tengervíz és természetes napfény pedig a felszínen úszó hulladékot, de a műanyagok szerkezetében megfigyelt elváltozások a kísérletek során nem mutattak egyértelmű trendet az idő függvényében [252]. Iñiguez és társai [253] mesterséges körülmények között próbálták műanyag termékeket öregíteni, és mechanikai mérésekkel követték nyomon a tulajdonságváltozásokat. Kísérletük során tengervízzel töltött edénybe helyezték a különböző típusú műanyag tárgyakból kivágott próbatesteket, az edény fölé két UV-lámpát helyezve összesen 6,5 hónapig végezték az öregítést. Méréseik szerint a PET minták szilárdsága ezen időtartam alatt több, mint 100%-ot, merevségük pedig több, mint 140%-ot növekedett, ami valószínűsíthetően a nem megfelelő modellezés vagy a nem homogén mintaválasztás eredménye volt.

2.5. A szakirodalom kritikai elemzése, a dolgozat célkitűzései

A vonatkozó szakirodalom a PET molekula-, illetve kristályszerkezetének kialakulásával és tulajdonságaival kiterjedten foglalkozik. Az újrahasznosítás során elősorban a molekulaláncok degradációját, illetve annak hatásait tanulmányozták a reológiai- és mechanikai tulajdonságokra, valamint ezek javítási lehetőségeit. A reciklásnak viszont fontos lépése az anyag kristályosítása is, akár az anyag feldolgozó gépbe történő adagolásánál fellépő lágyulás/tapadás elkerülése érdekében, akár az esetenként SSP folyamaton is keresztülment regranulátum hűtése, illetve utókezelése során. Ezért **kutatásomban célul tűztem ki a különböző degradációs szinten lévő PET anyagok izoterm kristályosítása során kialakuló szerkezetek termikus analízisén alapuló leírását, vizsgálva a kristályosítási idő, hőmérséklet és IV érték hatását a folyamatra. Céлом a kialakuló rendezett szerkezetek osztályba sorolása és a feldolgozás szempontjából kiemelt fontosságú termikus jellemzők megállapítása, amihez módszerként a szakirodalomban elterjedten alkalmazott DSC analízist választottam, röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kiegészítve [55, 69, 254].** A kísérleteket nem a szakirodalomban általánosan használt 10-100 µm vastagságú fóliákon, hanem az ipari eljárásoknál használt, ezért a valós gyakorlatnak megfelelő granulátumokon, illetve regranulátumokon végzem. A többszörös DSC csúcsok szakirodalomban alkalmazott felbontása során általában csupán az összetevők csúchőmérsékleteit próbálták megállapítani, figyelmen kívül hagyva azt a tényt, hogy a szétválasztott alcsúcsok szuperpozíciója nem adná ki az eredeti többszörös csúcsot, ez látható

például a **15. ábrán** [71]. Ennek következményeként az egyes alcsúcsok jellemző olvadási entalpiáit nem, vagy nem megfelelően határozták meg, így ez az információ nem állt rendelkezésre következtetések levonásához. **Dolgozatomban az értékelés során kísérletet teszek a többszörös DSC csúcsok paraméterezett függvényillesztéssel történő szétválasztására, annak érdekében, hogy az így kapott hőmérséklet és entalpia adatokkal jellemezhessem az egyes alcsúcsokat.**



15. ábra Példa a szakirodalomban található többszörös olvadási csúcs helytelen szeparáción alakuló értékelésére [71]

A PET-re jellemző többszörös csúcsok szétválasztásával meghatározott alcsúcsok elemzésekor célul tűztem ki, hogy megvizsgáljam az elterjedten használt Hoffman-Weeks módszer alkalmazhatóságát. A módszert alapvetően ugyanis nem a T_m^0 egyensúlyi olvadási hőmérséklet pontosabb becslésére fejlesztették ki, hanem pusztán a kristályosítási hőmérséklet növelése során megfigyelt olvadási hőmérséklet emelkedés magyarázatára [51, 255]. Strobl [256] megállapítása szerint a H-W módszer elterjedt alkalmazási módja helytelen.

Az újrahasznosított PET iparilag is alkalmazható, termelékeny technológiákkal (extrúzió, fröccsöntés) megvalósítható habosítása számos kihívást tartamaz, mivel az ömledék állapotban tapasztalható kis viszkozitás a habcellák összeomlását okozhatja. A szakirodalomban fellelhető korábbi kutatásokban a viszkozitás növelése érdekében többféle módszert (molekulalánchossz-növelő adalékok, szilárd fázisú polikondenzáció) is alkalmaztak, ám ezek hatásait nem hasonlították össze egymás közeli IV értékű anyagok esetében, sem kémiai, sem fizikai jellegű habosítási technológiák esetében. **Fontos kutatási motiváció tehát a reciklált PET molekulatömeg-növelési eljárásainak összehasonlítása, majd a módosított alapanyagok**

habosíthatóságának vizsgálata, különböző habosítási és polimerfeldolgozási technológiák esetén. A tervezett vizsgálatok alapján lehetőség nyílik a különböző technológiákkal gyártott habok cellaméret-eloszlásának pontos jellemzésére és az elért porozitás szerint történő rangsorolására.

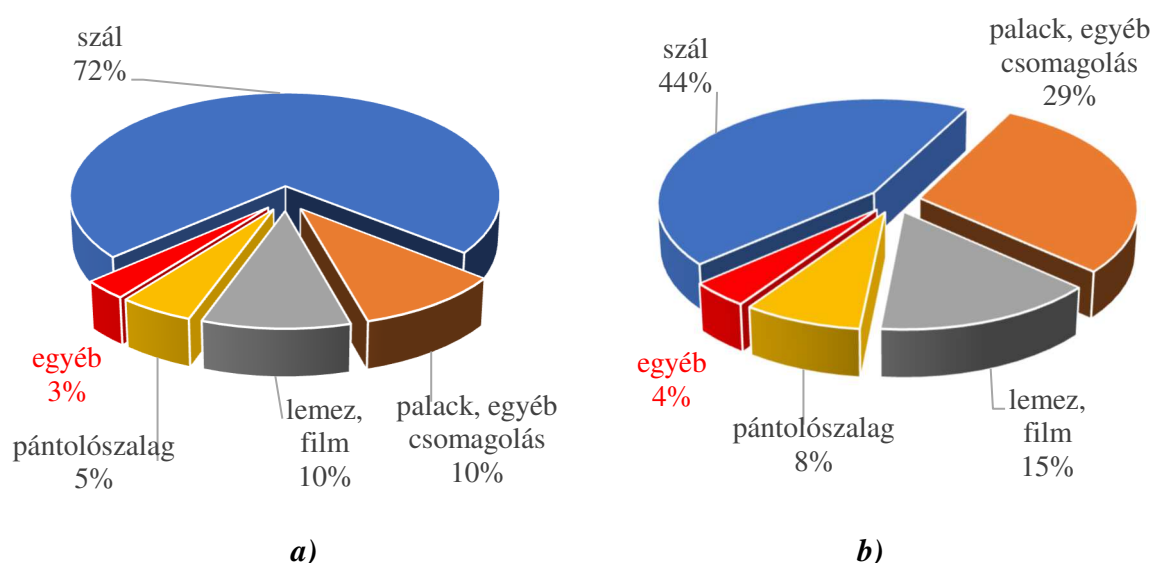
Mivel a PET hulladék a szelektív gyűjtés során leggyakrabban poliolefinekkel keveredik, számos tanulmány foglalkozik reciklált PET/PE, illetve reciklált PET/PP blendekkel [257–260], elsősorban a morfológiai és a reológiai tulajdonságok szempontjából. A blendek ipari alkalmazhatóságát nagy mértékben meghatározó kvázi-statisztikus és dinamikus mechanikai tulajdonságok jellemzése azonban hiányos. **A dolgozat célja a különböző összetételarányú PET/HDPE blendek viselkedésének széleskörű jellemzése, illetve az üvegszál-erősítés hatásának vizsgálata a blendek tulajdonságaira, annak érdekében, hogy egy-egy adott alkalmazáshoz megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkező anyag legyen kiválasztható.**

A PET újrahasznosítási lehetőségeit jelenleg alapvetően három tényező korlátozza:

- az első az eredeti alapanyag alacsony ára (az eredeti PET 2019-ben már 1 €/kg alatti áron is elérhető volt, ez tovább csökkent a COVID-19 járvány alatt tapasztalható zuhanó olajár következtében), ami lényegesen rontja az újrahasznosított anyag versenyképességét;
- a második a használt termékek kis visszagyűjtési aránya, ami világszinten csupán 30% körüli [10];
- a harmadik pedig a visszagyűjtött anyagból készített termékek alacsony diverzitása, az elmúlt 15 évben ugyanis szinte kizárólag textilipar (pl. nem szőtt textíliák, bélelő anyagok) és csomagolóipari termékek (pl. pántolószalag, palack) készültek belőle (**16. ábra**) [261]. Az ezeken kívüli felhasználási területek összesítve is 5% alatt maradnak.

Amennyiben sikerül a visszagyűjtött anyag funkcionális tulajdonságait olyan módon megváltoztatni, hogy abból hosszabb életciklusú termékek gyártása is megvalósítható legyen, akkor új lehetőségek nyílnának meg az újrahasznosításban, amelyek (az újra-) keletkező hulladék mennyiségét is csökkentenék. Ezért **célul tűztem ki olyan halogén-, valamint vörös és fehér foszfor mentes, alacsony adaléktartalmú, költséghatékony alapanyag fejlesztését, amely megfelelő égésgátoltsági szinten alkalmas elektronikai termékek gyártásához.** Ezeknél ugyanis a mechanikai jellemzőkön (szilárdság, merevség, szívósság stb.) kívül rendkívül fontos a szabványok alapján előírt megfelelő éghetőségi osztályba történő sorolás is, mivel az elektromos és elektronikai termékek anyagaival szemben folyamatosan szigorítják a

külső gyújtóforrással szembeni ellenállást. Ezen termékek külső burkolatainak minimálisan el kell érniük a független Underwriter's Laboratories (USA) által kidolgozott UL 94-es szabványban [262] rögzített V-1 éghetőségi fokozatnak megfelelő követelményeket [263].

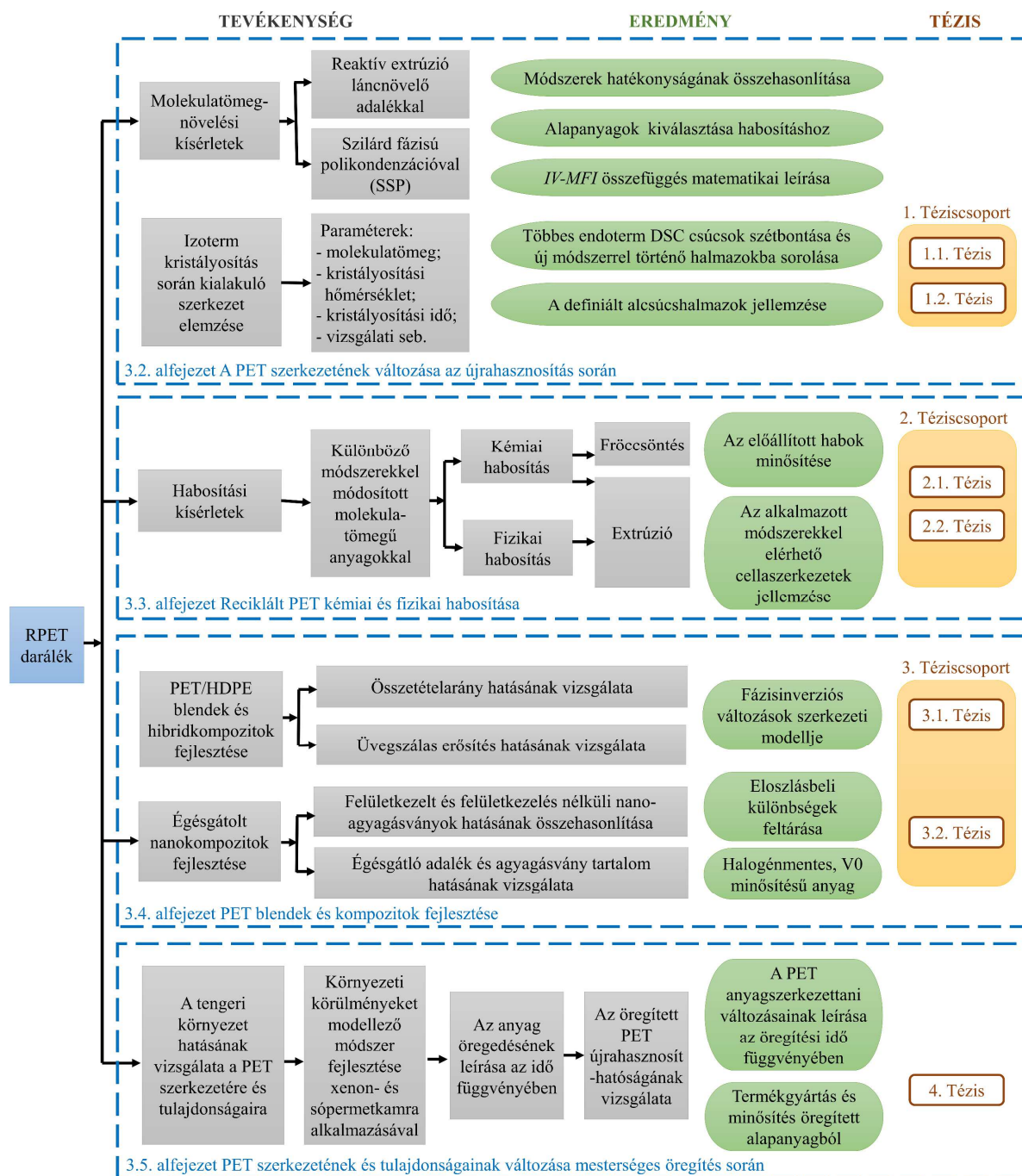


16. ábra A reciklált PET felhasználása világszerte a) 2007-ben és b) 2016-ban [10, 261, 264]

Jelenleg nem ismert egységesen elfogadott szabványos módszer a tengervízfelszínen lebegő műanyagok környezetállóságának gyorsított mesterséges vizsgálatára. Talán ez is az oka annak, hogy bár a tengerbe került műanyag hulladékok sorsa egyre intenzívebben kutatott terület, egy 2018-as tanulmány szerint az addig megjelent – tengeri környezetből gyűjtött műanyag hulladékkal foglalkozó – több mint 100 darab szakirodalmi forrás közül egy sem mutatott példát az újrahasznosítási lehetőségekre [265]. **A kutatásom célja ebben a témakörben reprodukálható eljárás kidolgozása a tengeri környezet szimulálására, és a módszerrel a PET hulladék szerkezeti változásainak időbeli nyomon követése, illetve leírása. További kiemelt cél annak vizsgálata, hogy a tengeri körülmények hatására öregedett hulladék alkalmas lehet-e termelékeny ipari gyártástechnológiák nyersanyagának.** Amennyiben sikerül igazolni, hogy – az akár több éves környezeti hatásoknak történő kitétel után is – megfelelő minőségű termékek gyárthatóak ezen hulladékokból, az fontos motivációt adhat a begyűjtéshez, ami közvetlenül (az élővilág károsításának csökkentésével) és közvetve is (a kevesebb eredeti alapanyag felhasználásával) a fenntartható fejlődést szolgálja.

3. Kísérleti rész

A kísérleti rész a laboratóriumi- és félüzemi kutatás-fejlesztési eredményeket foglalja össze, részletesen bemutatva a kísérletekhez használt anyagokat, illetve az alkalmazott vizsgálati módszereket, majd az alfejezetekben témakörönként mutatom be és vitatom meg az elért eredményeket, valamint a levont következtetéseket. A **17. ábra** mutatja a kísérleti rész vázlatos felépítését, jelölve a dolgozat vonatkozó alfejezeteinek felosztását és a várható eredményeket, illetve téziseket.



17. ábra A kísérletek felépítésének vázlatos bemutatása

3.1. Felhasznált anyagok, alkalmazott kísérleti módszerek

A kísérletek során a hazai csomagolóiparban elterjedt alapanyagokat használtam. A kísérletek egy részét eredeti PET alapanyagon végeztem, illetve ezen anyag többszöri extúziójával modellezve a feldolgozás során történő degradációt; néhány esetben viszont – szem előtt tartva az ipari hasznosulásra való igényt is – valós, üzemi körülmények között előállított PET palack darálékot használtam alapanyagként.

3.1.1. *Felhasznált anyagok*

Néhány kísérletsorozatban (**3.2.2. *Többszörös endoterm DSC csúcsok szétválasztása és elemzése*; 3.4.1. *Hibrid mátrixú PET kompozitok fejlesztése*; 3.5.2. *Az öregített PET újrahasznosíthatósága***) referenciaként vagy modellanyagként eredeti anyagot használtam, ami Neopet 80 (Neogroup, Litvánia) típusú granulátum ($IV = 0,80 \pm 0,02$ dl/g) volt, mivel ez a hazai, illetve európai csomagolóipari PET termékek – tipikusan palackok – elterjedten használt alapanyaga. Az előállító cég éves PET-gyártási volumene 480 000 tonna, ami az európai felhasználás mintegy 12%-át teszi ki [266].

Az üvegszál erősítésű blendek PE alkotójaként K38-20 típusú HDPE (INEOS Olefins, Svájc) anyagot használtam (MFI 190°C/2,16 kg paraméterekkel mérve: 0,2 g/ 10 perc), amely extrúziós fúvással előállított palackok alapanyagént is használatos; erősítőanyagként pedig 4 mm átlagos kiindulási hosszúságra aprított, 15 µm átlagos átmérőjű rövid üvegszálat (GF) (EC 2400 P224; Saint-Gobain Vetrotex, Németország), amely 0,9% szilán-bázisú felületkezeléssel rendelkezett.

Az égésgátlási, habosítási és mesterséges öregítési kísérletekhez használt – hazai területen begyűjtött PET palackok hulladékból készített – válogatott, tisztított darálékot a Jász-Plasztik Kft. Jászapáti üzemegységében állítottuk elő. A használt darálék IV értéke 0,72 - 0,77 dl/g között változott, az adott kísérletsorozatnál használt anyagra jellemző pontos értéket a részfejezetekben mutatom be. A hulladékhasznosító műben a válogatási lépések után a késztermékből (PET darálék) rendszeresen mintavétel történt az anyag PVC- és poliolefin-tartalmának ISO 12418 szabvány [267] alapján történő meghatározásához. A kutatásaimhoz használt másodlagos alapanyagok 2017-2018 között keletkeztek az üzemben. Ezen időtartalom alatt a felügyelettel összesen 2289 db mintavétel és ellenőrzés történt, amelyeket elemeztem, az eredmények kivonatát pedig a **2. táblázatban** foglaltam össze. Megállapítható, hogy a kék színű palackok (jellemzően ásványvizes flakonok) feldolgozásából nyert hulladék a legkisebb szennyezőanyag-tartalmú, ezt követi a víztiszta palackok hulladéka, a legszennyezettebb pedig a vegyes színű palackok daráléka. Kísérleteimhez kék darálékot

használtam fel, amelynek szennyezőanyag-tartalma megbízhatóan alacsony tartományban mozgott.

Minták	PVC tartalom [ppm]	Poliolefin tartalom [ppm]
Víztisztá PET darálék	59-70	27-40
Kék színű PET darálék	18-25	19-31
Vegyes színű PET darálék	124-397	72-187

2. táblázat A felhasznált másodlagos alapanyag jellemzői: a szennyezőanyag-tartalmak 95%-os valószínűségi szinthez tartozó konfidencia intervallumai

A reciklált PET molekulatömegének növeléséhez Joncryl ADR4368C (BASF, Németország) epoxi-funkcionalizált sztirol-akrilát multifunkciós oligomer lánchossznövelő adalékot használtam, ($M_w = 6800$ g/mol, epoxi ekvivalens tömeg: 285 g/mol), amely az előkísérleteim eredményei alapján hatékonyan növelte a PET viszkozitását [268].

A habosítás során gócképzőként HTPultra5 L típusú (IMI FABI SpA, Olaszország) 0,65 μm átlagos átmérőjű talkumot használtam. A választásnál fontos szempont volt a kis szemcseméret, amely nagyobb nukleációs sűrűséget tesz elérhetővé.

A kémiai habosítás során Tracel IM7200 (Tramaco, Rowa Group, Németország) endoterm habosítószeret alkalmaztam (bomlási hőmérséklet: 135-220 °C, gázfejlesztés: 120 ml/g CO_2). Előkísérleteim során bizonyítottam, hogy az endoterm habosítószer a bomlásuk során jelentkező hőelvonás miatt hatékonyabbak PET esetében, mind az exoterm adalékok, amelyek a polimer később történő megszilárdulása miatt a cellák egyesülését, illetve összeomlását okozhatják [98].

Égészátlószerként Exolit OP 1240 (Clariant, Svájc) alumínium-trisz-(dietilfoszfinát)-ot alkalmaztam, amelynek foszfortartalma 23,3-24,0% közötti. Ezt az anyagot a gyártó alapvetően poliészterekhez ajánlja, ám az UL94 szabvány [262] szerinti V0 kategória eléréséhez PET esetében 15% körüli adalékolási arányt javasol, amely a reciklált alapanyag költségét jelentősen emelné a mechanikai tulajdonságokat (pl. ütésállóság) pedig rontaná. Ezért az égészátlótartalom csökkentése érdekében szinergetikus nano-adalékokkal kísérleteztem: Cloisite 116 (Byk, Németország) kezeletlen természetes MMT-t és Cloisite 5 (Byk, Németország) organofilizált természetes agyagásványt (oMMT) használtam.

A felhasznált anyagok technikai adatlapjait a **III. Melléklet** tartalmazza.

3.1.2. *Alkalmazott kísérleti módszerek*

Mivel a kutatásom egyik fő célkitűzése olyan újszerű másodlagos alapanyagok fejlesztése, amelyek terhelésfelvétele az adott alkalmazásokhoz (pl. csomagolóipari, elektronikai vagy egyéb) megfelelő, a vonatkozó tulajdonságokat mechanikai vizsgálatokkal számszerűsítettem.

A kutatás során fejlesztett habok jellemzésének egyik legfontosabb mérőszáma porozitás, ennek meghatározásához sűrűségmérést végeztem.

A fejlesztések során előállított, illetve különböző kísérleti módszerekkel módosított anyagok szerkezetani jellemzéséhez röntgenvizsgálatokat, valamint Raman-spektroszkópiát, optikai- és pásztázó elektronmikroszkópiát alkalmaztam.

A kutatás során fejlesztett anyagok feldolgozhatóságát lényegesen meghatározzák a reológiai jellemzők, ezért folyásindex mérés helyet indokolt esetben a nagyobb nyírósebesség-tartományt jellemző viszkozitásgörbéket is meghatároztam. A degradációs szintet jellemző átlagos molekulatömeg jellemzésére oldatviszkózitás-méréseken alapuló *IV* értéket használtam.

A különböző átlagos molekulatömegű PET anyagok kristályosodási jellemzői nagy jelentőségűek az anyag feldolgozása során, mivel befolyásolják a feldolgozástechnológia kristályosítási fázisának idejét, valamint energia igényét. A kristályolvadási hőmérséklet és a kristályos részarány meghatározásához, illetve a fejlesztett égésgátolt alapanyagok stabilitásának vizsgálatához szintén különböző termikus méréseket végeztem.

Az optikai vizsgálatokat a mesterséges öregítés során történő esztétikai tulajdonságváltozások számszerűsítése céljából használtam, 1 mm vastag mintákat tanulmányozva.

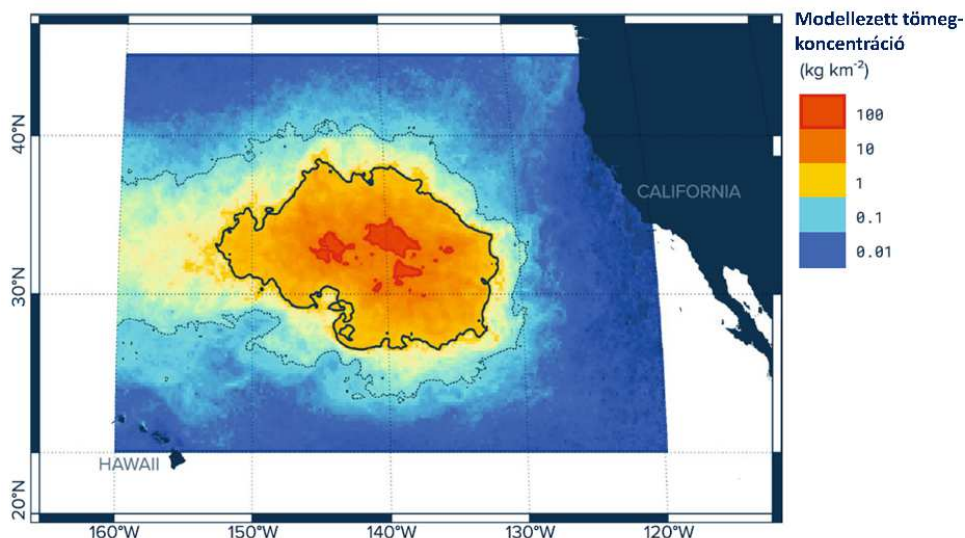
A dolgozat kísérleti részében alkalmazott, a polimer anyagtudományban sztenderdnek tekinthető metódusok rövid bemutatása és a reprodukálhatósághoz szükséges paraméterek a **IV. Mellékletben** található, a kísérletek során alkalmazott feldolgozóberendezéseket (extruderek, fröccsöntőgépek), illetve gyártási paramétereket pedig a vonatkozó részfejezetekben ismertetem.

Mivel a PET tengeri körülmények között történő öregítésére kidolgozott módszer saját fejlesztésű, a következőkben részletesen bemutatom.

Mesterséges öregítés

Annak érdekében, hogy a vizsgált minták öregedése pontosan nyomon követhető legyen, valamint a sokéves természetes öregedési folyamat gyorsíthatóvá váljon, mesterséges öregítési eljárást dolgoztam ki [269]. A modellezni kívánt természetes környezeti hatásokat a hulladékok helyén található időjárási körülmények határozzák meg. Műanyag hulladék szempontból az

egyik legkritikusabb terület, a „Nagy-hulladéksziget” elhelyezkedését a **18. ábra** mutatja [228]. A sziget határvonala az 1 kg/km^2 „mikroplasztik” koncentrációnál húzódik [270]. A hulladékot 16 g tömegű, fél liter űrtartalmú PET palackokkal modellezve ez a koncentráció azt jelentené, hogy egy palack anyaga 16000 m^2 területen oszlana el, illetve, ha a palackok egyben lennének, akkor egymástól kb. 140 méterre úsznának.



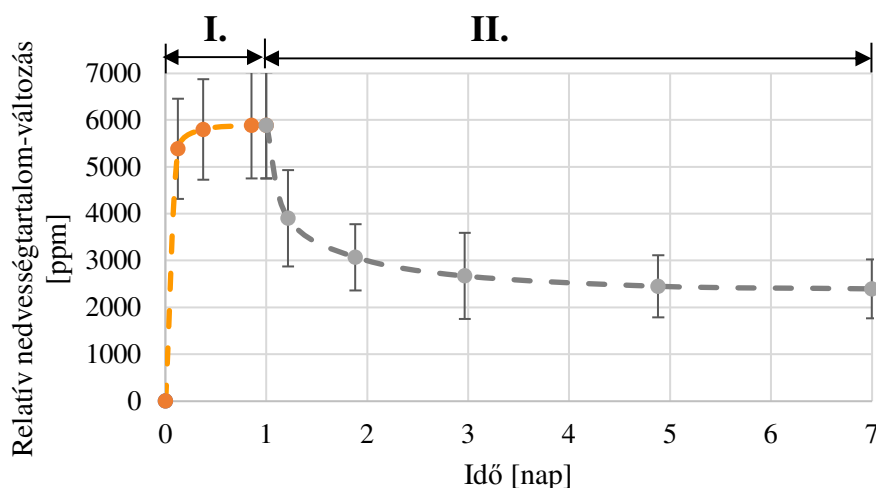
18. ábra: A „Nagy-hulladéksziget” elhelyezkedése a Csendes-óceánon [228]

A modellezési folyamat során a cél egy egységesen használható, nagyobb mintamennyiségen elvégezhető, főbb környezeti körülményeket (napfény sugárzás, hőmérséklet, tengervíz) figyelembe vevő módszer megalkotása volt. Ehhez a meteorológiai adatbázisokból meghatározhatók a jellemző időjárási adatok erre a területre: az elmúlt 10 évet tekintve a tenger felületi átlaghőmérséklete (Sea Surface Temperature – SST): $21,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [271]; az átlagos napfény sugárzási intenzitás pedig rövidhullámhosszon $108,1 \text{ W/m}^2$ [272].

A mesterséges öregítési folyamat ciklusokból állt, egy ciklus 7 napig (168 óra) tartott a következő felépítéssel: 1 nap sópermetkamrában + 6 nap xenon kamrában történő öregítés. Kimutattam, hogy a hidrofílis viselkedésű PET palack, amelynek falvastagsága $0,15\text{--}0,35 \text{ mm}$, $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -on történő egyensúlyi állapotig tartó szárítás utáni nedvességfelvétele a sópermet kamrában egy nap alatt jelentősen lelassult (20,4 és 24,0 óránál a nedvességfelvétel egyaránt átlagosan 0,59% volt) ami telítődésre utal (**19. ábra** – I. szakasz). Ez a eredmény egybevág Jabarín és társai [273] megfigyelésével, akik kimutatták, hogy egy $0,25 \text{ mm}$ vastagságú PET lemez szobahőmérsékleten 30-90% közötti relatív páratartalmak esetében 24 óra alatt eléri egyensúlyi víztartalmát. Az általam vizsgált minták nedvességtartalma a xenon kamrában 144 óra (6 nap) alatt 0,35%-ot csökkent, a csökkenés mértéke időben lassuló volt, az utolsó 50,9 óra alatt az átlagérték csupán 55 ppm-et változott, ami egyensúlyi helyzet elérésére utal (**19. ábra**

– II. szakasz). Mivel a modellezési folyamat során a cikluselemek felváltva következnek, a sópermetkamrában történő nedvességfelvétel a bemutatottnál nagyobb nedvességtartalomról indul, így a még nagyobb a valószínűsége annak, hogy a minták 24 óra alatt telítettséghez közeli állapotban lesznek.

A sópermet-cikluselem SF/450 (C+W, Egyesült Királyság) típusú kamrában, ASTM B117 szabvány [274] alapján beállított, ám ASTM D1141 szabvány [275] szerint készített mesterséges tengervíz alkalmazásával történ.



19. ábra: A minták nedvességfelvétele, illetve leadása az idő függvényében az alkalmazott vizsgálati körülmények esetén, a 65 °C-on történő egyensúlyi állapotig történő szárítás utáni nedvességtartalomra fajlagosítva (I. szakasz: sópermetkamra; II. szakasz: xenon-kamra)

A xenonkamrás öregítés ISO 4892-2 szabvány [276] szerint, „A” módszerrel történt, Daylight szűrővel, folyamatos besugárzással, Q-SUN XE-3-HS (Q-LAB, USA) berendezésben. A besugárzás intenzitása 600 W/m² volt a 300-800 nm tartományra vonatkoztatva. A xenonkamrás cikluselem két alciklus váltakozásával épült fel, az alkalmazott szabvány előírásai szerint: 102 perc száraz alciklus (65 °C black-standard hőmérséklet, 38 °C kamrahőmérséklet, 50% RH) + 18 perc nedves, esőztető alciklus.

Bár az öregítés gyorsítási tényezőjének meghatározására nincs egzakt módszer, mégis kb. 10-15-szörös gyorsítás becsülhető annak ismeretében, hogy a xenon kamrában alkalmazott sugárzás átlagos intenzitása a természetesnél kb. 6-szor nagyobb, illetve a kamrahőmérséklet kb. 16 °C-kal magasabb a természetes átlaghőmérsékletnél. Ez a becslés összhangban van Philip és Al-Azzawi [277] megállapításával, akik PET minták természetes és mesterséges öregítését hasonlították össze, s kb. 25 nap mesterséges öregítéssel értek el egy évnnyi természetes öregedést.

A mesterséges öregítés során összesen elvégzett 15 ciklus során a teljes öregítési idő 2520 óra volt, amelyből a xenon kamrában töltött idő 2183 óra. Ezen idő alatt a besugárzott energia értéke a 300-400 nm (UV) hullámhossztartományban 465 MJ/m^2 volt, amely érték közelítő becsléssel mintegy 3-4 évnyi óceánfelszíni tartózkodási időnek feleltethető meg.

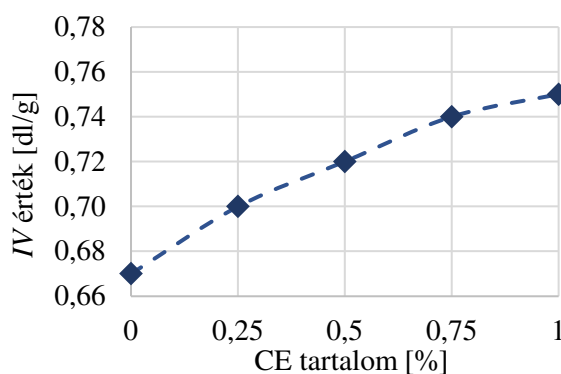
3.2. A PET szerkezetének változása az újrahasznosítás során

A PET fizikai- és mechanikai tulajdonságait nagyrészen a morfológiája, vagyis a molekulaláncok mérete és a kristályos képződmények határozzák meg. Ebben az alfejezetben különbözőképpen módosított molekulatömegű anyagokkal modellezett eredeti és reciklált anyagok kristályosodási jellemzőit vizsgáltam izoterm körülmények között, összefüggéseket keresve a kristályosítási idő és hőmérséklet, az átlagos molekulatömeg és a kialakuló rendezett területek részaránya és olvadási hőmérséklete között. Ezen összefüggések lényegesek az újrahasznosítási technológiák alkalmazásánál is, ahol ömledék állapotból indul a hűtés és a kristályosodás (pl. fröccsöntésnél adott szerszámhőmérséklet esetében, vagy extrudálásnál adott a hűtővíz-hőmérséklet alkalmazásánál).

3.2.1. A PET molekulatömegének növelési lehetőségei az újrahasznosítás során

Laboratóriumi kísérleteket végeztem $0,72 \pm 0,02 \text{ dl/g}$ IV értékű reciklált PET darálék kiindulási anyaggal, a különböző molekulatömeg növelési módszerek hatékonyságának feltárása érdekében.

A reciklált PET darálék reaktív extrúziója során a multifunkciós epoxi-bázisú molekulalánchossz-növelő adalék (CE – chain extender) arányát 0-1% között változtattam, mivel nagyobb aránynál gélesedés/térhálósodás következhet be [278]. A módosított PET regranulátumok IV értékeit a **20. ábra** mutatja.

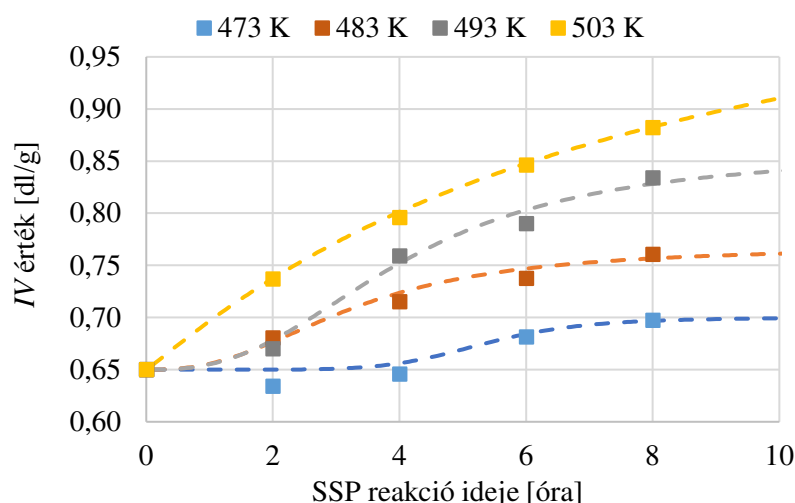


20. ábra Multifunkciós epoxi-bázisú láncnövelő adalékkal módosított reciklált PET IV értékének változása az adaléktartalom függvényében

A molekulatömeg növelése adalék nélkül is megvalósítható, emelt hőmérsékleten, inert atmoszférában vagy vákuumban történő szilárd fázisú polikondenzációs reakcióval. A laboratóriumi kísérletek során a reakcióhőmérsékletet (T_{SSP}) 473-503 K között, a hőntartási időt pedig 0-8 óra között változtatva nitrogéngázt alkalmaztam, 50 ml/perc térfogatárammal. A kapott mérési pontokra (21. ábra) a (17) függvényt illesztettem, amely az elméleti végtelen reakcióidőnél egy véges határértékhez tart, figyelembe véve, hogy a reakcióképes végcsoportok száma véges, továbbá számuk az idő függvényében csökkenő.

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

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



21. ábra Különböző hőmérsékleteken végzett SSP reakciók hatása az IV értékre a reakcióidő függvényében

A függvény paramétereinek értékeit a különböző SSP hőmérsékletek esetében a 3. táblázat foglalja össze.

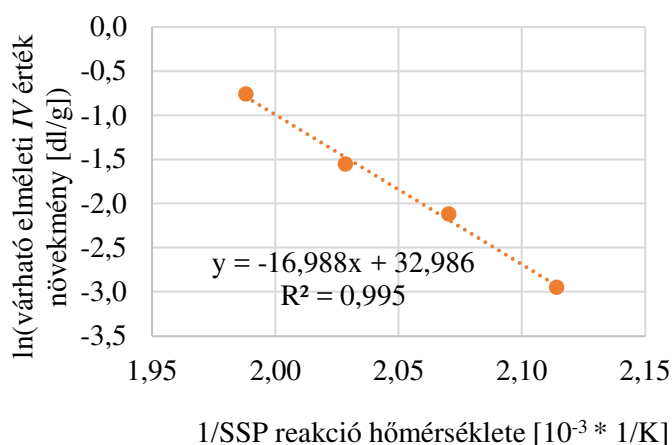
T_{SSP}	473 K	483 K	493 K	503 K
IV_0	0,65	0,65	0,65	0,65
IV_{∞}	0,70	0,77	0,86	1,12
A_K	6,69	2,50	2,59	1,05
B_K	5,34	3,26	4,07	8,03

3. táblázat A különböző hőmérsékleten végzett SSP reakciók mérési pontjaira illesztett függvények paramétere

A különböző hőmérsékleteken végzett SSP reakciók elméleti végtelen időnél elérhető IV növekményeinek természetes alapú logaritmusát az SSP hőmérséklet reciprokértékének függvényében ábrázolva (**22. ábra**) a mérési pontokra Arrhenius jellegű görbe illeszthető a (18) összefüggés szerint.

$$\ln(\Delta IV_{\infty}) = \ln(A_{pr}) - C_K \cdot \left(\frac{1}{T_{SSP}}\right) \quad (18)$$

ahol ΔIV_{∞} [dl/g] a végtelen időnél elérhető elméleti IV növekmény, $\Delta IV_{\infty} = IV_{\infty} - IV_0$; A_{pr} [-] a preexponenciális tényező; C_K [K] az aktiválási energiától függő konstans; T_{SSP} [K] pedig a reakcióhőmérséklet.



22. ábra Az elméleti végtelen időnél várható IV érték növekmények a különböző hőmérsékletű SSP reakciók esetén, Arrhenius diagramon ábrázolva, 0,65 dl/g kiindulási IV értéke és 50 ml/perc N_2 gáz térfogatáram esetében

Az Arrhenius diagramon ábrázolt adatpontokra lineáris regressziót alkalmazva megállapítható, hogy $\alpha = 0,01$ szignifikancia szinten ($p = 0,003$) a különböző hőmérsékleteken végzett SSP reakciók elméleti végtelen időnél elérhető IV érték növekményeinek természetes alapú logaritmusai és az SSP hőmérséklet reciprokértékei között, statisztikailag szignifikáns, lineáris kapcsolat van ($R^2 = 0,995$), amelyből a (18) összefüggés konstansai meghatározhatók: $A_{pr} = 2,42 \cdot 10^{14}$, illetve $C_K = 1,7 \cdot 10^4$ K. Ezek alapján becsülhető az olvadási hőmérsékleten (513 K), mint felső hőmérsékletkorlátnál végbemenő SSP reakció esetén az elméleti végtelen időnél elérhető IV érték növekménye (0,87 dl/g), tehát az elméletileg elérhető maximális IV érték 1,52 dl/g.

A reaktív extrúzió, illetve az SSP-n alapuló módszereket összehasonlítva megállapítható, hogy bár az utóbbival ipari körülmények között nagyobb IV növekedés valósítható meg, a hozzá szükséges technológia beruházási és üzemeltetési költsége is nagyobb.

3.2.2. Többszörös endoterm DSC csúcsok szétválasztása és elemzése

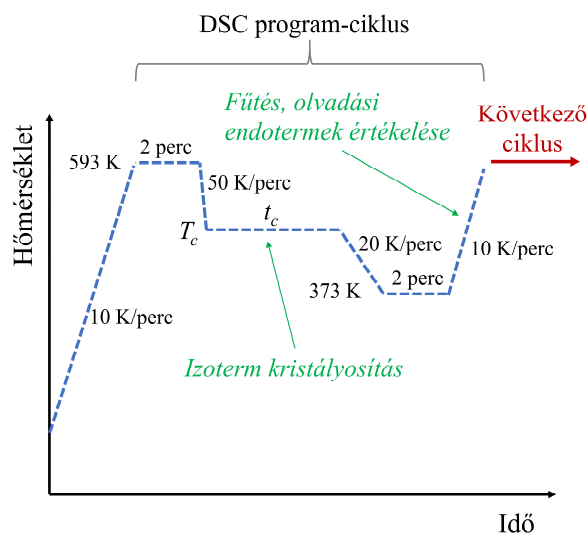
A kísérletek célja különböző időtartamú és hőmérsékletű izoterm kristályosítást követő DSC felfűtési görbék részletes analízise, annak érdekében, hogy az egyes anyagszerkezeti- és környezeti tényezők hatásait meg lehessen állapítani. Ennek azért van kiemelt jelentősége, mert az amorf PET ipari körülmények között nem feldolgozható, az üvegesedési átalakulási hőmérséklet (68-74°C) fölé melegedve (pl. a szárítás során, vagy a feldolgozógépek garatjában) lágyul és a szemcsék összetapadnak. A feldolgozási technológiák ezért nagy hangsúlyt helyeznek az anyag kristályosítására, amelynek hatékonyságát elsősorban a vizsgált tényezők befolyásolják. A mérésekhez alapanyagként $0,80 \pm 0,02$ dl/g IV értékű eredeti PET anyagot, illetve annak módosításait használtam. Az anyag molekulatömegét két módszerrel befolyásoltam:

- SSP reakcióval növeltem az IV értéket. A 230 °C-on történt 8 órás reakció során az anyag IV-je $0,99 \pm 0,02$ dl/g-ra nőtt,
- többszörös egymást követő extrúzióval csökkentettem az IV értéket. Ennek során Labtech Scientific LTE 26-48 (Labtech, Thaiföld) típusú ikercsigás extruderrel dolgoztam fel az anyagot, 275-285 °C zónahőmérsékletekkel, 4 óra 140 °C szárítás után, egymást követően két lépcsőben. Az első extrúziós lépés után az anyag IV-je $0,66 \pm 0,02$ dl/g-ra, a második lépés után pedig $0,59 \pm 0,03$ dl/g-ra csökkent. Így összesen négy különböző IV értékű anyag kristályosodási jellemzőit vizsgáltam.

Az izoterm kristályosítás folyamatát DSC készülékben végeztem: 14 ciklus ismétlődött, ciklusonként az adott kristályosítási hőmérsékleteken (393-463 K között 10 K lépésközzel, 463-493 °C között pedig sűrítve, 5 K lépésközzel), azonos mintával. Mivel minden egyes mérési programot kétszer futtattam le, így a DSC mérések összesen több, mint 2500 óráig tartottak.

Egy programciklus felépítése az alábbi szakaszokból áll (23. ábra):

- felfűtés 593 K-ra 10 K/perccel (ebből meghatározva az olvadási csúcsokat) majd hőntartás 2 percig,
- lehűtés az adott T_c izoterm kristályosítási hőmérsékletre, 50 K/perc sebességgel,
- hőntartás minden egyes adott hőmérsékleten (a különböző programoknál 1, 3, 5, illetve 10 óráig),
- lehűtés 373 K-re 20 K/perc sebességgel és ott hőntartás 2 percig.

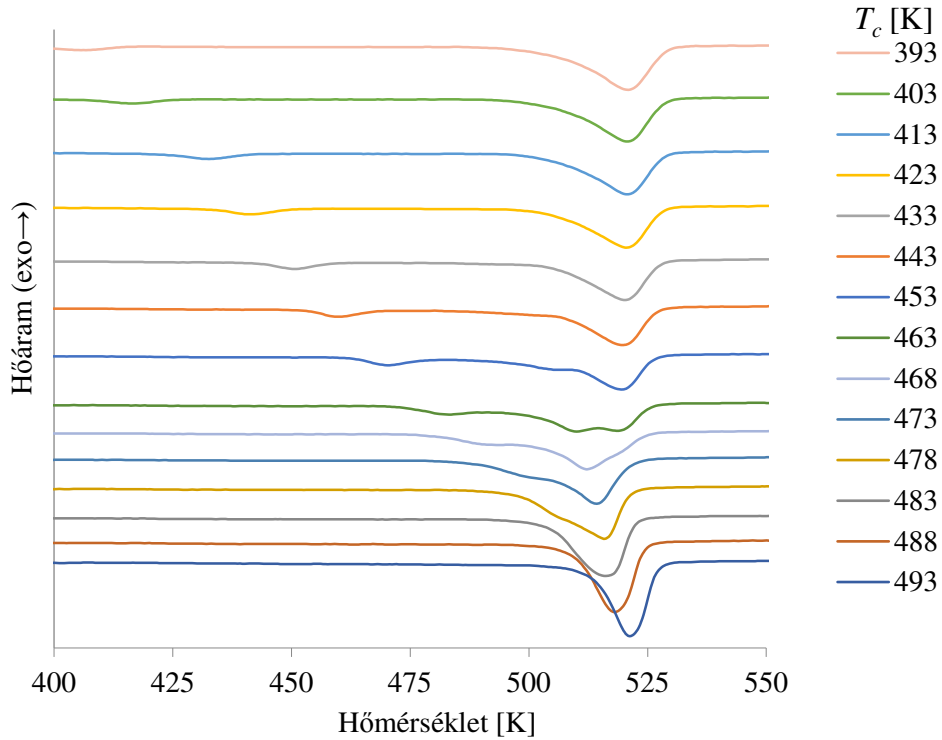


23. ábra Az izoterm kristályosítás DSC programjának felépítése

A felfűtési sebesség általános esetben 10 K/perc volt, mivel a korábbi tanulmányok alapján ezen sebességnél a többes olvadási csúcsok jól megfigyelhetők [55, 254]. Fontos megjegyezni, hogy a felfűtési sebesség lényegesen befolyásolhatja az anyagban a vizsgálat során zajló átalakulásokat, ezért ennek a paraméternek a hatását külön is vizsgáltam. Az 593 K hőmérsékleten történő hőntartás célja a termikus előélet törlése. Mivel a PET kristályos részeinek teljes megolvadása 533 K hőmérsékleten befejeződik, így a további felfűtés és a hőntartás során minden minta összesen minimum 8 percet tölt teljesen megolvadt állapotban a hűtés előtt, ami a vonatkozó szakirodalom alapján megfelelő időtartam és hőmérséklet a termikus előélet teljes törléséhez [50, 279, 280]. Az izoterm kristályosítási hőmérséklethez vezető lehűtési sebességet az elérhető legnagyobb volt az alkalmazott berendezést és mintatömeget figyelembe véve.

Bár a DSC program során molekuláris degradáció az inert atmoszféra és a nyíró igénybevétele hiánya miatt nem várható, ennek ellenőrzése érdekében kontrol DSC méréseket végeztem. A kontrol mérések során a ciklusokat fordított sorrendbe állítottam, tehát a normál sorrendnél utolsóként végrehajtott 393 K T_c szerepelt elsőként. Az eredeti és a fordított DSC vizsgálat ciklusainak értékelése során összehasonlítottam a T_m és az X értékeket és megállapítottam, hogy T_m esetében az átlagos szórás 0,7-1,4 K között, X esetében pedig 0,3-2,4% között változott (a kontrol vizsgálat részletes eredményeit az **V. Melléklet** tartalmazza).

Egy tipikus mért görbesereget mutat a **24. ábra**, különböző hőmérsékletű (493-393 K) izoterm kristályosításokat követő felfűtésnél, eredeti anyagnál ($IV = 0,80$ dl/g), 1 órás izoterm kristályosítási időnél.



24. ábra Egyórás izoterm kristályosítást követő felfűtési DSC görbék eredeti anyagnál, különböző kristályosítási hőmérsékletek esetében

A görbék endoterm csúcsainál tangenciális szigmoid alapvonalat illesztettem, majd a többszörös olvadási csúcsokat a (19) alakban felírható Fraser-Suzuki függvényt alkalmazva [281] választottam szét, s ennek illesztési paramétereit határozta meg minden csúcselemre. A választott függvény – a hagyományosan alkalmazott Gauss-, vagy Lorentz- típusú függvényekkel szemben – a lineáris felfűtés során felvett görbék esetleges aszimmetriáját is képes kezelni [282].

$$q = D_K \exp \left[-\ln(2) \left[\frac{\ln \left(1 + 2J_K \frac{T - E_K}{F_K} \right)}{G_K} \right]^2 \right], \quad (19)$$

ahol q [mW/g] a fajlagos hőáram; T [K] a hőmérséklet; D_K [mW/g] az amplitúdó-konstans; E_K [K] a pozíció-konstans; F_K [K] a félértékszélesség-konstans; G_K [-] pedig az aszimmetria paraméter. Ebből a további elemzésekhez a csúcshőmérsékletet és a csúcsgörbe alatti területet határoztam meg.

A szétválasztott alcsúcsok T_m olvadási hőmérsékleteit, illetve X kristályos részarányait a T_c izoterm kristályosítási hőmérséklet függvényében ábrázolva egy adott IV érték és t_c kristályosítási idő esetében egy-egy pontfelhő az eredmény. A **25. ábra** példaként az eredeti anyag ($IV = 0,80$ dl/g) 10 perces és 5 órás izoterm kristályosítása után meghatározott tipikus függvényeket mutatja (a többi vizsgált minta vonatkozó diagramjai az **VI. Mellékletben**

találhatók). A pontfelhők pontjait halmazokba soroltam a következő szabályok figyelembevételével [283]:

- egy halmazba sorolt pontoknak szomszédosoknak kell lenniük egymással (a vizsgált kristályosítási hőmérsékletű adatpontnak legalább egy szomszédos kristályosítási hőmérsékletnél is kell, hogy legyen adatpontja); illetve egy kristályosítási hőmérséklethez tartozó adatpont csak egy halmazhoz tartozhat.
- egy adott halmazba sorolt pontokra minden egyes IV érték és t_c kristályosítási idő esetében hasonló alakú függvényt lehessen illeszteni;
- az R^2 determinációs együttható értéke legyen minimum 0,90 a T_m vs. T_c diagramok esetében, illetve minimum 0,80 a T_m vs. X diagramok esetében, egy-egy adott diagram összes halmazára illesztett görbék átlagát tekintve (**4. táblázat**).
- a fenti feltételeknek megfelelően a lehető legtöbb pont egy halmazba sorolásával a halmazok számát minimalizálva.

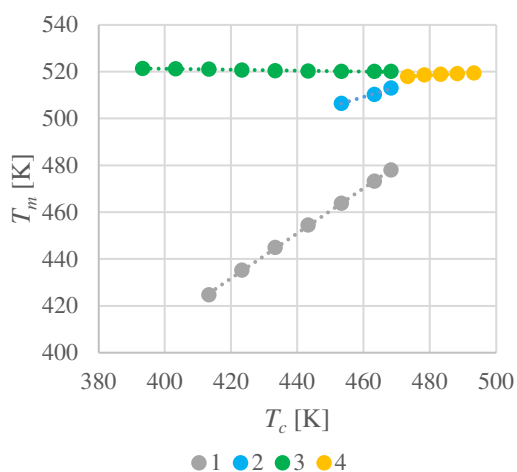
A kísérleti eredmények értékelése során összesen ötféle különböző alcsúcs halmazt különböztettem meg. Ezek közül az 1., 2. és 3. jelölésű halmaz minden esetben felfedezhető volt, a 4. és 5. viszont nem minden esetben jelentkezett. A kapott T_m vs. T_c (H-W) diagramokon (**25/a és b ábra**) lineáris trendek figyelhetők meg (az illesztett egyenesek átlagos determinációs együtthatója 0,97, a minimális érték 0,72), a T_m vs. X diagramokon (**25/e és f ábra**) pedig a halmazok pontjaira lineáris, illetve logaritmikus függvények illeszthetők (az illesztett görbék átlagos determinációs együtthatója 0,91, a minimális érték 0,56), kikötve, hogy a T_m vs. X diagramokon a logaritmikus függvények a zero kristályos részarányánál nem értelmezhetők (**4. táblázat**). A T_m vs. X függvények – bár az y-tengely (T_m) tekintetében hasonlítanak a Thomson-Gibbs függvényekre –, az x-tengely tekintetében különböznek attól: ezeknél ugyanis nem egy egyedi rész méretváltozása, hanem a több kristályos rész alkotta kristályos részarány változása szerepel. A különböző halmazokba tartozó mérési pontokat a X vs. T_c függvényeken is összekötöttem (**25/c és d ábra**), az eltérő vizsgálati körülmények esetén ezen ábrázolásnál is hasonlóan ismétlődő trendek figyelhetők meg az egyes halmazoknál.

Bár vannak hasonlóságok a szakirodalomban használatos csúcs-jelölésekkel (pl. a T_{m1} az irodalomban a másodlagos kristályosodás jelölésére elterjedt I-es csúcsra hasonlít) [69–72, 284], fontos különbség, hogy az alcsúcsokat nem a jelentkezésük sorrendjében jelöltem és soroltam halmazokba, hanem a T_m vs. T_c és az X vs. T_m diagramokon felfedezhető összefüggések alapján. Az elvégzett két-két párhuzamos mérés alapján az alcsúcsokra jellemző T_m értékek szórásának átlagos értéke 0,4 K, maximális értéke 1,4 K; az alcsúcsok X szórásának átlagos értéke 1,4%, maximális értéke pedig 3,3% volt.

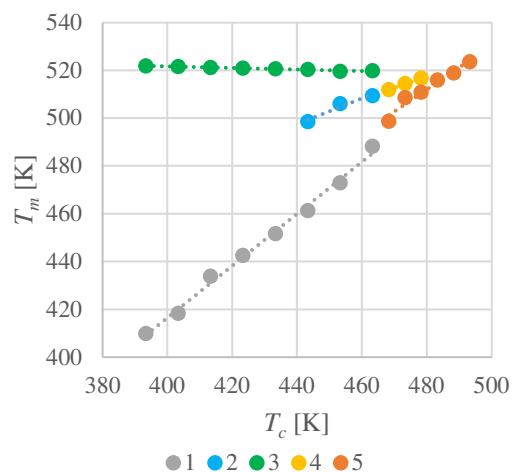
<i>IV</i>	<i>t_c</i>	<i>T_m vs. T_c</i>						<i>T_m vs. X</i>					
		Alcsúcsalmaz						Alcsúcsalmaz					
[dl/g]	[h]	1.	2.	3.	4.	5.	átlag	1.	2.	3.	4.	5.	átlag
0,99	0,167	1,00	0,99	0,95	0,82	-	0,94	0,73	1,00	0,62	0,88	-	0,81
	1	0,99	0,87	0,96	1,00	0,96	0,96	0,97	0,97	0,91	0,98	0,98	0,96
	2	1,00	0,95	0,95	0,99	1,00	0,98	0,96	0,95	0,91	0,98	0,98	0,96
	5	0,99	0,97	0,99	1,00	0,92	0,97	0,95	0,99	0,87	1,00	0,90	0,94
	10	1,00	1,00	0,99	1,00	0,97	0,99	0,96	0,98	0,93	1,00	0,96	0,97
0,80	0,167	1,00	0,99	0,94	0,96	-	0,97	0,68	0,98	0,71	0,98	-	0,84
	1	0,99	0,95	0,99	1,00	0,95	0,98	0,93	0,92	0,91	1,00	0,95	0,94
	2	0,99	0,99	0,93	1,00	0,99	0,98	0,94	0,90	0,86	0,56	0,91	0,83
	5	0,99	0,95	0,96	1,00	0,96	0,97	0,93	0,98	0,92	0,88	0,95	0,93
	10	1,00	0,99	0,95	1,00	0,98	0,98	0,89	0,88	0,77	1,00	0,95	0,90
0,66	0,167	1,00	0,99	0,88	0,96	-	0,96	0,80	0,96	0,77	0,84	-	0,84
	1	1,00	0,99	0,95	1,00	0,95	0,98	0,95	0,97	0,79	0,99	0,76	0,89
	2	0,99	0,97	0,90	1,00	0,98	0,97	0,93	0,97	0,81	0,99	0,98	0,94
	5	0,99	1,00	0,96	-	0,99	0,99	0,86	0,94	0,91	-	0,86	0,89
	10	1,00	0,96	0,97	-	0,92	0,96	0,98	0,97	0,88	-	0,90	0,93
0,59	0,167	1,00	0,96	0,72	0,99	-	0,92	0,91	0,87	0,71	0,74	-	0,81
	1	0,99	0,91	0,85	1,00	1,00	0,95	0,90	0,88	0,72	1,00	0,99	0,90
	2	0,99	0,99	0,95	0,99	0,99	0,98	0,86	0,84	0,97	0,97	0,99	0,93
	5	0,99	0,97	0,98	-	0,99	0,98	0,89	0,94	0,93	-	0,92	0,92
	10	0,99	0,95	0,96	-	0,98	0,97	0,89	0,97	0,91	-	0,91	0,92
átlag		0,99	0,97	0,94	0,98	0,97	0,97	0,90	0,94	0,84	0,92	0,93	0,91
szórás		0,01	0,03	0,06	0,05	0,03	0,03	0,08	0,05	0,10	0,12	0,06	0,08
minimum		0,99	0,87	0,72	0,82	0,92	0,92	0,68	0,84	0,62	0,56	0,76	0,81

4. táblázat A T_m vs. T_c és a T_m vs. X diagramokon az alcsúcsalmazokra illesztett görbék determinációs együtthatói

Az egyes alcsúcsalmazok jellemzőit az eltérő molekulatömegű anyagoknál különböző kristályosítási idő és hőmérséklet esetén a **26. ábrán** látható séma alapján elemeztem. Mivel a DSC vizsgálat során is történhetnek változások a halmazokban (módosulások, újra- vagy átkristályosodások), ezért ezeket különböző felfűtési sebességekkel történt mérésekkel elemeztem, feltételezve, hogy nagyobb sebességek alkalmazása esetén kevesebb a rendelkezésre álló idő a vizsgálat alatti változásokhoz. A kristályos részarány és a rendezett területek méreteinek jellemzéséhez több hőmérsékleten nagyszögű röntgenvizsgálatokat (WAXD) végeztem.

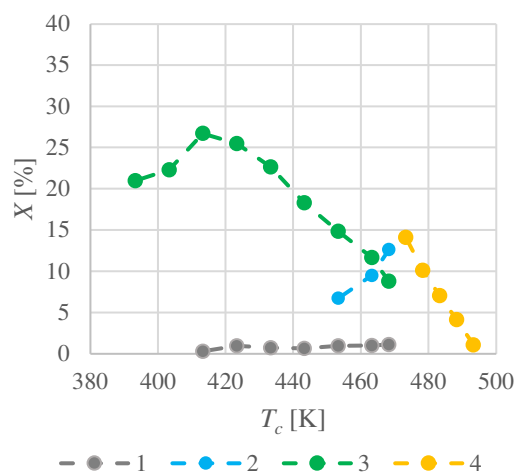


a) T_m vs. T_c ($IV = 0,80$ dl/g; $t_c = 10$ min)

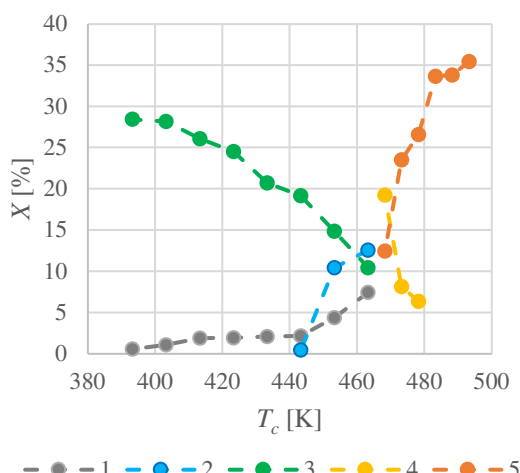


b) T_m vs. T_c ($IV = 0,80$ dl/g; $t_c = 5$ h)

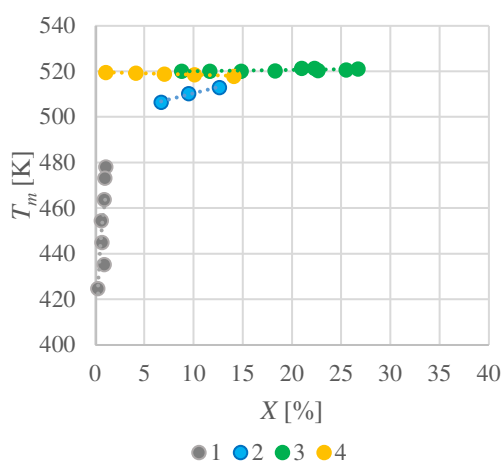
(Hoffman-Weeks görbék)



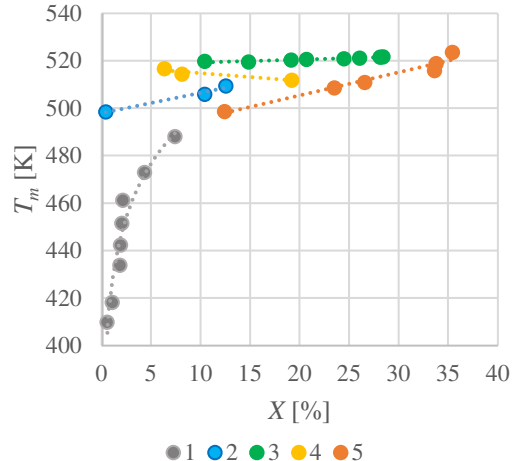
c) X vs. T_c ($IV = 0,80$ dl/g; $t_c = 10$ min)



d) X vs. T_c ($IV = 0,80$ dl/g; $t_c = 5$ h)

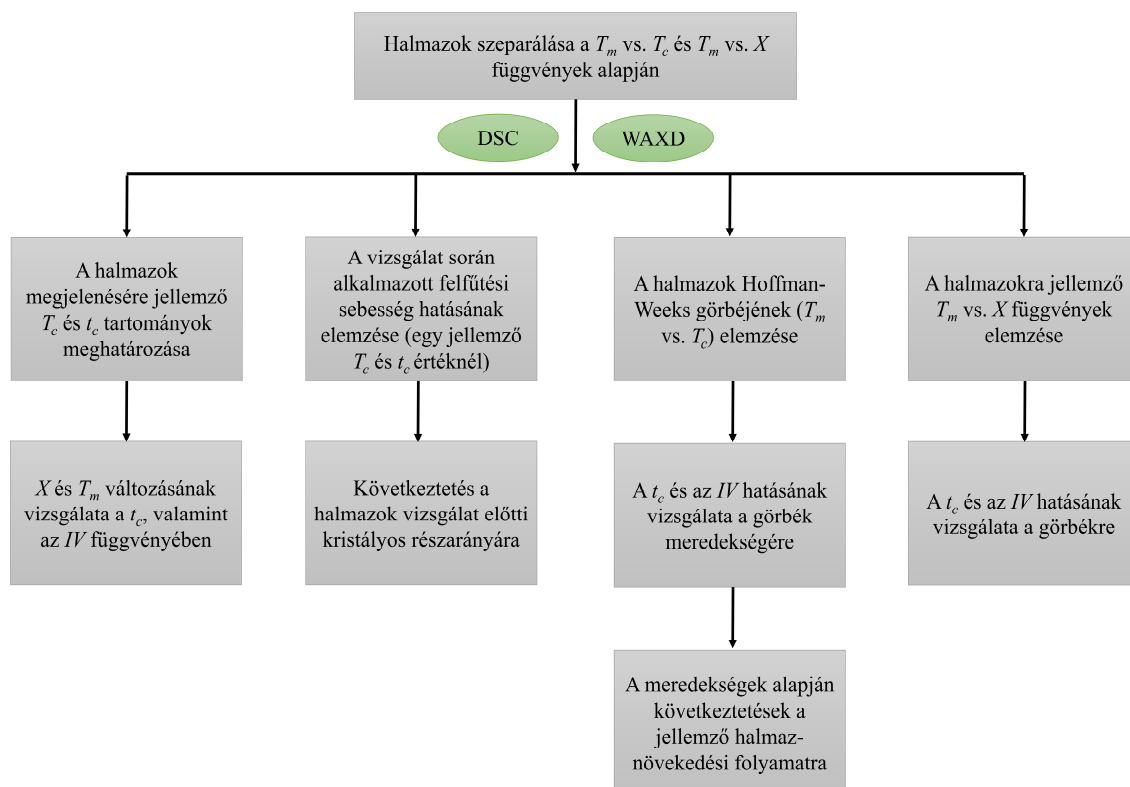


e) T_m vs. X ($IV = 0,80$ dl/g; $t_c = 10$ min)



f) T_m vs. X ($IV = 0,80$ dl/g; $t_c = 5$ h)

25. ábra Az alcsúcsokból meghatározott halmazok tipikus görbéi (a különböző színnel jelölt pontok a különböző számmal jelölt alcsúcsalmazokra jellemző értékeket jelölik)



26. ábra Az egyes alcsúcshalmazok értékelésének lépései

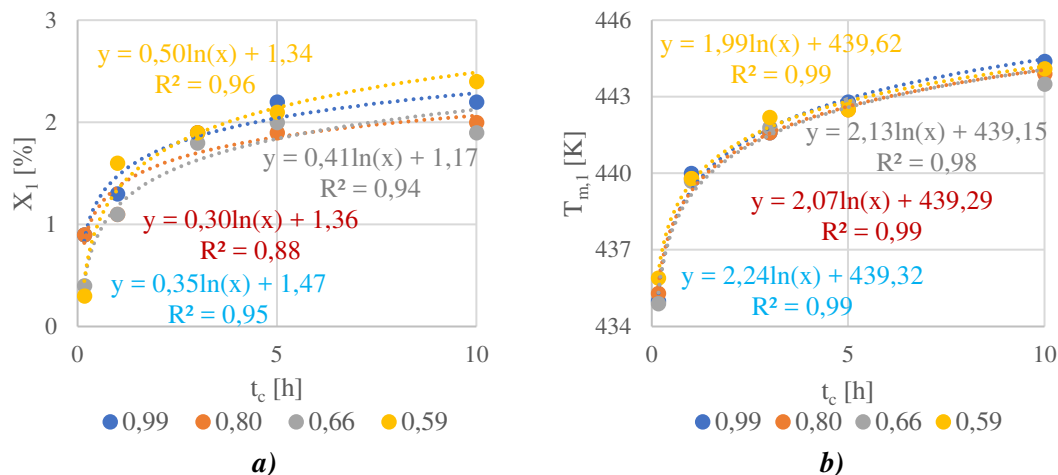
A következőkben részletesen bemutatom az 1. alcsúcshalmaz elemzését, a többi négy halmaz leírása pedig a **VII. Mellékletben** található. Az elemzések során a $t_c = 0$ h időpontot nem vizsgáltam, az idő függvényében illesztett függvények legszélesebb értelmezési tartománya a vizsgált 0,167-10 h időtartalomra – vagy, amennyiben az adott halmaz nem minden kristályosítási időnél jelentkezik, ennél szűkebb tartományra – terjed ki. Az alfejezet végén röviden összefoglalom az elemzések eredményeit.

Az 1. alcsúcshalmaz megjelenésének izoterm kristályosítási idő- és hőmérséklet-tartománya

Az 1. halmaz tipikusan 393-468 K kristályosítási hőmérséklet-tartományban jelenik meg, bár kis IV értékű anyagnál rövid kristályosítási idő esetében 493 K kristályosítási hőmérsékletig is detektálható. A 0,167-10 h kristályosítási időtartalomnál értelemezhető. Kristályos részaránya kicsi (5% alatti), ez a kristályosítási hőmérséklet függvényében növekedést mutat. A kristályos részarány növekedése a vizsgált 423 K hőmérsékleten az idő függvényében logaritmikus jellegű, ami egybevág Woo és Ko megállapításával [285], a kristályolvadási hőmérséklet növekedése szintén logaritmikus jellegű (27. ábra). A kristályos részarány és a kristályolvadási hőmérséklet növekvő jellege alapján a kristályos részek felület/térfogat aránya a kristályosítási idő függvényében csökken, ami a rendezett részek méret növekedésére utal.

Mindezek alapján megállapítható, hogy az 1. halmazmal jellemzett rendezett terület másodlagos kristályosodás során alakul ki [61, 286].

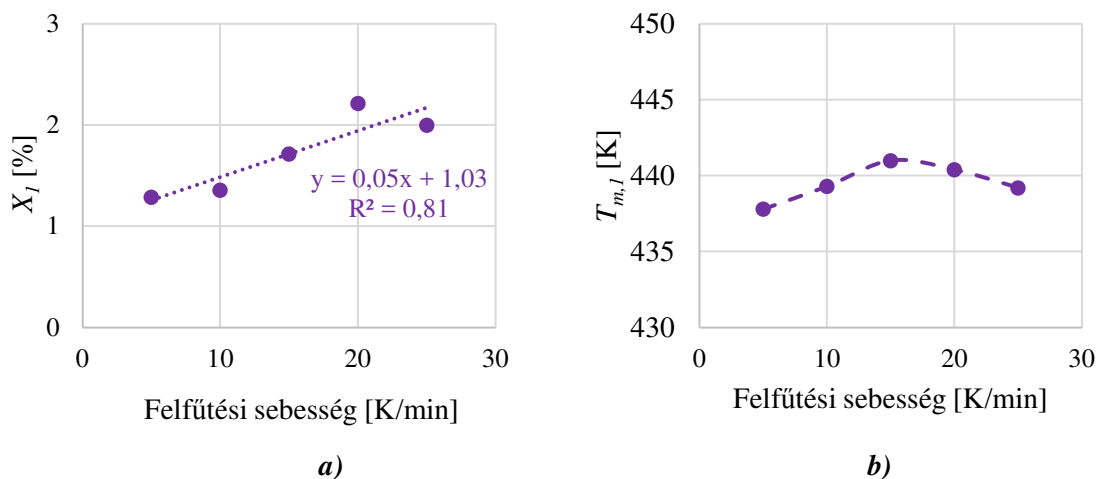
Az IV értékkel jellemzett molekulatömeg hatása ezen halmaz kristályos részarányára és olvadási hőmérsékletére csekély.



27. ábra Az a) X_1 és b) $T_{m,1}$ kristályosítási idő és IV függése 423 K kristályosítási hőmérsékleten, 10 K/perc felfűtési sebességgel mérve (A különböző színek a különböző IV értékű anyagokat jelölik)

A DSC vizsgálat során történő felfűtés módosító hatása az 1. alcsúcshalmazra

Az 1. halmaz olvadási hőmérséklete és kristályos részaránya a felfűtési sebesség függvényében a vizsgált 5-25 K/perc tartományban a 28. ábrán látható módon változik. Csökkenő felfűtési sebesség esetén a kristályos részarány csökken, ami azt bizonyítja, hogy a vizsgálat során átkristályosodás történik. Ez alapján megállapítható, hogy az 1. halmaz részaránya a vizsgálat előtti mintákban nagyobb volt, ám a vizsgálat során egy része átalakult. Az olvadási csúcshőmérséklet a vizsgált felfűtési sebességtartományban 437 – 441 K között ingadozott.



28. ábra a) X_1 és b) $T_{m,1}$ felfűtési sebesség függése IV=0,80 dl/g anyagnál ($T_c=423$ K; $t_c=3$ h)

Az 1. alcsúcsalmazra jellemző Hoffman-Weeks görbék elemzése

A különböző IV értékű minták kristályosítási hőmérséklet-érzékenységét (H-W görbe meredeksége) a kristályosítási idő függvényében a **29/a ábra** mutatja. AH-W görbék meredeksége a vizsgált 10 perc – 10 óra időtartamban a 0,90-1,20 tartományon belül változott. Megállapítható, hogy a kristályosítási idő függvényében az érték logaritmikus jelleggel nő a (20) összefüggés szerint:

$$m_{HW,1} = H_K \cdot \ln\left(\frac{t_c}{[h]}\right) + I_K, \quad (20)$$

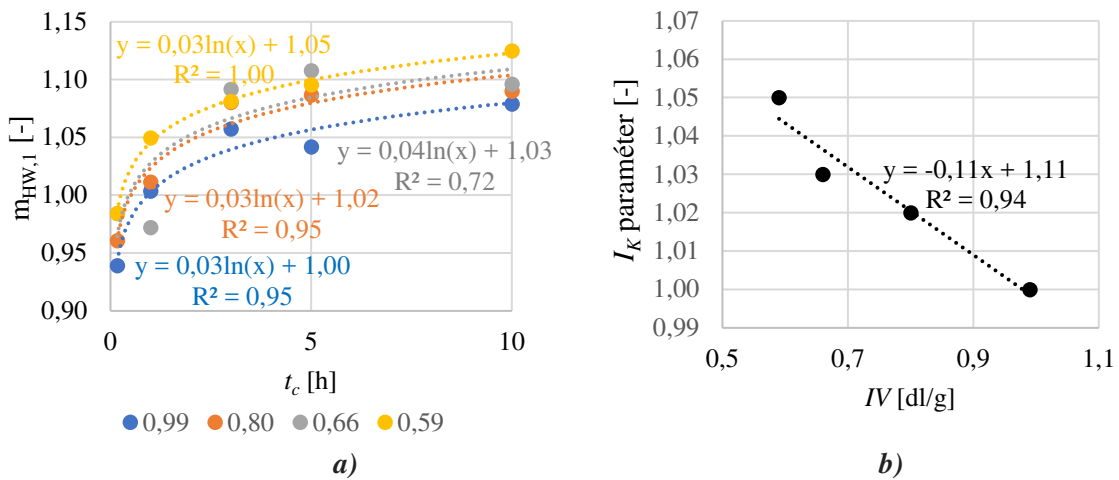
ahol $m_{HW,1}$ [-] a $T_{m,1}$ vs. T_c függvény meredeksége, t_c [h] az izoterm kristályosítási idő, H_K [-] és I_K [-] pedig paraméterek, ahol H_K átlagos értéke a négy különböző molekulatömegű alapanyagra vonatkoztatva $0,035 \pm 0,001$.

A görbék eltolási I_K paraméterét az IV érték érdemben befolyásolja (**29/b ábra**) a (21) összefüggés szerint. A (20) és (21) összefüggések alapján a H-W görbe meredeksége kifejezhető a t_c és az IV érték ismeretében, a (22) összefüggéssel.

$$I_K = -0,11 \left[\frac{g}{dl} \right] \cdot IV + 1,11 \quad (21)$$

$$m_{HW,1} = 0,035 \cdot \ln\left(\frac{t_c}{[h]}\right) - 0,11 \left[\frac{dl}{g} \right] \cdot IV + 1,11 \quad (22)$$

A (4) összefüggés alapján amennyiben a H-W görbe meredeksége 1 feletti értéket mutat (jelen esetben 1 óránál hosszabb hőntartás esetén), klasszikus értelemben lamellavékonyodás és/vagy keskenyedés lenne feltételezhető, ami termodinamikai értelemben nyilvánvalóan téves. Ennél valószínűbb magyarázat, hogy az időben növekvő részarányú és olvadási hőmérsékletű krisztallitok nem hajtogatódással keletkeznek és méretük nem lamellavastagodással növekszik.



29. ábra a) Az 1. halmaz kristályosítási hőmérséklet érzékenységének ($T_{m,1}$ vs. T_c függvény meredekségének) változása a kristályosítási idő függvényében (A különböző színek a különböző IV értékű anyagokat jelölik); **b)** a logaritmikus függvények L_K paraméterének változása az IV -érték függvényében

A (23) összefüggéssel leírt H-W görbe $y_{HW,1}$ paramétere az y -tengellyel (T_m) való tengelymetszetet jelöli.

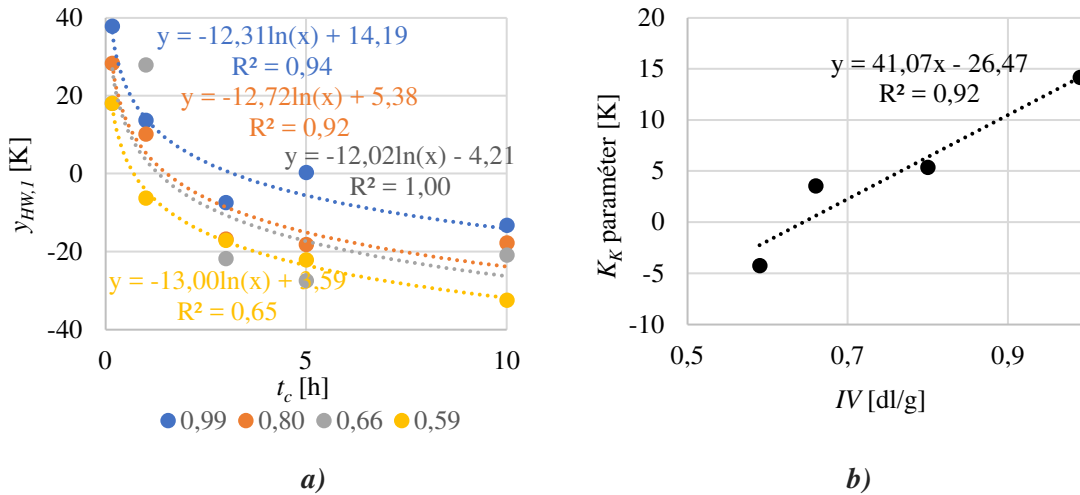
$$T_{m,1} = m_{HW,1} \cdot T_c + y_{HW,1}, \quad (23)$$

Az $y_{HW,1}$ paraméter a t_c függvényében elemezve (30/a ábra) logaritmikus összefüggések fedezhetők fel, a (24) összefüggés szerint:

$$y_{HW,1} = -(J_K) \cdot \ln\left(\frac{t_c}{[h]}\right) + K_K, \quad (24)$$

ahol $y_{HW,1}$ [K] a $T_{m,1}$ vs. T_c függvény y -tengelymetszete; t_c [h] a kristályosítási idő; J_K [K] és K_K [K] pedig modellparaméterek. J_K átlagos értéke $12,51 \pm 0,43$ K; K_K értékének alakulását pedig a 30/b ábra mutatja az IV érték függvényében, a (25) összefüggés szerint:

$$K_K = 41,07 \left[\frac{K \cdot g}{dl}\right] \cdot IV - 26,47 [K] \quad (25)$$



30. ábra a) Az 1. halmazra jellemző $T_{m,1}$ vs. T_c függvény y -tengelymetszetének változása a kristályosítási idő függvényében (A különböző színek a különböző IV értékű anyagokat jelölik); b) a (32) logaritmikus összefüggés N_K paraméterének IV -függése

A (20)-(25) összefüggések alapján az 1. csúcshalmazra jellemző H-W görbe kifejezhető a kristályosítási idő és hőmérséklet (T_c , t_c), valamint az IV ismeretében, a (26) összefüggéssel, a következő tartományokon belül: $393 \text{ K} \leq T_c \leq 493 \text{ K}$; $0,167 \text{ h} \leq t_c \leq 10 \text{ h}$; $0,59 \text{ dl/g} \leq IV \leq 0,99 \text{ dl/g}$.

$$T_{m,1} = \left[0,035 \cdot \ln\left(\frac{t_c}{[h]}\right) - 0,11 \left[\frac{g}{dl}\right] \cdot IV + 1,11 \right] \cdot T_c + 12,15 [K] \cdot \ln\left(\frac{t_c}{[h]}\right) + 41,07 \left[\frac{K \cdot g}{dl}\right] \cdot IV - 26,47 [K] \quad (26)$$

Az 1. alcsúcshalmazra jellemző T_m vs. X_I függvények elemzése

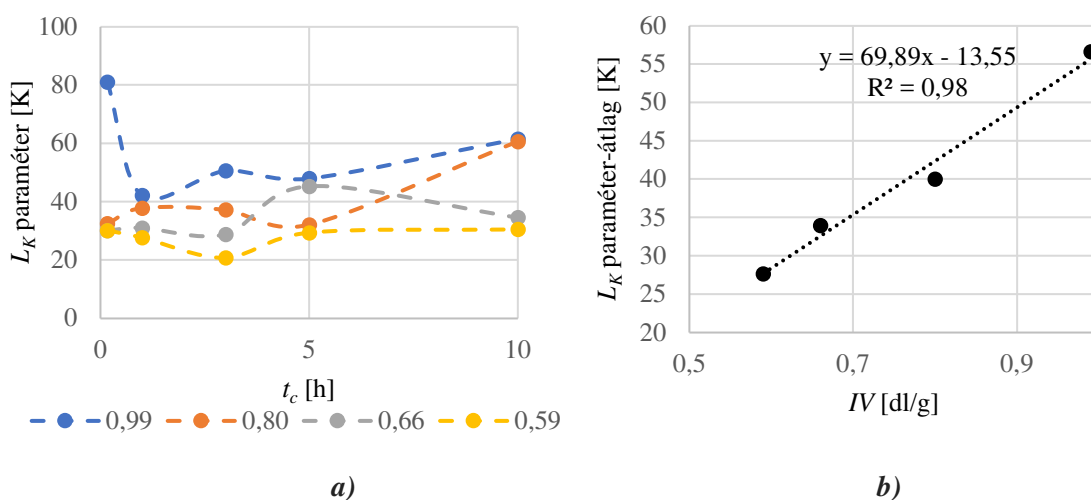
Az 1. halmaznál az olvadási hőmérséklet intenzíven emelkedett a kristályos részarány függvényében, a $T_{m,1}$ vs. X_I értékek logaritmikus kapcsolatot mutatnak a (27) összefüggés szerint, az $0 < X_I$ esetében:

$$T_{m,1} = L_K \cdot \ln(X_I) + M_K, \quad (27)$$

ahol L_K [K] és M_K [K] a logaritmikus függvény első és második (eltolási) paraméterei.

A (27) logaritmikus kifejezés első paramétere az idő függvényében nem mutat egyértelmű trendet (31/a ábra), ezen paraméter átlagértékei az IV függvényében közel lineárisan nőnek (31/b ábra), a (28) összefüggés szerint:

$$L_K = 69,89 \left[\frac{K \cdot g}{dl} \right] * IV - 13,55 \text{ [K]} \quad (28)$$



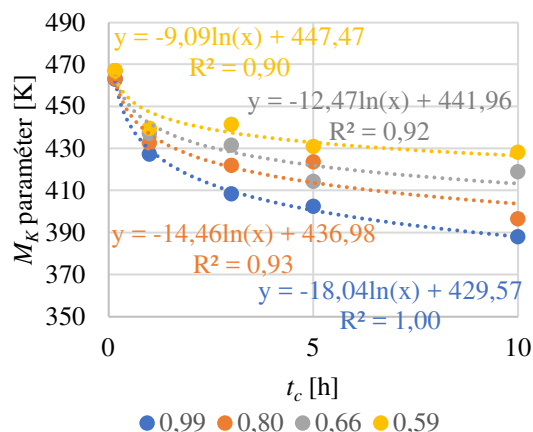
31. ábra a) Az 1. halmaz $T_{m,1}$ vs. X_I függvény 1. (O_K) paraméterének változása a t_c függvényében (A különböző színek a különböző IV értékű anyagokat jelölik); **b)** az azonos IV -értékekhez tartozó O_K paraméterek átlagértékének változása az IV -érték függvényében

A (27) logaritmikus kifejezés második paramétere (M_K , eltolási tényező) a kristályosítási idő függvényében logaritmikusan csökken (32. ábra) a (29) összefüggés szerint ($0 < t_c$)

$$M_K = N_K \cdot \ln\left(\frac{t_c}{[h]}\right) + O_K, \quad (29)$$

ahol N_K [K] és O_K [K] a logaritmikus függvény első és második (eltolási) paraméterei.

Ez azt jelenti, hogy a nagyobb IV értékkel jellemezhető hosszabb molekulaláncok esetében a kristályosítási idő növelésével a nagyobb kristályos részarányhoz egyre kisebb intenzitással növekvő olvadási hőmérséklet tartozik. Tehát a kristályosítási idő növekedésével egyre kevesebb molekulaszegmens tud párhuzamosan csatlakozni a meglévő krisztallithoz, különösen hosszú láncok esetén, amelyek mozgása gátoltabb.

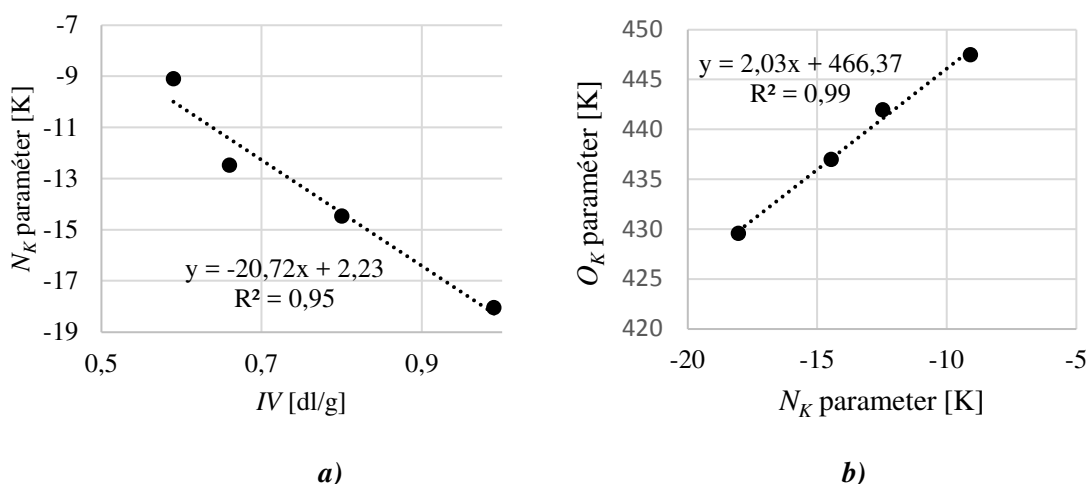


32. ábra Az 1. halmaz T_{m1} vs. X_1 függvény P_K paraméterének változása a kristályosítási idő függvényében (A különböző színek a különböző IV értékű anyagokat jelölik)

A (29) logaritmus összefüggés első paramétere (N_K) az IV függvényében lineárisan csökken, a második paraméter (O_K) pedig egyenesen arányos az első paraméterrel (33. ábra), a (30), illetve a (31) összefüggések szerint:

$$N_K = -20,72 \left[\frac{K \cdot dl}{g} \right] \cdot IV + 2,23 [K] \quad (30)$$

$$O_K = 2,03 \cdot N_K + 466,37 [K] \quad (31)$$



33. ábra Az 1. halmaz P_K vs. t_c függvény a) Q_K paraméterének változása a kristályosítási idő függvényében b) Q_K és R_K paraméterének kapcsolata

A (27)-(31) összefüggések alapján megállapítható tehát, hogy az 1. halmaz olvadási hőmérséklete kifejezhető a kristályos részarány, az IV érték és a kristályosítási idő felhasználásával, a (32) összefüggés szerint, a következő tartományokon belül: $0 < X < 40\%$; $0,167 \text{ h} \leq t_c \leq 10 \text{ h}$; $0,59 \text{ dl/g} \leq IV \leq 0,99 \text{ dl/g}$.

$$T_{m,1} = \left(69,89 \left[\frac{K \cdot g}{dl} \right] \cdot IV - 13,55 [K] \right) \cdot \ln(X_1) + \left(2,23 [K] - 20,72 \left[\frac{K \cdot g}{dl} \right] \cdot IV \right) \cdot \ln \left(\frac{t_c}{[h]} \right) + 2,03 \cdot (2,23 [K] - 20,72 \left[\frac{K \cdot g}{dl} \right] \cdot IV) + 466,37 [K] \quad (32)$$

A (26) és (32) összefüggésekkel kifejezett $T_{m,1}$ -et egyenlővé téve és rendezve megkapható a (33) összefüggés, amelyből megállapítható, hogy az 1. halmazra jellemző kristályos részarány egyértelműen meghatározható a kristályosítási idő (t_c) és hőmérséklet (T_c), valamint az IV érték ismeretében, a következő tartományokon belül: $0,167 \text{ h} \leq t_c \leq 10 \text{ h}$; $393 \text{ K} \leq T_c \leq 493 \text{ K}$; $0,59 \text{ dl/g} \leq IV \leq 0,99 \text{ dl/g}$.

$$X_1 = \exp \left\{ \left[0,035 \cdot \ln \left(\frac{t_c}{[h]} \right) - 0,11 \left[\frac{g}{dl} \right] \cdot IV + 1,11 \right] \cdot \frac{T_c}{[K]} + \left(9,92 + 20,72 \left[\frac{g}{dl} \right] \cdot IV \right) \cdot \ln \left(\frac{t_c}{[h]} \right) + 83,13 \left[\frac{g}{dl} \right] \cdot IV - 497,37 \right\} / \left(69,89 \left[\frac{g}{dl} \right] \cdot IV - 13,55 \right) \quad (33)$$

A 2-5. halmazok részletes elemzését a **VII. Melléklet** tartalmazza. Az **5. táblázat** mutatja a különböző részhalmazok jellemző viselkedését a kristályosítási- és a vizsgálati paraméterek függvényében. A kristályos részarány változásainak vizsgálata egy-egy jellemző hőmérsékletnél történt meg. Megfigyelhető, hogy az 1-es, 2-es és 3-as halmazok kialakulása alacsonyabb kristályosítási hőmérsékleten, a 4-es és 5-ös halmazok megjelenése pedig magasabb kristályosítási hőmérsékleten jellemző, ezért ezen hőmérséklettartományokat külön-külön is megvizsgáltam.

A vizsgált 443 K alatti kristályosítási hőmérséklettartományában csak az 1. és a 3. halmaz jelenléte figyelhető meg. Különböző sebességgel végzett vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy hogy az izoterm kristályosítás során kialakuló rendezett fázisok közül az elsődleges kristályosodás során keletkező 2. halmaz a vizsgálati felfűtés során teljes egészében-, míg a másodlagos kristályosodás során keletkező 1. fázis részben átalakul 3. halmazzá.

A T_c növelésével, 443-463 K tartományban a 2. halmaz a vizsgálat során egyre kisebb mértékben alakul át 3. halmazzá, így egyre nagyobb részarányban detektálható a felfűtési görbén. Az m_{HW} értéke alapján a 2. halmaznál elképzelhető lamellavastagodás (főleg a kisebb IV értékű anyagok esetében), illetve szélesedés (a nagyobb IV értékű anyagok esetében), amelyek nagyobb T_c -nél stabilabb szerkezet kialakulását eredményezik, s már nem alakulnak át másik halmazzá a felfűtés során. Ez egybevág Baldenegro-Perez és társai [56] megállapításaival, akik ebben a kristályosítás hőmérséklettartományban SAXD és WAXD vizsgálatokkal lamellavastagodást és kismértékű másodlagos kristályosodást detektáltak.

A 3. halmaz a H-W görbe meredekségére viszont nincs hatással az IV . Ezen érték 0 alatti, ami termodinamikailag nem értelmezhető. Ez szintén azt támasztja alá, hogy a 3. halmaz nem az

izoterm kristályosítás során, hanem a vizsgálati felfűtésnél képződik, elsősorban a korábban már kialakult 1. és 2. halmazból.

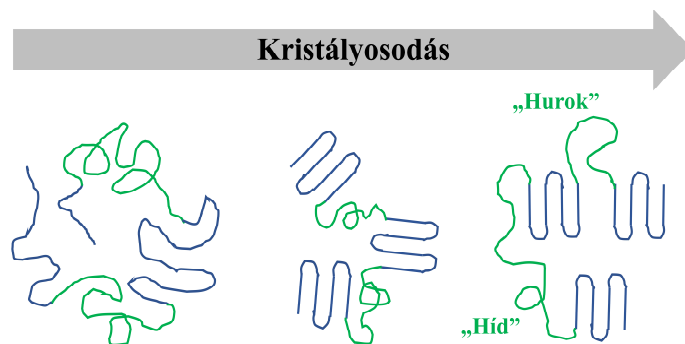
		1. halmaz	2. halmaz	3. halmaz	4. halmaz	5. halmaz
Kristályos részarány	megjelenési T_c tartomány	393 - 486 K	443 - 473 K	393 - 468 K	473 - 493 K	473 - 493 K
	vizsgált T_c hőm.	423 K	453 K	423 K	483 K	483 K
	t_c függvényében	log. növekszik	1 óráig növekszik, aztán stagnál	nincs lényeges összefüggés	log. csökken	log. növekszik
	IV függvényében	nincs lényeges hatás	nincs lényeges hatás	növekszik	nincs lényeges hatás	nincs lényeges hatás
	Vizsgálati seb. függvényében	növekszik	növekszik	csökken	csökken	növekszik
Hoffman-Weeks görbe meredeksége	tartomány	0,95 - 1,15	0,15 - 0,70	-0,05 - 0,00	0,00 - 0,45	0,60 - 1,25
	t_c függvényében	log. növekszik	nincs lényeges hatás	nincs lényeges hatás	növekszik	nincs lényeges hatás
	IV függvényében	csökken	növekszik	nincs lényeges hatás	csökken	növekszik

5. táblázat Az egyes alcsúcshalmazok jellemzői

A szakirodalomban széles körben [50, 56, 287] elfogadott az a nézet, hogy a kristályosodás során kisebb kristályosítási hőmérsékleten a nukleáció sebesség, míg nagyobb hőmérsékleten a diffúziós sebesség jelentősebb. A kisebb kristályosítási hőmérsékleten kialakuló 2. halmaz viselkedése magyarázható az „adjacent re-entry” (szomszédos újra belépő) modell; illetve „tightly-folded fashion” (szorosan hajtogatódott) modellel [288, 289]. Ez a leírási mód a molekulaláncokon belüli rendeződésből indul ki, ami a kristályos rétegek kialakulását multiblokk-szerűen, a láncokon hajtogatódott merev és amorf rugalmas szegmensek kialakulásával és rendeződésével magyarázza (34. ábra) [288].

A kezdeti hajtogatódott szegmensek – amelyek önmagukban is szélesedhetnek, illetve vastagodhatnak – alkotják a 2. halmazt, azonban amíg a rendezett részek felület/térfogat aránya egy kritikus érték alatti, addig a felfűtés során módosulnak, s rétegekké egyesülve alakítják ki a 3. halmazt. A különböző halmazok jellemzőit összehasonlítva megfigyelhető, hogy az IV értéke egyedül a 3. halmaz arányát befolyásolja érdemben. Ez is arra utal, hogy ezen halmaz

kialakulásakor nem elsősorban az amorf fázisból történő nukleáció a domináns folyamat, hanem a már meglévő kristályos részek átalakulása/egyesülése valósul meg. A hosszabb molekulaláncok több – a rendezett területeket összekötő – „rojtot”, illetve „hidat” tudnak biztosítani, ami befolyásolja a kialakuló kristályos részarányt.

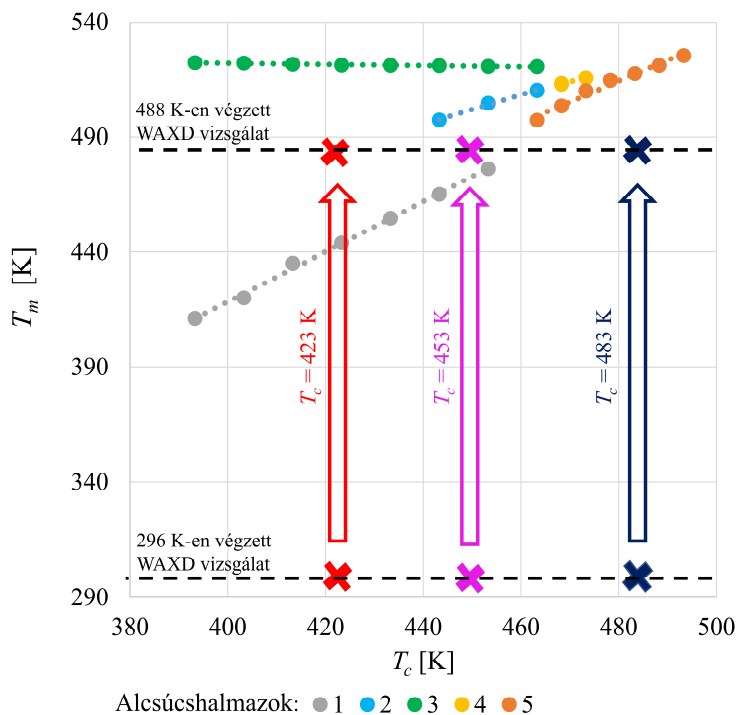


34. ábra Molekulaláncon belüli kristályosodást feltételező multiblokk szemlélet ([288] alapján)

Amennyiben $T_c > 463$ K, a nukleációs folyamat jellege megváltozik, ekkor egy átmeneti halmaz képződik (4.), amelynek viselkedése illeszkedik a Strobl-modellre, ami nem a molekulaláncokon belüli hajtogatódásból, hanem a láncok közötti rendeződésből indul ki (9. ábra). A 4. halmaz egy része hosszabb kristályosítási idők esetén a kristályosítás, illetve utókristályosodás során – időben logaritmikus jelleggel – átalakul 5. halmazzá. Az átalakulás az előrerendezett mezomorf részek kristályosodását jelentheti, ezáltal alakulhatnak ki a kristályos rétegek, lamellák. Az átalakulás 10 perc izoterm kristályosítási időnél még nem indul el, vagy csekély mértékű, 1-3 óra között részleges, 5 óra felett pedig teljes mértékű.

A különböző hőmérsékleten izoterm kristályosított minták morfológiai jellemzése

A morfológiai jellemzéshez nagyszögű röntgenvizsgálatokat (WAXD) alkalmaztam. A WAXD vizsgálatok során 0,80 dl/g IV értékű anyag morfológiáját jellemeztem 10 órás kristályosítás után, mivel ebben az esetben a DSC görbék felfűtési szakaszán mind az öt alcsúcs halmaz jelentkezett. Három különböző hőmérsékleten (423, 453 és 483 K) kristályosított mintán végeztem méréseket szobahőmérsékleten és emelt hőmérsékleten. A röntgenvizsgálat során a felfűtés a DSC méréseknél alkalmazott 10 K/perc sebességgel történt. Emelt hőmérsékletnek 488 K-t választottam, amely az 1. alcsúcs halmaz olvadási hőmérséklete felett, ám a többi alcsúcs halmaz olvadási hőmérséklete alatti érték (35. ábra).



35. ábra A WAXD mérések hőmérsékletének jelölése a T_m vs. T_c diagramon
($IV = 0,80$ dl/g; $t_c = 10$ h)

A cél a kristályos részarány meghatározásán túl annak megállapítása volt, hogy az alcsúcsalmazok megolvadása, illetve átalakulása során változik-e a kristályos elemi cellával jellemezhető forma vagy az eltérések a halmazok között nem az elemi egységek, hanem a nagyobb kristályos képződmények (több elemi cellából álló lamellás szerkezetű krisztallitok) különbségére utalnak.

A vizsgált minták WAXD görbéit, valamint a csúcsokhoz tartozó Miller-indexeket a **36. ábra** mutatja. A röntgenvizsgálatból szobahőmérsékleten meghatározott kristályos részarányok jól közelítik a DSC vizsgálatból számolt értékeket, továbbá mindkét módszer szerint a minták kristályos részaránya az előzetes izoterm kristályosítás növekvő hőmérsékletével növekszik (**6. táblázat**). A szobahőmérsékleten és az emelt hőmérsékleten történt méréseket elemezve megállapítható, hogy mindhárom izoterm kristályosítási hőmérséklet esetében a fő diffrakciós csúcsok megegyező 2θ szögeknél jelentkeztek, ami hasonló d_{hkl} rácstávolságokra, ezáltal megegyező kristályos formára utalnak [290]. A rácstávolságok az emelt hőmérsékletű mérés során kis mértékben növekedtek, ami az anyag anizotrop hőtágulásával magyarázható [30]. A változás mindhárom – előzetesen különböző hőmérsékleten kristályosított minta esetében – megegyező volt. A mért értékek jó egyezést mutatnak Toda és társai eredményeivel [62].

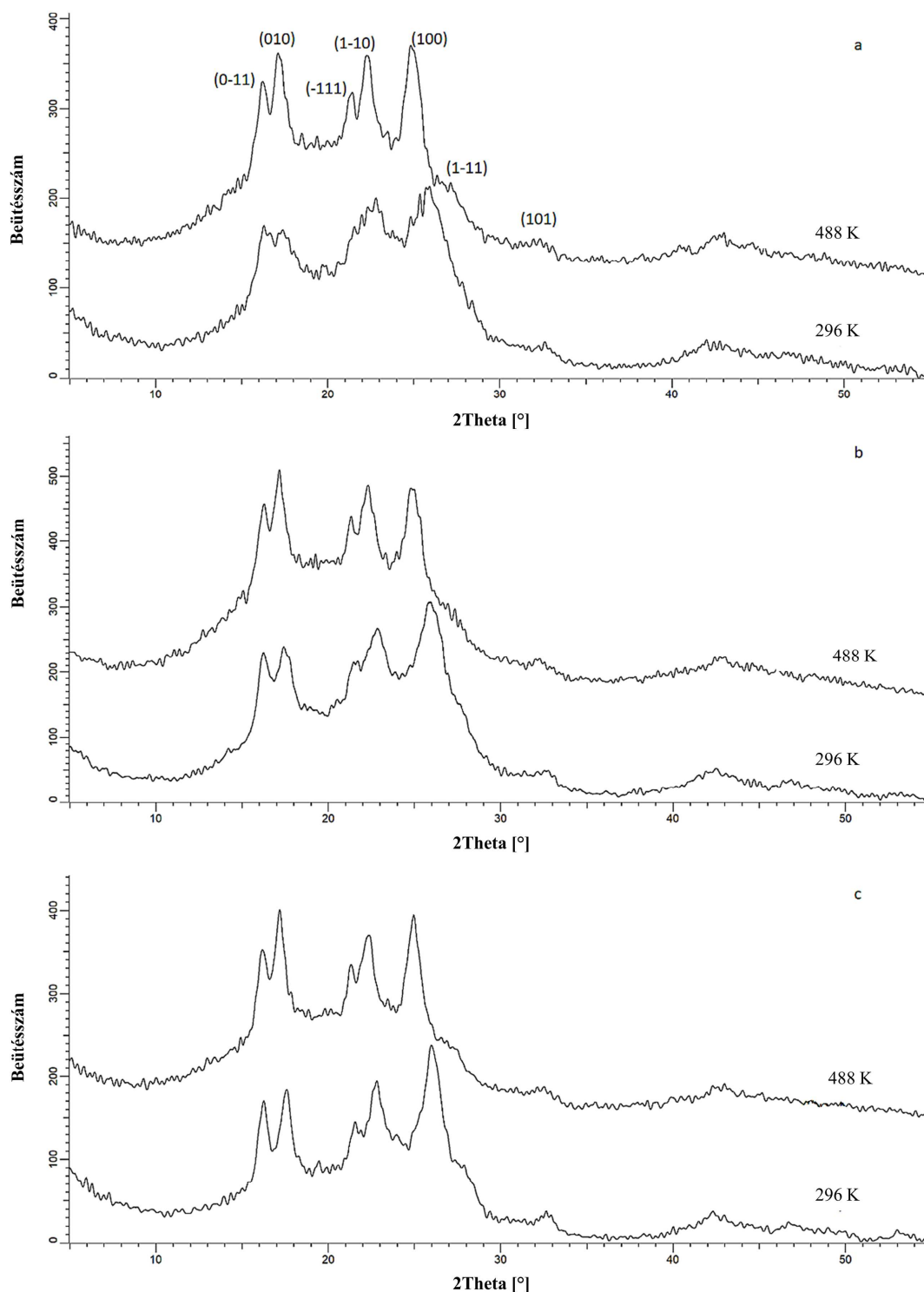
Izoterm kristályosítási hőmérséklet	$T_c = 423\text{ K}$		$T_c = 453\text{ K}$		$T_c = 483\text{ K}$	
Vizsgálati hőmérséklet [K]	296	488	296	488	296	488
Kristályos részarány [%] WAXD mérésből	27	37	31	32	33	38
Kristályos részarány [%] DSC mérésből	22		25		32	
Rácsík távolság [nm]						
$d_{(010)}$	0,51	0,52	0,51	0,52	0,51	0,52
$d_{(100)}$	0,34	0,36	0,34	0,36	0,34	0,36
$d_{(0-11)}$	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
Krisztallitméret [nm]						
$D_{(010)}$	5	13	9	14	12	14
$D_{(100)}$	5	10	5	6	8	21
$D_{(0-11)}$	10	15	13	15	15	16
$D_{(001)}^*$	4	5	6	6	6	6

*: (IV/6) összefüggéssel számolt érték

6. Táblázat Kristályos részarányok és krisztallitméretek szobahőmérsékleten és 488 K-en mérve (IV = 0,80 dl/g; $t_c = 10\text{ h}$)

A D_{hkl} krisztallitméretek a különböző hőmérsékleten kristályosított minták esetében a három koordinátatengely irányában eltérőek. A láncirányú $D_{(001)}$ méret – amely a szakirodalomban található kis- és nagyszögű vizsgálatok eredményeinek összehasonlítása alapján [291, 292] jól közelíti az l_c lamellavastagság értékét – szobahőmérsékleten mérve az izoterm kristályosítási hőmérséklettel arányosan növekszik. Emelt hőmérsékletű mérésnél mindhárom mintánál hasonló értékű (5-6 nm), ami 423 K-en kristályosított minta esetében 2 nm, a 453 K-en kristályosított minta esetében 1 nm növekményt jelent, a 483 K-en kristályosított minta esetében csak minimális változás történt.

A $D_{(010)}$ méret szobahőmérsékleten mérve szintén az izoterm kristályosítási hőmérséklettel arányosan növekszik. Emelt hőmérsékletű mérésnél mindhárom mintánál hasonló értékű (13-14 nm), ami 423 K-en kristályosított minta esetében 8 nm, a 453 K-en kristályosított minta esetében 5 nm, míg a 483 K-en kristályosított minta esetében csak 2 nm növekményt jelent.



36. ábra WAXD görbék szobahőmérsékleten és 488 K-en mérve. a) $IV = 0,80 \text{ dl/g}$; $t_c = 10 \text{ h}$; $T_c = 423 \text{ K}$; b) $IV = 0,80 \text{ dl/g}$; $t_c = 10 \text{ h}$; $T_c = 453 \text{ K}$; c) $IV = 0,80 \text{ dl/g}$; $t_c = 10 \text{ h}$; $T_c = 483 \text{ K}$;

A $D_{(100)}$ méret szobahőmérsékleten mérve a 423 K-en és 453 K-en kristályosított minta esetében megegyező (5 nm), a 488 K-en kristályosított minta esetében viszont ennél nagyobb (8 nm). Az emelt hőmérsékletű mérés során az értékek mindhárom mintánál eltérőek, a növekmény a 423 K-en kristályosított minta esetében 5 nm, a 453 K-en kristályosított minta esetében 1 nm,

a 483 K-en kristályosított minta esetén pedig 13 nm. Ezen mérési eredmények alátámasztják az elméletemet, amely szerint az alacsonyabb hőmérsékleten kristályosított minták esetében a kialakult 2. halmaz vastagsága ((001) irány) és (szélessége (010) irány) a kristályosítási hőmérséklet függvényében növekvő tendenciát mutat. Az emelt hőmérsékleten történő mérés során a lamellavastagság csak 1-2 nm-t változott, míg a szélesség és a hosszúság akár 5-8 nm-t is, ez a kezdetben kialakult kristályos részek egymás mellé rendeződésével magyarázható, ami az elméleten alapján a 2. halmaz 3. halmazzá történő átalakulását jelzi.

A magasabb hőmérsékleten kristályosított minták esetében a vastagság értéke nem nő tovább a kristályosítási hőmérséklettel, maradt 6 nm; a szélesség (12 nm) és a hosszúság (8 nm) azonban növekedést mutatott. Az emelt hőmérsékleten történt mérés során szintén nem figyelhető meg lamellavastagodás, a szélesség kis mértékben, míg a hosszúság jelentősen, 13 nm-rel növekedett. A kristályos részek szélességének és hosszúságának növekedésére magyarázat lehet a **9. ábrán** bemutatott Strobl [63] által leírt folyamat, amely szerint a felfűtésnél a növekedés során kialakult rendezett részekben belüli-, illetve közötti teljes kristályfelület (beleértve az intra-lamelláris felületeket is) csökken így a kialakuló rendezett rétegek vastagságra merőleges mérete jelentősen növekedhet.

3.2.3. Az alfejezet rövid összefoglalása

A kutatás során megvizsgáltam a reciklált PET molekulatömeg-növelési lehetőségeit, azokra az eljárásokra fókuszálva, amelyek iparilag is alkalmazhatók. Összefüggéseket állítottam fel a molekulalánc-növelő adalékanyag-tartalom és az *IV* érték, valamint a nitrogén atmoszférában történő SSP reakció hőmérséklete, a reakcióidő és az *IV* érték között. Megállapítottam, hogy SSP reakció esetén az elérhető elméleti *IV* érték nagyobb, mint a többfunkciós adalékkal történő reaktív extrúzió során.

A továbbiakban a különböző molekulatömegű PET minták ömledékből történő izoterm kristályosodását vizsgáltam a kristályosítási hőmérséklet és a kristályosítási idő szisztematikus változtatásával. Az izoterm módszerrel kristályosított minták felfűtése során többszörös endoterm csúcsok jelentkeztek, amelyeket szeparáltam és halmazokba soroltam. A halmazokba sorolás nem a szeparált alcsúcsok megolvadási sorrendjében, hanem egyéb jellemzőik vizsgálata és összehasonlítása alapján történt. Ennek érdekében meghatároztam az alcsúcsok olvadási hőmérsékletét és kristályos részarányát, amelyeket T_c függvényében ábrázoltam. A kétféle rendszerben ábrázolt mérési pontokat matematikai módszerekkel összesen öt alcsúcs-halmazra választottam szét. A halmazok kialakulását és az azt követő életútjukat, növekedésüket, illetve csökkenésüket, esetleges átalakulásait az irodalomban ismert

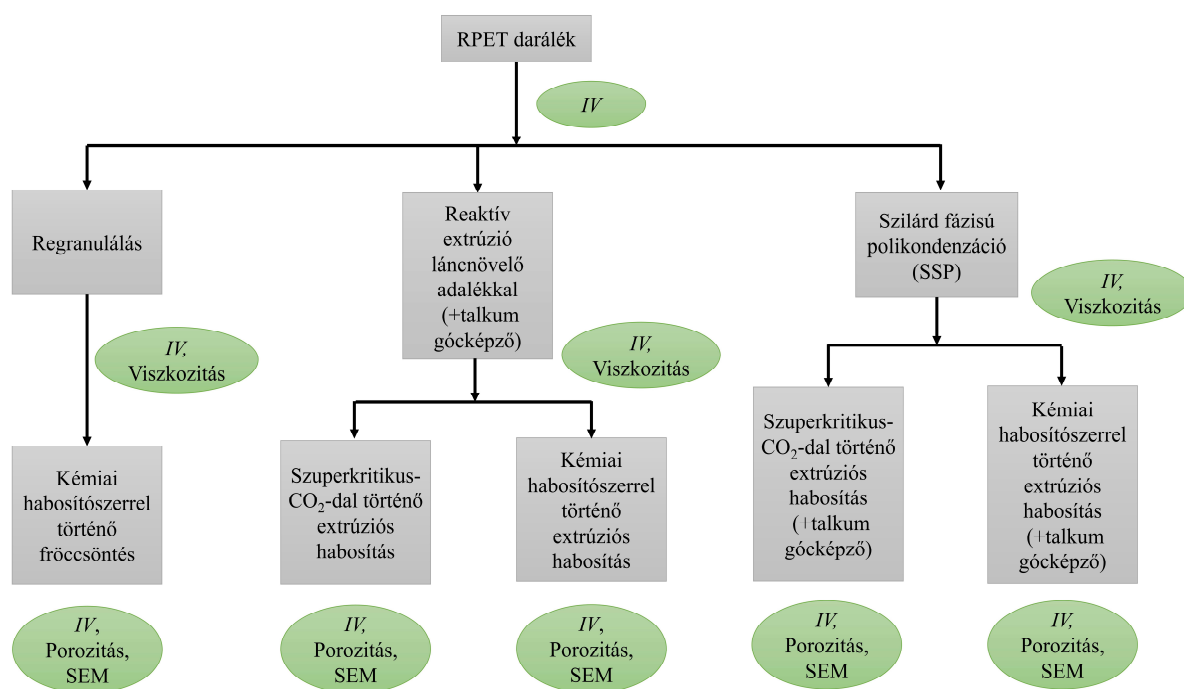
kristályosodási modellekkel írtam le, és röntgenvizsgálatokkal meghatározott krisztallit-paraméterekkel támasztottam alá.

Az 1. halmaz endoterm csúcsai indikátorként viselkednek, részarányuk és olvadási hőmérsékletük összefüggésben van a kristályosítási idővel és hőmérséklettel, valamint a minták *IV* értékével.

3.3. Reciklált PET kémiai és fizikai habosítása

A PET habosítása csökkenti az anyag látszólagos sűrűségét, ezáltal kisebb mértékű anyagfelhasználást tesz lehetővé, ami előnyös lehet a csomagolóipar számára; növeli a termékek hőszigetelő képességét, ami építőipari alkalmazásokhoz nyithat új utakat; illetve fröccsöntés esetén csökkentheti a vastagfalú termékek beszívódását. A reciklált PET habosítási eljárásai azonban nehézségekbe ütköznek, mivel az újrahasznosított anyag csökkent átlagos molekulatömege kis viszkozitást eredményez, ami akadályozza a stabil és egyenletes cellaszerkezet kialakulását.

A kísérleteim célja a különböző habosítási technológiákkal előállított cellaszerkezetek jellemzése, illetve összehasonlítása eltérő módszerekkel módosított molekulaszerkezetű újrahasznosított PET anyagok esetén. Ennek érdekében a PET darálékot különböző előkészítési lépések után kémiai és fizikai módszerekkel habosítottam extrúziós és fröccsöntési technológiákkal, majd jellemeztem a kialakuló molekula-, illetve habszerkezeteket a **37. ábra** szerint.



37. ábra A különböző módszerekkel végzett habosítások főbb technológiai lépései

3.3.1. Habosításhoz fejlesztett PET alapanyagok

A habosítási kísérletek során a kiindulási PET palackdarálék IV értéke $0,72 \pm 0,02$ dl/g volt. A fröccsöntés során – mivel a feldolgozó berendezés nem alkalmas PET darálék felvételére –, nagyobb térfogati sűrűségű regranulátumra van szükség. Az extrudálással előállított regranulátum IV értéke $0,68 \pm 0,02$ dl/g. A fröccsöntéssel történő habosítás során nem alkalmaztam molekulatömeg-módosító eljárást. A fröccsöntés során 4% Tracel IM 7200 típusú endoterm habosítószert használtam, amely a bomlása során 120 ml/g CO_2 gáz fejlesztésére képes.

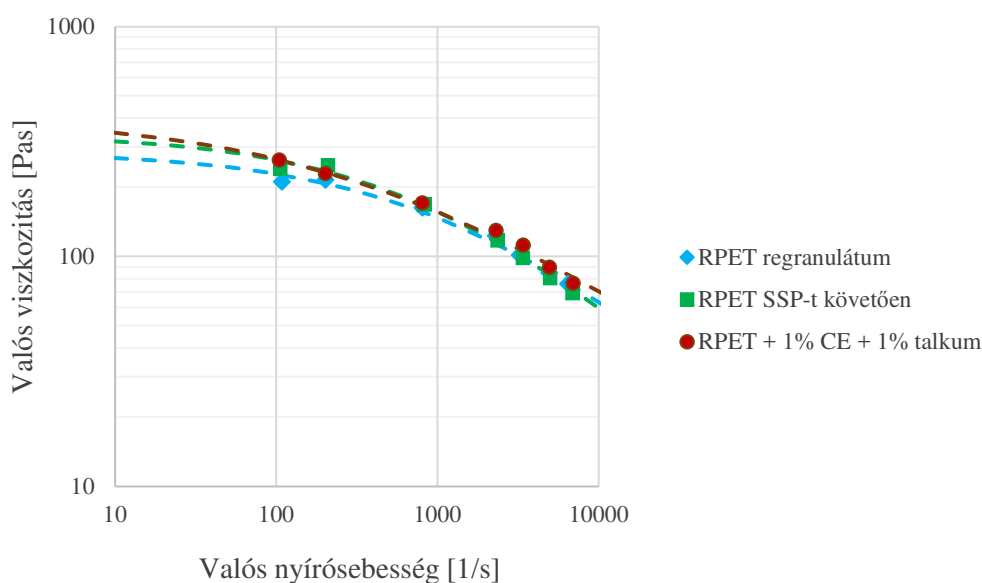
Az extrúziós habosításhoz a módosítatlan reciklált PET alkalmatlan volt. Az alacsony molekulatömegből származó kis ömledékszilárdság miatt a cellák összeomlottak, a habszerkezet nem volt stabil. Ezért kétféle módosított anyagot állítottam elő, törekedve arra, hogy a módosított anyagok IV értéke hasonló legyen egymáshoz:

- Az egyik esetben a reciklált PET darálékhoz 1% láncnövelőt (CE) és 1% talkum gócképzőt kompaundáltam egy lépésben, a degradáció minimalizálása érdekében. A reaktív extrúzió LTE 26-48 (Labtech, Thaiföld) ikercsigás extruderen történt (zónahőmérsékletek: 240-255 °C, csiga fordulatszám: 100 rpm). A csigaátmérő 26 mm a csiga hossz/átmérő (l/d) arány pedig 48 volt (az előállított alapanyag IV értéke: $0,74 \pm 0,02$ dl/g).
- A másik esetben az alapanyag szintén reciklált PET darálékból készült, SSP reakcióval és azt követő regranulálással. Az SSP reakció Erema Vacurema Prime technológiai soron történt, üzemi körülmények között. Ennek során első lépésben a PET darálék vákuum alatti kristályosító-szárítóban tartózkodott 160 °C-on 2 órát, majd a szárított anyag átkerült a reaktorba, ahol további 1,5 órát töltött 5 mbar vákuumban, 215 °C-on. A reaktorban töltött tartózkodási idő alatt zajlott le az IV -növekedést eredményező SSP reakció. A reaktorból a darálék – továbbra is vákuum alatt tartva - közvetlenül az extruderbe került, amelynek zónahőmérsékletei 280-300 °C-ra voltak beállítva. (az előállított alapanyag IV értéke: $0,75 \pm 0,02$ dl/g). Ebben a lépésben a talkum bekeverése nem volt megoldható, mivel a vákuum-extruder finomszűrője leválasztotta volna a szilárd fázist az ömledékből, ezért ez a gócképzőt csak a habosító extruderekben kevertem az anyaghoz. Megjegyzendő, hogy az ipari berendezésben történő SSP reakció hatékonysága eltérő a **3.2.1 alfejezetben** bemutatott laboratóriumi reakcióéktól. A fő különbség az, hogy az ipari reakció nem N_2 atmoszférában, hanem vákuumban történik.

Az alapanyagok reológiai tulajdonságainak meghatározásához kapilláris reométert használtam. A mért pontokra mind a három anyag esetén egyszerűsített Cross-egyenletet (34) illesztettem (38. *ábra*) [80, 293, 294].

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 + \eta_{\infty}}{1 + (a_c \dot{\gamma})^{1-n_c}}, \quad (34)$$

ahol $\eta(\dot{\gamma})$ [Pas] a valós viszkozitás a valós nyírósebesség függvényében; η_0 [Pas] a nullviszkozitás értéke, η_{∞} [Pas] az elméleti végtelen nyírósebességnél jelentkező viszkozitás (jelen esetben 0-nak feltételezve); a_c [s] a reciprok kritikus átmeneti nyírósebességre ($\dot{\gamma}_c$) jellemző időkonstans ($a_c = \frac{1}{\dot{\gamma}_c}$); n_c [-] pedig a hatványtörvény kitevőjére jellemző konstans.



38. ábra Regranulált reciklált PET és az extrúziós habosítás kétféle technológiával gyártott alapanyagának viszkozitás görbéi (270 °C)

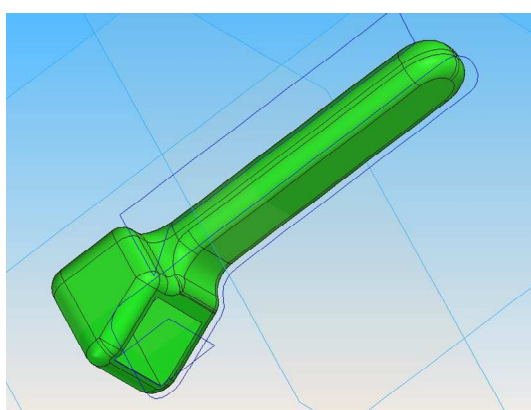
A Cross-egyenlet különböző alapanyagokra jellemző konstansait a 7. *táblázat* foglalja össze. Megállapítható, hogy a nullviszkozitás értéke az reciklált PET regranulátum esetében a legkisebb, ami a csekélyebb *IV* értékkel jellemezhető rövidebb molekulaláncokkal magyarázható [295]. A két módosított alapanyag nullviszkozitása ennél nagyobb, azonban egymástól eltérők, bár lényeges különbség az *IV* értékben nem található közöttük. Ez a különbség a kétféle mérés eltérő metodikájából fakad: az *IV* mérés híg oldatban történik, amelynek során nincs számottevő hatása a molekulák áthurkolódásából származó gátlásnak [123]. A newtoni viselkedést jellemző plató végét jelző kritikus nyírósebesség értéke – ami a molekulatömeg eloszlás szélességére utal – a láncnövelővel módosított anyag esetén a legkisebb, az n_c értéke pedig ennél az anyagnál a legnagyobb, ami nagyobb számú láncelágazásra utal [123, 296, 297].

	Reciklált PET regranulátum	Reciklált PET +1% CE+1% talkum	Reciklált PET SSP-t követően
η_o [Pas]	286	410	340
λ_c [1/s]	1111	357	769
n_c [-]	0,427	0,528	0,397
A nem-lineáris regresszió standard hibája	9,3	11,7	11,1

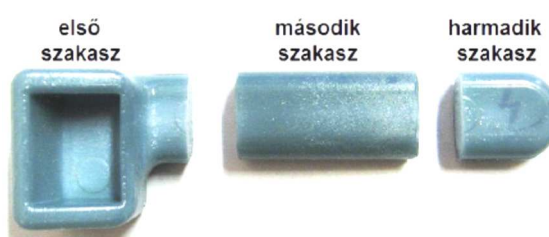
7. táblázat Az alapanyagok viszkozitásgörbéinek jellemző konstansai

3.3.2. Alkalmazott fröccsöntési és extrúziós habosítási technológiák

A fröccsöntött vastagfalú darab egy gépjármű belső ajtókilincse volt, amit korábbi kutatások során fejlesztettünk [298], a vizsgált szakaszon 8x15 mm befoglaló méretű keresztmetszettel (**39. ábra**). A fröccs-habosított próbatestek gyártása Allrounder Advance 370S 700-290 (Arburg, Németország) típusú fröccsöntőgéppel történt, az ömledékhőmérséklet 280 °C, a fröccs-sebesség 40 cm³/s, a maximális (fajlagos) fröccsnyomás 650 bar, a (fajlagos) utónyomás 150 bar volt 3 másodpercig. A szerszámhőmérséklet 55 °C volt. A fröccsöntés során, a kitöltési fázis után a szerszám 20 másodpercig 0,1 mm-re nyitott („lélegző szerszám technológia”), ami az ömledéknyomás csökkenésével segítette a szerszámon belüli expandációt, viszont a felszín közeli cellák miatt durvább felületet eredményezett.



a)



b)

39. ábra A fröccsöntés során történő habosítás teszteléséhez alkalmazott vastagfalú termék.
a) A gépjárműkilincs 3D modellje; b) A három részre vágott, reciklált PET-ből fröccs-habosított darab fényképe (a vizsgálatokat a második szakaszon végeztem) [98]

A fröccsöntött termék IV értéke 0,63 dl/g-ra adódott, tehát a feldolgozás során jelentkező degradáció 0,05 dl/g IV csökkenéssel számszerűsíthető.

A szuperkritikus széndioxiddal (scCO₂) segített extrúziós fizikai habosítás speciálisan kialakított laboratóriumi extruderen történt (Teach-Line ZK 25T, Collin, Németország). A csigaátmérő 25 mm a csiga hossz/átmérő (*l/d*) arány pedig 24 volt. A berendezés öt fűtési zónával rendelkezett, a gázbevezetés a garat felőli 4. zónában történt dugattyús pumpa (Teledyne Isco 260D, Lincoln, NE, USA) segítségével. A nyomásmérés két helyen, közvetlenül a gázbevezetés után és a szerszámnál, az ömledék-hőmérséklet mérése pedig csak a szerszámnál történt. A csigafordulatszám konstans 50 rpm volt, a kiinduló hőmérséklet tartomány 250-275 °C, majd a gázbevezetést követően – a lágyító hatás [299, 300] miatti ömledékviszkozitás csökkenés miatt – az utolsó zóna és a szerszámhőmérsékletet jelentősen csökkenteni kellett a stabil cellaszerkezet megőrzése érdekében. A scCO₂ beadagolás térfogatáram szabályozással történt, 0,5-1,0 ml/perc tartományban. A kétféle módszerrel javított tulajdonságú alapanyagok fizikai habosítása sikeres volt, bár a gyártás csak szűk technológiai ablakban volt stabil. Az alkalmazott beállítások, illetve mért paraméterek a stabil gyártás során: hőmérséklet zónák (a garattól a szerszám felé) 245-215 °C; ömledék-hőmérséklet a szerszámnál: 210-220 °C; ömledéknyomás a szerszámnál: 80-90 bar; scCO₂ térfogatáram: 0,8 ml/perc; scCO₂ nyomás: 80 bar. A gyártás során a scCO₂ lágyító hatása lényegesen érvényesült a szerszámnál: az anyag-hőmérsékletet 225 °C alá csökkentve is ömledék állapotban maradt az ömledék.

A kémiai habosítást LTE 26-48 (Labtech, Thaiföld) ikercsigás extruderen történt (hőmérséklet tartomány a stabil gyártás során: 255-210 °C, csigafordulatszám: 30 rpm). A csigaátmérő 26 mm a csiga hossz/átmérő (*l/d*) arány pedig 48 volt. A 4% Tracel IM7200 endoterm habosító adalékot mesterkeverék formájában a regranulátumhoz előre bekeverten adagoltam.

Az extrúziós habosítás során az anyagok degradálódtak: a fizikai habosítással létrehozott minták *IV* értéke a reciklált PET + 1% CE + 1% talkum anyag esetében 0,71 dl/g-ra (0,03 dl/g csökkenés); a reciklált PET SSP-t követően + 1% talkum anyagnál pedig 0,68 dl/g-ra (0,07 dl/g csökkenés) adódott. A kémiai habosítás során a degradáció hasonló mértékű volt, reciklált PET + 1% CE + 1% talkum anyag esetében 0,04 dl/g, míg reciklált PET SSP-t követően + 1% talkum anyagnál 0,08 dl/g volt. Az SSP technológiával előállított alapanyag *IV* értékének nagyobb mértékű csökkenése több dologgal magyarázható: okozhatta az eljárás során *in situ* bekevert talkum gócképző; a hosszabb/lineárisabb molekulaláncok nagyobb mértékű károsodása a feldolgozás során, illetve a kissé magasabb feldolgozási hőmérséklet.

3.3.3. Az előállított habok jellemzése

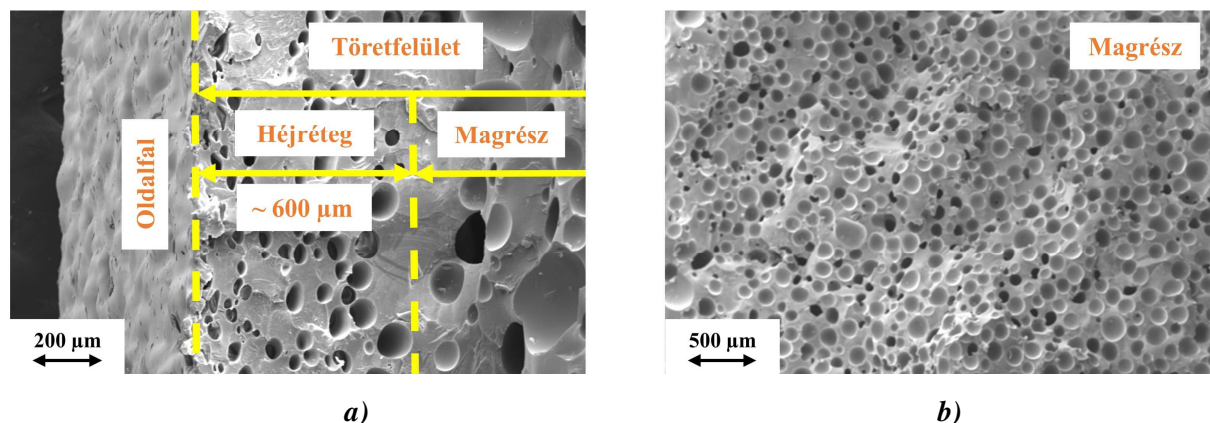
Az előállított habok egyik legfontosabb jellemzője a porozitás, amely kifejezi a habosítással elérhető tömegcsökkenést, s alapvetően meghatározza az előállított termék tulajdonságait, ezáltal felhasználhatóságát. A **8. táblázat** tartalmazza a sűrűségmérésekből meghatározott látszólagos sűrűséget, üregfrakciót és porozitást a különböző gyártástechnológiákkal előállított habok esetén. A nem habosított minták sűrűsége $1,36 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$. A fizikai habosítószer (scCO₂) esetében a kialakult kisebb cellák kisebb látszólagos sűrűséget, illetve nagyobb porozitást eredményeztek, mint a kémiai habosítószer esetében, habár a cellasűrűségben ilyen éles eltérés nem volt megfigyelhető. Bár a reciklált PET módosításával fejlesztett alapanyagok IV értéke 0,80 dl/g alatti volt, aminek elérése mindkét eljárásnál ipari környezetben is megvalósítható – szemben a korábbi kísérleti munkák során alkalmazott 0,90 feletti értékkel [123, 301] – a scCO₂-vel történő extrúziós habosítással jelentős látszólagos sűrűségcsökkenést sikerült elérni.

	Látszólagos sűrűség [g/cm ³]	Üregfrakció (porozitás) [%]	Cellasűrűség [10 ⁵ db/cm ³]
Reciklált PET fröccsöntött – mag rész + 4% habosító	0,86	37	9,0
Reciklált PET + 1% CE + 1% talkum + scCO ₂	0,24	83	1,5
Reciklált PET SSP-t követően + 1% talkum + scCO ₂	0,33	76	0,7
Reciklált PET + 1% CE + 1% talkum + 4% habosító	1,15	16	1,5
Reciklált PET SSP-t követően + 1% talkum + 4% habosító	0,85	37	1,2

8. táblázat Az előállított habok szerkezetét jellemző mennyiségek összehasonlítása

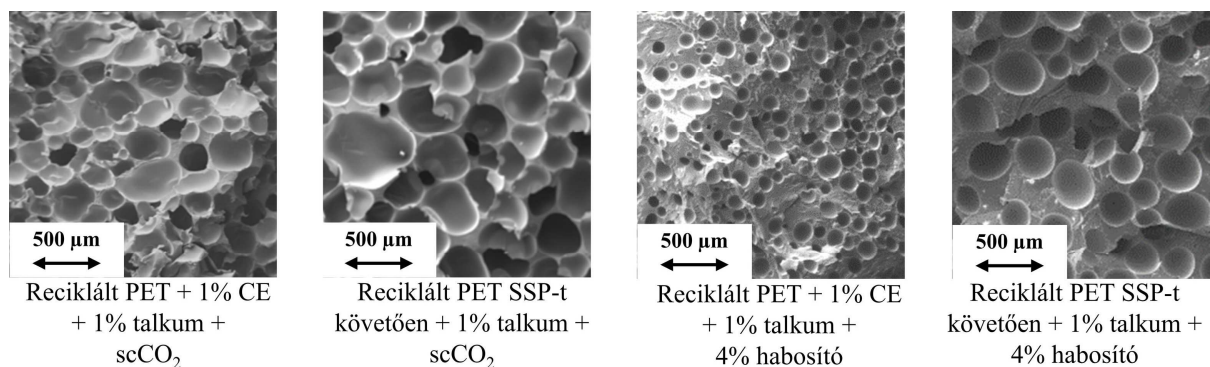
A cellaszerkezet elemzését pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) végeztem. A fröccsöntött minták **39. ábrán** látható második szakaszának kriogén töréssel létrehozott keresztmetszeti SEM felvétele a **40. ábrán** látható. A töretfelületen – a cellák mérete alapján – két jól elkülöníthető terület figyelhető meg: egy szélső héj réteg, 600-650 µm vastagsággal, amely kisebb és deformálódottabb cellákat tartalmaz, illetve egy középső mag terület, ami nagyobb, kevésbé deformálódott és egyenletesebb méretű hab cellákból áll. A szerszámüregben hűlő polimerömlékben a nyomás csökkentése („lélegző szerszám technológia” alkalmazása) során megindul a cellaképződés, illetve a cellanövekedés. A héjrétegben a temperált szerszámfalnál

fellépő intenzívebb hűlés miatt az ömledék viszkozitása nagyobb volt, mint a magrészben, ezért az ezen a részen kialakult cellák átlagos mérete kisebb maradt, valamint a nagyobb nyírósebesség miatt alakjuk deformáltabb.



40. ábra A fröccsöntéssel előállított habosított minta keresztmetszetének SEM felvételei:
a) szélső héjrég és középső magrész elhelyezkedése a töretfelületen; b) középső magrész képe

Az extrúziós fizikai és kémiai habosítással előállított habok töretfelületének SEM képei a 41. ábrán láthatók. A képeken mindkét alapanyag esetében homogén szerkezet figyelhető meg.



41. ábra Fizikai ($scCO_2$) és kémiai habosítószerrel extrudált habok töretfelületének SEM felvételei

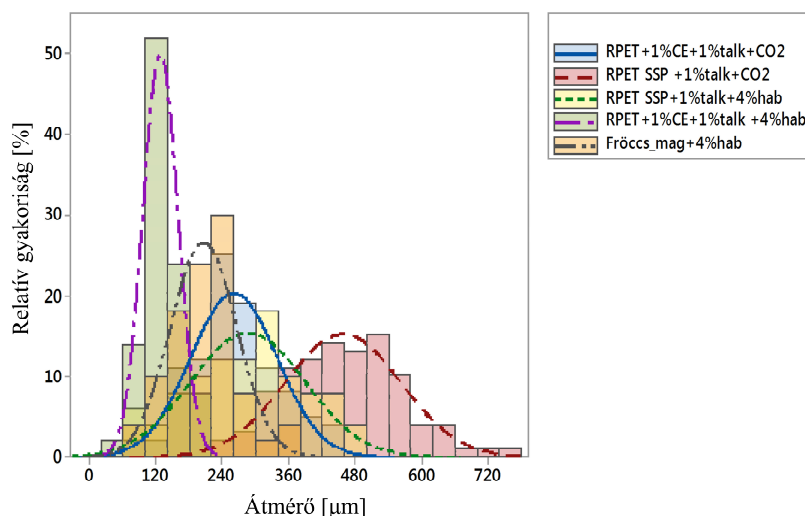
A különböző technológiákkal előállított habok cellaméreteinek elemzése során 50-100 db cella – kriogén töretfelületen megfigyelhető – látszólagos átmérőjét mértem le. Az elemzés során a cellákat gömbökkel modelleztem. Mivel a töretfelület a gömb alakkal közelíthető cellákat nem kizárólag a főkörön metszi, a mért adatok elemzése során korrekciót alkalmaztam, amit a VIII. Mellékletben ismertetek. A korrekciózott cellaátmérők – a szakirodalomban ilyen célra használt – négy leggyakoribb (normális, lognormális, Weibull- és gamma [302, 303]) eloszlásokhoz történő illeszkedést Anderson-Darling – négyzetes távolságon alapuló – statisztikai próbával vizsgáltam [304], Minitab 17.2.1 szoftver segítségével. A statisztikai próba

leírását és részletes eredményeit a **IX. Melléklet** tartalmazza. A **9. táblázat** az elvégzett statisztikai próbák 95% konfidencia intervallumnál tekintett A'^2 és p értékeit foglalja össze. A különböző eloszlásokhoz számolt p értékek alapján megállapítható, hogy a gyártott habok cellaméréseiből kapott eloszlások minden esetben illeszkednek a normális eloszlásra. A „Reciklált PET + 1% CE + 1% talkum + CO₂” anyag esetében a valószínűség kisebb, azonban az illeszkedés erre az eloszlásra is elfogadható ($p > \alpha$).

Illesztett eloszlás típusa		Reciklált PET + 1% CE + 1% talkum + scCO ₂	Reciklált PET SSP-t követően + 1% talkum + scCO ₂	Reciklált PET + 1% CE + 1% talkum + 4% habosító	Reciklált PET SSP-t követően + 1% talkum + 4% habosító	Reciklált PET Fröccsöntött mag + 4% habosító
Normális	A'^2	0,69	0,23	0,24	0,18	0,21
	p	0,07	0,81	0,76	0,92	0,86
Lognormális	A'^2	0,78	0,35	0,35	1,08	0,55
	p	0,04	0,48	0,47	0,01	0,15
Weibull	A'^2	0,84	0,52	0,42	0,21	0,25
	p	0,03	0,20	> 0,25	> 0,25	> 0,25
Gamma	A'^2	0,46	0,21	0,20	0,62	0,33
	p	> 0,25	> 0,25	> 0,25	0,12	0,25

9. táblázat Az előállított habok cellaátmérő-méréseiből kapott adatok illesztési együtthatói különböző eloszlásokra

Az előállított habok cellaátmérő-méréseiből kapott adatokra illesztett normális eloszlások relatív gyakoriságdiagramjait és sűrűségfüggvényeit a **42. ábra** mutatja.



42. ábra Az előállított habok cellaátmérő-méréseiből kapott adatokra illesztett normális eloszlások relatív gyakoriságdiagramjai és sűrűségfüggvényei

Megfigyelhető, hogy a hasonló technológiával készített habok közül az SSP eljárással módosított molekulaszervezetű anyagokban a cellaméret várható értéke nagyobb, mint a láncnövelővel módosított anyagokban, mind a fizikai, mind a kémiai habosítás esetében, ami szintén a viszkozitás-, illetve ömledékszilárdságbeli különbségre utal. A többfunkciós láncnövelő adalék ugyanis nem csak nagyobb átlagos PET molekulatömeget, hanem az elágazások miatt több molekulaáthurkolódást is eredményez, amelyek fizikai térhálós csomópontokként működnek [305, 306]. Ennek következtében az extrudálás ~100-10 000 1/s nyírósebesség-tartományában [307] a nagyobb ömledékviszkozitásnak, ömledékszilárdságnak, illetve ömledékrugalmasságnak [123] köszönhetően kontroláltabb cellanövekedés valósult meg.

Az illesztett eloszlások várható értéke és abszolút szórása közötti kapcsolatot elemezve (a nem habosított anyag esetében az elméleti várható cellaméretet és az elméleti eloszlás szórását nullának véve az adatsor a 0-0 értékpárral kiegészíthető, így az értelmezési tartomány a várható érték szempontjából a 0-500 μm intervallum), illetve ezen adatsor nemlineáris regressziós analízisét elvégezve (Gauss-Newton közelítő eljárást alkalmazva, Minitab 17.2.1 szoftvert használva) megállapítható, hogy a cellaátmérőkre illesztett normális eloszlások abszolút szórása az eloszlások várható értékének függvényében hatványfüggvénnyel írható le a (35) alakban (az illesztés pontosságát jellemző átlagos hiba: 14,2 μm). A (35) összefüggésből levezethető a relatív szórást kifejező (36) összefüggés is, megjegyzendő azonban, hogy a relatív szórás értelmezési tartománya csupán a vizsgált 129-459 μm várható érték tartomány.

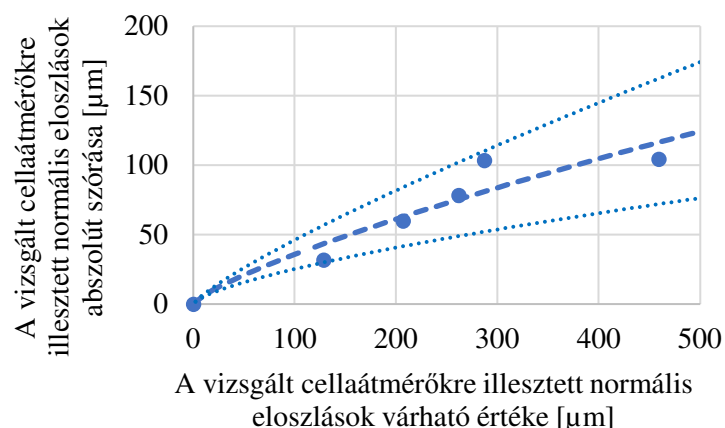
$$D(d) = [E(d)]^{0,776} \quad (35)$$

$$\frac{D(d)}{E(d)} = [E(d)]^{-0,224} \quad (36)$$

ahol $D(d)$ [μm] a normális eloszlás szórása, $E(d)$ [μm] pedig a normális eloszlás várható értéke. A várható érték növekedésével a relatív szórás a (36) összefüggés alapján csökkenő tendenciát mutat, vagyis a cellasokaság homogénebbnek tekinthető. A mérési adatokra illesztett függvényeket a 99%-os megbízhatósági szintnél tekintett konfidenciaintervallum jelölésével a **43. ábra** mutatja. Mindezek alapján a különböző eljárásokkal készített PET habok cellaméreteloszlását jellemző sűrűségfüggvény – a várható értéknek megfeleltethető átlag ismeretében – minden vizsgált esetben leírható a (37) összefüggéssel:

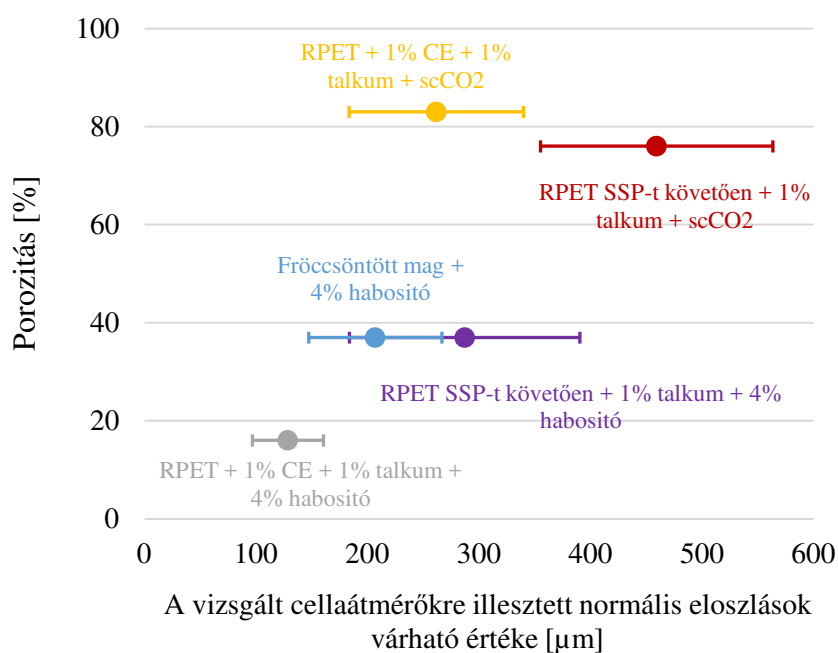
$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}E(d)} e^{-\frac{(d-[E(d)]^{0,776})^2}{2[E(d)]^2}}, \quad (37)$$

ahol $f(d)$ az adott mintában található cellák átmérőjét jellemző sűrűségfüggvény.



43. ábra A vizsgált cellaátmérőkre illesztett normális eloszlások szórása a várható érték függvényében a 99%-os megbízhatósági szinthez tartozó konfidenciaintervallum jelölésével

Az illesztett normális eloszlások várható értékeit és szórásait, valamint a várható értékek függvényében az előállított habok porozitását a **44. ábra** mutatja. Az adatok regresszió analízisét elvégezve megállapítható, hogy $\alpha = 0,05$ szignifikancia szinten ($p = 0,172$) a cellaátmérőkre illesztett normális eloszlások várható értéke és a porozitás közötti kapcsolat statisztikailag nem szignifikáns. A porozitást tehát nem csak a cellamérettől, hanem egyéb tényezőktől, például a cellák közötti falvastagságtól is függ, ami a különböző habosítási módszerek eltérően befolyásolnak. A különböző habosítási eljárásokkal más-más porozitási szint érhető el: a kémiai habosítással 10-40% tartomány, a fizikai habosítással pedig 75-85% tartomány.



44. ábra A vizsgált cellaátmérőkre illesztett normális eloszlások várható értéke és abszolút szórása, illetve a várható érték függvényében ábrázolt porozitás

3.3.4. Az alfejezet rövid összefoglalása

Az alfejezet célja a reciklált PET különböző technológiákkal történő habosíthatóságának elemzése és összehasonlítása. A kiindulási PET darálék molekulatömegét kétféle módszerrel, SSP-reakcióval és többfunkciós lánchossznövelő adalékkal hasonló *IV* értékre módosítottam a viszkozitás növelése érdekében, azért, hogy a kialakuló habcellák összeomlása az ömledékben elkerülhető legyen. Az előállított alapanyagokat fröccsöntéssel és extrudálással dolgoztam fel, kémiai (CO₂-t fejlesztő endoterm habosítószer) és fizikai (szuperkritikus CO₂) habosítást alkalmazva. Bizonyítottam, hogy a láncnövelő adalék alkalmazásával elérhető elágazottabb molekulaszervezet nagyobb viszkozitás eredményez, ami kisebb várható értékű cellaátmérő-eloszlást eredményez. A gyártott anyagok sűrűségét és habszerkezetét elemezve megállapítható volt, hogy a habok cellaátmérői minden esetben normális eloszlással jellemezhetők, amelyek szórása kifejezhető a várható értékkel. A kémiai habosítással 10-40%, míg a fizikai habosítással 75-85% porozitás érhető el, amelyek a bemenő anyag költséghatékonyan elérhető *IV* értékét (0,74-75 dl/g) tekintve kiemelkedően jó eredménynek értékelhető.

3.4. PET blendek és kompozitok fejlesztése

A klasszikusnak tekinthető mikroszálakkal erősített polimer kompozitok mellett egyre több speciális kompozit fejlesztésére és felhasználásra van példa. Ezeket azonban nem csak az irányított tulajdonságokra való igények motiválhatják, hanem sokszor a nem eredeti- vagy nem egynemű anyagból, például hulladékból származó mátrix rendelkezésre állása is. Kutatásaimat a PET/HDPE blendekre, ezek rövid üvegszál erősítésű hibridkompozitjaira és a reciklált PET/agyagásvány nanokompozitok fejlesztésére, valamint tulajdonságaiknak vizsgálatára fókuszáltam.

3.4.1. Hibrid mátrixú PET kompozitok fejlesztése

A kísérletek során első lépésben 10V%-os lépésenként változó arányú PET/HDPE blendeket készítettem. A második lépésben, az üvegszál erősítésű (Glass Reinforced – GF) blendek készítésénél a nem erősített blendekben lévő polimer összetételarányokat vettem alapul és a polimer tartalomra vonatkoztatott további 10V% üvegszálakat kevertem. Ez a műszaki életben tipikusnak számító erősítőanyagtartalom a teljes (mindhárom alkotót tartalmazó) térfogatra vonatkoztatva 9,1V%-ot jelentett. A létrehozott anyagok teljes térfogatára vonatkozó összetételarányokat, valamint az anyagok jelölését a **10. táblázat** foglalja össze.

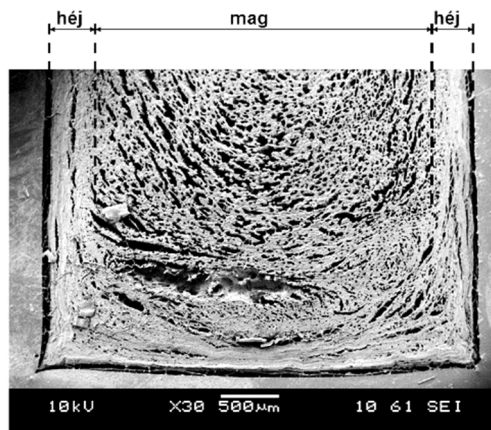
Minták	PET (V%)	HDPE (V%)	GF (V%)	Minták	PET (V%)	HDPE (V%)	GF (V%)
0PET		100,0	-	0PETGF	-	90,9	9,1
20PET	20,0	80,0	-	20PETGF	18,2	72,7	9,1
30PET	30,0	70,0	-	30PETGF	27,3	63,6	9,1
40PET	40,0	60,0	-	40PETGF	36,4	54,5	9,1
50PET	50,0	50,0		50PETGF	45,5	45,4	9,1
60PET	60,0	40,0	-	60PETGF	54,6	36,4	9,1
70PET	70,0	30,0	-	70PETGF	63,6	27,3	9,1
80PET	80,0	20,0	-	80PETGF	72,7	18,2	9,1
100PET	100,0	-	-	100PETGF	90,9		9,1

10. táblázat A vizsgált erősítőanyag nélküli blendék és üvegszálerősítésű hibridkompozitok összetétele

A PET-et feldolgozás előtt 5 óráig 140 °C-on szárítottam, a hidrolitikus degradáció elkerülésének érdekében. A keverést Plasti-Corder PL2100 (Brabender, Németország) típusú ikercsigás extruderen végeztem, a csigaátmérő 25 mm az l/d arány pedig 20 volt. Az extrudálási hőmérséklet az extruder zónáiban a garat felől: 250, 260 és 270 °C, a szerszám hőmérséklete 275 °C volt, a kilépő ömledék szobahőmérsékleten hűlt. A 10x4 mm² keresztmetszetű piskóta próbatesteket Allround 270C (Arburg, Németország) típusú fröccsöntőgéppel készítettem, az ISO 527 szabványnak [308] megfelelően. A fröccsöntőgép zónahőmérsékletei: 255, 260, 265, 270 és 275 °C, a szerszámhőmérséklet pedig 25 °C volt.

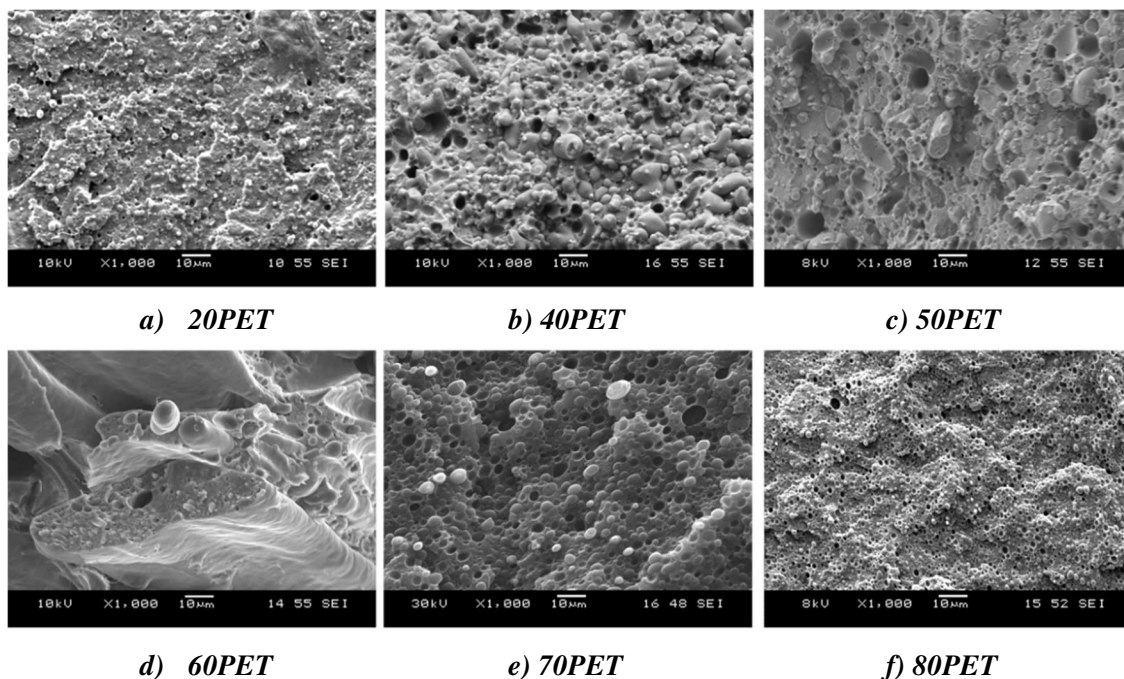
Szerkezeti elemzés

A blend két alkotója közül a mátrixot alkotó befoglaló komponenst a továbbiakban főkomponensnek, az elosztatott fázisban lévő alkotót pedig alkomponensnek fogom jelölni. A fröccsöntött próbatestek keresztmetszete morfológiai szempontból nem tekinthető homogénnek: a szerszámfal közelében lévő nagyobb nyíró-igénybevételnek kitett „hég” szerkezet kevesebb, ám jobban deformált alkomponenst tartalmaz, mint a próbatest középső „mag” keresztmetszete [309]. A vizsgálatok során a próbatestek „mag” területéről készítettem SEM és optikai mikroszkópos felvételeket, illetve ezt a területet modelleztem, mivel ez teszi ki a próbatestek keresztmetszetének nagyobb hányadát (**45. ábra**).



45. ábra 60PET SEM képe, a PET fázis kioldása után

A szálerősítés nélküli fröccsöntött blend próbatesteket folyékony nitrogénben való hűtés után törtem el, és az így nyert töretfelületekről SEM felvételeket készítettem (46. ábra).

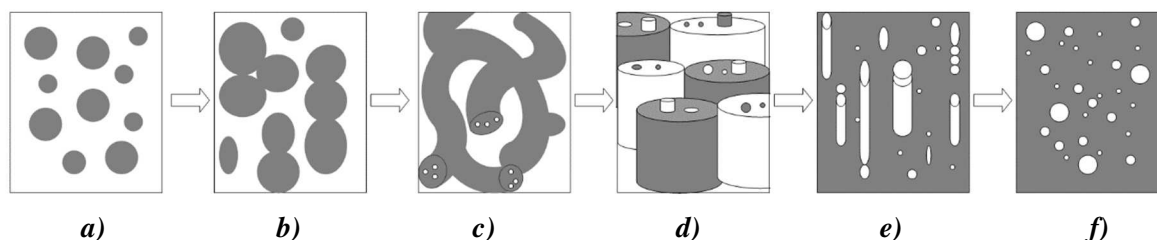


46. ábra SEM felvételek különböző összetételű PET/PE blendek kriogén töretfelületéről. Diszpergált szerkezet látható az a), b), c), e) és f) összetételeknél, kettős-folytonos szerkezet pedig a d) összetételnél

A 46/a ábrán a 20V% PET gömbformában van jelen a blendben. A 46/b ábrán 40V% PET tartalomnál a PET gömbök átlagos mérete növekszik, és a gömbök egy része deformálódik. Felfedezhetők többrétegű képződmények is. A 46/c ábrán a deformálódott eloszlott fázis hálószerű szerkezetekké egyesül. Ezek különböző vastagságú, elágazásokkal rendelkező alakzatok, amelyek belsejében PE fázis is előfordul. A 46/d ábrán megfigyelhető, hogy a háló kötegei lemezekké alakulnak. A 46/e és a 46/f ábrán már a PET alkot összefüggő mátrixot,

amelyben a PE cseppek gömbalakban oszlanak el. A PE gömbök átlagos mérete csökken a PE részarányának csökkenésével.

Az összetételarány változása során kialakuló szerkezetek sematikus képe a **47. ábrán** figyelhetők meg.



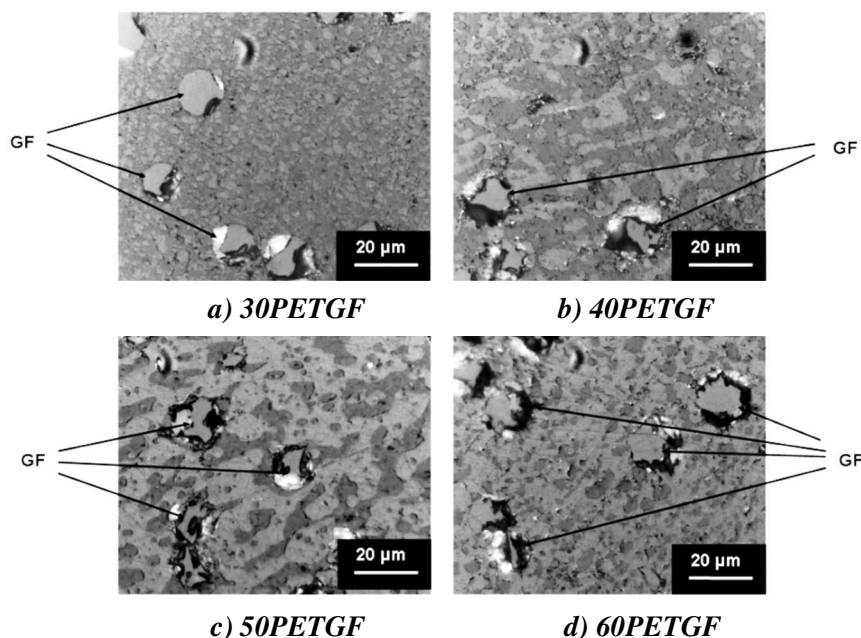
47. ábra A fázisinverzió megvalósulásának sematikus modellje fröccsöntött szálerősítés nélküli blendeknél. a)-tól kezdődően a sötéttel jelölt (jelen esetben PET) alkotó aránya növekszik. A fázisinverzió a c)-vel jelölt összetételarányál jelentkezik

A nagyobb viszkozitású alkomponens (PET) arányának növekedésével az elosztatott részek mérete növekszik, majd az elosztatott fázis deformálódik (**47/b ábra**), illetve a sorozatos egyesülések miatt hálószerű formákat alakít ki (**47/c ábra**). A hálók az egyesülési folyamatok miatt nem homogén szerkezetűek, hanem a főkomponensből is van bennük. A fázisinverzió során a két komponens a fröccsszerszám kitöltésének irányával párhuzamos lemezekké/kötegekké rendeződik, amelyek nagy számban tartalmaznak különböző mértékben deformálódott cseppeket a másik komponensből (**47/d ábra**). Végül a korábbi alkomponens válik főkomponenssé. Ez elosztatva tartalmazza az új alkomponenst először szál formában (**47/e ábra**), majd a szálak a kapilláris instabilitás miatt felbomolva gömbökké alakulnak (**47/f ábra**).

Az üvegszálerősítésű rendszerek tanulmányozása során lényeges információ a fázisok közötti nyírószilárdság, ezt csepplehúzásos vizsgálattal határoztam meg [310]. Az üvegszál és a PET között 9,3 MPa nyírószilárdságot mértem, míg ez az érték a PE és az üvegszál között 6,2 MPa volt. A két polimer közötti határfelületi nyírószilárdság az előzőknél lényegesen kisebbre, 1,8 MPa-ra adódott.

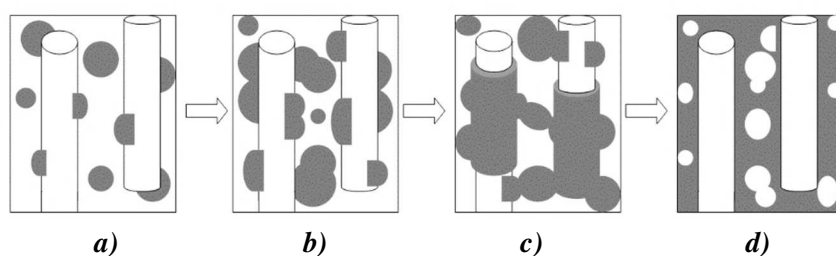
Amennyiben a blendek rövid üvegszálerősítést is tartalmaznak, a különböző összetételarányokat jellemző szerkezetek jelentősen megváltoznak az erősítetlen blendekhez képest. A **48. ábrán** az üvegszálerősítésű hibridkompozitok keresztmetszetének optikai mikroszkópos felvételei láthatók. Megállapítható, hogy a fázisinverzióra jellemző kettős-folytonos struktúra eltérő összetételarány-tartományban (40-50V% PET tartalomnál) alakul ki, mint üvegszál nélküli esetben. A változásokat az okozza, hogy a rövid üvegszálak növelik a

feldolgozás során a nyíróigénybevétel, s ezáltal megváltoztatják a polimerömladék reológiai tulajdonságait, hasonlóan ahhoz, ahogy ezt korábban egyéb töltőanyagoknál is kimutatták [311]. Az eredményeimtől függetlenül, annál három évvel később publikált kutatásaik során Wang és társai [149] hasonló következtetésre jutottak üvegszál-erősítésű PA6/PBT blendéknél megfigyelt fázisinverzió eltolódás kapcsán.



48. ábra Optikai mikroszkópos felvételek üvegszálerősítést (GF) tartalmazó, különböző összetételű PET/PE hibridkompozitok keresztmetszetről (világos terület: PET; sötét terület: PE)

A **49. ábrán** egy egyszerűsített modell segít lépésről lépésre megérteni a különböző összetételű üvegszálerősítésű hibridkompozitok szerkezetének alakulását.



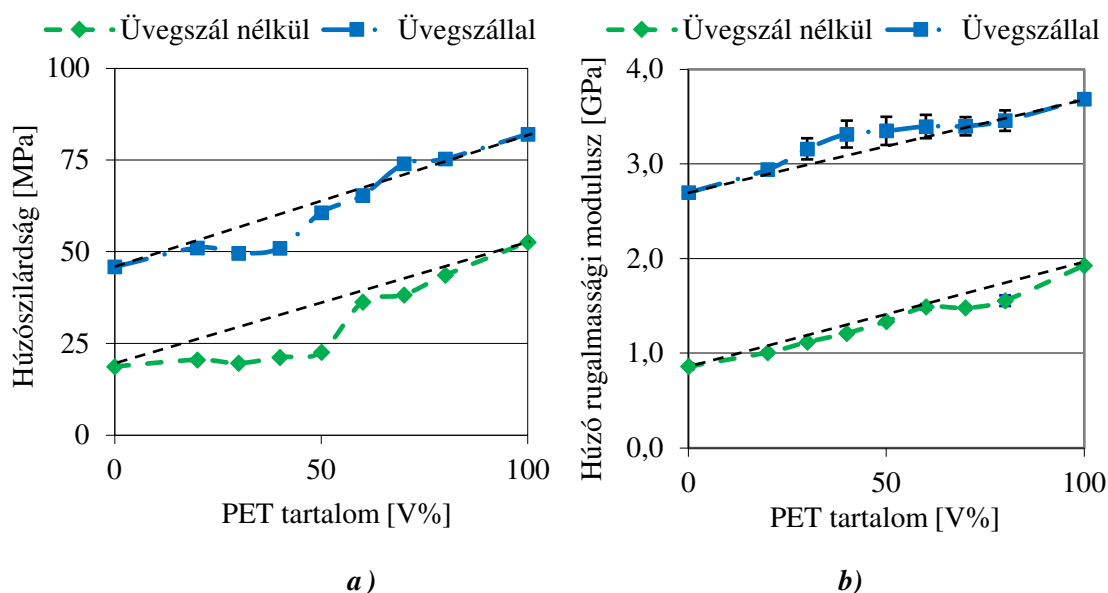
49. ábra A fázisinverzió sematikus modellje szálerősítésese blendéknél. a)-tól kezdődően a sötéttel jelölt alkotó (jelen esetben PET) aránya növekszik. A fázisinverzió a c)-vel jelölt összetételarányál jelentkezik

A **49/a ábrán** látható a kis PET tartalmú anyagokra jellemző szerkezet. Mivel a PET erősebben kapcsolódik az üvegszálakhoz, mint a PE mátrix, a PET fázis előszeretettel helyezkedik el a szálak felületén. Növelve a PET arányát, az anyag egyre nagyobb mennyiségben tapad a szál felszínéhez (**49/c ábra**). A PET-tel nagymértékben bevont szálak

között egyre több PET „híd” alakul ki, míg végül bekövetkezik a fázisinverzió. Ezután a PE fázis kisebb valószínűséggel található meg a szálak felszínén, inkább a mátrixban eloszlato jelenik meg (**49/d ábra**).

Mechanikai jellemzők vizsgálata

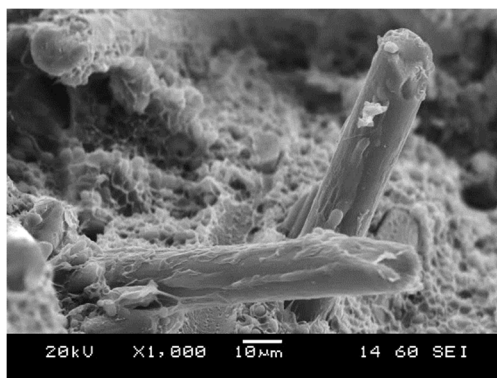
A különböző összetételű próbatestek húzóvizsgálatának eredményeiből a húzószilárdságot és a húzórugalmassági moduluszt határoztam meg. Az **50/a ábrán** a húzószilárdság változása látható üvegszál nélküli blendeknél és a rövid üvegszálak hibridkompozitoknál. Az üvegszál nélküli blendek húzószilárdsága 0-50V% PET tartalom között nem változik lényegesen, itt a keverékszabálynál alacsonyabb értékeket mértem. Ezt a viselkedést a szerkezet változása okozza: a PET tartalom növekedésével az eloszlato PET fázisok mérete növekszik, ami a gyenge adhéziós kapcsolat miatt a keverékszabály szerint számolható értéknél alacsonyabb eredményt ad. A **47/c ábrán** látható háló fokozatos kialakulása azonban növeli a PET teherviselő szerepét, ezzel ellensúlyozza a PET cseppek méretnövekedése miatt bekövetkező szilárdságcsökkenését. 60V% PET tartalomnál már kialakul olyan összefüggő, folytonos PET mátrix, amely jelentősen növeli az anyag szilárdságát, és innentől a 100V% PET tartalomig a keverékszabályhoz hasonló trend szerint fokozatosan nő a szilárdság.



50. ábra a) húzószilárdság és b) húzó rugalmassági modulusz változása összetételeknél (szaggatott vonal: keverékszabály)

Üvegszálak hibridkompozitoknál hasonló tendencia figyelhető meg, ám ebben az esetben a két polimer eltérő kapcsolódása az üvegszállalhoz meghatározza a szilárdsági tulajdonságok

alakulásában. A PET arányának növekedése 40V%-ig nem okoz szignifikáns szilárdságnövekedést. Ennek oka a **51. ábrán** látható jelenség: a PET fázis egyre nagyobb mértékben megtapad az üvegszálak felszínén, így – mivel a két polimer közötti határréteg igen gyenge teherbíró képességgel rendelkezik – az üvegszál egyre kevésbé tud lényegi erősítést kifejteni. Ez a trend csak akkor változik meg, amikor az üvegszálakat burkoló PET fázisok elegendő híddal kapcsolódnak össze, így nagyobb szilárdságot képesek biztosítani. A PET mátrixban az elosztatott PE fázis már nem okoz a keverékszabályhoz képest jelentős gyengülést, mivel nem elsősorban a szálfelületen helyezkedik el, így nem csökkenti lényegesen azok erősítő hatását.

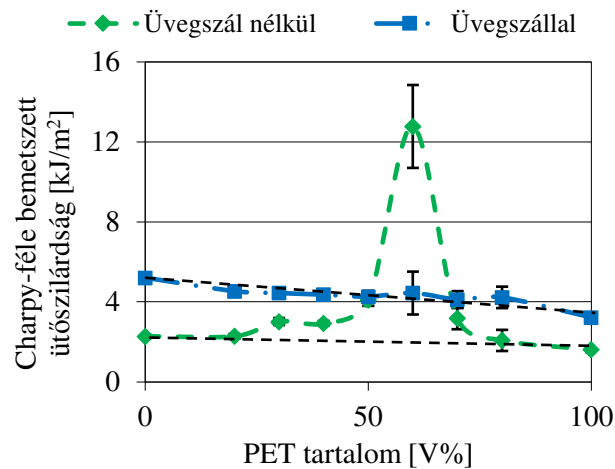


51. ábra 40V% PET tartalomnál a PET bevonatot alkot az üvegszálak felszínén

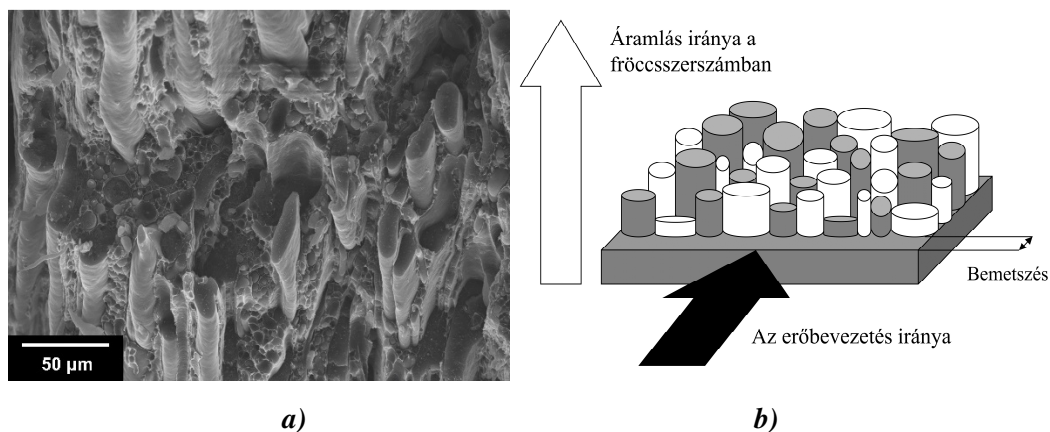
Az **50/b ábrán** látható az üvegszálerősítés nélküli blendék húzó rugalmassági moduluszának változása az összetételi arány függvényében. A blendék modulusza csupán a 60V% PET tartalomnál éri el a keverékszabály szerint számolható modulusz értéket, ekkor ugyanis mindkét alkotó képes felvenni a terhelést, szemben a más összetételarányú blendékkel, ahol a kevésbé összefüggő fázisok miatt a mért húzó modulusz érték kicsivel a keverékszabály alatt maradt. Üvegszálerősítés esetén a mért modulusz értékek 20-60V% PET aránynál meghaladják a keverékszabály alapján számolható értékeket. Mivel a rugalmassági moduluszt a terhelés kezdeti szintjén határoztam meg, a két polimer gyenge kapcsolódása ezt az értéket nem befolyásolja lényegesen.

A Charpy-féle bemetszett ütvehajlító vizsgálatok eredményét az **52. ábra** foglalja össze. Megfigyelhető, hogy szálerősítés nélküli blendéknél jelentős szinergetikus hatás lép fel: 60V% PET tartalomnál a blend ütőszilárdsága több mint 500%-kal nő a polimer komponensek ütőszilárdságához képest. Az ütésvizsgálat utáni töretfelület SEM képét (**53/a ábra**) tanulmányozva megállapítható, hogy a **47/d ábrán** látható lemezes szerkezet a lemezek orientációjára merőleges ütésből származó repedés útját jelentősen meghosszabbítja, illetve a

fázisok között a tönkremenetel során fellépő súrlódás megnöveli az ütés során elnyelt energia mennyiségét (*53/b ábra*).



52. ábra A Charpy-féle bemetszett ütőszilárdság változása különböző összetételeknél (szaggatott vonal: keverékszabály)



53. ábra a) SEM felvétel a 60PET ütővizsgálata utáni töretfelületről; b) sematikus ábra a repedés útvjáról

A hibridkompozitok Charpy-féle bemetszett ütőszilárdságának alakulása nem tér el lényegesen a keverékszabály szerint számítható értékektől (*52. ábra*). Ebben az esetben az üvegszál-polimer kapcsolatnak olyan jelentős merevítő hatása van, hogy a kettős folytonos szerkezet a tönkremenetel során nem tud lényegesen több energiát elnyelni a diszpergált rendeződésű szerkezeteknél.

3.4.2. Égésgátolt reciklált PET nanokompozitok fejlesztése

Az elektronikai eszközöknél használt műanyagok esetében kritikus tulajdonság az éghetőség, amelyről a különböző felhasználási területeken szabványok rendelkeznek, pl. EN IEC 62368-1:2020 (Audio/video, információs és kommunikációs technológiai berendezések 1.

rész: Biztonsági követelmények [312]), valamint EN 60335-1:2013 (Háztartási és hasonló jellegű villamos készülékek. Biztonság [313]). Kutatásaim során a szabványokban előírt UL94 vizsgálat szerinti legkevésbé éghető, V0 kategóriás anyagok fejlesztését tűztem ki célul. A kísérletek során a **11. táblázatban** feltüntetett összetételeket hoztam létre kompaundálással és fröccsöntéssel. Mivel a vonatkozó szakirodalomban [215, 216] kedvező eredményeket értek el organofilizált agyagásványokkal, ezért a kezeletlen MMT mellett ilyen típust is alkalmaztam.

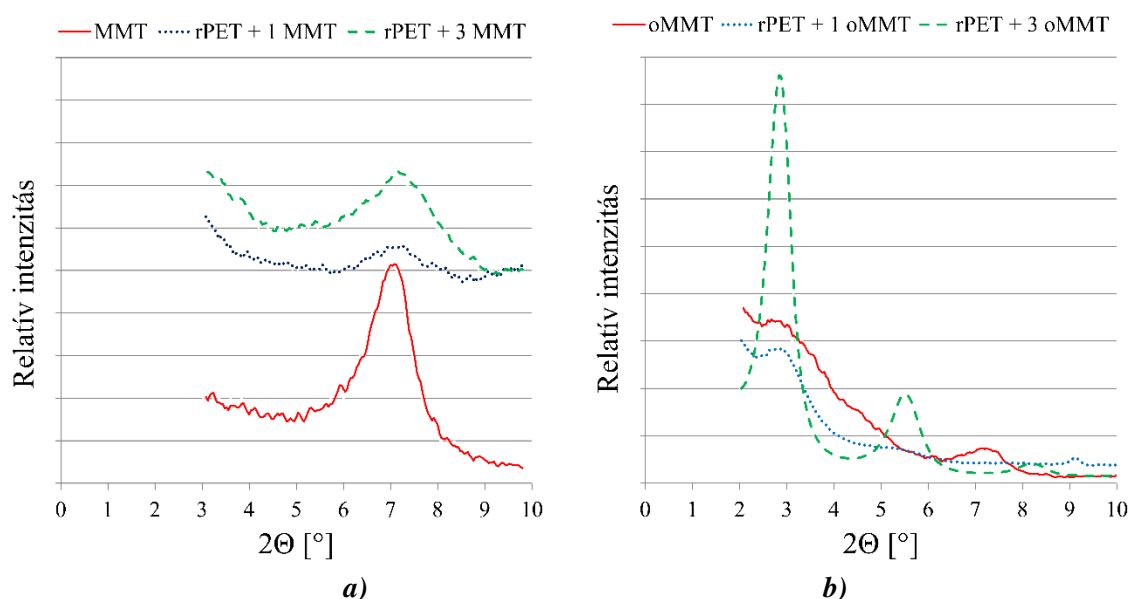
	Reciklált PET	FR	MMT	oMMT
	[%]	[%]	[%]	[%]
0 FR	100			
0 FR + 1 oMMT	99			1
0 FR + 3 oMMT	97			3
0 FR + 1 MMT	99		1	
0 FR + 3 MMT	97		3	
4 FR	96	4		
4 FR + 1 oMMT	95	4		1
4 FR + 3 oMMT	93	4		3
4 FR + 1 MMT	95	4	1	
4 FR + 3 MMT	93	4	3	
8 FR	92	8		
8 FR + 1 oMMT	91	8		1
8 FR + 3 oMMT	89	8		3
8 FR + 1 MMT	91	8	1	
8 FR + 3 MMT	89	8	3	

11. táblázat Az égésgátolt nanokompozitok vizsgálatához előállított összetételek
(FR: égésgátoló; MMT nem felületkezelt nano-agyagásvány, oMMT organofilizált nano-agyagásvány)

A kísérletekhez alapanyagként $0,70 \pm 0,02$ dl/g IV értékű kékszínű PET darálékot használtam, amelynek jellemzőit a **3.1.1. alfejezetben** mutattam be. A kompaundálást LTE 26-44 (Labtech, Thaiföld) típusú ikercsigás extruderrel végeztem (csigaátmérő: 26 mm; l/d arány: 44). Minden összetételből 2 mm vastagságú próbatestet fröccsöntöttem a vizsgálatok elvégzéséhez. A fröccsöntést Allrounder Advance 370S 700-290 (Arburg, Németország) géppel végeztem, 270 °C ömledékhőmérséklettel, 900 bar fröccsnyomást alkalmazva, 50 °C szerszámhőmérséklettel. A feldolgozási lépések előtt az alapanyagokat minden esetben 4 órát 140 °C-on szárítottam.

Az alkalmazott nano-agyagásványok jellemzése

A nano-agyagásványok rétegtávolságát nagyszögű röntgen diffrakcióval (WAXD) vizsgáltam a feldolgozás előtt és azt követően. Az **54. ábrán** megfigyelhető, hogy az első diffrakciós csúcsok helye a feldolgozás során nem változott lényegesen sem MMT sem oMMT esetében. A vizsgálatok számszerűsített eredményeit a **12. táblázat** foglalja össze. Megállapítható, hogy a feldolgozás során a rétegtávolságok nem változtak számottevően, vagyis exfoliáció/interkaláció nem alakult ki. A 3% oMMT tartalmú nanokompozit esetében kismértékű csökkenés fedezhető fel a rétegtávolságban, ami nano-agyagásvány dehidratációjával [314] vagy a PET feldolgozási hőmérsékletén fellépő szerves felületkezelés bomlásával magyarázható.



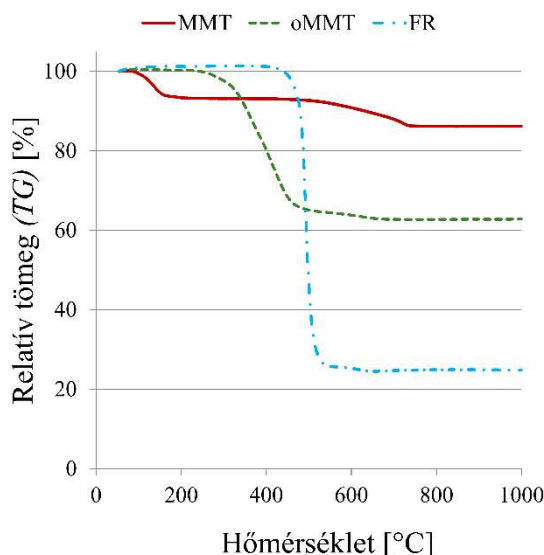
54. ábra a) MMT és b) oMMT WAXD csúcsai a feldolgozás előtt, illetve azt követően

	Mért diffrakciós szög (2Θ) [°]	Számolt rétegtávolság távolság [nm]
MMT	7,07	1,25
Reciklált PET + 1% MMT	7,01	1,26
Reciklált PET + 3% MMT	7,01	1,26
oMMT	2,70	3,27
Reciklált PET + 1% oMMT	2,70	3,27
Reciklált PET + 3% oMMT	2,72	3,25

12. táblázat A WAXD vizsgálat eredményei

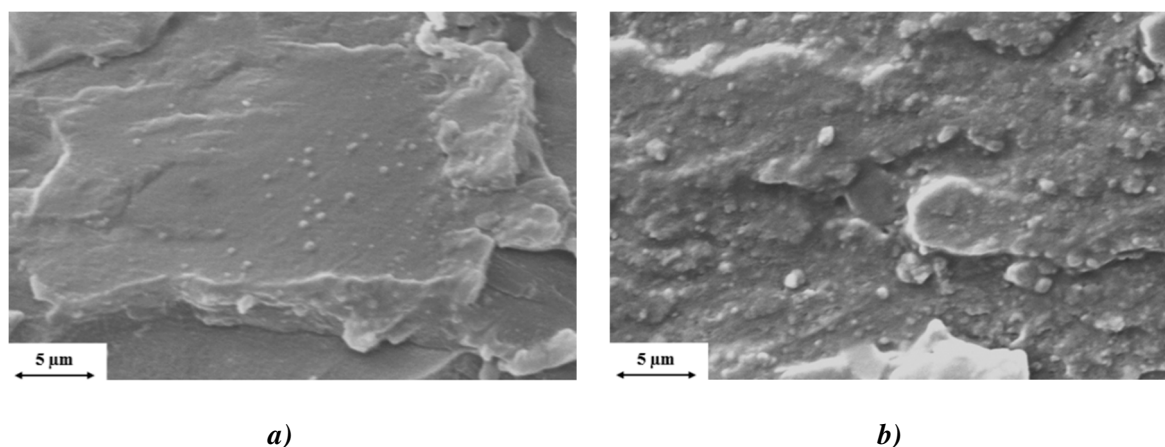
A termogravimetriai vizsgálatok eredményei (**55. ábra**) igazolták, hogy az alkalmazott oMMT hőstabilitása csekély, 250-460 °C-os tartományban bomlás figyelhető meg, ami a

felületkezelőszer ún. Hoffman degradációjára vezethető vissza [315, 316]. 500-700 °C között egy második bomlási lépcső detektálható. A nem felületkezelt MMT tömegvesztése 100-250 °C között 7% és további 7% a második bomlási lépcsőben, 500-750 °C között. A második bomlási lépcső kristályvíz távozásával hozható összefüggésbe [317]. Az alkalmazott alumínium-trisz-(dietilfoszfínát) égésgátló (FR) 500 °C-on bomlik, ahol tömegének 75%-át veszti el.



55. ábra A használt adalékok nitrogénben mért hőbomlás (TGA) görbéi

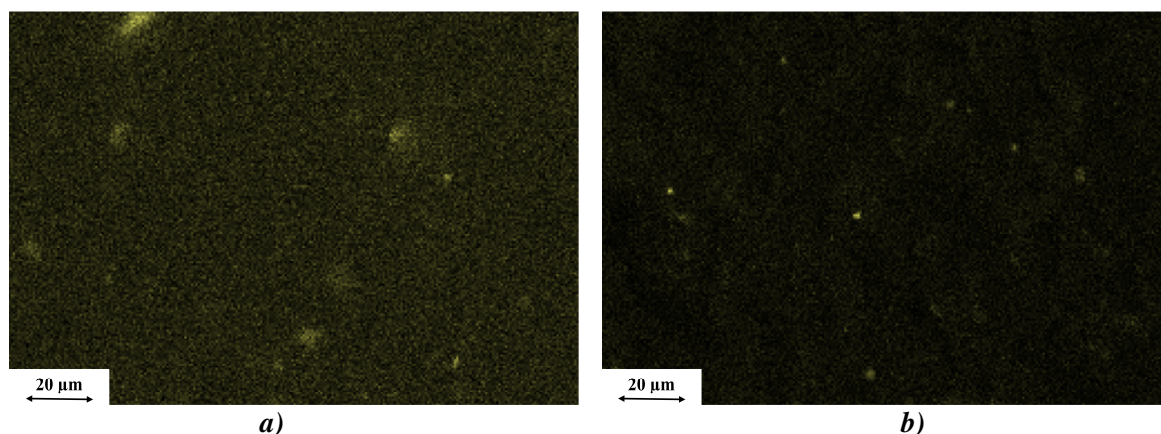
Az **56. ábra** a 3% agyagásvány tartalmú nanokompozitok kriogén töretfelületét mutatja be.



56. ábra A nanokompozitok kriogén töretfelületének SEM felvétele a) 97% reciklált PET + 3% MMT; b) 97% reciklált PET + 3% oMMT

Bár mind a két SEM felvételen láthatók aggregátumok, megállapítható, hogy az MMT diszperziója (**56/a ábra**) lényegesen finomabb, mint az oMMT-é (**56/b ábra**). A töretfelületek EDS detektorral készített – agyagásvány-specifikus – szilícium elem-térképe is alátámasztja ezt a jelenséget: az MMT tartalmú nanokompozitokban az eloszlás homogénebb (**57/a ábra**),

vagyis a mátrix a teljes vizsgált területen nagyobb koncentrációban tartalmazza az agyagásványt, mint oMMT esetében, ahol a nagyobb koncentrációjú dúsulások mellett a mátrixban megfigyelt átlagos koncentráció kisebb (**57/b ábra**).



57. ábra A töretfelületek EDS térképe (a sárga pontok a szilícium elem dúsulását jelzik)
 a) 97% reciklált PET + 3% MMT; b) 97% reciklált PET + 3% oMMT

A reciklált PET nanokompozitok éghetősége

A reciklált PET UL94 szabvány szerinti besorolása HB (**13. táblázat**). 4 és 8% égésgátló hozzáadásával a besorolás V2-re javul. Az önmagában alkalmazott oMMT-nek nincs szignifikáns hatása az UL94 besorolásra, azonban 1% MMT HB osztályról V2-re javította a besorolást égésgátló nélküli esetben és V2-ről V0-ra a 4% és 8% égésgátló esetében. A 4% égésgátló + 1% MMT adalékrendszer mennyisége a szakirodalom alapján kiemelkedően alacsonynak számít a V0 égésgátlási fokozat elérését tekintve [199, 318].

Az égés során fellépő hőfejlődés maximum értékét (HRR_{max}), a gyulladási időt (Time to Ignition – TTI) és a teljes hőfejlődést (Total Heat Release – THR) cone-kalorimetriával határoztam meg, az eredményeket a **13. táblázatban** foglaltam össze. A hőfejlődési görbék a **X. Mellékletben** találhatók. Az FR nélküli minták HRR_{max} értéke az oMMT és az MMT tartalom hatására hasonló mértékben csökkentek. Az oMMT nem volt hatással a gyulladási időre, míg az MMT 20-22 s-mal növelte azt, valamint a teljes felszabaduló hő mennyiségét is csökkentette. Az FR már 4%-os adalékolás esetén is 40-50%-kal csökkentette a hőfejlődés maximális értékét, továbbá növelte a gyulladási időt. 4% FR mellett az oMMT 1%-os aránynál kis mértékben növelte a TTI-t, azonban 3%-os aránynál csökkentette azt. Az MMT 1 és 3%-os adalékolásnál 44-46 s-mal növelte a TTI-t. Az oMMT az adalékolási aránnyal párhuzamosa növelte a THR értékét, az MMT azonban csupán 3%-os aránynál növelte ezt az értéket. A FR mennyiségének további növelése a hőfejlődési csúcsokra nem volt jelentős hatással, azonban a

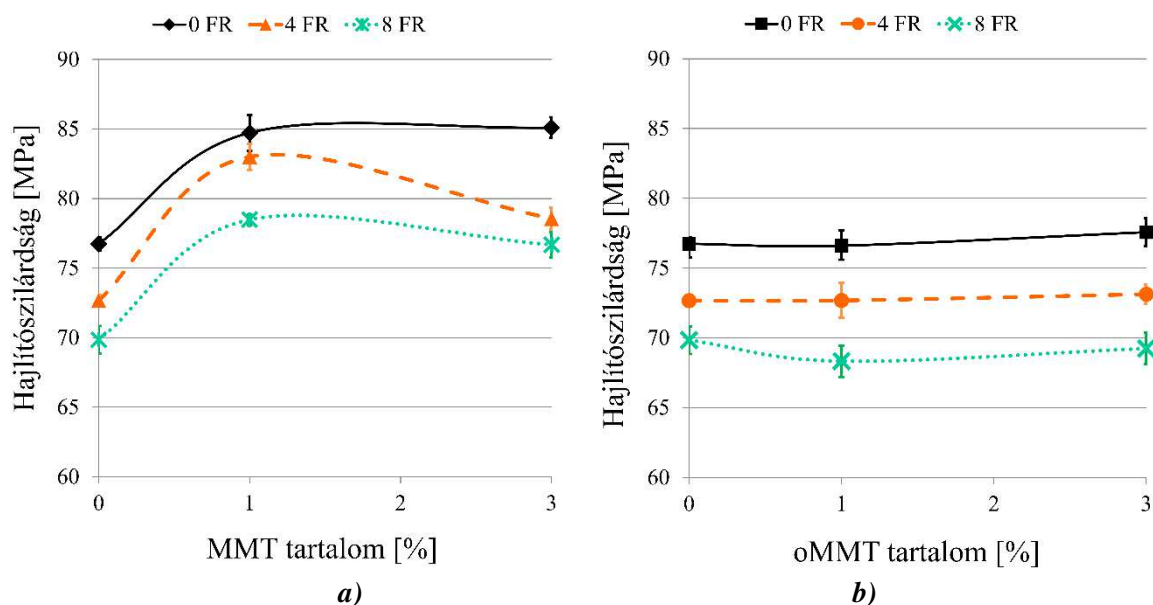
TTI-t növelte. A 8% FR-t tartalmazó minták eltérően viselkedtek, mint 0 és 4%-os tartalmúak, mivel az MMT bekeverésével további jelentős HRR_{max} csökkenést sikerült elérni, úgy, hogy a TTI csak kis mértékben csökkent. Az oMMT 1 és 3%-os aránynál ezen értéket jelentősen rontotta.

	TTI	HRR_{max} idő	HRR_{max}	THR	UL94
	[s]	[s]	[kW/m ²]	[MJ/m ²]	besorolás
0 FR	39	119	773	97	HB
0 FR + 1 oMMT	38	135	706	129	HB
0 FR + 3 oMMT	37	143	679	140	HB
0 FR + 1 MMT	61	123	649	80	V2
0 FR + 3 MMT	63	134	674	89	V2
4 FR	58	145	401	73	V2
4 FR + 1 oMMT	69	148	433	84	V2
4 FR + 3 oMMT	38	150	506	117	V2
4 FR + 1 MMT	104	151	579	71	V0
4 FR + 3 MMT	102	166	543	87	V0
8 FR	109	167	418	60	V2
8 FR + 1 oMMT	60	144	434	84	V2
8 FR + 3 oMMT	22	172	420	100	V2
8 FR + 1 MMT	93	164	367	71	V0
8 FR + 3 MMT	91	172	295	58	V0

13. táblázat A cone-kalorimetria és az UL94 vizsgálat eredményei

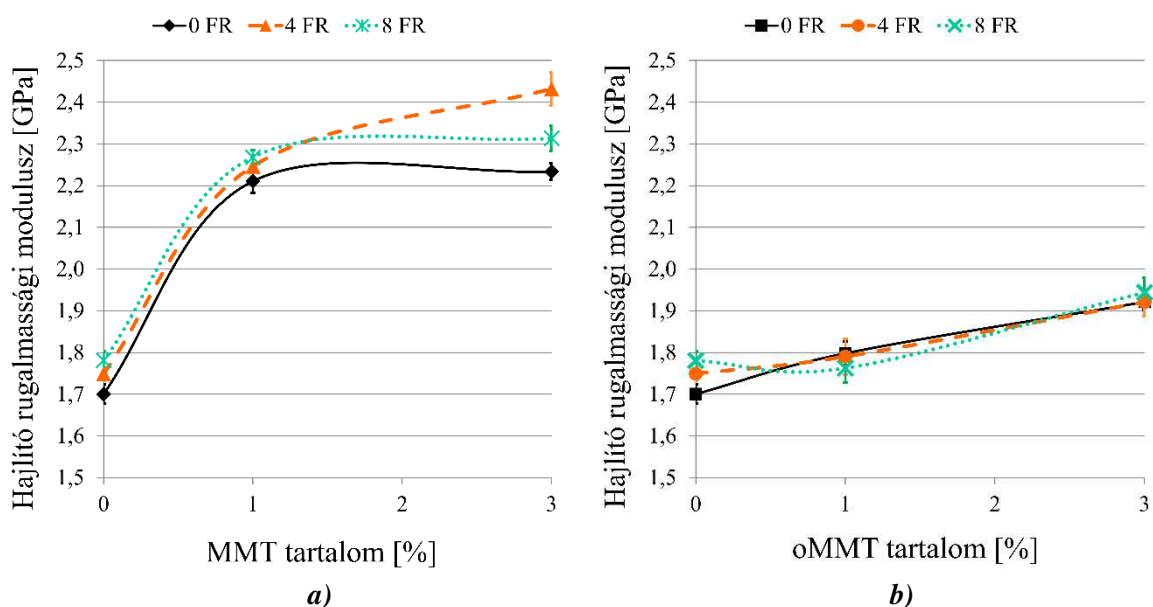
A reciklált PET nanokompozitok mechanikai tulajdonságai

A kompozitok hajlítószilárdsága az FR arányának növekedésével csökkent (58. ábra). A csökkenés mértéke 4% FR tartalomnál alig több mint 5%, míg 8% FR tartalom mellett pedig 9%. Az agyagásvány adalékolása minden égésgátló tartalomnál hasonlóan hatott a hajlítószilárdsági jellemzőkre: 1%-os MMT tartalomnál a minták hajlítószilárdsága kb. 10%-ot növekedett, az MMT tartalom további növelésénél viszont a hajlítószilárdság értéke nem változott szignifikánsan, a 4% FR tartalmazó mintáknál pedig még visszaesés is tapasztalható. Az oMMT alkalmazásánál a minták hajlítószilárdsága nem változott szignifikánsan.



**58. ábra A hajlítószilárdság változása az agagásvány-tartalom függvényében
a) MMT; b) oMMT**

A hajlító rugalmassági modulusz értéke az agagásvány arányának emelkedésével nőtt (59. ábra), bár a növekedés mértéke eltérő volt az MMT és az oMMT esetében. Az MMT-t 1%-ban alkalmazva a modulusz több mint 30%-os növekedése volt megfigyelhető, függetlenül attól, hogy mennyi égésgátlót tartalmazott az anyag.

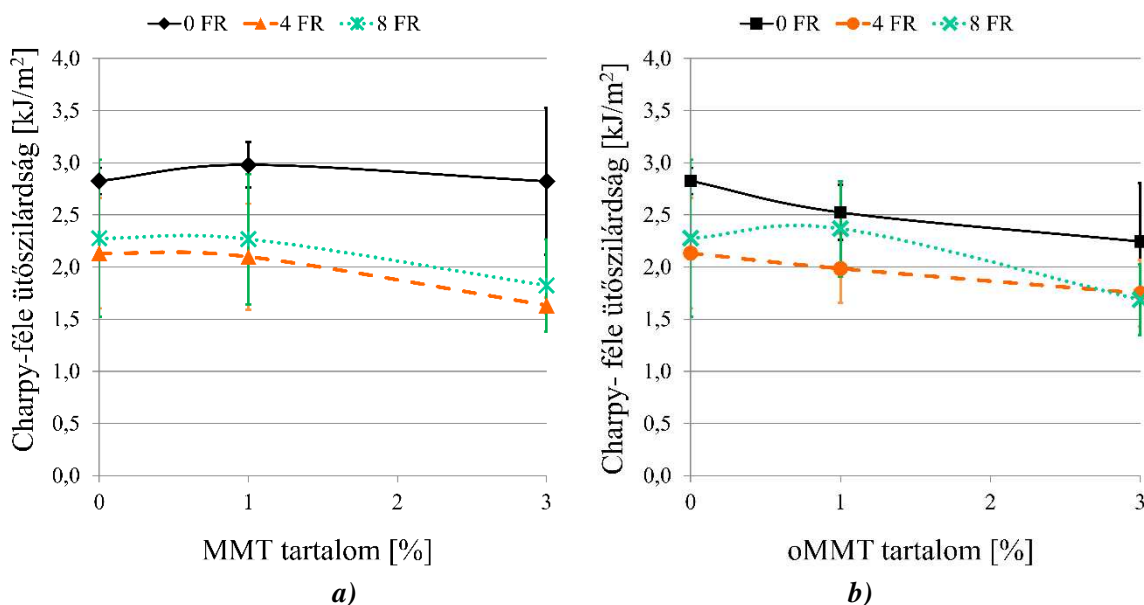


**59. ábra A hajlító rugalmassági modulusz változása az agagásvány-tartalom függvényében
a) MMT; b) oMMT**

A hajlítószilárdsághoz hasonlóan az agagásvány-tartalom 3%-ra növelése nem okozott jelentős változást. Ez alól a 4% FR-t tartalmazó minták jelentettek kivételt, itt ugyanis további

8%-ot növelt a hajlító rugalmassági modulusz, az 1% MMT-t tartalmazó próbatetekhez képest (**59/a ábra**). Az oMMT bekeverése a modulusz lineáris jellegű emelkedését okozta. A növekedés mértéke nem volt olyan jelentős, mint a kezeletlen felületű MMT esetében, 3% oMMT tartalom mellett is csak körülbelül 13% (**59/b ábra**).

A **60. ábra** a bemetszett próbatetekeken mért Charpy-féle ütőszilárdság értékeit foglalja össze. Az 1,5-3,0 MJ/mm² között szóródó értékek összességében alacsonynak értékelhetők, aminek alapvető oka a PET mátrix degradációja, amit *IV* mérésekkel követtem nyomon. A kiindulási PET darálék *IV* értéke 0,70 dl/g. Amennyiben adalékok nélkül történt a regranulálás, az extrúziós technológia hatására az *IV* 0,65 dl/g-ra csökken, a regranulátumból fröccsöntött próbatetek *IV* értéke pedig 0,53 dl/g, tehát az alkalmazott feldolgozási technológia összességében mintegy 0,17 dl/g *IV*-csökkenésért felelős. A 4% FR + 1% MMT adaléktartalmú anyag a feldolgozás során nagyobb *IV*-csökkenést szenvedett el: a gyártott alapanyag értéke csupán 0,62 dl/g, belőle fröccsöntött próbatesté pedig 0,45 dl/g, így a teljes *IV*-csökkenés 0,25 dl/g. Megfigyelhető tehát, hogy mind a technológia, mind az alkalmazott adalékanyagok felelősek a kialakult degradációért.



60. ábra A Charpy-féle bemetszett ütőszilárdság változása az agyagásvány-tartalom függvényében
a) MMT; b) oMMT

Az égésgátlót nem tartalmazó mintákban az MMT 1%-os töltöttségnél kismértékben javította az anyag ütőszilárdságát, 3%-nál viszont enyhe romlás volt tapasztalható, de így is csak a reciklált PET mátrixszal megegyező szintre esett vissza az ütőszilárdság értéke. A 4 és 8% FR-t tartalmazó mintáknál 1% MMT nem változtatta érdemben a fajlagos ütemmunka értékét, 3%

viszont mintegy 20%-os csökkenést okozott (**60/a ábra**). Ennek fő oka az, hogy magasabb töltöttség mellett az adalékanyag eloszlása egyre kevésbé homogén a mátrixban. Az FR-t nem tartalmazó mintákban lineáris romlást tapasztaltunk az oMMT töltöttségi fokának növelésével, melynek mértéke 1% oMMT tartalom mellett ~11%, míg 3% agyagásvány tartalomnál ~20% volt (**60/b ábra**). A 4% és 8% FR-t tartalmazó mintáknál az oMMT kismértékben csökkentette a fajlagos ütőmunka értékét, ami arra utal, hogy az organofilizálószer nem tudta kifejteni a várt hatást.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy az alkalmazott fém-foszfínát égésgátló a kezeletlen MMT-vel kombinálva számos előnyös tulajdonságot biztosít: az UL94 szabvány szerinti V0 fokozat már 5% adaléktartalommal elérhető (4% FR + 1% MMT).

3.4.3. Az alfejezet rövid összefoglalása

A hibrid mátrixú PET kompozitok fejlesztése során különböző összetételarányú PE/HDPE blendeket, illetve ezek 9V% üvegszálerősítű hibridkompozit változatait készítettem el extrudálással és fröccsöntéssel, majd ezek fáziselrendeződéseit és mechanikai tulajdonságait vizsgáltam. Megállapítottam, hogy a fázisinverzióknál kialakuló kettős-folytonos szerkezet az üvegszál nélküli blendek esetében kiugróan magas szívósságot eredményez, az üvegszálerősítés azonban gátolja ezen jelenség kialakulását. Kimutattam továbbá, hogy a feldolgozás során az üvegszálerősítés hatására eltolódik a fázisinverzió, ami a megváltozott reológiai viszonyokra vezethető vissza.

A reciklált PET mátrixú nanokompozitok fejlesztése során felületkezeletlen és organofilizált MMT-t használtam szinergetikus adalékként fém-foszfínát égésgátló mellett és kimutattam, hogy bár a PET degradációja számottevő, a kezeletlen agyagásvány alkalmazásával csökkentett égésgátló tartalomnál is lényegesen csökken az anyag éghetősége, akár az UL94 szabvány szerinti V0 minősítés is elérhető, ami jelentős előrelépés a PET V2 minősítésű éghetőségéhez képest. Megállapítottam, hogy a felületkezeletlen MMT eloszlása a reciklált PET mátrixban homogénebb, mint az organofilizált agyagásványé, ami a jobb égésgátlási tulajdonság mellett a mechanikai tulajdonságokra is kedvezően hatott, elsősorban a hajlító szilárdság és merevség esetében.

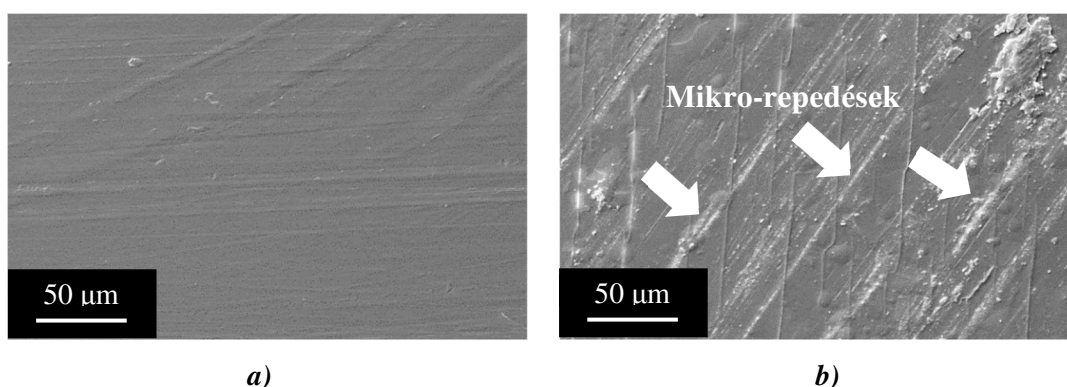
3.5. PET szerkezetének és tulajdonságainak változása mesterséges öregítés során

A korábbi alfejezetekben bizonyítottam, hogy a bemutatott technológiai megoldások alkalmasak lehetnek a reciklált PET minőségnövelt újrahasznosítására. A hulladék azonban nem csak kommunális gyűjtésből származhat, hanem – a nem megfelelő hulladékkezelés miatt – a környezetbe kerülő, és a környezeti hatásoknak hosszútávon kitett termékekből is. Potenciális visszagyűjtési forrás lehet a tengereken és az óceánokon nagy mennyiségben felhalmozódó hulladék, azonban az ezeknél lezajló degradációs folyamatok hatásai eddig nem feltártak. Ezen részfejezetben – a kidolgozott természetes öregedést modellező módszer segítségével – vizsgálom a PET tulajdonságainak változását az öregítési idő függvényében, illetve jellemzem a mesterséges öregítésnek kitett anyag fizikai módszerekkel történő újrahasznosíthatóságát.

3.5.1. *Morfológiai változások az öregítés során*

Az öregítést darálék formájú PET palackon és HDPE kupakokon végeztem el, a **3.1.2. részfejezetben** részletesen ismertetett módszer szerint, amelynek során a hulladékok 15 darab egymást követő egyhetes öregítési ciklusnak voltak kitéve. Egy ciklus során az anyagok 1 napot töltöttek mesterséges tengervízoldattal működtetett sópermetkamrában majd 6 napot xenon kamrában. A teljes mesterséges öregítés időtartama 2520 óra volt, amelyből 2183 óra a xenon kamrában töltött idő.

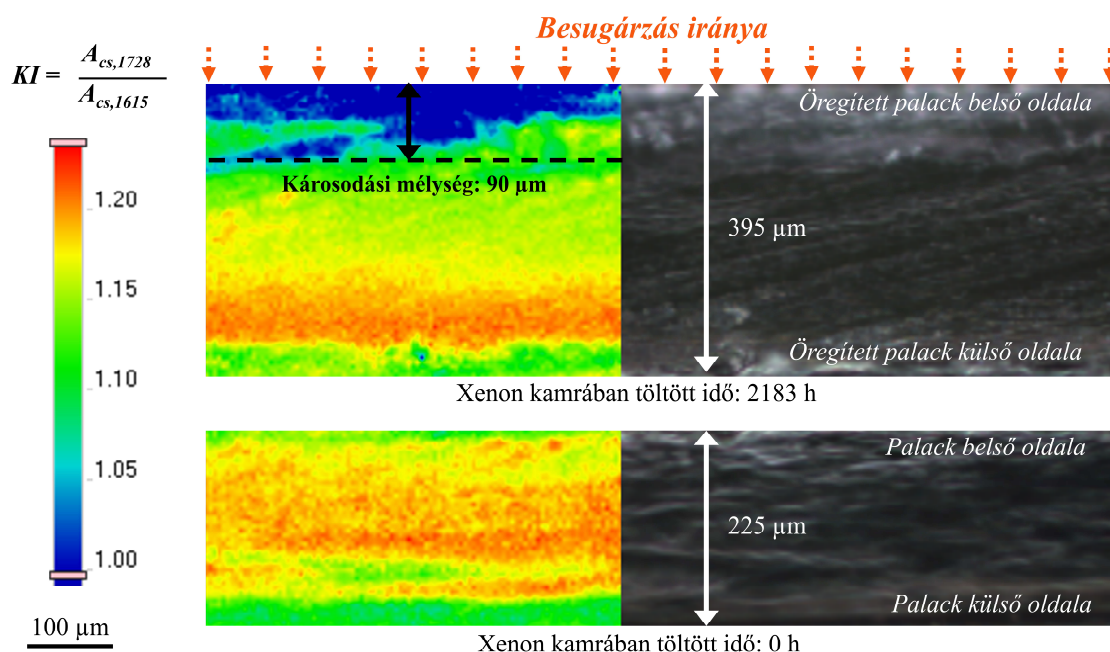
A PET palackok felszíne a mesterséges öregítési vizsgálat során jelentősen változott: a **61/a ábra** a kiindulási állapotot mutatja, ahol alapvetően sima felszín figyelhető meg, a **61/b ábrán** pedig a xenon kamrában töltött 2183 óra utáni felszín figyelhető meg, amely jól láthatóan roncsolódott: mikrorepedések és felületi elváltozások jelentkeztek.



61. ábra PET palackdarálék felszínének pásztázó elektronmikroszkópos felvétele a xenon kamrában töltött a) 0 óra; b) 2183 óra után

A károsodásra leváló anyagrészecskék kevésbé voltak jellemzők, ami egybevág az eddigi szakirodalmi eredményekkel, amelyek szerint PET-et „mikroműanyag” formájában csupán elenyésző mennyiségben detektáltak a tengerekben [245, 252], sőt, a tanulmányokban vizsgált darabkákat a palackokból tipikusan mesterségesen, őrléssel állították elő [239, 319].

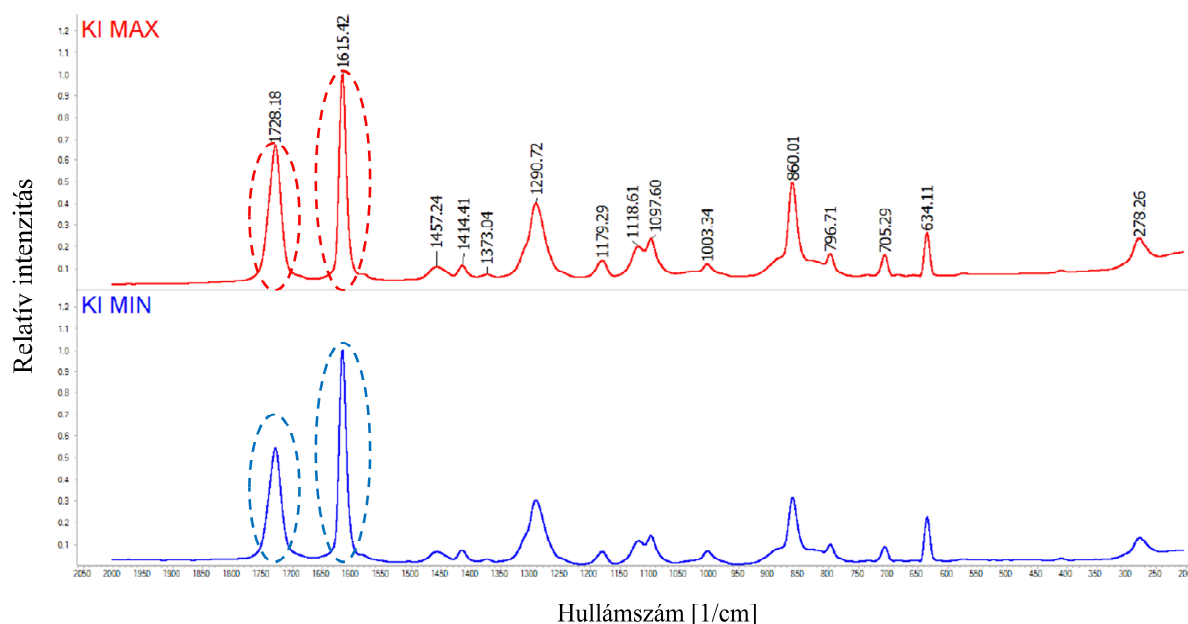
Az öregítés során egy erre a célra kijelölt darálékmintát végig azonos pozícióban (a palack belső oldalával a sugárzás irányában) tartottam. Az öregítés után ezen minta keresztmetszetét Raman-mikroszkópos technikával hasonlítottam össze egy nem öregített minta keresztmetszetével. A vizsgálat során a mikroszkóp az 5 µm nagyságú képpontok mindegyikéről 1-1 Raman spektrumot vett fel. A **62. ábrán** a vizsgált keresztmetszetek, illetve a rájuk vetített Raman térképek láthatók (a két vizsgált minta azonos palackból, azonban annak eltérő részeiről származott, ezért különböző vastagságúak).



62. Az öregített és nem öregített minták keresztmetszetének optikai mikroszkópos felvétele (jobb oldalt), illetve a keresztmetszet 5 µm képpontjairól felvett Raman spektrumokból meghatározott karbonil-index (KI) térkép (bal oldalt)

A térképen a 1728 1/cm és a 1615 1/cm hullámszámnál detektálható csúcsok területarányaként meghatározott karbonil-index (KI) értékét ábrázoltam. Ez az index a minták degradációjával hozható összefüggésbe [320–323]: az 1728 1/cm hullámszámhoz tartozó csúcs a karbonil csoport (C=O) vegyértékrezgésének sávját, míg a 1615 1/cm hullámszámhoz tartozó referencia csúcs az aromás gyűrűben található C=C kötések sávját jelöli [320], a kettő aránya a degradáció előrehaladásával csökken, mivel a fotodegradáció során a PET észter csoportjaiban az éter kötés felhasad s aldehidek, valamint egyéb kis molekulájú illékony vegyületek (pl. CO₂) távoznak

[324, 325]. A PET óceáni körülmények között megvalósuló degradációs mechanizmusait részletesebben a **XI. Mellékletben** foglaltam össze. A mintákon detektált minimális és maximális *KI* értékű területek 1615 1/cm-re normált Raman spektrumát a **63. ábra** mutatja.



63. A mintákon detektált minimális (kék görbe) és maximális (piros görbe) karbonil-indexű területeiről felvett, normalizált Raman spektrumok, jelölve az index számításához használt csúcsokat

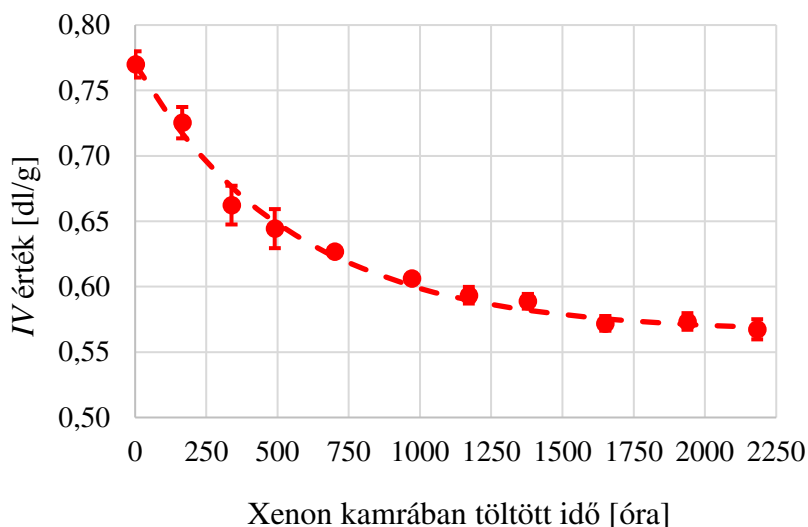
A *KI* értékét a Raman térképeken megfigyelve megállapítható, hogy az öregítetlen minta keresztmetszetének középső területén az érték 1,15-1,25 közötti, a palack külső felületén pedig 1,10 körüli, ami a napfény sugárzással közvetlenül találkozó felület enyhe degradációjára utal. Az öregített minta külső és középső területein ezek az értékek hasonlóak, azonban a xenon kamrában a sugárzás felőli oldalon a degradáció hatására az index lényegesen csökkent. A $KI < 1$ arányt határértéknek választva a károsodás mélysége 90 μm , ami a megfigyelt területen 23%-os arány, azonban vékonyabb részekben a teljes keresztmetszet 40%-át is jelentheti.

A **64. ábra** a PET molekulatömegét jellemző *IV* érték változását mutatja az a xenon kamrában töltött idő függvényében. A csökkenés a (38) exponenciális összefüggéssel modellezhető (a **64. ábrán** szaggatott trendvonalal jelölve), amely alapján az *IV*-csökkenés mértéke mindig arányos a mérhető érték nagyságával.

$$IV = IV_0 - IV_{\Delta, \infty}(1 - e^{-kt}), \quad (38)$$

ahol IV [dl/g] a t időpontban mérhető határviszkozitás érték; IV_0 [dl/g] a kezdeti *IV* érték (jelen esetben $0,77 \pm 0,01$ dl/g; t [h] a xenon kamrában töltött idő; k [1/h] az arányossági tényező,

értéke 0,0018 1/h; $IV_{\Delta, \infty}$ [dl/g] a végtelen időnél elméletileg jelentkező IV érték csökkenés. Az illesztés jóságát jellemző átlagos hiba értéke 0,007 dl/g.



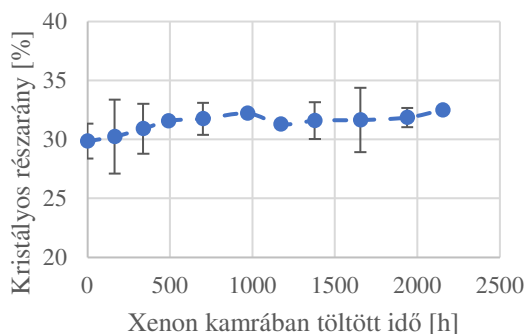
64. ábra Az átlagos molekulatömeg jellemző IV érték változása a xenon kamrában töltött idő függvényében

Az illesztett modell alapján az elméleti végtelen időnél várható IV érték csökkenés 0,205 dl/g, így 0,77 dl/g indulási érték esetén az öregített anyag IV értéke várhatóan nem csökken 0,56 dl/g alá. Az idő függvényében lassuló intenzitású IV csökkenést magyarázza a sugárzás okozta degradáció behatolási mélység korlátja.

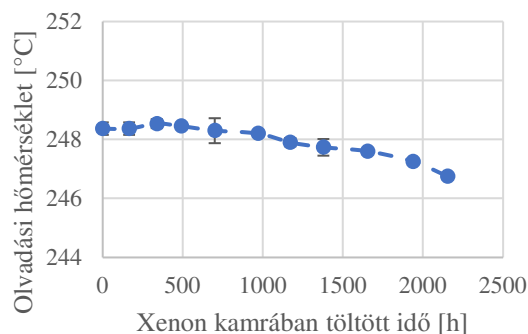
Mindezek alapján az anyag még alkalmas lehet ipari szintű újrahasznosításra [326]. Mivel a csökkenő IV konstans értékhez tart, feltételezhető, hogy a lánc-tördelődés mellett kismértékű molekulalánchossz-növekedés, illetve elágazódás is fellép, s a két folyamat egyensúlyban tartja a molekulatömeg értékét [327]. Térhálósodás nem valószínűsíthető, mivel az oldatviszkózitás mérés során nem voltak észlelhetők térhálósodásra utaló oldhatatlan részek [328].

Az anyag kristályos szerkezetének változását DSC vizsgálattal követtem nyomon. A vizsgálat első felfűtése során jelentkező endoterm csúcs az anyagban lévő rendezett részek arányát és olvadási hőmérsékletét jelzi, a hűtési szakaszban észlelhető exoterm csúcs pedig a termikus előélet törlése utáni kristályosodási hajlamot mutatja. A változásokat a xenon kamrában töltött idő függvényében vizsgálva megállapítható, hogy a PET kristályos részaránya az öregítés során nem változott lényegesen 29,9-32,5% között ingadozott, átlagos értéke 31,4%. (65/a ábra). A PET esetében magasnak tekinthető 30% körüli kristályosság szintén hozzájárul az IV csökkenés határoltságához: a kristályos részekben belüli oxigén-, illetve nedvesség diffúzió ugyanis gátolt, emiatt a degradációs mechanizmusok elsősorban az amorf fázisban játszódnak le [244, 329]. A 65/b ábrán látható olvadási hőmérsékletek mintegy 700 óráig állandók

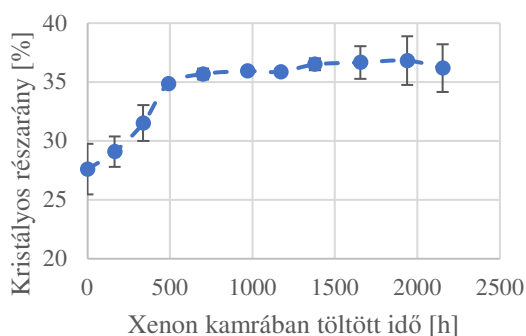
(248,5 °C), majd kismértékű csökkenés látható, 2085 óránál az érték 246,8 °C. Polimerek esetén az UV hullámhosszon történő sugárzás hatására a kristályos részeket alkotó molekulaláncok a krisztallit hajtogatódási síkján is károsodhatnak, ami növeli a krisztallit szabad energiáját, ezáltal befolyásolja az olvadási hőmérsékletet [330]. Ez magyarázhatja a csökkenő olvadási hőmérsékletet.



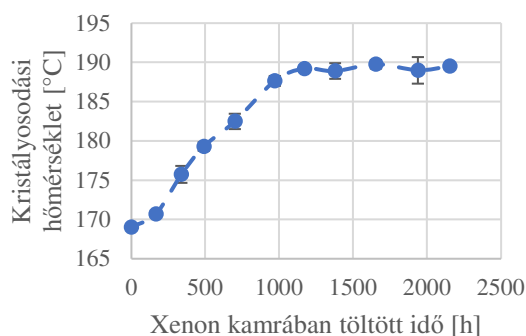
a)



b)



c)



d)

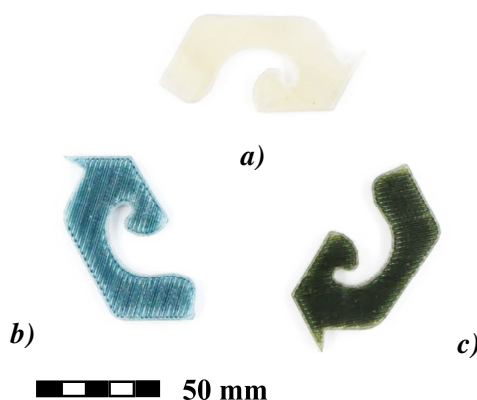
65. ábra A DSC vizsgálattal meghatározott jellemzők változása a xenon kamrában töltött idő függvényében. a) Az 1. felfűtésnél jelentkező olvadási csúcsból meghatározott kristályos részarány; b) az 1. felfűtésnél jelentkező olvadási csúcs hőmérséklet; c) hűtésnél jelentkező kristályosodási csúcsból meghatározott kristályos részarány; d) hűtésnél jelentkező kristályosodási csúcs hőmérséklet

A felfűtés után törlődik a polimer termikus előélete, az azonos lehűtési körülményekkel összehasonlított minták kristályos jellemzői közti különbségek így már csak az anyagi minőségből származó eltérések magyarázzák. A **65/c ábrán** látható, hogy a kristályos részarány 490 óráig nagy intenzitással, 490-2083 óra között pedig kisebb intenzitással növekszik. A kezdeti nagyobb intenzitást a molekuláris degradáció magyarázza, mivel a rövidebb polimerláncok könnyebben alakítanak ki rendezett struktúrákat. A második szakasz kisebb intenzitása arra utal, hogy az átlagos láncoszahosszban már nem történt jelentős változás. A kristályosodási hőmérséklet (**65/d ábra**) változása a hűtés során hasonló jellegű, mint a kristályos részarány változása, szintén két szakaszra bontható: az első szakaszban a láncosz-

csökkenés a domináns folyamat, ekkor kisebb túlhűtés jelentkezik csak, vagyis a rövidebb láncok egyre magasabb hőmérsékleten kristályosodnak. Mintegy 1200 órától kezdődően ez a tendencia nem folytatódik, innentől a kristályosodási hőmérséklet stabilizálódik 189,5 °C-nál.

3.5.2. Az öregített PET újrahasznosíthatósága

Az öregített PET palackdarálékkal, valamint nem-öregített darálékkal (jelölése: reciklált) és eredeti anyaggal technológiai tesztek végeztem, amelyek során szál-extrudálási, 3D nyomtatási (66. ábra) és fröccsöntési műveleteket hajtottam végre. A különböző kiindulási anyagok alkalmazása lehetővé tette annak vizsgálatát, hogy az egyes reciklálási folyamatok során jelentkező további járulékos degradáció eltérő-e a különböző életutat megjárta alapanyagoknál.



66. ábra 3D nyomtatással gyártott PET minták a) eredeti anyagból; b) (nem-öregített) reciklált darálékból; c) öregített darálékból

A szálgyártás Labtech LTE 26-48 típusú ikercsigás extruderen történt (csigaátmérő: 26 mm; l/d arány = 48). Az extrudálás előtt az anyagokat 4 órán keresztül 150 °C-on szárítottam. A zónahőmérsékletek a garattól a szerszámgig az eredeti anyag esetében: 245-270 °C között, darálék esetén 230-260 °C között változtak. A csigasebesség minden esetben 18 rpm volt. Az előállított szálak átmérője $1,32 \pm 0,12$ mm volt. A szálak egy részét „3D printing” prototípusgyártásra használtam Craftbot 3 (Craftunique, Magyarország) típusú berendezéssel. A nyomtatófej hőmérséklete 300 °C, a tálca hőmérséklete 80 °C volt. A nyomtatás során 0,8 mm átmérőjű fúvókát használtam, a nyomtatási rétegvastagság 0,2 mm volt. A szálak másik részét granuláltam, majd 150 °C-on 4 órán át szárítottam fröccsöntés előtt. A fröccsöntéshez 50 MEtII (Mitsubishi, Japán) típusú elektromos fröccsöntő gépet használtam, a zónahőmérsékletek a garattól a fúvókáig 260-275 °C között változtak, a szerszámhőmérséklet pedig 50 °C volt. A fröccssebesség 100 mm/s volt, az utónyomás pedig 40 MPa volt. A technológiával 60×60×2 mm méretű lapka próbatesteket gyártottam.

A degradáció mértékét az *IV* érték változásával számszerűsítettem (**14. táblázat**). Megfigyelhető, hogy az extrúzióval történő feldolgozás a nagyobb kiindulási *IV* értékű anyagokat jobban degradálta, a szálakból történő 3D nyomtatás ehhez képest minden esetben csekély, míg a fröccsöntés jelentős degradációt okozott (0,09-0,16 dl/g *IV* érték csökkenés). Megállapítható, hogy az előzetesen környezeti hatásoknak kitett, öregített anyag feldolgozása során jelentkező degradáció csekélyebb, mint az eredeti, illetve a nem-öregített anyagé. Ez arra utal, hogy a hosszabb molekulaláncok a feldolgozás során nagyobb mértékű tördelődésre hajlamosak.

<i>IV</i> érték [dl/g]	Eredeti PET	Reciklált PET darálék	Öregített PET darálék
Kiindulási alapanyag	0,80	0,77	0,56
Extrudált szál, ill. regran.	0,72	0,72	0,54
3D nyomtatott minta	0,70	0,69	0,52
Fröccsöntött minta	0,66*	0,56	0,45

**: a fröccsöntést nem előzte meg regranulálás*

14. táblázat Különböző kiindulási anyagok *IV* értékének változása a feldolgozás során

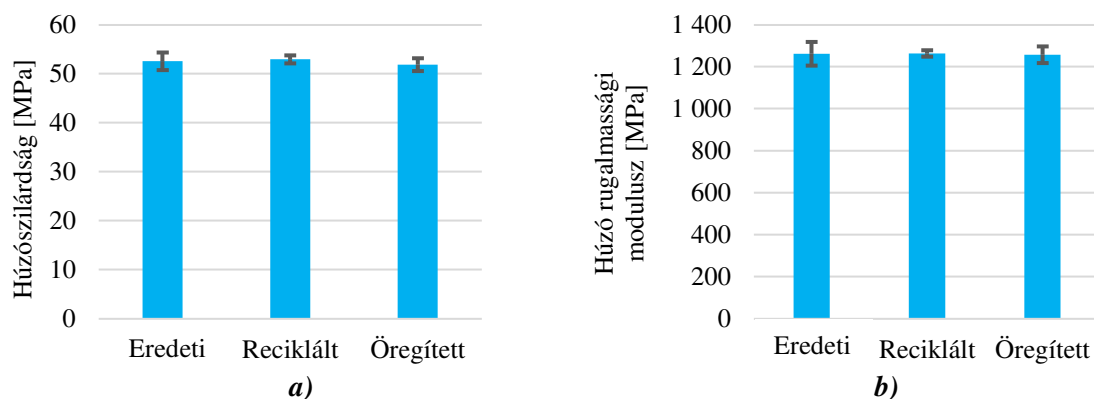
Optikai vizsgálatok

Az 1 mm vastag próbatestek fényáteresztő képességét vizsgálva megállapítható volt, a nem-öregített darálékból készült minták 62% transzparencia értéke az öregítés hatására jelentősen csökkent, 43% értékre.

A színváltozás jellemzéséhez a nem-öregített darálékból készített minta szolgált referenciául. A referenciától való eltérés a CIElab térben a következő koordináta-változásokkal jellemezhető: $\Delta L^* = -20$; $\Delta a^* = 12$; $\Delta b^* = 23$. A koordinátaváltozások alapján az öregített minta jelentősen sötétedett, vörös árnyalatba tolódott, illetve sárgult, összességében tehát erőteljes barnulás lépett fel.

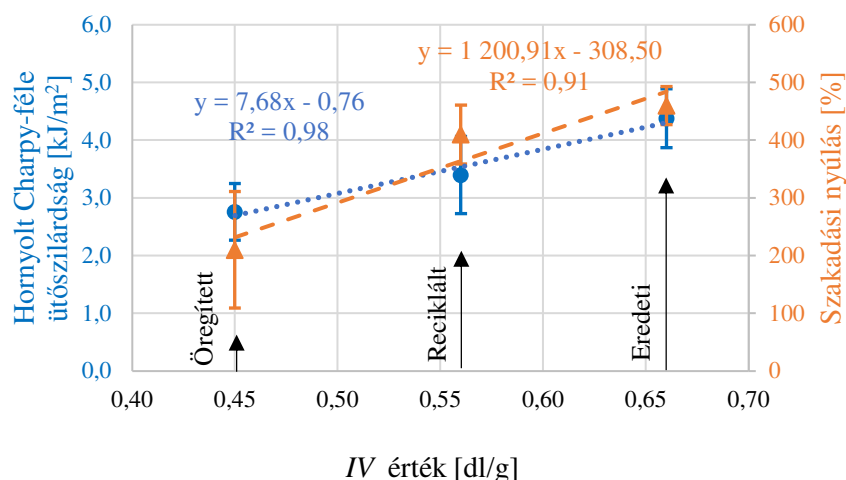
Mechanikai vizsgálatok

A mechanikai tulajdonságokat a fröccsöntött mintákból kivágott próbatesteken vizsgáltam, szakító- és Charpy-féle bemetszett ütvehajlító tesztekkel. A háromféle vizsgált anyag húzószilárdsága és húzó rugalmassági modulusza (merevsége) között nem volt lényeges eltérés (**67. ábra**). Az öregített anyagból készült próbatestek szilárdsági szempontból tehát megfelelnek a hagyományos reciklált alapanyagból- sőt, az eredeti anyagból készült termékeknek is.



67. ábra: A szakítóvizsgálatból meghatározott jellemzők összehasonlítása a különböző kiindulási anyagból fröccsöntött minták esetében. a) Húzószilárdság; b) húzó rugalmassági modulusz

A minták szívósságát a szakítóvizsgálat során meghatározott szakadási nyúlással és a Charpy-féle bemetszett ütve-hajlító vizsgálattal meghatározott ütőszilárdsággal jellemeztem. Az eredményeket a minták *IV* értékének függvényében tüntettem fel a 68. ábrán. Megállapítható, hogy az öregített darálékból készített próbatestek szakadási nyúlása mintegy fele a nem-öregített PET darálékból, illetve az eredeti anyagból készült mintának, de a relatív nyúlás átlagos értéke így is 200% fölött van, ami elégséges érték a fröccsöntött termékek alkalmazhatósága szempontjából. A szakadási nyúlás és a Charpy-féle hornyolt ütőszilárdság a vizsgált tartományon belül lineáris kapcsolatot mutat az *IV* értékkel (68. ábra). Az eredeti anyagból készült mintához képest a nem-öregített darálékból készített darab ütőszilárdsága 22%-os, az öregített darálékból készített darab pedig 37%-os csökkenést mutatott, ami jelentős ridegedésre utal. Összességében megállapítható, hogy a degradáció okozta molekulatömeg-csökkenés hatására a darabok szívóssága csökkent, ami a felhasználhatóságot korlátozhatja.



68. ábra: A fröccsöntött minták Charpy-féle bemetszett ütőszilárdságának és szakadási nyúlásának változása az *IV* érték függvényében

A vizsgálatok eredményeként megállapítható, hogy a PET – IV értékkel jellemzett – átlagos molekulatömege az elvégzett – 2500 órát meghaladó – mesterséges öregítés során exponenciális jelleggel csökken, ami az esztétikai tulajdonságok és a szívósság romlását okozza, de a fizikai újrahasznosításra alkalmas marad. Az elvégzett mesterséges vizsgálat az óceán felszínén úszó PET hulladék 3-4 éves természetes öregedésének feleltethető meg. Mivel ennél hosszabb tartózkodási idő esetén a PET palackok PE anyagú kupakja várhatóan olyan mértékben károsodik, ami a víz beszivárgását lehetővé teszi, a palackok elsüllyednek, s a visszagyűjtésük a jelenlegi ismeretek alapján megoldhatatlanná válik. Ezt Ryan 2020-ban publikált tanulmánya [331] is alátámasztja, amelyben a tengeri hulladékból gyűjtött PET palackokat vizsgálva megállapította, hogy a minta csupán 0,6 %-a négyéves, 2,2%-a hároméves, 15,6%-a kétéves, míg 81,6%-a egyéves korú.

3.5.3. Az alfejezet rövid összefoglalása

A kísérletsorozatban PET darálékot öregítettem xenon- és sópermetkamra felváltva történő, ciklikus alkalmazásával. Az összesen több, mint 2500 órás vizsgálat során az UV hullámhossztartományban 465 MJ/m^2 sugárzás érte az anyagot. A mesterséges öregítés hatására a PET IV értékkel jellemzett átlagos molekulatömege csökkenni kezdett, azonban a folyamat intenzitása csökkenő volt, s a vizsgált időintervallumban maximálisan 0,20 dl/g visszaesést mutatott. A visszaesés korlátja azzal magyarázható, hogy a vizsgált darálék nagy kristályos részaránya gátolta a degradációs reakciókhoz szükséges molekuláris diffúziós folyamatokat, illetve a sugárzás nem a teljes keresztmetszetet károsította. Az öregítés után kapott, 0,57 dl/g IV értékkel jellemezhető öregített darálék extrúzióval, fröccsöntéssel és 3D nyomtatással is feldolgozható volt, s bár a mechanikai mérések alapján ridegedés mutatkozott az eredeti-, illetve a nem-öregített reciklált referenciákhoz képest, azonban így is alkalmas lehet például csomagolástechnikai termékek gyártására.

4. Összefoglalás

A dolgozat elsődleges célkitűzése olyan eljárások tudományos háttérének kidolgozása volt, amelyekkel a PET hulladék anyagában újrahasznosítható. Fontos szempontnak tekintettem, hogy a fejlesztett módszerekkel minőségnövekedést érjek el, így az új technológiákat, illetve alapanyagokat az iparban is alkalmazni lehessen. Ehhez jó háttérrel biztosított a kutatás színtereként a Jász-Plasztik Kft., ahol az elmúlt években indult PET palackok üzemi szintű újrahasznosítása elérte az évi 10 000 tonnás nagyságrendet.

Az áttekintett szakirodalmi források alapján megállapítható, hogy bár az utóbbi három évtizedben egyre több kutatócsoport foglalkozik a PET újrahasznosításával, ezen belül a molekulatömegnövelési eljárásokkal, habosítással, égésgátlással és blendék, valamint kompozitok előállításával, a laboratóriumi kísérletek ipari technológiákhoz történő költséghatékony adaptálása nem tartozott a lényeges szempontok közé. A PET hulladék tengeri körülmények közötti viselkedése és az ennek kitett anyag további hasznosíthatósága teljesen újszerű területnek számít, ezzel a kérdéssel eddig minimális forrásmunka foglalkozott. Alkalmazott kutatásaim során számomra minden témakörben kiemelt cél volt az ipari hasznosíthatóság, illetve hasznosulás.

A kutatás során a PET izoterm kristályosításánál kialakuló rendezett szerkezeteket DSC és röntgendiffrakciós módszerrel vizsgáltam. Ennek érdekében eltérő molekulatömegű PET anyagokat állítottam elő és szisztematikusan változtatott idejű és hőmérsékletű kristályosításnak vetettem alá őket, majd a kristályosítást követő felfűtési görbéken megjelenő többszörös endoterm csúcsokat alcsúcsokra választottam szét. A szeparált alcsúcsok olvadási hőmérsékletét a kristályosítási hőmérséklet függvényében ábrázolva ötféle halmazt különítettem el. A felvett Hoffman-Weeks görbék meredekségéből következtettem az adott halmaz kristálynövekedési módjára. Megállapítottam, hogy csupán egyetlen halmaz növekedése felel meg a lamellavastagodás klasszikus elméletének, míg mások kialakulását a vizsgálat közbeni átrendeződés magyarázza, illetve a magasabb izoterm kristályosítási hőmérsékleten kialakuló halmazok leírására a 2000-es évek elején alkotott Strobl-modell alkalmasabb. Utóbbi nem a molekulaláncon belüli hajtogatódással létrehozott lamellákból, hanem a molekulaszegmensek párhuzamos egymás mellé rendeződéséből, „kötegelődéséből” kiindulva magyarázza a krisztallitok növekedését. A halmazok kristályos részarányát és olvadási hőmérsékletét elemezve a kristályosítási idő és hőmérséklet, valamint az átlagos molekulatömeget jellemző *IV* érték függvényében megállapítható volt, hogy 463 K izoterm kristályosítási hőmérséklet alatt jellemzően másfajta halmazok alakulnak ki, mint ezen

hőmérséklet felett. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazoltam, hogy a halmazok nem a kristályos formájukban, hanem a krisztallitok méretében, illetve alakjában térnek el egymástól. Az alacsonyabb hőmérséklet-tartományban az elsődleges és másodlagos kristályosodás során kialakuló halmazok részben vagy egészben átalakulnak a vizsgálati felfűtés során egy harmadik halmazzá, a magasabb hőmérséklet-tartományban pedig az elsődleges kristályosítás során kialakuló halmazok az időben fokozatosan átkristályosodnak, stabilabb szerkezetet alakítva ki. A halmazok kristályos részaránya és kristályolvadási hőmérséklete közötti kapcsolatot függvényekkel jellemeztem, amelyek egy halmaz esetén logaritmikus, a többi négy halmaz esetén pedig lineáris jelleget mutattak.

A PET darálékból SSP reakcióval és láncnövelő adalékkal olyan növelt viszkozitású alapanyagokat állítottam elő, amelyek habosítása kémiai és fizikai úton, is sikeresen megoldható volt. A habosítást extrúziós és fröccsöntéses technológiával is teszteltem. Megállapítottam, hogy – bár az *IV* értékekben nem volt jelentős különbség – a többfunkciós láncnövelő adalékkal módosított alapanyag nullviszkozitása nagyobb mértékben nőtt, ami kedvező a cellastabilizáció szempontjából, így a cellaátmérők várható értéke kisebb lett, mint az SSP-vel módosított anyagok esetében. A kialakult habok cellaméreteit statisztikai módszerekkel vizsgáltam, megállapítva, hogy a cellaátmérők minden esetben normális eloszlást követnek, amelyek sűrűségfüggvénye leírható csupán a várható érték függvényében; továbbá azt is, hogy a várható cellaátmérő és a kialakuló porozitás között nincs szignifikáns kapcsolat. Igazoltam, hogy míg a kémiai habosítással csupán 10-40% porozitás-tartomány érhető el, a szuperkritikus széndioxid alkalmazásával 75-85% is megvalósítható, ami az ipari *IV* növelési eljárásokkal megcélozható 0,74-0,75 dl/g értékű alapanyagok esetében jó eredménynek értékelhető.

A PET kompozitok fejlesztése során polimer blend mátrixú hibridkompozitokat, és éégsgátolt nanokompozitokat állítottam elő. A blendek esetében a HDPE/PET keveréket alkalmaztam széles összetételarányban, ezeket vizsgáltam erősítetlenül, illetve rövidüvegszál-erősítéssel. Kimutattam, hogy a fázisinverzióhoz tartozó összetételarány az erősítetlen blendek esetében kiugró ütőszilárdság-növekedést eredményez, az üvegszálás kompozitok esetében azonban az eltolódott fázisinverziós összetételnél ehhez hasonló ugrásszerű változás nem tapasztalható. A reciklált PET nanokompozitok létrehozásához különböző típusú (kezeletlen és organofilizált) és különböző mennyiségű (1 és 3%) agyagásványt alkalmaztam. A montmorillonit és az alumínium-alkilfoszfínát éégsgátló együttes hatását vizsgálva az ééghetőségi és a mechanikai tulajdonságokra megállapítottam, hogy a kezeletlen MMT lényegesen növeli a gyulladási időt és alkalmazásával elérhető az UL94 szabvány szerinti V0

besorolás. A maximális hőfejlődést vizsgálva az 1%-os adalékolási arány jobb eredményt mutatott, mint a 3%-os, ami a nano-adalék – SEM és EDS vizsgálatokkal kimutatott – különböző fokú diszperziójával magyarázható. Organofilizált MMT-t alkalmazva az égésgátló adalékhoz a hőkibocsátás értékek csupán kis mértékben csökkentek és a gyulladási idő sem változott lényegesen. A reciklált PET kompozitok hajlítószilárdsága az égésgátló adalék hatására csökkent, azonban a csökkenés mértéke nem haladta meg a 10%-ot. Kimutattam, hogy bár mindkét típusú MMT növelte a hajlító rugalmassági moduluszt, azonban az Charpy-féle bemetszett ütőszilárdságot csökkentették, amit a mátrixanyag degradációjára vezettem vissza. Különbséget fedeztem fel azonban a kétféle MMT hatása között: a felületkezeletlen típus jobban eloszlott a reciklált PET mátrixban, ezért kedvezőbb tulajdonságokat lehetett elérni használatával.

A nem megfelelő hulladékkezelés miatt a műanyagtermékek egy része a világ tengereibe és óceánjaiban kerül, s a felszínen lebegve veszélyezteti az élővilágot. A vízfelszíni hulladék „lehalászására”, valamint jellemzésére számos új projektet kezdeményeztek, azonban a visszagyűjtött hulladék ipari technológiákkal történő újrahasznosíthatóságát eddig kevesen vizsgálták. A fenntartható fejlődés, és a körkörös gazdaság szempontjai alapján azonban a megelőzésen túl az eddig felhalmozódott műanyag hulladék kezelését is meg kell oldani. Elvégzett kísérleteimmel a palackok öregedési folyamatait tanulmányoztam és arra kerestem a választ, hogy újrahasznosítható-e termelékeny műanyagfeldolgozási technológiákkal a tengeri körülmények között öregedett hulladék. A vizsgálathoz fejlesztett gyorsított mesterséges öregítéssel – ami tengervizes sópermetkamra és xenon kamra kombinált használatán alapult – mintegy 3-4 év tengerfelszíni tartózkodást modelleztem. Megállapítottam, hogy ezen időtartam alatt a palackok HDPE anyagú kupakjai károsodnak ugyan, de nem olyan mértékben, hogy az a víz beszivárgását és a palackok elsüllyedését eredményezze. Kimutattam, hogy a PET az UV-sugárzás hatására károsodik, a benne található molekulaláncok rövidülnek, ám a degradáció mértéke időben egyre lassul, köszönhetően a palackok nagy kristályos részarányának és jelentős falvastagságának, amelyek a degradációs folyamatokat gátolják. Az öregített anyag felhasználásával másodlagos alapanyagot készítettem, és többféle technológiával mintákat állítottam elő. Bár a feldolgozási technológiák az anyag további degradációját okozták, ez az öregített alapanyag esetén nem volt jelentősebb, mint az eredeti anyag feldolgozása esetében. Bizonyítottam tehát, hogy a tengeri környezetbe kerülő palackok akár évekig is úszhatnak a felszínen, ám ezalatt a szerkezetük nem károsodik olyan mértékben, ami az anyagában történő újrahasznosítást lehetetlenné tenné. Környezetvédelmileg tehát indokolt a felszínen úszó műanyag hulladék összegyűjtése, mivel műszaki célú hasznosításuk megvalósítható.

4.1. Tudományos tézisek

1. téziscsoport a PET izoterm kristályosítása során kialakuló rendezett szerkezetekről

1.1. tézis

Kimutattam, hogy a PET ömledék állapotból induló, 393 - 493 K tartományban végzett különböző hőmérsékletű izoterm kristályosítását követő DSC felfűtési görbéken összesen ötféle halmazba sorolható endoterm csúcs, illetve alcsúcs különböztethető meg. A halmazba sorolást a csúcsok, illetve többszörös csúcsok esetén a Fraser-Suzuki függvény alkalmazásával egymástól szeparált alcsúcsok olvadási hőmérséklet *versus* izoterm kristályosítási hőmérséklet, illetve olvadási hőmérséklet *versus* kristályos részarány diagramokon ábrázolt ponthalmazainak szétválasztásával végeztem. A szétválasztás során a halmazokra illesztett görbék átlagos determinációs együtthatója az olvadási hőmérséklet *versus* izoterm kristályosítási hőmérséklet diagramokon 0,97; az olvadási hőmérséklet *versus* kristályos részarány diagramokon pedig 0,91. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy az egyes halmazok közötti különbség a kialakult krisztallitok méretére, illetve alakjára vezethető vissza, nem pedig az anyag eltérő kristályos formájára.

Az elkülönített öt kristályos halmaz olvadási hőmérséklet *versus* izoterm kristályosítási hőmérséklet rendszerben felírt Hoffman-Weeks egyeneseinek meredekségvizsgálata alapján megállapítottam és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazoltam, hogy csupán egyetlen halmaz esetén esnek a meredekség értékek a lamellavastagodásra tipikusan jellemző 0,15-1,00 tartományba, így csak ennél a halmaznál értelmezhető az egyensúlyi olvadási hőmérséklet Hoffman-Weeks módszerrel meghatározható értéke.

1.2. tézis

Az öt elkülönített halmazba sorolt kristályos szerkezet jellemzése során az izoterm kristályosítási időt ($0,167 \text{ h} \leq t_c \leq 10 \text{ h}$) és hőmérsékletet ($393 \text{ K} \leq T_c \leq 493 \text{ K}$), valamint a vizsgálati felfűtési sebességeket ($5 \text{ K/perc} \leq dT/dt \leq 25 \text{ K/perc}$) a megadott tartományokon belül szisztematikusan változtatva az alábbi megállapításokat tettem:

1.2.a. tézispont: Az 1. halmaz kristályos részaránya és olvadási csúcshőmérséklete a megjelenésére jellemző 423 K izoterm kristályosítási hőmérséklet esetében a teljes vizsgált 10 perc - 10 óra izoterm kristályosítási időintervallumban, a 0,59 – 0,99 dl/g tartományon belül *IV* értéktől függetlenül, logaritmikus jelleggel növekvő (a determinációs együttható átlagos értéke és szórása a vizsgált 20 darab függvényt tekintve: $0,90 \pm 0,08$). Ennek oka az utókristályosodás során időben növekvő méretű (csökkenő felület/térfogat arányú) rendezett

területek kialakulása. Bizonyítottam továbbá, hogy az 1. halmaz az előzetes kristályosítás indikátoraként használható, mivel összefüggést mutattam ki az izoterm kristályosítás ideje és hőmérséklete, az IV érték, valamint az olvadási hőmérséklet a kristályos részarány között. Ezeket a kapcsolatokat a (t.1.2.1) és a (t.1.2.2) összefüggéssel írtam le, amelyek a következő tartományokban értelmezhetők: $393 \text{ K} \leq T_c \leq 493 \text{ K}$; $0,167 \text{ h} \leq t_c \leq 10 \text{ h}$; $0,59 \text{ dl/g} \leq IV \leq 0,99 \text{ dl/g}$; $0 < X_l < 40\%$.

$$T_{m,1} = \left[0,035 \cdot \ln \left(\frac{t_c}{[h]} \right) - 0,11 \left[\frac{g}{dl} \right] \cdot IV + 1,11 \right] \cdot T_c + 12,15 [K] \cdot \ln \left(\frac{t_c}{[h]} \right) + 41,07 \left[\frac{K \cdot g}{dl} \right] \cdot IV - 26,47 [K] \quad (\text{t.1.2.1})$$

$$T_{m,1} = \left(69,89 \left[\frac{K \cdot g}{dl} \right] \cdot IV - 13,55 [K] \right) \cdot \ln (X_1) + \left(2,23 [K] - 20,72 \left[\frac{K \cdot g}{dl} \right] \cdot IV \right) \cdot \ln \left(\frac{t_c}{[h]} \right) + 2,03 \cdot \left(2,23 [K] - 20,72 \left[\frac{K \cdot g}{dl} \right] \cdot IV \right) + 466,37 [K], \quad (\text{t.1.2.2})$$

ahol $T_{m,1} [K]$ az 1. halmaz olvadási hőmérséklete, $IV [\text{dl/g}]$ a vizsgált anyag határviszkozitás értéke, $X_l [\%]$ az 1. halmaz kristályos részaránya; $t_c [\text{h}]$ az izoterm kristályosítási idő; $T_c [K]$ pedig az izoterm kristályosítási hőmérséklet.

1.2.b. tézispont: A 2. halmaz kristályos részaránya a megjelenésére jellemző 463 K izoterm kristályosítási hőmérsékletnél vizsgálva, 1 órás izoterm kristályosítási ideig növekvő, 1 - 10 óra izoterm kristályosítási időintervallumban, a 0,59 – 0,99 dl/g tartományon belül IV értéktől független, stagnáló jellegű; olvadási hőmérséklete a teljes vizsgált 10 perc - 10 óra izoterm kristályosítási időintervallumban, a 0,59 – 0,99 dl/g tartományon belül IV értéktől független, stagnáló jellegű. Ennek oka az, hogy az izoterm kristályosítási hőmérséklet a 443-463 K tartományon belüli növekedésével a 2. halmaz a vizsgálat során egyre kisebb mértékben alakul át 3. halmazzá, így egyre nagyobb részarányban detektálható a felfűtési görbén. A Hoffman-Weeks görbék meredeksége, valamint a röntgenvizsgálatok eredményei alapján a 2. halmaznál lamellavastagodás lép fel, ami nagyobb kristályosítási hőmérséklet esetében egyre stabilabb szerkezet kialakulását eredményezik, ez pedig egyre inkább gátolja a 3. halmazzá történő átalakulást a felfűtés során.

1.2.c. tézispont: A 3. halmaz kristályos részaránya és olvadási csúcshőmérséklete a megjelenésére jellemző 423 K izoterm kristályosítási hőmérsékletnél vizsgálva, a teljes vizsgált 10 perc - 10 óra izoterm kristályosítási időintervallumban konstans. A kristályos részarány értéke lineáris kapcsolatban van az IV értékkel (determinációs tényező értéke 0,93), ami alátámasztja, hogy ezen fázis kialakulásakor elsősorban nem az amorf fázisból történő

nukleáció, hanem meglévő kristályos részek kapcsolódása/átalakulása valósul meg, ami a rendezett területekből kilógó „rojtokon/hidakon” megy végbe, emiatt a lánc hossz szerepe jelentősebb a kialakuló részarány tekintetében.

1.2.d. tézispont: Kimutattam, hogy 463 K izoterm kristályosítási hőmérséklet felett a nukleációs folyamat jellege megváltozik. DSC és röntgenvizsgálatokkal igazoltam, hogy ekkor egy átmeneti halmaz (4.) képződik, amelynek viselkedése illeszkedik a Strobl-modellre. A 4. halmaz megjelenése csak a 10 perc – 3 óra izoterm kristályosítási időintervallumban figyelhető meg, mivel a kristályosítási idő növekedésével a kristályosítás, illetve utókristályosodás során – időben logaritmikus jelleggel – részben vagy egészben átalakul 5. halmazzá. A 4. halmaz időben csökkenő logaritmikus görbéinek determinációs tényezője a 0,91 - 1,00, az 5. halmaz időben növekvő logaritmikus görbéinek determinációs tényezője pedig a 0,85 - 0,95 tartományba esik, a 0,59 – 0,99 dl/g közötti *IV* értékkel jellemzett anyagok esetében.

A téziscsoportot alátámasztó publikációk:

- P.1.1. **Ronkay, F.**, Molnár, B., Nagy, D., Szarka, Gy., Iván, B., Kristály, F., Mertinger, V., Bocz, K.: Melting temperature versus crystallinity: new way for identification and analysis of multiple endotherms of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Research*, 27 (2020), Article number: 372. (IF=2,426 - 2019)
- P.1.2. Molnar, B., **Ronkay, F.**: Investigation of morphology of recycled PET by modulated DSC. *Materials Science Forum* 885 (2017), 263-268.
- P.1.3. Molnar, B., **Ronkay, F.**: Time dependence of morphology and mechanical properties of injection moulded recycled poly(ethylene terephthalate). *International Polymer Processing* 32 (2017), 203-208. (IF=0,535)

2. téziscsoport a reciklált PET-ből előállított habokról

2.1. tétel

Extrúziós kísérletekkel igazoltam, hogy reciklált PET kémiai és fizikai habosításával más-más porozitástartomány érhető el: kémiai habosítással 10-40%, fizikai habosítással pedig 75-85%. A kísérletekhez kétféle – üzemi szinten költséghatékonyan használható – eljárással módosított hulladék anyagot használtam. A módosítások során a $0,72 \pm 0,02$ dl/g *IV* értékkel jellemzett palackdaralékból molekulalánc-növelő adalékkal végzett reaktív extrúziót alkalmazva $0,74 \pm 0,02$ dl/g, szilárd fázisú polikondenzációs (SSP) reakcióval és azt követő regranulálással pedig $0,75 \pm 0,02$ dl/g *IV* értékű másodlagos alapanyagot állítottam elő. Kimutattam, hogy a habosítás során kialakuló cellaméret eloszlások várható értéke a láncnövelt alapanyag alkalmazása esetében kisebb, mint az SSP-vel módosított anyag esetében. Ennek oka

az, hogy a többfunkciós láncnövelő adalék az anyagban több molekuláris elágazást hoz létre, amely a feldolgozási tartományban nagyobb ömledékviszkozitást biztosít, ez pedig kedvez a habcellák stabilizálódásának, mivel gátolja a cellanövekedés során a cellák egyesülését.

2.2. tézis

Reciklált PET alapanyagokból előállított habok esetében Anderson-Darling statisztikai próbával bizonyítottam, hogy a habcellákat gömbökkel modellezve, a gömbök átmérői az extrúziós- és fröccshabosítási technológiák esetében is normális eloszlással jellemezhetők, mind fizikai-, mind kémiai habosítás esetében. Az eloszlások szórása és várható értéke között hatványtörvénnyel leírható kapcsolatot fedeztem fel, így az egyes habosítási technológiákkal előállított anyagok cellaátmérő-eloszlását jellemző sűrűségfüggvény felírható csupán a várható érték ($0 < E(d)$) ismeretében, a (t.2.2) összefüggéssel:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}E(d)} e^{-\frac{(d-[E(d)]^{0,776})^2}{2[E(d)]^2}}, \quad (\text{t.2.2})$$

ahol $f(d)$ az adott mintában található cellák átmérőjét jellemző sűrűségfüggvény; d [μm] a cellaátmérő; $E(d)$ [μm] pedig a normális eloszlás várható értéke.

A téziscsoportot alátámasztó publikációk:

- P.2.1. Bocz, K., Molnár, B., Marosi, Gy., **Ronkay, F.**: Preparation of low-density microcellular foams from recycled PET modified by solid state polymerization and chain extension. *Journal of Polymers and the Environment*, 27 (2019), 343-351. (IF=2,572)
- P.2.2. **Ronkay, F.**, Molnár, B., Dogossy, G.: The effect of mold temperature on chemical foaming of injection molded recycled polyethylene-terephthalate. *Thermochimica Acta*, 651 (2017), 65-72. (IF=2,189)
- P.2.3. Bocz, K., **Ronkay, F.**, Molnár, B., Vadas, D., Gyürkés, M., Gere, D., Marosi, Gy., Czigány, T.: Recycled PET foaming: supercritical carbon dioxide assisted extrusion with real-time quality monitoring. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, megjelenés alatt

3. téziscsoport a PET mátrixú kompozitokról

3.1. tézis

Szakító és Charpy-féle bemetszett ütvehajlító vizsgálatokkal kimutattam, hogy PET/PE blendekben a fázisinverzió közelében kialakuló kettős-folytonos szerkezet jelentősen növelte mind a statikus húzószilárdságot és rugalmassági moduluszt, mind az ütőszilárdságot, a blendet alkotó polimerek tulajdonságaihoz képest, azonban 9,1V% üvegszállal erősített PET/PE hibridkompozitokban a kettős-folytonos szerkezet nem játszik olyan jelentős szerepet a

mechanikai tulajdonságok alakulásában, mint az erősítetlen blendekben. Ennek oka az, hogy az erősítetlen blendéknél a kettős-folytonos hálóként rendeződő fázisok jelentősen megnövelik a repedés útját, illetve a fázisok közötti súrlódás növeli az igénybevétel során elnyelt energiát, az üvegszál erősítés viszont jelentősen merevíti a szerkezetet, így a kettős-folytonos szerkezet nem tud lényegesen több energiát elnyelni, mint a diszpergált eloszlások. Csepplehúzó vizsgálatokkal igazoltam, hogy a felhasznált üvegszál jobban kapcsolódik a PET-hez, mint a PE-hez, ezért a PET kis térfogataránynál is kapcsolatba kerül az üvegszálakkal, nagy részben beburkolva azokat, így – a polimerek közötti gyenge kapcsolódás miatt – rontja terhelésfelvevő tulajdonságukat.

3.2. tézis

Elektronikai célú felhasználásra alkalmas, UL94 szabvány szerinti V0 besorolású, halogénmentesen égésgátolt nanokompozitokat fejlesztettem újrahasznosított PET alapanyagból. Különböző felületkezelésű nano-agyagásványokat alkalmazva bebizonyítottam, hogy bár exfoliáció/interkaláció egyik esetben sem alakult ki, az eltérő eloszlatottság jelentős hatással van a kompozitok mechanikai és éghetőségi tulajdonságaira. Pásztázó elektronmikroszkópos és energiadiszipperzív röntgen spektrométeres vizsgálatokkal kimutattam, hogy a felületkezelés nélküli természetes montmorillonit az ömledékkeverés során jobban diszpergálódik az újrahasznosított PET mátrixban, mint az organofilizált agyagásvány, amelynek a szerves felületkezelése – az elvégzett termogravimetriai analízis alapján – a kompozit feldolgozási hőmérsékletén károsodik. Vizsgálatokkal igazoltam, hogy a kezeletlen és az organofilizált agyagásványokat 1% adalékolási aránynál összehasonlítva a jobb eloszlatottság nem csak az előállított nanokompozit hajlítószilárdságát és merevségét növeli hatékonyabban, hanem 4% alumínium-trisz-(dietilfoszfínát) égésgátlóval történő kombinálás esetén az égésgátlási tulajdonságokat (gyulladás idő, összes hőkibocsátás, csepegtető gyújtó hatás) is kedvezően befolyásolja.

A téziscsoportot alátámasztó publikációk:

- P.3.1. **Ronkay, F.:** Influence of short glass fiber reinforcement on the morphology development and mechanical properties of PET/HDPE blends. *Polymer Composites*, 32 (2011), 586-595. (IF=1,231)
- P.3.2. Dobrovsky, K., **Ronkay, F.:** Effects of phase inversion on molding shrinkage, mechanical, and burning properties of injection-molded PET/HDPE and PS/HDPE polymer blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56 (2017), 1147-1157. (IF=1,655)

- P.3.3. Molnár, B., **Ronkay, F.**: Effect of solid-state polycondensation on morphological and mechanical properties of recycled polyethylene-terephthalate. *Polymer Bulletin*, 76 (2019), 2387-2398. (IF=2,014)
- P.3.4. **Ronkay, F.**, Molnár, B., Szalay, F., Nagy, D., Bodzay, B., Sajó, I.E., Bocz, K.: Development of flame-retarded nanocomposites from recycled PET bottles for the electronics industry. *Polymers*, 11 (2019) (IF=3,426)
- P.3.5. Bocz, K., **Ronkay, F.**, Decsov, K., Molnár, B., Marosi, Gy.: Application of low-grade recycle to enhance reactive toughening of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 185 (2021), Article number: 109505. (IF=4,032 - 2019)

4. tézis a PET tengeri körülmények között történő öregedéséről

Az általam fejlesztett tengerfelszíni környezetet szimuláló mesterséges öregítés során végzett rendszeres vizsgálatokkal kimutattam, hogy a molekulatömeget jellemző határviszkozitás (IV) érték a 0-2520 h intervallumban az idő függvényében alulról korlátos exponenciális jellegű csökkenést mutat a (t.4) összefüggés szerint:

$$IV = IV_0 - IV_{\Delta, \infty}(1 - e^{-kt}), \quad (t.4)$$

ahol IV [dl/g] a t időpontban mérhető határviszkozitás érték; IV_0 [dl/g] a kezdeti IV , értéke 0,77 dl/g; t [h] a xenon kamrában – 300-800 nm hullámhossztartományra vonatkozó 600 W/m² besugárzási intenzitásnál – töltött idő; k [1/h] az arányossági tényező, értéke 0,0018; $IV_{\Delta, \infty}$ [dl/g] az elméleti végtelen időnél várható IV csökkenés, értéke 0,20 dl/g. Az illesztés jóságát jellemző átlagos hiba értéke 0,007 dl/g.

DSC vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy a (t.4) összefüggéssel leírt degradáció kezdeti intenzívebb szakaszában a rövidülő molekulaláncok kristályosodási hajlama nagyobb. A (t.4) függvény változásának időben csökkenő intenzitását, illetve alsó korlátját két tényezőre veztettem vissza: egyfelől Raman-spektroszkópiával bizonyítottam, hogy besugárzás hatása nem homogén a PET palackok falában, a keresztmetszet középső területén a károsodás mértéke elhanyagolható; másfelől a palackok 30-33% feletti kristályos részaránya gátolta a degradációs reakciókhoz szükséges molekuláris diffúziós folyamatokat.

Termékgyártási kísérletekkel igazoltam, hogy az IV csökkenést leíró függvény alsó korlátjának számító 0,56 dl/g értékű anyag, fizikai módszerekkel (extrudálással, fröccsöntéssel, illetve 3D nyomtatással) újrahasznosítható.

A tézist alátámasztó publikáció:

- P.4.1. **Ronkay, F.**, Molnár, B., Gere, D., Czigány, T.: Plastic waste from marine environment: possible routes for recycling. *Waste Management*, 119 (2021), 101-110. (IF=5,448 - 2019)

4.2. Gyakorlati hasznosulás

Kutatásaim során elért tudományos eredményeim a PET újrahasznosításhoz kapcsolódó iparágban több hazai vállalatnál hasznosultak. Részt vettem technológiai gépsorok kiválasztásában és beüzemelésében, vizsgálati módszereket fejlesztettem és minőségirányítási rendszereket dolgoztam ki, továbbá alapanyagokat fejlesztettem reciklált PET-ből, amelyekből ipari körülmények között termékeket is gyártottam. Az eredményekre alapozva szabadalom is született, ami jelenleg elbírálás alatt áll. Eredményeim gyakorlati hasznosulásra a **XII. Mellékletben** mutatok be példákat.

4.3. További megoldásra váró feladatok

Az értekezés eredményei alapján számos továbblépési lehetőség adódik. Ezek közül az alábbiakat emelném ki, pontokba foglalva:

1. Eddigi kísérleteim során a PET ömledék állapotból kiinduló izoterm kristályosításának hatásait vizsgáltam. További feladat az izoterm kristályosítás hatását tanulmányozni a gyors-hűtéssel megdermesztett, amorf kiinduló állapotú anyagra. Ezzel lehetőség nyílna további ipari technológiákat közelítő modell kidolgozására.
2. PET/poliolefin, illetve PET/kopolimer blendek további fejlesztése kompatibilizálószer alkalmazásával, szívósság, illetve ütésállóság növelése érdekében.
3. Égésgátolt reciklált PET habok előállítása, az eddig elért eredmények kombinálásával.
4. A PET habosításának ipari megvalósítása. A megvalósított laboratóriumi kísérletek alapján meghatározásra került az alkalmazandó habosítószer típusa (fizikai, scCO_2) és a bemenő anyag szükséges IV értéke (0,75 dl/g), ezek alapján a Jász-Plasztik Kft. megtette az első lépéseket (áránlatok bekérése) a technológia megvalósítása irányába.
5. Öregített, illetve környezeti hatásoknak kitett PET hulladék mechanikai tulajdonságainak kompenzálása molekulalánc növelési lehetőségekkel.

Irodalomjegyzék

1. Whinfield, J.R., Dickson, J.T.: Polymeric linear terephthalic esters. Patent Nr. 578 079 ICI, (1941).
2. Gyimesi, G.: Műanyag-feldolgozás Magyarországon 2003-ban. Műanyag és Gumi. 41, 249–258 (2004).
3. Buzási, L.: Műanyag-feldolgozás Magyarországon 2007-ben. Műanyag és Gumi. 45, 210–217 (2008).
4. Buzási, L.: Magyarország műanyagipara 2016-ban (II.). Polimerek. 3, 232–237 (2017).
5. Buzási, L.: Magyarország műanyagipara 2017-ben. Polimerek. 4, 208–2018 (2018).
6. Buzási, L.: Magyarország műanyagipara 2018-ban. Polimerek. 5, 589–599 (2019).
7. Buzási, L.: Magyarország műanyagipara 2019-ben. Polimerek. 6, 977–987 (2020).
8. Ronkay, F., Kasza, D.: Reciklált PET műszaki alkalmazhatósága. Műanyag és Gumi. 51, 88–91 (2014).
9. Zhang, H., Wen, Z.-G.: The consumption and recycling collection system of PET bottles: A case study of Beijing, China. Waste Manag. 34, 987–998 (2014).
10. Shena, L., Worrell, E., Pate, M.K.: Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to fibre recycling. Resour. Conserv. Recycl. 55, 34–52 (2010).
11. Welle, F.: Twenty years of PET bottle to bottle recycling – An overview. Conserv. Recycl. 55, 865–875 (2011).
12. Research and Markets: PET Bottle Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2019-2024. , Dublin (2019).
13. Mishra, B., Gupta, M.K.: Performance study on bituminous concrete mixes using varying content and sizes of shredded polyethylene terephthalate. J. Mater. Civ. Eng. 33, 04020436 (2021).
14. 2012. évi CLXXXV. Törvény a hulladékról.
15. 2016. évi LXXXIX. Törvény a hulladékról szóló 2012. évi CLXXXV. törvény módosításáról.
16. Az Európai Parlament és a Tanács 2008/98/EK irányelve a hulladékokról és egyes irányelvek hatályon kívül helyezéséről.
17. Horvath, T., Marossy, K., Szabo, T., Roman, K., Zsoldos, G., Szabone Kollar, M.: The mechanical properties of polyethylene-terephthalate (PET) and polylactic-acid (PDLLA and PLLA), the influence of material structure on forming. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 426, (2018).
18. 2020. évi XCI. törvény egyes egyszer használatos műanyagok forgalomba hozatalának betiltásáról.
19. <https://www.penzcentrum.hu/vallalkozas/szentkiralyi-vezer-betettdijas-lehet-a-pet-palack-targyalnak-a-torvenyjavaslatrol.1097266.html> Elérés: 2020. 07. 31.
20. Czigány, T.: „A Jó, a Rossz és a Csúf” – (Mű)Egyetemről a (Mű)Anyagokig – Czigány Tibor rendes tag MTA székfoglaló előadása. (2019).
21. Kollár, L.: Koncepció a Magyar Tudományos Akadémia főtitkári tisztségének betöltéséhez. (2020).
22. Stokes, D.E.: Pasteur’s Quadrant: Basic Science and Technological Innovation. By . Washington, DC: Brookings Institution,. Brookings Institution Press, Washington, DC (1998).
23. <https://assets.theoceancleanup.com> Elérés: 2020. 07. 31.
24. Ravindranath, K., Mashelkar, R.A.: Polyethylene terephthalate-I. Chemistry, thermodynamics and transport properties. Chem. Eng. Sci. 41, 2197–2214 (1986).
25. Bánhegyi, G.: Poli(etilén-tereftalát) (PET) újrafeldolgozása a tulajdonságok javításával. Műanyag és Gumi. 42, 1–8 (2005).

26. Peacock, A.J., Calhoun, A.: Polymer Chemistry. Properties and Application. Hanser, Munich (2006).
27. ASTM D4603: Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer. (2015).
28. de P. Daubeny, R., Bunn, C.W.: The crystal structure of polyethylene-terephthalate. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 226, 531–542 (1954).
29. Liu, J., Geil, P.H.: Crystal structure and morphology of poly(ethylene terephthalate) single crystals prepared by melt polymerization. *J. Macromol. Sci. - Phys.* 36, 61–85 (1997).
30. Sirelli, L., Pereira, R.A., Perez, C.A., Dias, M.L.: Thermal behavior of poly(ethylene terephthalate) crystalline and amorphous phases by wide angle X-ray scattering. *J. Macromol. Sci. - Phys.* 45 B, 343–359 (2006).
31. Fakirov, S., Fischer, E.W., Schmidt, G.F.: Unit cell dimensions of poly(ethylene terephthalate). *Die Makromol. Chemie.* 176, 2459–2465 (1975).
32. De, R., Daubeny, P., Bunn, C.W., Brown, C.J.: The crystal structure of polyethylene terephthalate. *Source Proc. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci. Proc. R. Soc. London. Ser. A.* 226, 531–542 (1954).
33. Göltner, W.: Solid-State Polycondensation of Polyester Resins: Fundamentals and Industrial Production. In: Scheirs, J. and Long, T.E. (eds.) *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. pp. 195–239. John Wiley and Sons, Chichester (2003).
34. Cobbs, W.H., Burton, R.L.: Crystallization of polyethylene- terephthalate. *J. Polym. Sci.* 10, 275–290 (1953).
35. Schmidt, P.G.: Polyethylene terephthalate-structural studies. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* 1, 1271–1292 (1963).
36. Szegő, L.: *Modified polyethylene-terephthalate fibers*. Springer, Berlin, Heidelberg (1979).
37. Jabarin, S.A.: Crystallization kinetics of polyethylene-terephthalate. I. Isothermal crystallization from the melt. *J. Appl. Polym. Sci.* 34, 85–96 (1987).
38. Chen, Z.: *The Crystallization of Poly (ethylene terephthalate) Studied by Thermal Analysis and FTIR Spectroscopy* Doctor of Philosophy. University of Birmingham, (2012).
39. Culbert, B., Christel, A.: Continuous Solid-state Polycondensation of Polyesters. In: *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. John Wiley and Sons, Chichester (2003).
40. Hu, Y.S., Liu, R.Y.F., Zhang, L.Q., Rogunova, M., Schiraldi, D.A., Nazarenko, S., Hiltner, A., Baer, E.: Oxygen transport and free volume in cold-crystallized and melt-crystallized poly(ethylene-naphthalate). *Macromolecules.* 35, 7326–7337 (2002).
41. Gueguen, O., Ahzi, S., Makradi, A., Belouettar, S.: A new three-phase model to estimate the effective elastic properties of semi-crystalline polymers: Application to PET. *Mech. Mater.* 42, 1–10 (2010).
42. Wunderlich, B.: The ATHAS database on heat capacities of polymers. *Pure Appl. Chem.* 67, 1019–1026 (1995).
43. Rastogi, R., Vellinca, W.P., Rastogi, S., Schick, C., Meijer, H.E.H.: The three-phase structure and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42, 2092–2106 (2004).
44. Demirel, B., Yaraş, A., Elçiçek, H.: Crystallization behavior of PET materials. *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg. Cilt.* 13, 26–35 (2011).
45. Perez, M.: Gibbs-Thomson effects in phase transformations. *Ser. Mater.* 52, 709–712 (2005).
46. CROW's Polymer Physics: Gibbs-Thomson Equation Effect of Crystal Size on Melting Point. Elérés: 2020. 07. 28., <http://polymerdatabase.com/polymer physics/Gibbs-Thomson.html>.
47. Kaptay, G.: The Gibbs equation versus the Kelvin and the Gibbs-Thomson equations to describe

- nucleation and equilibrium of nano-materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 2625–2633 (2012).
48. Hoffman, J.D., Weeks, J.J.: Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 66A, 13–28 (1962).
 49. Lu, X., Hay, J.: The effect of physical aging on the rates of cold crystallization of poly(ethylene terephthalate). 41, 7427–7436 (2000).
 50. Lu, X., Hay, J.: Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate). *Polymer (Guildf)*. 42, 9423–9431 (2001).
 51. Marand, H., Xu, J., Srinivas, S.: Determination of the equilibrium melting temperature of polymer crystals: linear and nonlinear Hoffman-Weeks extrapolations. *Macromolecules*. 31, 8219–8229 (1998).
 52. Flory, P.J., Vrij, A.: Melting points of linear-chain homologs. The normal paraffin hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3548–3553 (1963).
 53. Sanchez, I.C., Colson, J.P., Eby, R.K.: Theory and observations of polymer crystal thickening. *J. Appl. Phys.* 44, 4332–4339 (1973).
 54. Boyd, R.H.: Relaxation processes in crystalline polymers: molecular interpretation - a review. *Polymer (Guildf)*. 26, 1123–1133 (1985).
 55. Kong, Y., Hay, J.N.: Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate). *Polymer (Guildf)*. 44, 623–633 (2003).
 56. Baldenegro-Perez, L.A., Navarro-Rodriguez, D., Medellin-Rodriguez, F.J., Hsiao, B., Avila-Orta, C.A., Sics, I.: Molecular weight and crystallization temperature effects on poly(ethylene terephthalate) (PET) homopolymers, an isothermal crystallization analysis. *Polymers (Basel)*. 6, 583–600 (2014).
 57. Tan, S., Su, A., Li, W., Zhou, E.: The crystallization behavior of the metastable melts of poly(ethylene terephthalate) from the multiple melting process. *Macromol. Rapid Commun.* 19, 11–14 (1998).
 58. Lauritzen, J.I., Hoffman, J.D.: Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. a-Physics Chem.* 64, 73–102 (1960).
 59. Armitstead, K., Goldbeck-Wood, G., Keller, A.: Polymer crystallization theories. *Macromol. Synth. Order Adv. Prop.* 100, 219–312 (1992).
 60. Xu, K.L., Guo, B.H., Reiter, R., Reiter, G., Xu, J.: Simulation of secondary nucleation of polymer crystallization via a model of microscopic kinetics. *Chinese Chem. Lett.* 26, 1105–1108 (2015).
 61. 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).
 62. Toda, A., Taguchi, K., Nozaki, K., Guan, X., Hu, W., Furushima, Y., Schick, C.: Crystallization and melting of poly(butylene terephthalate) and poly(ethylene terephthalate) investigated by fast-scan chip calorimetry and small angle X-ray scattering. *Polymer (Guildf)*. 192, 122303 (2020).
 63. Strobl, G.: From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *Eur. Phys. J. E.* 3, 165–183 (2000).
 64. Avrami, M.: Kinetics of phase change. I: General theory. *J. Chem. Phys.* 7, 1103–1112 (1939).
 65. Avrami, M.: Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.* 8, 212–224 (1940).
 66. Avrami, M.: Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. *J. Chem. Phys.* 9, 177–184 (1941).
 67. Van Antwerpen, F., Van Krevelen, D.W.: Influence of crystallization temperature, molecular weight and additives on the crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci.* 10, 2423–2435 (1972).
 68. Wurm, A., Schick, C.: Development of thermal stability of polymer crystals during isothermal

- crystallization. *E-Polymers*. 2, 1–15 (2002).
69. Zhou, C., Clough, S.B.: Multiple melting endotherms of poly(ethylene terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* 28, 65–68 (1988).
 70. Raheil, M. Al: Morphology and crystallization poly(ethylene terephthalate). *Polym. Int.* 35, 189–195 (1994).
 71. Medellín-Rodríguez, F.J., Phillips, P.J., Lin, J.S.: Melting behavior of high-temperature polymers. *Macromolecules*. 29, 7491–7501 (1996).
 72. Rodríguez, F., Phillips, P.J., Lin, J., Campos, R.: The triple melting behavior of poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 35, 1757–1774 (1997).
 73. Roeninckx, G., Reynaers, H., Berghmans, H., Smets, G.: Morphology and melting behavior of semicrystalline poly(ethylene terephthalate). II. Annealed PET. 18, (1980).
 74. Awaja, F., Pavel, D.: Recycling of PET. *Eur. Polym. J.* 41, 1453–1477 (2005).
 75. Xanthos, M., Dhavalikar, R., Tan, V., Dey, S.K., Yilmazer, U.: Properties and applications of sandwich panels based on PET foams. *J. Reinf. Plast. Compos.* 20, 786–793 (2001).
 76. Pál, K.: Műanyaghabok. *Műanyagipari Szle.* 3, 1–10 (2006).
 77. Füzesi, L.: Új termékek struktúrabszerkezettel. *Műanyagipari Szle.* 12, 1–4 (2015).
 78. Csutorka, L.: Fröccsöntés és extrudálás kémiai habosítószerekkel. *Műanyagipari Szle.* 9, 54–57 (2012).
 79. Matuana, L.M., Faruk, O., Diaz, C.A.: Cell morphology of extrusion foamed poly(lactic-acid) using endothermic chemical foaming agent. *Bioresour. Technol.* 100, 5947–5954 (2009).
 80. Czvikovszky, T., Gaál, J., Nagy, P.: *A polimertechnika alapjai*. Műegyetemi Kiadó, Budapest (2000).
 81. Klempner, D., Sendjarevic, V.: *Polymeric Foams and Foam Technology*. Hanser Publishers, Munich (2004).
 82. Zhong, H., Xi, Z., Liu, T., Xu, Z., Zhao, L.: Integrated process of supercritical CO₂-assisted melt polycondensation modification and foaming of poly(ethylene terephthalate). *J. Supercrit. Fluids*. 74, 70–79 (2013).
 83. Michaeli, W., Kropp, D., Heinz, R., Schumacher, H.: Foam Extrusion Using Carbon Dioxide as a Blowing Agent. In: Lee, S., Scholz, K.D., and Lee, S. (eds.) *Polymeric Foams*. CRC Press, Boca Raton (2008).
 84. Xia, T., Xi, Z., Yi, X., Liu, T., Zhao, L.: Melt foamability of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites prepared by extrusion blending in the presence of pyromellitic dianhydride. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 6922–6931 (2015).
 85. Pál, K.: A habfröccsöntésről. *Műanyagipari Szle.* 11, 281–286 (2014).
 86. Hachmann, A.: Schäume mit Ambitionen. *Optimierte Werkstoffe und Anwendungen für MuCell-Technologie*. *Plastverarbeiter*. 56, 66–68 (2008).
 87. <https://trexel.com/technology-solutions/mucell/> Elérés: 2020. 08. 11.
 88. Eaves, D. ed: *Handbook of Polymer Foams*. Rapra, Shawbury (2004).
 89. Litauszki, K., Kmetty, Á., Bárány, T.: Politejsav alapú bio-habok fejlesztése expandálható mikrokapszula felhasználásával. *Polimerek*. 4, 316–321 (2018).
 90. Suethao, S., Shah, D.U., Smitthipong, W.: Recent Progress in Processing Functionally Graded Polymer Foams. *Materials (Basel)*. 13, 4060 (2020).
 91. Ge, Y., Lu, J., Liu, T.: Analysis of bubble coalescence and determination of the bubble radius for long-chain branched poly(ethylene terephthalate) melt foaming with a pressure balanced bubble-growth model. *AIChE J.* 66, (2020).
 92. Favelukis, M., Zhang, Z., Pai, V.: On the growth of a non-ideal gas bubble in a solvent-polymer solution. *Polym. Eng. Sci.* 40, 1350–1359 (2000).

93. Elshereef, R., Vlachopoulos, J., Elkamel, A.: Comparison and analysis of bubble growth and foam formation models. *Eng. Comput.* 27, 387–408 (2010).
94. Coccorullo, I., Maio, L. Di, Montesano, S., Incarnato, L.: Theoretical and experimental study of foaming process with chain extended recycled PET. *Express Polym. Lett.* 3, 84–96 (2009).
95. Feng, J.J., Bertelo, C.A.: Prediction of bubble growth and size distribution in polymer foaming based on a new heterogeneous nucleation model. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* 48, 439–462 (2004).
96. Leslie, J.P., Lane, C., Grant, P.R.: Melt strength improvement of PET. Patent Nr. US4,145,466, (1977).
97. Zhong, H., Xi, Z., Liu, T., Zhao, L.: In-situ polymerization-modification process and foaming of poly(ethylene terephthalate). *Chinese J. Chem. Eng.* 21, 1410–1418 (2013).
98. Ronkay, F., Molnár, B., Dogossy, G.: The effect of mold temperature on chemical foaming of injection molded recycled polyethylene-terephthalate. *Thermochim. Acta.* 651, 65–72 (2017).
99. Ronkay, F., Molnár, B.: Time dependence of morphology and mechanical properties of injection molded recycled PET. *Int. Polym. Process.* 32, 203–208 (2017).
100. Kruse, M., Wang, P., Shah, R.S., Wagner, M.H.: Analysis of high melt-strength poly(ethylene terephthalate) produced by reactive processing by shear and elongational rheology. *Polym. Eng. Sci.* 59, 396–410 (2019).
101. Szabó, V., Dogossy, G.: Recycling of mineral water bottles with chemical foaming. *Acta Tech. Jaurinensis.* 10, 157–167 (2017).
102. Wang, Y.J., Chen, S.C., Guang, S.S., Wang, Y., Zhang, X.M., Chen, W.X.: Continuous post-polycondensation of high-viscosity poly(ethylene terephthalate) in the molten state. *J. Appl. Polym. Sci.* 136, 1–12 (2019).
103. Xanthos, M., Young, M.-W., Karayannidis, G.P., Bikiaris, D.N.: Reactive modification of polyethylene-terephthalate with polyepoxides. *Polym. Eng. Sci.* 41, 643–655 (2001).
104. Awaja, F., Daver, F., Kosior, E.: Recycled poly(ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process. *Polym. Eng. Sci.* 44, 1579–1587 (2004).
105. Liu, B., Xu, Q.: Effects of bifunctional chain extender on the crystallinity and thermal stability of PET. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 1, 9–15 (2013).
106. Wang, K., Qian, J., Lou, F., Yan, W., Wu, G., Guo, W.: The effects of two-step reactive processing on the properties of recycled poly(ethylene terephthalate). *Polym. Bull.* 74, 2479–2496 (2017).
107. Xanthos, M., Zhang, Q., Dey, S.K., Li, Y., Yilmazer, U., O'Shea, M.: Effects of resin rheology on the extrusion foaming characteristics of PET. *J. Cell. Plast.* 34, 498–510 (1998).
108. Yan, H., Yuan, H., Gao, F., Zhao, L., Liu, T.: Modification of poly(ethylene terephthalate) by combination of reactive extrusion and followed solid-state polycondensation for melt foaming. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, n/a-n/a (2015).
109. Bocz, K., Molnár, B., Marosi, G., Ronkay, F.: Preparation of low-density microcellular foams from recycled PET modified by solid state polymerization and chain extension. *J. Polym. Environ.* 27, 343–351 (2019).
110. Fan, C., Wan, C., Gao, F., Huang, C., Xi, Z., Xu, Z., Zhao, L., Liu, T.: Extrusion foaming of poly(ethylene terephthalate) with carbon dioxide based on rheology analysis. *J. Cell. Plast.* 52, 277–298 (2016).
111. Japon, S., Boogh, L., Leterrier, Y., Manson, J.-A.: Reactive processing of poly(ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives. *Polymer (Guildf.)* 41, 5809–5818 (2000).
112. Xiao, L., Wang, H., Qian, Q., Jiang, X., Liu, X., Huang, B., Chen, Q.: Molecular and structural analysis of epoxide-modified recycled poly(ethylene terephthalate) from rheological data. *Polym. Eng. Sci.* 52, 2127–2133 (2012).
113. Karayannidis, G.P., Kokkalas, D.E., Bikiaris, D.N.: Solid-state polycondensation of

- poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. I. J. Appl. Polym. Sci. 50, 2135–2142 (1993).
114. Karayannidis, G.P., Kokkalas, D.E., Bikiaris, D.N.: Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. II. J. Appl. Polym. Sci. 56, 405–410 (1995).
 115. Karayannidis, G.P., Kokkalas, D.E., Bikiaris, D.N.: Solid-state Polycondensation of Poly (Ethylene Terephthalate) Recycled from Postconsumer. J. Appl. Polym. Sci. 50, 2135–2142 (1993).
 116. Zhao, J., Xiao, H., Qiu, G., Zhang, Y., Huang, N., Tang, Z.: Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) modified with isophthalic acid: Kinetics and simulation. Polymer (Guildf). 46, 7309–7316 (2005).
 117. Zhi-Lian, T., Gao, Q., Nan-Xun, H., Sironi, C.: Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate): Kinetics and mechanism. J. Appl. Polym. Sci. 57, 473–485 (1995).
 118. Wang, X.Q., Deng, D.C.: A comprehensive model for solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate): Combining kinetics with crystallization and diffusion of acetaldehyde. J. Appl. Polym. Sci. 83, 3133–3144 (2002).
 119. Hagen, R.: Modeling and Calculation of Reactions and Transport Mechanism in Solid State Polycondensation and their Industrial Applications. Ph.D. Thesis. Technical University of Berlin, (1993).
 120. Scheirs, J., Long, T.E.: Modern polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. John Wiley and Sons, Chichester (2003).
 121. Baldwin, D.F., Shimbo, M., Suh, N.P.: The role of gas dissolution and induced crystallization during microcellular polymer processing: A study of poly (ethylene terephthalate) and carbon dioxide systems. J. Eng. Mater. Technol. 117, 62–74 (1995).
 122. Japon, S., Leterrier, Y., Manson, J.A.E.: Recycling of poly(ethylene terephthalate) into closed-cell foams. Polym. Eng. Sci. 40, 1942–1952 (2000).
 123. Xanthos, M., Yilmazer, U., Quintans, J.: Melt viscoelasticity of polyethylene-terephthalate resins for low density extrusion foaming. Polym. Eng. Sci. 40, 554–566 (2000).
 124. Guan, R., Wang, B., Lu, D., Fang, Q., Xiang, B.: Microcellular thin PET sheet foam preparation by compression molding. J. Appl. Polym. Sci. 93, 1698–1704 (2004).
 125. Di Maio, L., Coccorullo, I., Montesano, S., Incarnato, L.: Chain extension and foaming of recycled PET in extrusion equipment. Macromol. Symp. 228, 185–200 (2005).
 126. Sorrentino, L., Di Maio, E., Iannace, S.: Poly(ethylene terephthalate) foams: Correlation between the polymer properties and the foaming process. J. Appl. Polym. Sci. 116, 27–35 (2010).
 127. Xia, T., Xi, Z., Liu, T., Pan, X., Fan, C., Zhao, L.: Melt foamability of reactive extrusion-modified poly(ethylene terephthalate) with pyromellitic dianhydride using supercritical carbon dioxide as blowing agent. Polym. Eng. Sci. 55, 1528–1535 (2014).
 128. Liu, H., Wang, X., Liu, W., Liu, B., Zhou, H.: Reactive modification of poly(ethylene terephthalate) and its foaming behavior. Cell. Polym. 33, 189–212 (2014).
 129. Li, J., Tang, S., Wu, Z., Zheng, A., Guan, Y., Wei, D.: Branching and cross-linking of poly(ethylene terephthalate) and its foaming properties. Polym. Sci. Ser. B. 59, 164–172 (2017).
 130. Szabó, V.A., Dogossy, G.: Investigation of Flame Retardant rPET Foam. Period. Polytech. Mech. Eng. 64, 81–87 (2019).
 131. Lai, C.-C.C., Yu, C.-T.T., Wang, F.-M.M., Hsiao, H.-T.T., Liang, W.-C.C., Ho, Y.-H.H., Teng, W.-F.F., Liu, L.-C.C., Chen, C.-M.M.: Preparation of recycled polyethylene terephthalate composite foams and their feasible evaluation for electronic packages. Polym. Test. 74, 1–6 (2019).
 132. Yao, S., Hu, D., Xi, Z., Liu, T., Xu, Z., Zhao, L.: Effect of crystallization on tensile mechanical properties of PET foam: Experiment and model prediction. Polym. Test. 90, 106649 (2020).

133. Jiang, X.L., Luo, S.J., Sun, K., Chen, X.D.: Effect of nucleating agents on crystallization kinetics of PET. *Express Polym. Lett.* 1, 245–251 (2007).
134. Bocz, K., Tábi, T., Vadas, D., Sauceau, M., Fages, J., Marosi, G.: Characterisation of natural fibre reinforced PLA foams prepared by supercritical CO₂ assisted extrusion. *Express Polym. Lett.* 10, 771–779 (2016).
135. Vassiliou, A.A., Chrissafis, K., Bikiaris, D.N.: In situ prepared PET nanocomposites: Effect of organically modified montmorillonite and fumed silica nanoparticles on PET physical properties and thermal degradation kinetics. *Thermochim. Acta.* 500, 21–29 (2010).
136. Vadas, D., Igricz, T., Sarazin, J., Bourbigot, S., Marosi, G., Bocz, K.: Flame retardancy of microcellular poly(lactic-acid) foams prepared by supercritical CO₂-assisted extrusion. *Polym. Degrad. Stab.* 153, 100–108 (2018).
137. Del Mar Castro López, M., Ares Pernas, A.I., Abad López, M.J., Latorre, A.L., López Vilarino, J.M., González Rodríguez, M.V.: Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material. *Mater. Chem. Phys.* 147, 884–894 (2014).
138. Itim, B., Philip, M.: Effect of multiple extrusions and influence of PP contamination on the thermal characteristics of bottle grade recycled PET. *Polym. Degrad. Stab.* 117, 84–89 (2015).
139. Ronkay, F., Czigány, T.: Development of composites with recycled PET matrix. *Polym. Adv. Technol.* 17, 830–834 (2006).
140. Dairi, B., Djidjelli, H., Boukerrou, A., Migneault, S., Koubaa, A.: Morphological, mechanical, and physical properties of composites made with wood flour-reinforced polypropylene/recycled poly(ethylene-terephthalate) blends. *Polym. Compos.* 38, 1749–1755 (2017).
141. Ronkay, F.: Influence of short glass fiber reinforcement on the morphology development and mechanical properties of PET/HDPE blends. *Polym. Compos.* 32, 586–595 (2011).
142. Romhány, G., Wu, C.M., Lai, W.Y., Karger-Kocsis, J.: Fracture behavior and damage development in self-reinforced PET composites assessed by located acoustic emission and thermography: Effects of flame retardant and recycled PET. *Compos. Sci. Technol.* 132, 76–83 (2016).
143. Supaphorn, T., Takanori, N., Wiranphat, T., Hiroyuki, I., Masayuki, O., Hiroyuki, H.: Effect of ammonium polyphosphate and fillers on flame retardant and mechanical properties of recycled PET injection molded. *Polym. Adv. Technol.* 28, 979–985 (2015).
144. Zare, Y.: Recent progress on preparation and properties of nanocomposites from recycled polymers: A review. *Waste Manag.* 33, 598–604 (2013).
145. Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E., Weinberg, M.: Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles. *Polymer (Guildf.)* 40, 2347–2365 (1999).
146. Yamaoka, I.: Effects of morphology on the toughness of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer/ methyl methacrylate-styrene copolymer blends. *Polymer (Guildf.)* 39, 1765–1778 (1998).
147. Veenstraa, H., Verkooijena, P.C.J., van Lenta, B.J.J., van Dama, J., de Boera, A.P., Nijhofb, A.P.H.J.: On the mechanical properties of co-continuous polymer blends: experimental and modelling. *Polymer (Guildf.)* 41, 1817–1826 (2000).
148. Jang, J., Lee, D.K.: Oxygen barrier properties of biaxially oriented polypropylene/polyvinyl alcohol blend films. *Polymer (Guildf.)* 45, 1599–1607 (2004).
149. Xu, X., Ding, Y., Qian, Z., Wang, F., Wen, B., Zhou, H., Zhang, S., Yang, M.: Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. *Polym. Degrad. Stab.* 94, 113–123 (2009).
150. Matkó, S., Répási, I., Szabó, A., Bodzay, B., Anna, P., Marosi, G.: Fire retardancy and environmental assessment of rubbery blends of recycled polymers. *Express Polym. Lett.* 2, 126–

- 132 (2008).
151. Mamoor, G.M., Shahid, W., Mushtaq, A., Amjad, U., Mehmood, U.: Recycling of mixed plastics waste containing polyethylene, polyvinylchloride and polyethylene-terephthalate. *Chem. Eng. Res. Bull.* 16, 25–32 (2013).
 152. Araujo, L.M.G., Morales, A.R.: Compatibilization of recycled polypropylene and recycled poly(ethylene terephthalate) blends with SEBS-g-MA. *Polimeros.* 5169, 84–91 (2018).
 153. Harrats, C., Thomas, S., Groeninckx, G. eds: *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*. CRC Press, Boca Raton (2006).
 154. Ziegler, V.E., Wolf, B.A.: On the role of drop break up for coalescence processes and morphology development in polymer blends under shear. *Macromolecules.* 38, 5826–5833 (2005).
 155. Pan, D., Hufenus, R., Qin, Z., Chen, L., Gooneie, A.: Tailored gradient morphologies and anisotropic surface patterns in polymer blends. *Macromol. Mater. Eng.* 304, 1–12 (2019).
 156. Pan, D., Hufenus, R., Qin, Z., Chen, L., Gooneie, A.: Tuning gradient microstructures in immiscible polymer blends by viscosity ratio. *J. Appl. Polym. Sci.* 136, (2019).
 157. Taylor, G.I.: The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 138, 41–48 (1932).
 158. Filippone, G., Netti, P.A., Acierio, D.: Microstructural evolutions of LDPE/PA6 blends by rheological and rheo-optical analyses: Influence of flow and compatibilizer on break-up and coalescence processes. *Polymer (Guildf).* 48, 564–573 (2007).
 159. Macosko, C.W.: Morphology development and control in immiscible polymer blends. *Macromol. Symposium.* 149, 171–184 (2000).
 160. Karger-Kocsis, J., Kalló, A., Kuleznev, V.N.: Phase structure of impact-modified polypropylene blends. *Polymer (Guildf).* 25, 279–286 (1984).
 161. Steinmann, S., Gronski, W., Friedrich, C.: Cocontinuous polymer blends. *Polymer (Guildf).* 42, 6619–6629 (2001).
 162. Galloway, J.A., Koester, K.J., Paasch, B.J., Macosko, C.W.: Effect of sample size on solvent extraction for detecting cocontinuity in polymer blends. *Polymer (Guildf).* 45, 423–428 (2004).
 163. Guerrica-Echevarría, G., Eguiazabal, J.I., Nazabal, J.: Interfacial tension as a parameter to characterize the miscibility level of polymer blends. *Polym. Test.* 19, 849–854 (2000).
 164. Pötschke, P., Paul, D.R.: Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.* 43, 87–141 (2003).
 165. Miles, I.S., Zurek, A.: Preparation, structure, and properties of two-phase co-continuous polymer blends. *Polym. Eng. Sci.* 28, 796–805 (1988).
 166. Willemse, R.C., Speijer, A., Langeraar, A.E., Posthuma De Boer, A.: Tensile moduli of co-continuous polymer blends. *Polymer (Guildf).* 40, 6645–6650 (1999).
 167. Dikobe, D.G., Luyt, A.S.: Morphology and properties of polypropylene/ethylene-vinyl-acetate copolymer/wood powder blend composites. *Express Polym. Lett.* 3, 190–199 (2009).
 168. Kis-Jakab, K., Molnár, T., Varga, C., Bartha, L.: Kompatibilizáló adalékok alkalmazása hulladék PET / HDPE blendek összeférhetőségének javítására. *Műanyag és Gumi.* 51, 389–393 (2014).
 169. Olabisi O: *Handbook of Thermoplastics*. Marcel Dekker, New York (1997).
 170. Ju, M.Y., Chang, F.C.: Compatibilization of PET/PS blends through SMA and PMPI dual compatibilizers. *Polymer (Guildf).* 41, 1719–1730 (2000).
 171. Chen, R.S., Ahmad, S., Gan, S., Salleh, M.N., Ab Ghani, M.H., Tarawneh, M.A.: Effect of polymer blend matrix compatibility and fibre reinforcement content on thermal stability and flammability of eco-composites made from waste materials. *Thermochim. Acta.* 640, 52–61 (2016).
 172. Chen, R.S., Ahmad, S., Gan, S., Ab Ghani, M.H., Salleh, M.N.: Effects of compatibilizer,

- compounding method, extrusion parameters, and nanofiller loading in clay-reinforced recycled HDPE/PET nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 1–9 (2015).
173. Imamura, N., Sakamoto, H., Higuchi, Y., Yamamoto, H., Kawasaki, S., Yamada, K., Nishimura, H., Nishino, T.: Effectiveness of compatibilizer on mechanical properties of recycled PET blends with PE, PP, and PS. *Mater. Sci. Appl.* 05, 548–555 (2014).
 174. Kelnar, I., Sukhanov, V., Rotrekl, J., Kapraľkova, L.: Toughening of recycled poly(ethylene terephthalate) with clay-compatible rubber phase. *J. Appl. Polym. Sci.* 116, 3621–3628 (2010).
 175. Dobrovsky, K., Ronkay, F.: Influence of morphology and compatibilizer on burning behavior of PET/HDPE blend. In: *AIP Conference Proceedings*. p. 080012. , Graz (2016).
 176. Jayanarayanan, K., Thomas, S., Joseph, K.: Effect of compatibilizer on the morphology development, static and dynamic mechanical properties of polymer-polymer composites from LDPE and PET. *Int. J. Plast. Technol.* 19, 84–105 (2015).
 177. Pracella, M., Rolla, L., Chionna, D., Galeski, A.: Compatibilization and properties of poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials. *Macromol. Chem. Phys.* 203, 1473–1485 (2002).
 178. Mondadori, N.M.L., Nunes, R.C.R., Canto, L.B., Zattera, A.J.: Composites of recycled PET reinforced with short glass fiber. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 25, 747–764 (2012).
 179. Rezaeian, I., Jafari, S.H., Zahedi, P., Nouri, S.: An investigation on the rheology, morphology, thermal and mechanical properties of recycled poly(ethylene terephthalate) reinforced with modified short glass fibers. *Polym. Compos.* 30, 993–999 (2009).
 180. Ronkay, F., Czigány, T.: Development of composites with recycled PET matrix. *Polym. Adv. Technol.* 17, 830–834 (2006).
 181. Kráľík, M., Pospíšil, L., Šlouf, M., Mikešová, J., Sikora, A., Šimoník, J., Fortelný, I.: Recycled poly(ethylene-terephthalate) reinforced with basalt fibres: Rheology, structure, and utility properties. *Polym. Compos.* 29, 437–442 (2008).
 182. Giraldi, A.L.F.D.M., Bartoli, J.R., Velasco, J.I., Mei, L.H.I.: Glass fibre recycled poly(ethylene terephthalate) composites: Mechanical and thermal properties. *Polym. Test.* 24, 507–512 (2005).
 183. Tóth, K., Czvikovszky, T., Abd-Elhamid, M.: Radiation-assisted PET recycling using glass fiber reinforcement and reactive additives. *Radiat. Phys. Chem.* 69, 143–147 (2004).
 184. Pegoretti, A., Penati, A.: Recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibres composites: Effects of hygrothermal aging on the thermo-mechanical behaviour. *Polymer (Guildf)*. 45, 7995–8004 (2004).
 185. Cornier-Ríos, H., Sundaram, P.A., Celorie, J.T.: Effect of recycling on material properties of glass-filled polyethylene terephthalate. *J. Polym. Environ.* 15, 51–56 (2007).
 186. Karim, A., Liu, D.W., Douglas, J.F., Nakatani, A.I., Amis, E.J.: Modification of the phase stability of polymer blends by fillers. *Polymer (Guildf)*. 41, 8455–8458 (2000).
 187. Nesterov, A.E., Lipatov, Y.S., Ignatova, T.D.: Effect of an interface with solid on the component distribution in separated phases of binary polymer mixtures. *Eur. Polym. J.* 37, 281–285 (2001).
 188. Huang, Y., Jiang, S., Li, G., Chen, D.: Effect of fillers on the phase stability of binary polymer blends: A dynamic shear rheology study. *Acta Mater.* 53, 5117–5124 (2005).
 189. Huang, J.C.: Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Adv. Polym. Technol.* 21, 299–313 (2002).
 190. Feng, J., Chan, C.M., Li, J.X.: A method to control the dispersion of carbon black in an immiscible polymer blend. *Polym. Eng. Sci.* 43, 1058–1063 (2003).
 191. Persson, A.L., Bertilsson, H.: Morphological changes probed as rheokinetics of whisker- and unfilled polymer blends. *Polymer (Guildf)*. 39, 4183–4190 (1998).
 192. Yamada, K., Thumsorn, S.: Effectiveness of talc filler on thermal resistance of recycled PET blends. *Adv. Mater. Phys. Chem.* 03, 327–331 (2013).

193. Vidotti, S.E., Chinellato, A.C., Hu, G.-H., Pessan, L.A.: Effect of an organo-modified montmorillonite on the barrier properties of PET nanocomposites using a polyester ionomer as a compatibilizing agent. *Mater. Res.* 20, 826–834 (2017).
194. Cho, C., Song, Y., Allen, R., Wallace, K.L., Grunlan, J.C.: Stretchable electrically conductive and high gas barrier nanocomposites. *J. Mater. Chem. C* 6, 2095–2104 (2018).
195. Majdzadeh-Ardakani, K., Zekriardehani, S., Coleman, M.R., Jabarin, S.A.: A novel approach to improve the barrier properties of PET/clay nanocomposites. *Int. J. Polym. Sci.* 2017, 14–17 (2017).
196. Mallakpour, S., Behranvand, V.: Recycled PET/MWCNT-ZnO quantum dot nanocomposites: Adsorption of Cd(II) ion, morphology, thermal and electrical conductivity properties. *Chem. Eng. J.* 313, 873–881 (2017).
197. Farhoodi, M., Mohammadifar, M.A., Mousavi, M., Sotudeh-Gharebagh, R., Emam-Djomeh, Z.: Migration kinetics of ethylene-glycol monomer from PET bottles into acidic food simulant: Effects of nanoparticle presence and matrix morphology. *J. Food Process Eng.* 40, 1–8 (2017).
198. Liu, H., Wang, R., Xu, X.: Thermal stability and flame retardancy of PET/magnesium salt composites. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1466–1470 (2010).
199. Chen, L., Bian, X.C., Yang, R., Wang, Y.Z.: PET in situ composites improved both flame retardancy and mechanical properties by phosphorus-containing thermotropic liquid crystalline copolyester with aromatic ether moiety. *Compos. Sci. Technol.* 72, 649–655 (2012).
200. Brehme, S., Schartel, B., Goebbels, J., Fischer, O., Pospiech, D., Bykov, Y., Döring, M.: Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly(butylene-terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms. *Polym. Degrad. Stab.* 96, 875–884 (2011).
201. Deng, Y., Wang, Y.Z., Ban, D.M., Liu, X.H., Zhou, Q.: Burning behavior and pyrolysis products of flame-retardant PET containing sulfur-containing aryl polyphosphonate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 76, 198–202 (2006).
202. Swoboda, B., Buonomo, S., Leroy, E., Lopez Cuesta, J.M.: Fire retardant poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate/triphenyl-phosphite blends. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 910–917 (2008).
203. Nagy, D., Czél, G.: Égésátolt PET mechanikai vizsgálat. *Műanyag- és Gumiipari Évkönyv.* 16, 96–101 (2018).
204. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.M., Dubois, P.: New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 63, 100–125 (2009).
205. Wu, Z., Xue, M., Wang, H., Tian, X., Ding, X., Zheng, K., Cui, P.: Electrical and flame-retardant properties of carbon nanotube/poly(ethylene terephthalate) composites containing bisphenol-A bis(diphenyl-phosphate). *Polymer (Guildf).* 54, 3334–3340 (2013).
206. Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D.: Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Prog. Polym. Sci.* 35, 902–958 (2010).
207. Sinha Ray, S., Okamoto, M.: Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539–1641 (2003).
208. Zhang, J., Ji, Q., Zhang, P., Xia, Y., Kong, Q.: Thermal stability and flame-retardancy mechanism of poly(ethylene terephthalate)/boehmite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1211–1218 (2010).
209. Bakirtzis, D., Ramani, A., Delichatsios, M.A., Zhang, J.: Structure of the condensed phase and char of fire-retarded PBT nanocomposites by TGA/ATR in N₂. *Fire Saf. J.* 44, 1023–1029 (2009).
210. Bikiaris, D.: Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers. *Thermochim. Acta.* 523, 25–45 (2011).

211. Merijs Meri, R., Zicans, J., Maksimovs, R., Ivanova, T., Kalnins, M., Berzina, R., Japins, G.: Elasticity and long-term behavior of recycled polyethylene-terephthalate (rPET)/montmorillonite (MMT) composites. *Compos. Struct.* 111, 453–458 (2014).
212. Papageorgiou, G.Z., Karandrea, E., Giliopoulos, D., Papageorgiou, D.G., Ladavos, A., Katerinopoulou, A., Achilias, D.S., Triantafyllidis, K.S., Bikiaris, D.N.: Effect of clay structure and type of organomodifier on the thermal properties of poly(ethylene terephthalate) based nanocomposites. *Thermochim. Acta.* 576, 84–96 (2014).
213. Litchfield, D.W., Baird, D.G.: The role of nanoclay in the generation of poly(ethylene terephthalate) fibers with improved modulus and tenacity. *Polymer (Guildf).* 49, 5027–5036 (2008).
214. Lai, M.C., Chang, K.C., Huang, W.C., Hsu, S.C., Yeh, J.M.: Effect of swelling agent on the physical properties of PET-clay nanocomposite materials prepared from melt intercalation approach. *J. Phys. Chem. Solids.* 69, 1371–1374 (2008).
215. Pegoretti, A., Kolarik, J., Peroni, C., Migliaresi, C.: Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties. *Polymer (Guildf).* 45, 2751–2759 (2004).
216. Wang, Y., Gao, J., Ma, Y., Agarwal, U.S.: Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* 37, 399–407 (2006).
217. Xia, Y., Ghasemlou, M., Rubino, M., Auras, R., Baghdachi, J.: Novel active surface prepared by embedded functionalized clays in an acrylate coating. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7, 24944–24949 (2015).
218. Kráčalík, M., Mikešová, J., Puffr, R., Baldrian, J., Thomann, R., Friedrich, C.: Effect of 3D structures on recycled PET/organoclay nanocomposites. *Polym. Bull.* 58, 313–319 (2007).
219. Kracalík, M., Studenovsky, M., Mikesova, J., Kovarova, J., Sikora, A., Thomann, R., Friedrich, C.: Recycled PET-organoclay nanocomposites with enhanced processing properties and thermal stability. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 2092–2100 (2007).
220. Kracalík, M., Studenovsky, M., Mikešová, J., Sikora, A., Thomann, R., Friedrich, C., Fortelny, I., Simonik, J.: Recycled PET nanocomposites improved by silanization of organoclays. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 926–937 (2007).
221. Habibi, S., Rashidi, A., Bazgir, S., Katbab, A.A., Montazer, M.: Preparation and flame retardancy of poly(ethylene terephthalate)/ montmorillonite nanocomposites. *Asian J. Chem.* 21, 4881–4888 (2009).
222. Costache, M.C., Heidecker, M.J., Manias, E., Charles, A.W.: Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants. *Polym. Adv. Technol.* 17, 764–771 (2006).
223. Miranda, D. de A., de Carvalho-Souza, G.F.: Are we eating plastic-ingesting fish? *Mar. Pollut. Bull.* 103, 109–114 (2016).
224. Koelmans, A.A., Besseling, E., Foekema, E., Kooi, M., Mintenig, S., Ossendorp, B.C., Redondo-Hasselerharm, P.E., Verschoor, A., Van Wezel, A.P., Scheffer, M.: Risks of plastic debris: unravelling fact, opinion, perception, and belief. *Environ. Sci. Technol.* 51, 11513–11519 (2017).
225. Chae, Y., An, Y.J.: Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. *Environ. Pollut.* 240, 387–395 (2018).
226. Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L.: Plastic waste inputs from land into the ocean. *Sci. Res. Reports.* 347, 768–771 (2015).
227. Lebreton, L.C.M., Van Der Zwet, J., Damsteeg, J.W., Slat, B., Andrady, A., Reisser, J.: River plastic emissions to the world's oceans. *Nat. Commun.* 8, 1–10 (2017).
228. Lebreton, L., Slat, B., Ferrari, F., Aitken, J., Marthouse, R., Hajbane, S.: Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. *Sci. Rep.* 1–15 (2018).

229. Wilcox, C., Mallos, N.J., Leonard, G.H., Rodriguez, A., Hardesty, B.D.: Using expert elicitation to estimate the impacts of plastic pollution on marine wildlife. *Mar. Policy.* 65, 107–114 (2016).
230. Ganguly, S., Choudhary, S.: Adverse effect of plastic pollution affecting animals and birds: a rising concern. *Acta Sci. Agric.* 2, 84–85 (2018).
231. Yan, M., Nie, H., Xu, K., He, Y., Hu, Y., Huang, Y., Wang, J.: Microplastic abundance, distribution and composition in the Pearl River along Guangzhou city and Pearl River estuary, China. *Chemosphere.* 217, 879–886 (2019).
232. Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H.: Distribution and importance of microplastics in the marine environment. A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int.* 102, 165–176 (2017).
233. Li, Y., Shao, L., Wang, W., Zhang, M., Feng, X., Li, W., Zhang, D.: Airborne fiber particles: Types, size and concentration observed in Beijing. *Sci. Total Environ.* 705, 135967 (2020).
234. Chen, G., Feng, Q., Wang, J.: Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. *Sci. Total Environ.* 703, 135504 (2020).
235. Wright, S.L., Kelly, F.J.: Plastic and human health : a micro issue ? (2017).
236. Bouwmeester, H., Hollman, P.C.H., Peters, R.J.B.: Potential Health Impact of Environmentally Released Micro- and Nanoplastics in the Human Food Production Chain: Experiences from Bouwmeester, H., Hollman, P. C. H., & Peters, R. J. B. (2015). Potential Health Impact of Environmentally Released Micro- and . *Environ. Sci. Technol.* 49, 8932–8947 (2015).
237. Novotna, K., Cermakova, L., Pivokonska, L., Cajthaml, T., Pivokonsky, M.: Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs. *Sci. Total Environ.* 667, 730–740 (2019).
238. Triebkorn, R., Braunbeck, T., Grummt, T., Hanslik, L., Huppertsberg, S., Jekel, M., Knepper, T.P., Krais, S., Müller, Y.K., Pittroff, M., Ruhl, A.S., Schmieg, H., Schür, C., Strobel, C., Wagner, M., Zumbülte, N., Köhler, H.R.: Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: A critical review. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 110, 375–392 (2019).
239. Piccardo, M., Provenza, F., Grazioli, E., Cavallo, A., Terlizzi, A., Renzi, M.: PET microplastics toxicity on marine key species is influenced by pH, particle size and food variations. *Sci. Total Environ.* 715, 136947 (2020).
240. Andrady, A.L.: Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1596–1605 (2011).
241. Andrady, A.L., Pegram, J.E., Song, Y.: Studies on enhanced degradable plastics. II. Weathering of enhanced photodegradable polyethylenes under marine and freshwater floating exposure. *J. Environ. Polym. Degrad.* 1, 117–126 (1993).
242. Muthukumar, T., Aravinthan, A., Lakshmi, K., Venkatesan, R., Vedaprakash, L., Doble, M.: Fouling and stability of polymers and composites in marine environment. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 65, 276–284 (2011).
243. Fagerburg, D.R., Clauberg, H.: Photodegradation of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Ethylene/1,4-Cyclohexylenedimethylene-Terephthalate). In: Scheires, J. and Long, T.E. (eds.) *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. p. 733. Wiley, Chichester (2003).
244. Edge, M., Hayes, M., Mohammadian, M., Allen, N.S., Jewitt, T.S., Brems, K., Jones, K.: Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 32, 131–153 (1991).
245. Didier, D., Anne, M., Alexandra, T.H.: Plastics in the North Atlantic garbage patch: A boat-microbe for hitchhikers and plastic degraders. *Sci. Total Environ.* 599–600, 1222–1232 (2017).
246. Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M.: Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3060–3075 (2012).

247. Li, W.C., Tse, H.F., Fok, L.: Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Sci. Total Environ.* 566–567, 333–349 (2016).
248. Bergmann, M.: *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, New York (2015).
249. Qiu, Q., Peng, J., Yu, X., Chen, F., Wang, J., Dong, F.: Occurrence of microplastics in the coastal marine environment: First observation on sediment of China. *Mar. Pollut. Bull.* 98, 274–280 (2015).
250. Morét-Ferguson, S., Law, K.L., Proskurowski, G., Murphy, E.K., Peacock, E.E., Reddy, C.M.: The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 1873–1878 (2010).
251. Ioakeimidis, C., Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K., Geraga, M., Zeri, C., Papathanassiou, E., Galgani, F., Papatheodorou, G.: The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. *Sci. Rep.* 6, 1–8 (2016).
252. Brandon, J., Goldstein, M., Ohman, M.D.: Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. *Mar. Pollut. Bull.* 110, 299–308 (2016).
253. Iñiguez, M.E., Conesa, J.A., Fullana, A.: Recyclability of four types of plastics exposed to UV irradiation in a marine environment. *Waste Manag.* 79, 339–345 (2018).
254. Sweet, G.E., Bell, J.P.: Multiple endotherm melting behavior in relation to polymer morphology. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* 10, 1273–1283 (1972).
255. Hoffman, J.D., Miller, R.: Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment. *Polymer (Guildf)*. 38, 3151–3212 (1997).
256. Strobl, G.: Crystallization and melting of bulk polymers: New observations, conclusions and a thermodynamic scheme. *Prog. Polym. Sci.* 31, 398–442 (2006).
257. Chen, R.S., Ab Ghani, M.H., Salleh, M.N., Ahmad, S., Gan, S.: Influence of blend composition and compatibilizer on mechanical and morphological properties of recycled HDPE/PET blends. *Mater. Sci. Appl.* 05, 943–952 (2014).
258. Thumsorn, S., Yamada, K., Leong, Y.W., Hamada, H.: Development of Cockleshell-Derived CaCO for Flame Retardancy of Recycled PET/Recycled PP Blend. *Mater. Sci. Appl.* 02, 59–69 (2011).
259. Zhu, Y., Liang, C., Bo, Y., Xu, S.: Non-isothermal crystallization behavior of compatibilized polypropylene/recycled polyethylene terephthalate blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* 119, 2005–2013 (2015).
260. Ronkay, F., Mészáros, L., Jánoki, G., Czvikovszky, T.: The Effect of Pre-Electron Beam Irradiation of HDPE on the Thermal and Mechanical Properties of HDPE/PET Blends. *Mater. Sci. Forum.* 659, 85–90 (2010).
261. Noone, A.: Collected PET bottles. In: *Proceedings of 13th International Polyester Recycling Forum*. p. 8. , Bad Oeynhausen (2008).
262. UL94: Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. (2013).
263. Károlyné, P.: Hogyan mérsékelhető a műanyagok éghetősége? *Műanyagipari Szle.* 5, 1–11 (2008).
264. Sarioğlu, E., Kaynak, H.K.: PET Bottle Recycling for Sustainable Textiles. In: *Polyester - Production, Characterization and Innovative Applications*. InTech, London (2018).
265. Schneider, F., Parsons, S., Clift, S., Stolte, A., McManus, M.C.: Collected marine litter — A growing waste challenge. *Mar. Pollut. Bull.* 128, 162–174 (2018).
266. Neogroup. Elérés: 2018. 01. 28., <https://neogroup.eu/en/>.
267. ISO 12418: Plastics — Post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) bottle recyclates. (2012).

268. Turfa, E., Dogossy, G., Ronkay, F.: Reciklált PET tulajdonságainak javítása reaktív extrúzióval. *Anyagvizsgálók Lapja*. 11, 50–58 (2013).
269. Ronkay, F., Molnar, B., Gere, D., Czigany, T.: Plastic waste from marine environment: Demonstration of possible routes for recycling by different manufacturing technologies. *Waste Manag.* 119, 101–110 (2021).
270. Egger, M., Sulu-Gambari, F., Lebreton, L.: First evidence of plastic fallout from the North Pacific Garbage Patch. *Sci. Rep.* 10, 1–10 (2020).
271. NOAA – Earth System Research Laboratory – Physical Sciences Division. (2018).
272. Data based on ERA5 reanalysis which are available via the Copernicus Climate Change Service (C3S) Climate Data Store (CDS). Elérés: 2019. 02. 20., <https://climate.copernicus.eu/climate-data-store>.
273. Jabarin, S.A., Lofgren, E.A.: Effects of water absorption on physical properties and degree of molecular orientation of poly (ethylene terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* 26, 620–625 (1986).
274. ASTM B117: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. (2018).
275. ASTM D1141-98 (Re-approved 2013): Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. (2013).
276. ISO 4892-2: Plastics — Methods of exposure to laboratory light sources — Part 2: Xenon-arc lamps. (2013).
277. Philip, M., Al-Azzawi, F.: Effects of natural and artificial weathering on the physical properties of recycled poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Environ.* 26, 3139–3148 (2018).
278. Frenz, V., Scherzer, D., Villalobos, M., Awojulu, A.A., Edison, M., Van Der Meer, R.: Multifunctional polymers as chain extenders and compatibilizers for polycondensates and biopolymers. *Tech. Pap. Reg. Tech. Conf. - Soc. Plast. Eng.* 3, 1678–1682 (2008).
279. Chung, S.C., Hahm, W.G., Im, S.S., Oh, S.G.: Poly(ethylene terephthalate) (PET) nanocomposites filled with fumed silicas by melt compounding. *Macromol. Res.* 10, 221–229 (2002).
280. Anoop Anand, K., Agarwal, U.S., Joseph, R.: Carbon nanotubes induced crystallization of poly(ethylene terephthalate). *Polymer (Guildf)*. 47, 3976–3980 (2006).
281. AKTS: Calisto Software - Main Features. Elérés ideje: 2019. 02. 15., <https://akts.com/tga-dsc-dta-tma-ftir-ms-analysis-software/download-calisto-processing-software.html>.
282. Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P.E., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A.: Kinetic analysis of complex solid-state reactions. A new deconvolution procedure. *J. Phys. Chem. B*. 115, 1780–1791 (2011).
283. Ronkay, F., Molnár, B., Nagy, D., Szarka, G., Iván, B., Kristály, F., Mertinger, V., Bocz, K.: Melting temperature versus crystallinity: new way for identification and analysis of multiple endotherms of poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Res.* 27, 372 (2020).
284. Tan, S., Su, A., Li, W., Zhou, E.: New insight into melting and crystallization behavior in semicrystalline poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 38, 53–60 (2000).
285. Woo, E.M., Ko, T.Y.: A differential scanning calorimetry study on poly(ethylene terephthalate) isothermally crystallized at stepwise temperatures: Multiple melting behavior re-investigated. *Colloid Polym. Sci.* 274, 309–315 (1996).
286. Yagfarov, A.S.: The nature of secondary crystallization in polymers. *Polym. Sci. U.S.S.R.* 30, 88–95 (1988).
287. Lin, C.C.: The rate of crystallization of poly(ethylene terephthalate) by differential scanning calorimetry. *Polym. Eng. Sci.* 23, 113–116 (1983).
288. Liu, F., Sun, T., Tang, P., Zhang, H., Qiu, F.: Understanding chain folding morphology of semicrystalline polymers based on a rod-coil multiblock model. *Soft Matter*. 13, 8250–8263 (2017).

289. Zhang, M., Guo, B.-H., Xu, J.: A review on polymer crystallization theories. *Crystals*. 7, 4–18 (2016).
290. Wang, D., Luo, F., Shen, Z., Wu, X., Qi, Y.: A study on the crystallization behavior and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) induced by chemical degradation nucleation. *RSC Adv.* 7, 37139–37147 (2017).
291. Imai, M., Kaji, K., Kanaya, T.: Structural formation of poly(ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization. 3. Evolution of density fluctuations to lamellar crystal. *Macromolecules*. 27, 7103–7108 (1994).
292. Wang, Z.G., Hsiao, B.S., Fu, B.X., Liu, L., Yeh, F., Sauer, B.B., Chang, H., Schultz, J.M.: Correct determination of crystal lamellar thickness in semicrystalline poly(ethylene terephthalate) by small-angle X-ray scattering. *Polymer (Guildf)*. 41, 1791–1797 (2000).
293. Osswald, T.A., Rudolph, N.: *Polymer Rheology Fundamentals and Application*. Hanser Publishers, Cincinnati (1978).
294. Rao, M.A.: *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods*. Springer Science+Business Media, New York (2014).
295. Batta, A., Tóth, G., Belina, K.: Originál és reciklált PET keverékek folyási tulajdonságainak tanulmányozása. *Gradus*. 3, 160–165 (2016).
296. Xanthos, M., Patel, A., Dey, S., Dagli, S.S., Jacob, C., Nosker, T.J., Renfree, R.W.: Compatibilization of refined commingled post-consumer plastics. *Adv. Polym. Technol.* 13, 231–239 (1994).
297. Incarnato, L., Scarfato, P., Di Maio, L., Acierno, D.: Structure and rheology recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer (Guildf)*. 41, 6825–6831 (2000).
298. Dogossy, G., Ronkay, F.: Hulladék PET minőség-növelt újrahasznosítása. *A Jövő Járműve*. 5, 47–49 (2013).
299. Nikitine, C., Rodier, E., Sauceau, M., Letourneau, J.-J., Fages, J.: Controlling the structure of a porous polymer by coupling supercritical CO₂ and single screw extrusion process. *J. Appl. Polym. Sci.* 115, 981–990 (2010).
300. Liao, R., Yu, W., Zhou, C.: Rheological control in foaming polymeric materials: II. Semicrystalline polymers. *Polymer (Guildf)*. 51, 6334–6345 (2010).
301. Xanthos, M., Wan, C., Dhavalikar, R., Karayannidis, G.P., Bikiaris, D.N.: Identification of rheological and structural characteristics of foamable poly(ethylene terephthalate) by reactive extrusion. *Polym. Int.* 53, 1161–1168 (2004).
302. Engelsens, C.W. den, Isarin, J.C., Gooijer, H., Warmoeskerken, M.M.C.G., Groot Wassink, J.: Bubble size distribution of foam. *AUTEX Res. J.* 2, 14–27 (2002).
303. Magrabi, S.A., Dlugogorski, B.Z., Jameson, G.J.: Bubble size distribution and coarsening of aqueous foams. *Chem. Eng. Sci.* 54, 4007–4022 (1999).
304. Anderson, T.W., Darling, D. a: A Test of Goodness of Fit. *J. Am. Stat. Assoc.* 49, 765–769 (1954).
305. Pukánszky, B., Móczó, J.: *Műanyagok*. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest (2011).
306. Liu, J., Ye, L., Zhao, X.: Preparation of long-chain branched poly(ethylene terephthalate): Molecular entanglement structure and toughening mechanism. *Polym. Eng. Sci.* 59, 1190–1198 (2019).
307. Cheremisinoff, N.P.: *Polymer Mixing and Extrusion Technology*. CRC Press, New York, Basel (1987).
308. ISO 527: *Plastics — Determination of tensile properties* Title. (2012).
309. Karger-Kocsis, J., Csikai, I.: Skin-Core morphology and failure of injection-molded specimens of impact-modified polypropylene blends. *Polym. Eng. Sci.* 27, 241–253 (1987).

310. Vas, L.M., Ronkay, F., Czigány, T.: Active fiber length distribution and its application to determine the critical fiber length. *Polym. Test.* 28, (2009).
311. Wu, D., Zhou, C., Zhang, M.: Effect of clay on immiscible morphology of poly(butylene terephthalate)/polyethylene blend nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 3628–3633 (2006).
312. EN IEC62368-1: Audio/video, információs és kommunikációs technológiai berendezések 1. rész: Biztonsági követelmények. (2020).
313. EN 60335-1: Háztartási és hasonló jellegű villamos készülékek. Biztonság. 1. rész: Általános követelmények. (2013).
314. Pomogailo, A.D., Dzhardimalieva, G.I.: *Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways*. Springer, New York (2014).
315. Ray, S.S., Bousmina, M., Okamoto, K.: Structure and properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate-co-adipate) and organically modified montmorillonite. *Macromol. Mater. Eng.* 290, 759–768 (2005).
316. Chowreddy, R.R., Nord-Varhaug, K., Rapp, F.: Recycled poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites: Rheology, thermal and mechanical properties. *J. Polym. Environ.* 27, 37–49 (2019).
317. Yi, D., Yang, H., Zhao, M., Huang, L., Camino, G., Frache, A., Yang, R.: A novel, low surface charge density, anionically modified montmorillonite for polymer nanocomposites. *RSC Adv.* 7, 5980–5988 (2017).
318. Yang, B.: PET flame-retardant film master batch, preparation method of PET flame-retardant film master batch and PET flame-retardant film product - Patent, CN106280322A, (2013).
319. Parolini, M., Ferrario, C., De Felice, B., Gazzotti, S., Bonasoro, F., Candia Carnevali, M.D., Ortenzi, M.A., Sugni, M.: Interactive effects between sinking polyethylene terephthalate (PET) microplastics deriving from water bottles and a benthic grazer. *J. Hazard. Mater.* 398, 122848 (2020).
320. Lin, C.C., Krommenhoek, P.J., Watson, S.S., Gu, X.: Depth profiling of degradation of multilayer photovoltaic backsheets after accelerated laboratory weathering: Cross-sectional Raman imaging. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 144, 289–299 (2016).
321. Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J.H., Abu-Omar, M., Scott, S.L., Suh, S.: Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8, 3494–3511 (2020).
322. Du, B., Yang, R., Xie, X.M.: Investigation of hydrolysis in poly(ethylene terephthalate) by FTIR-ATR. *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)* 32, 230–235 (2014).
323. Abboudi, M., Odeh, A., Aljoumaa, K.: Carbonyl compound leaching from polyethylene terephthalate into bottled water under sunlight exposure. *Toxicol. Environ. Chem.* 98, 167–178 (2016).
324. Fechine, G.J., Rabello, M.S., Souto Maior, R.M., Catalani, L.H.: Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers. *Polymer (Guildf.)* 45, 2303–2308 (2004).
325. Fechine, G.J., Rabello, M., Souto-Maior, R.: The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate). *Polym. Degrad. Stab.* 75, 153–159 (2002).
326. Frounchi, M.: Studies on degradation of PET in mechanical recycling. *Macromol. Symp.* 144, 465–469 (1999).
327. Venkatachalam, S., G., S., V., J., R., P., Rao, K., K., A., Shilpa, G., Jayprakash, V., Prashant, P., Krishna, R., Anil, K.: Degradation and recyclability of poly(ethylene terephthalate). In: Saleh, H. (ed.) *Polyester*. pp. 76–96. Intech (2012).
328. Bikiaris, D.N., Karayannidis, G.P.: Synthesis and characterisation of branched and partially crosslinked poly(ethylene terephthalate). *Polym. Int.* 52, 1230–1239 (2003).
329. Pirzadeh, E., Zadhoush, A., Haghighat, M.: Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers

- and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 1544–1549 (2007).
330. Fechine, G.J.M., Souto-Maior, R.M., Rabello, M.S.: Structural changes during photodegradation of poly(ethylene terephthalate). *J. Mater. Sci.* 37, 4979–4984 (2002).
 331. Ryan, P.G.: Land or sea? What bottles tell us about the origins of beach litter in Kenya. *Waste Manag.* 116, 49–57 (2020).
 332. Wu, H., Lv, S., He, Y., Qu, J.P.: The study of the thermomechanical degradation and mechanical properties of PET recycled by industrial-scale elongational processing. *Polym. Test.* 77, 105882 (2019).
 333. Sanches, N.B., Dias, M.L., Pacheco, E.B.A.V.: Comparative techniques for molecular weight evaluation of poly(ethylene terephthalate) (PET). *Polym. Test.* 24, 688–693 (2005).
 334. Rogošić, M., Mencer, H.J., Gomzi, Z.: Polydispersity index and molecular weight distributions of polymers. *Eur. Polym. J.* 32, 1337–1344 (1996).
 335. Silva Freitas, F.L., Chinellato, A.C., Pereira Filho, E.R., Cruz, S.A.: Evaluation of the effect of additives on thermo-oxidative and hydrolytic stabilization of recycled post-consumer poly(ethylene terephthalate) using Design of Experiments. *Polym. Test.* 81, 106275 (2020).
 336. Ge, Y., Yao, S., Xu, M., Gao, L., Fang, Z., Zhao, L., Liu, T.: Improvement of Poly(ethylene terephthalate) Melt-Foamability by Long-Chain Branching with the Combination of Pyromellitic Dianhydride and Triglycidyl Isocyanurate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58, 3666–3678 (2019).
 337. Zhao, Z., Wu, Y., Wang, K., Xia, Y., Gao, H., Luo, K., Cao, Z., Qi, J.: Effect of the Trifunctional Chain Extender on Intrinsic Viscosity, Crystallization Behavior, and Mechanical Properties of Poly(Ethylene Terephthalate). *ACS Omega.* 5, 19247–19254 (2020).
 338. Juhász, P., Varga, J., Belina, K., Marand, H.: Determination of the equilibrium melting point of the β -form of polypropylene. *J. Therm. Anal. Calorim.* 69, 561–574 (2002).
 339. Kim, M.H., Phillips, P.J., Lin, J.S.: Equilibrium melting points of random ethylene-octene copolymers: A test of the Flory and Sanchez-Eby theories. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 38, 154–170 (2000).
 340. Asakawa, H., Nishida, K., Kanaya, T., Tosaka, M.: Giant single crystal of isotactic polypropylene showing near-equilibrium melting temperature. *Polym. J.* 45, 287–292 (2013).
 341. Crist, B.: Equilibrium aspects of folded chain polymer crystals. *Macromolecules.* 39, 1971–1980 (2006).
 342. Wang, M., Gao, H., Zha, L., Chen, E.Q., Hu, W.: Systematic kinetic analysis on monolayer lamellar crystal thickening via chain-sliding diffusion of polymers. *Macromolecules.* 46, 164–171 (2013).
 343. Marand, H., Huang, Z.: Isothermal lamellar thickening in linear polyethylene: Correlation between the evolution of the degree of crystallinity and the melting temperature. *Macromolecules.* 37, 6492–6497 (2004).
 344. ISO 178: Plastics — Determination of flexural properties. (2010).
 345. ISO 179: Plastics — Determination of Charpy impact properties. (2010).
 346. Miller, B., Muri, P., Rebenfeld, L.: A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface. *Compos. Sci. Technol.* 28, 17–32 (1987).
 347. ISO 1133: Plastics. Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics. (2011).
 348. Carreau, P.J., De Kee, D.C.R., Chhabra, R.P.: Rheology of polymeric systems principles and applications. Hanser Publishers, Munich (1997).
 349. Ferry, J.D.: Viscoelastic Properties of Polymers. John Wiley and Sons, New Jersey (1980).
 350. Badia, J.D., Strömberg, E., Karlsson, S., Ribes-Greus, A.: The role of crystalline, mobile amorphous rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly(ethylene

- terephthalate) (PET). *Polym. Degrad. Stab.* 97, 98–107 (2012).
351. E906, A.: Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using a Thermopile Method. (2017).
 352. ISO 11664: Colorimetry — Part 4: CIE 1976 L*a*b* colour space. (2008).
 353. ISO 13468: Plastics — Determination of the total luminous transmittance of transparent materials. (2019).
 354. D'Agostino, R.B., Stephens, M.A. eds: Goodness-of-Fit Techniques. Marcel Dekker, New York (1986).
 355. Nisticò, R.: Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polym. Test.* 90, (2020).
 356. Farkas, J., Gulyás, A., Ronkay, F.: Műanyag újrahasznosítás folyamatleírás. Jász-Plasztik Kft., Jászapáti (2017).
 357. Kalácska, G., Keresztes, R., Földi, L., Klébert, S., Károly, Z., Zsidai, L.: Thermal conductivity of plasma modified polyethylene terephthalate and polyamide-6 layers. *Express Polym. Lett.* 10, 373–380 (2016).
 358. Erema: PET Extrusion System Vacurema Prime 1716 T. (2015).
 359. Roel Zwick, B.: Correlation of IV measurements for the MFR value for linear PET. Elérés: 2020. 07. 28., <https://www.zwickroell.com/en/plastics/thermoplastic-and-thermosetting-molding-materials/melt-flow-index-test--astm-d-1238-iso-1133>.
 360. Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen, G.: The Detection of the Intrinsic Viscosity (IV). Elérés: 2020. 07. 28., <https://www.goettfert.com/application-knowledge/rheo-info/for-melt-flow-indexer/the-detection-of-the-intrinsic-viscosity-iv.html>.
 361. Instron: Intrinsic Viscosity estimation of PET from MFR tests. Elérés: 2020. 07. 28., <https://www.instron.us/testing-solutions/by-material/plastics/rheology/intrinsic-viscosity-estimation>.
 362. Dynisco: Dynisco LMI5000 Series Melt Indexer - Operation Manual. Elérés: 2020. 07. 28., https://www.dynisco.com/userfiles/files/lmi5000_0817_manual.pdf.

Mellékletek

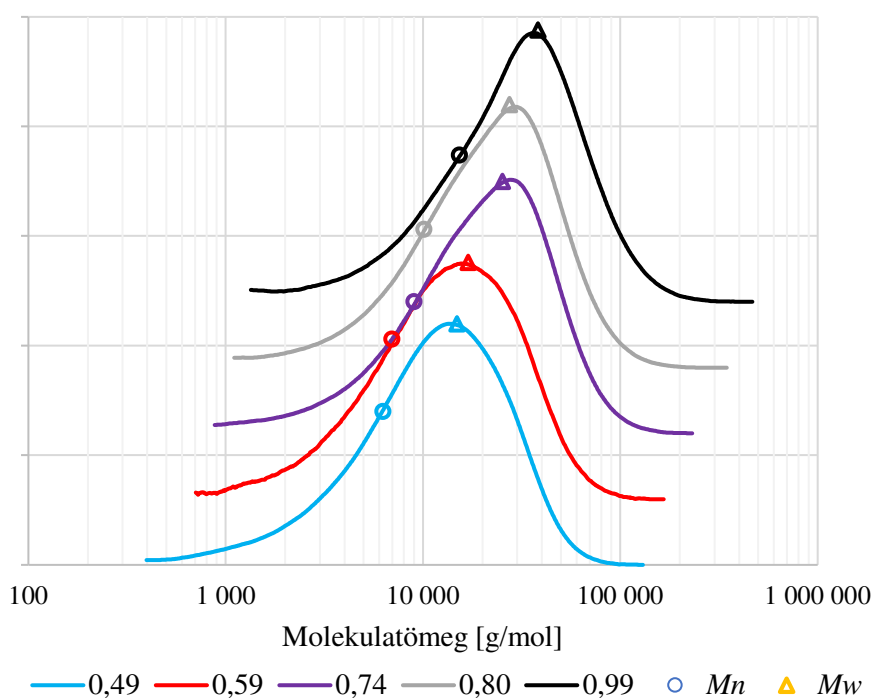
I. Melléklet: Az IV érték és az átlagos molekulatömeg közötti összefüggés kísérleti úton történő meghatározása

A híg polimeroldatok viszkozitásmérésén alapuló Intrinsic Viscosity (*IV*) érték és az átlagos molekulatömeg közötti kapcsolatot a Mark-Houwink (*I/1*) összefüggés írja le [332, 333].

$$IV = K \cdot M^{\alpha} \quad , \quad (I/1)$$

ahol M [g/mol] az átlagos molekulatömeg, K [(dl·mol)/g²], és α [-] pedig konstansok.

Az összefüggés konstansainak kísérleti úton történő meghatározásához öt darab különböző *IV* értékű (0,49-0,99 dl/g közötti) minta molekulatömeg-eloszlását vizsgáltuk meg gélpermeációs kromatográfia (GPC) módszerrel. A vizsgálatok elvégzésében a Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetének Polimer Kémiai Kutatócsoportja nyújtott segítséget. A GPC mérések eredményét az *I/1 ábra* mutatja, számszerű értékeket pedig az *I/1. táblázat* foglalja össze.

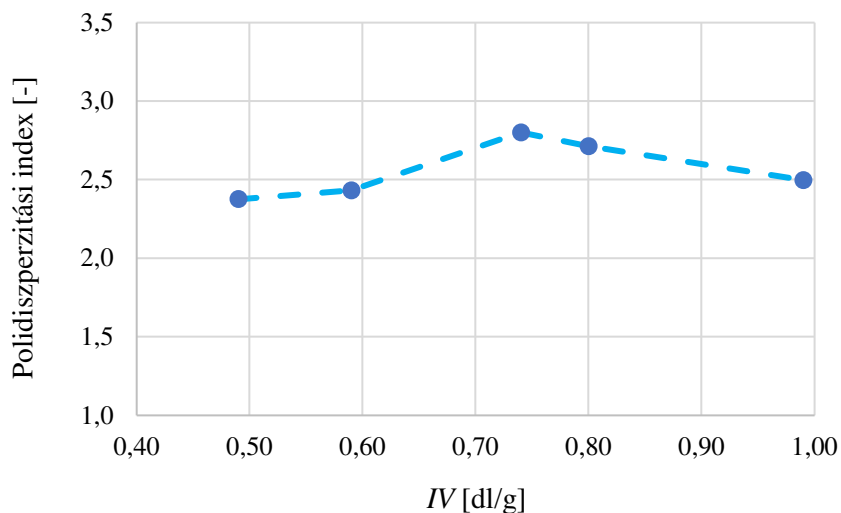


I/1. ábra A különböző IV értékű anyagok molekulatömegének gyakorisága. A görbék az áttekinthetőség érdekében el vannak tolvva egymástól. A görbéken a körszimbólumok a szám szerinti átlagos molekulatömeget, a háromszög szimbólumok pedig a tömeg szerinti átlagos molekulatömeget jelölik

<i>IV</i>	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	<i>PDI</i> [-]
0,49	6250	14850	2,376
0,59	6950	16900	2,432
0,74	9000	25200	2,800
0,80	10100	27400	2,713
0,99	15300	38200	2,497

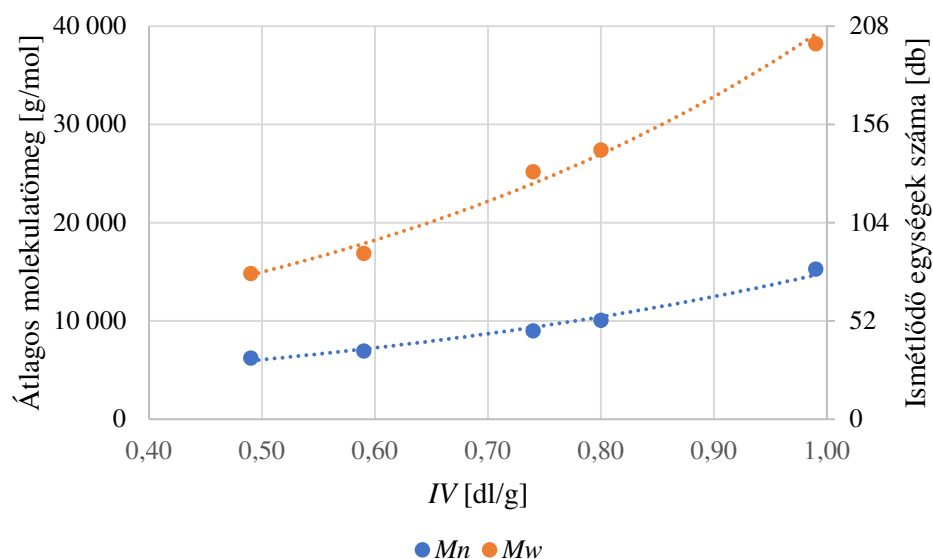
I/1. táblázat A különböző *IV* értékű anyagok szám szerinti (M_n) és tömeg szerinti (M_w) átlagos molekulatömege, valamint polidiszperzitási indexe (*PDI*)

A tömeg szerinti és szám szerinti molekulatömegek hányadosaként meghatározható polidiszperzitási értéket (*PDI*), bár csupán relatív érték, de az átlagos molekulatömeg megadása mellett széleskörűen használják a molekulatömeg-eloszlás szélességének jellemzésére [334]. A *PDI* alakulását az *IV* érték függvényében az **I/2. ábra** mutatja. Megállapítható, hogy a *PDI* értéke az *IV* érték függvényében 2,38-2,80 között ingadozik. Regresszió analízissel kimutattam, hogy az *IV* érték és *PDI* közötti kapcsolat statisztikailag nem szignifikáns: 95% konfidenciaszinten lineáris modell esetén $p = 0,487$; négyzetes modell esetén $p = 0,181$, mindkét esetben nagyobb, mint $\alpha = 0,05$.



I/2. ábra A *PDI* index változása a különböző *IV* értékű anyagok esetében

A szám szerinti és a tömeg szerinti átlagos molekulatömeg alakulását az *IV* érték függvényében az **I/3. ábra** mutatja. A második y-tengelyen az adott átlagos molekulatömeghez tartozó ismétlődő egységek száma látható.



I/3. ábra A szám szerinti (M_n) és tömeg szerinti (M_w) átlagos molekulatömeg változása az IV érték függvényében

A mért pontokra illesztett Mark-Houwink egyenlet konstansait az (I/2) és az (I/3) összefüggések mutatják

$$IV = 1,26 \cdot 10^{-3} M_n^{0,69} \quad (I/2)$$

$$IV = 6,52 \cdot 10^{-4} M_w^{0,69} \quad (I/3)$$

Az illesztett függvények jószágát mutató átlagos négyzetes hiba (Mean Square Error – MSE) a szám szerinti átlagos molekulatömeget kifejező összefüggés esetén $0,0022 \text{ (dl/g)}^2$, a tömeg szerinti átlagos molekulatömeget kifejező összefüggés esetén pedig $0,0005 \text{ (dl/g)}^2$.

Mindezek alapján megállapítható, hogy az átlagos molekulatömegre jellemző IV érték önmagában megfelelően jellemzi a PET degradációs állapotát, ezért a dolgozatban ezt – mind a szakirodalomban, mind pedig a gyakorlatban széleskörűen elterjedt [335–337] – jellemzőt használom.

II. Melléklet: A másodlagos nukleációs folyamatok során lezajló stabilizációs mechanizmusok

A dolgozatomban használt lamellavastagodást, illetve szélesedést leíró (1) összefüggés hátterét az [61] tanulmány írja le részletesen, jelen melléklet ennek eredményeit foglalja össze. [61]: Jun Xu; Barbara Heck; Hai-Mu Ye; Jing Jiang; Yi-Ren Tang; Jin Liu; Bao-Hua Guo; Renate Reiter; Dong-Shan Zhou; Günter Reiter: *Stabilization of Nuclei of Lamellar Polymer Crystals: Insights from a Comparison of the Hoffman–Weeks Line with the Crystallization Line. Macromolecules*, 49 (2016), 2206–2215

Xu és társai [61] több különféle polimer izoterm kristályosítása során megfigyelték, hogy magasabb T_c izoterm kristályosítási hőmérsékletek esetén a Hoffman-Weeks (H-W) diagramon ábrázolt T_m vs. T_c pontokra illeszthető egyenes meredekség értéke (m_{HW}) 1. Ennek következtében a DSC mérésekkel meghatározott H-W vonal – ebben a magas T_c tartományban – párhuzamos a $T_m = T_c$ egyenessel, így a T_m^0 egyensúlyi olvadási hőmérséklet meghatározásához használt metszéspont [338] nem definiálható (**II/1/a ábra**). Hasonló észrevételt más szerzők is tettek [339, 340]. Iu és társai [61] mindezek alapján a H-W és a $T_m = T_c$ egyenesek metszéspontját – amennyiben létezik ilyen – nem a T_m^0 -nak, hanem egy T_I hőmérsékletnek feleltették meg. A (3) összefüggés így különböző meredekség tartományok esetén a (II/1) és a (II/2) összefüggések szerint írható fel:

$$T_I - T_m = m_{HW}(T_I - T_c), \quad m_{HW} < 1; \quad (\text{II/1})$$

$$T_m = T_I + \Delta T, \quad m_{HW} = 1, \quad (\text{II/2})$$

ahol T_I [K] a H-W és a $T_m = T_c$ egyenesek metszéspontja, $m_{HW} < 1$ tartomány esetében.

Amennyiben a DSC vizsgálat felfűtési szakasza során bekövetkező esetleges lamellavastagodást elhanyagolható, a (2) Gibbs-Thomson összefüggés a (II/3) formában felírható, amely kijelöli az ún. olvadási vonalat (**II/1/b ábra**) [61]:

$$T_m^0 - T_m = K \cdot \frac{1}{l_c}, \quad (\text{II/3})$$

ahol a különböző hőmérsékletű izoterm kristályosítást követő vizsgálatok során meghatározott pontokat az olvadási hőmérséklet vs. reciproklamellavastagság diagramon ábrázolva K [K/(1/nm)] az ún. olvadási egyenes meredeksége ($K = T_m^0 \frac{2\sigma_e}{\Delta h_{mV}}$).

A (II/3) összefüggésbe a T_I hőmérséklet helyettesítve a (II/4) összefüggés írható fel [61]:

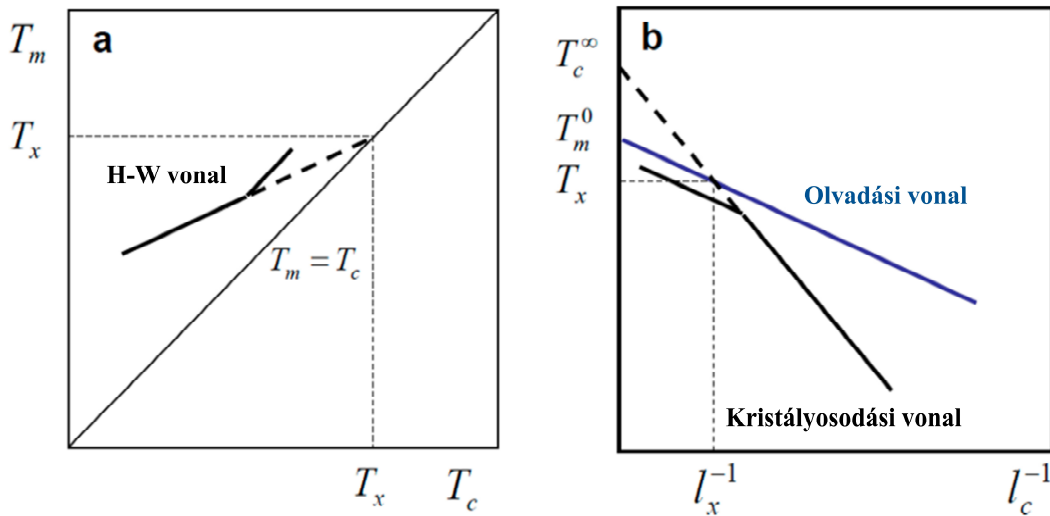
$$T_m^0 - T_x = K \cdot \frac{1}{l_x}, \quad (\text{II/4})$$

A (II/1) – (II/4) összefüggések kombinálásával a (II/5) és a (II/6) összefüggések írhatók fel [61].

$$T_x - T_c = \frac{K}{m_{HW}} \left(\frac{1}{l_c} - \frac{1}{l_x} \right), \quad m_{HW} < 1; \quad (\text{II/5})$$

$$(T_m^0 - \Delta T) - T_c = K \cdot \frac{1}{l_c}, \quad m_{HW} = 1; \quad (\text{II/6})$$

A (II/5) és a (II/6) összefüggések jelölik ki a **II/1/b ábrán** látható kristályosodási vonalat, illetve annak különböző meredekségű szakaszait [61].



II/1. ábra a) A változó meredekségű H-W vonal; b) A vonatkozó olvadási és kristályosodási vonal [61]

A kristályosodási, illetve a H-W vonalban látható törés (**II/1 ábra**) a kis és a nagy túlhűtés hatására megvalósuló másodlagos nukleációs mechanizmus változására utal [61]. A kezdeti lamellavastagságot a másodlagos nukleációs folyamat határozza meg, ezen folyamat során pedig az entrópiát nő a lamellavastagsággal [61]. Egy adott vastagság esetén viszont a lamella szélessége anélkül növekedhet, hogy le kéne győznie ezt a gátat. Feltételezhető tehát, hogy a növekedési folyamat során kialakuló lamellavastagság nem sokban tér el a termodinamikai paraméterektől függő minimális lamellavastagságtól, azonban a szélesség változhat [61]. A kristálynövekedési fronton egy *sztem*-ekből felépülő, *a* szélességű másodlagos lamella-góc egyenletes vastagsága legyen l_c (**II/2/a ábra**). A másodlagos góc kialakulásakor a szabadenergia változását a (II/7) összefüggés írja le, amely levezethető a dolgozat (1) összefüggéséből, feltételezve, hogy a növekedési irányra merőleges *b* méret megegyezik az *a* szélességi mérettel, valamint a laterális síkok határfelületi energiája megegyezik [341]:

$$\Delta G_{nuclei} = -a^2 l_c \Delta g_f + 4a l_c \sigma + 2a^2 \sigma_e \quad (\text{II/7})$$

ahol ΔG_{nuclei} [kJ] a másodlagos góc Gibbs-féle teljes szabadenergiaváltozása; σ és σ_e [kJ/m²] a határfelületi energiák a laterális- és alapsíkokon, nem téve különbséget a 4 laterális oldalfelület között; Δg_f [kJ/mm³] pedig a térfogati szabadenergia.

A klasszikus nukleációs elmélet alapján meghatározhatók a legkisebb homogén góc kritikus méretei, amelyek bármilyen irányú növekedés esetén stabilabbá válnak, s mind szélesség mind vastagság tekintetében spontán növekedésre képesek. Az (II/7) összefüggéssel kifejezett ΔG_{nuclei} l_c és a szerinti parciális deriválásával meghatározhatók a szabadenergia-felület nyeregponájának $l_{c,min}$ és a_{min} koordinátái:

$$l_{c,min} = \frac{4\sigma_e}{\Delta g_f} \quad (II/8)$$

$$a_{min} = \frac{4\sigma}{\Delta g_f} \quad (II/9)$$

Az adott izoterm hőmérsékleten kialakuló góc vastagságának és szélességének aránya a (II/10) összefüggés szerint definiálható:

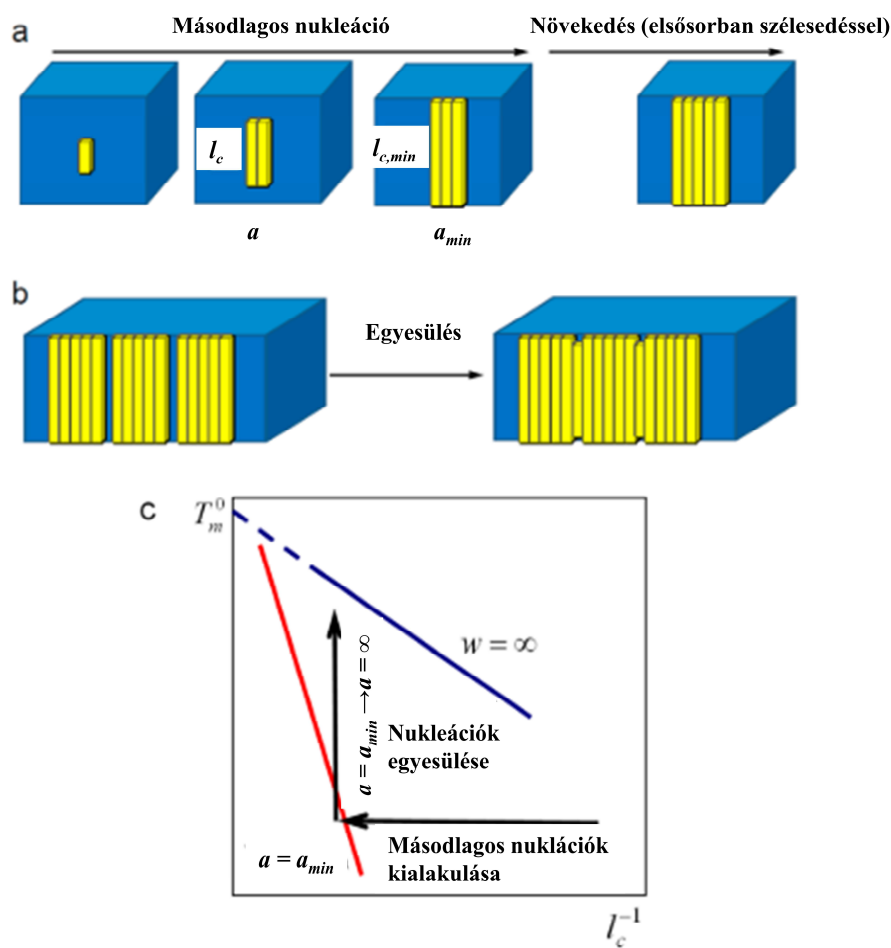
$$\frac{l_{c,min}}{a_{min}} = \frac{\sigma_e}{\sigma} \quad (II/10)$$

A (II/8) - (II/10) összefüggések alapján meghatározható a **II/2/c ábra** vörös színnel jelölt olvadási vonala.

Annak érdekében, hogy a másodlagos gócból a kristálynövekedés elindulhasson, a méreteinek a kritikus minimum értékeknél valamivel nagyobbak kell lennie. Mivel a gócok stabilizációja során további növekedés történik, ami a felület-térfogat arány csökkenésével jár. a kialakuló lamellák olvadási hőmérséklete magasabb az izoterm kristályosítási hőmérsékletnél.

A kialakuló gócok stabilizációja háromféleképpen történhet [61]:
 1.: Lamellavastagodással, amelynek során növekszik a kristályos „sztem”-ek hossza. 2.: A lamella növekedési frontján a kvázi kétdimenziós „sztem”-csoportok szélesedésével, amely megvalósulhat egyrészt újabb „sztem”-ek csatlakozásával (**II/2/a ábra**), másrészt szomszédos csoportok egyesülésével (**II/2/b ábra**). A kétféle szélesedési folyamatnak eltérő következményei vannak. Ha „sztem”-ek csatlakoznak a csoport széléhez, fokozatosan növekszik a csoport térfogata, így a szükséges minimális „sztem”-hosszúság ($l_{c,min}$) – ami a lamella megolvadásának elkerüléséhez szükséges – csökkenni fog. Ezzel szemben, amikor két – közel azonos l_c vastagsággal rendelkező – csoport egyesül, a szélesség (és a térfogat) hirtelen határozottan megnő s egy olyan új lamella keletkezik, amelynek a vastagsága a szükséges kritikus $l_{c,min}$ fölé kerül. 3.: A stabilizálódás történhet a Gibbs-féle szabad energia változásával is, ami a kevésbé stabil gócok stabilabb kristályos fázissá történő alakulásának következménye.

A különféle stabilizációs mechanizmusok bekövetkezésének valószínűsége különböző, függ a folyamatot szabályozó energiagáttól. Miután egy göchoz csatlakozik egy – a szükséges minimális $l_{c,min}$ hosszúsággal rendelkező – „sztem”, az l_c méret időben logaritmikusan növekedésnek indulhat [342, 343], a vastagság növekedésével azonban az energiagát is növekszik. Ettől eltérően az a szélesség növekedése a „sztem”-ek csatlakozásához szükséges idővel egyenesen arányos, ami viszont a kristály növekedési felszínén lévő polimerek laterális diffúziójának folyamatától függ. Az elsődleges kristályosodás során a laterális diffúzió energiagátja állandó. A szomszédos csoportok egyesülése perkolációs folyamatnak tekinthető, aminek sebessége nagyobb szélesedési folyamatnál [61].



II/2. ábra A lamella kialakulásának sematikus vázlata és a lamellaszélesség hatása az olvadásra
a) Egyedi lamella másodlagos nukleációja és növekedése a növekedési fronton; b) Többszörös göcből származó szomszédos lamellák egyesülése Az egyesülés legnagyobb valószínűséggel nagy túlhűtés esetén történik; c) A lamellák szélességének hatása az olvadásra: a vörös vonal jelzi a minimális szélességű másodlagos göcök, a kék vonal pedig az elméleti végtelen szélességhez tartozó lamellák olvadását [61]

Kijelenthető, hogy a másodlagos nukleációs során kialakuló, véges szélességű gócokra jellemző olvadási vonal (amely a **II/2/c ábrán** vörös színnel van jelölve) a függőleges tengelyt nem feltétlenül a T_m^0 hőmérsékletnél metszi az elméleti végtelen lamellavastagságra történő extrapolációs során. A véges szélességű másodlagos gócok egységnyi térfogatra eső entalpiaváltozása Δh_{nuclei} csupán f_l része lehet a véges szélességű lamelláris kristály $\Delta h_{crystal}$ entalpiaváltozásának. Hasonlóan a Δs_{nuclei} is csak f_2 része a $\Delta s_{crystal}$ entrópiaváltozásnak. Ezek alapján felírható a (II/11) összefüggés az alábbi átalakításokkal [61]:

$$\begin{aligned}
 \Delta g_{nuclei} &= \Delta h_{nuclei} - T_c \Delta s_{nuclei} \\
 &= f_1 \Delta h_{crystal} - T_c f_2 \Delta s_{crystal} \\
 &= f_1 T_m^0 \Delta s_{crystal} - T_c f_2 \Delta s_{crystal} \\
 &= f_2 \Delta s_{crystal} \left(\frac{f_1 T_m^0}{f_2} - T_c \right) \\
 &= \Delta s_{nuclei} \left(\frac{f_1 T_m^0}{f_2} - T_c \right) \tag{II/11}
 \end{aligned}$$

A (II/11) további alakításával definiálható T_c^∞ virtuális hőmérséklet, ami az elméleti végtelen nagyságú kristálméretre történő extrapolált olvadási hőmérsékletet fejezi ki abban az esetben, ha a góc és a kristályos lamella szerkezete megegyezne:

$$\frac{f_1 T_m^0}{f_2} = \frac{\Delta h_{nuclei}}{\Delta s_{nuclei}} \equiv T_c^\infty \tag{II/12}$$

Amikor azonban a gócok a megfelelő méretre növekednek, a szerkezetük is a kristályos formát jellemzőre változik [61].

A (II/12) összefüggést a (II/8), illetve a (II/9) összefüggésbe helyettesítve a (II/13) és a (II/14) kapható:

$$l_{c,min} = \frac{4\sigma_{e,nuclei}}{\Delta s_{nuclei}(T_c^\infty - T_c)} \tag{II/13}$$

$$a_{min} = \frac{4\sigma_{nuclei}}{\Delta s_{nuclei}(T_c^\infty - T_c)} \tag{II/14}$$

A (II/13) és a (II/14) összefüggések azt jelzik, hogy a másodlagos gócok nagy túlhűtésre jellemző olvadási vonala a függőleges tengelyt a T_c^∞ virtuális hőmérsékletnél metszi. Iu és társai [61] kísérleti eredményei azt jelzik, hogy $T_c^\infty > T_m^\infty$, vagyis $f_l > f_2$. Az (II/14) összefüggésben a másodlagos gócok felületi szabadenergiája szintén különbözhet az elméleti végtelen szélességű lamelláris kristály értékétől, azonban ez nem változtatja meg az extrapolált T_c^∞ értékét.

Abban az esetben, ha a lamella szélessége nagy ($a \rightarrow \infty$) a minimális lamellavastagság a (II/15) összefüggéssel határozható meg, ezt jelöli a kékszínű olvadási vonal a **II/2/c ábrán**:

$$l_{c,min} = \frac{2\sigma_{e,crystal}}{\Delta g_{crystal}} = \frac{2\sigma_{e,crystal}}{\Delta s_{crystal}(T_m^0 - T_c)} \quad (II/15)$$

Még általánosabb esetet tekintve, amennyiben a növekedési fronton a csoportok egyesülnek, a lamella szélessége az egyesülés előtt pontosan β -szorosa a (II/9) összefüggés által meghatározott minimális szélességnek, s a stabil lamella vastagsága a (II/16) összefüggéssel írható le:

$$l_{c,min} = \frac{2\sigma_{e,nuclei}}{\Delta s_{nuclei}(T_c^\infty - T_c)} \left(1 + \frac{1}{\beta}\right), \text{ ha } a = \beta a_{min} = \frac{4\beta\sigma_{nuclei}}{\Delta s_{nuclei}(T_c^\infty - T_c)} \quad (II/16)$$

Feltételezve, hogy T_c kristályosítási hőmérsékleten a legvalószínűbb kialakuló lamellavastagság γ -szorosa a (II/16) összefüggéssel megadott minimális lamellavastagságnak, a kristályosodási vonal a (II/17) összefüggéssel írható le:

$$\frac{T_c^\infty - T_c}{\frac{1}{l_c}} = \frac{2\gamma\sigma_{e,nuclei}}{\Delta s_{nuclei}(T_c^\infty - T_c)} \left(1 + \frac{1}{\beta}\right) \quad (II/17)$$

A (II/15) összefüggésből kiindulva kifejezhető az olvadási egyenes meredeksége:

$$\frac{T_m^0 - T_m}{\frac{1}{l_c}} = \frac{2\sigma_{e,crystal}}{\Delta s_{crystal}} \quad (II/18)$$

Elosztva a (II/18) összefüggést a (II/17) összefüggéssel, meghatározható az olvadási és a kristályosodási egyenes meredekségének aránya, ami egyben a H-W egyenes meredeksége, s megegyezik a dolgozat (4) összefüggésével:

$$m_{HW} = \frac{1}{\gamma\left(1+\frac{1}{\beta}\right)} \frac{\sigma_{e,crystal}\Delta s_{nuclei}}{\sigma_{e,nuclei}\Delta s_{crystal}} \quad (II/19)$$

III. Melléklet: Felhasznált anyagok technikai adatlapjai



UAB "NEO GROUP"

www.neogroup.eu

Industrijos St. 2, LT-95346 Rimkai
Dovilai Eldership, Klaipėda District, Lithuania
Phone +370 46 466710
Fax +370 46 466711
E-mail info@neogroup.eu

PRODUCT TECHNICAL DATA SHEET

Rev.04.2017/09/11



General information

Product Description

NEOPET 80 is a food grade PET copolyester designed for general purposes, and suitable for a wide variety of beverage and juice containers, mineral water and carbonated soft drink bottles, milk, edible oil, and soy sauce containers. This product is also recommended for thermoformable sheets, cosmetics and household packaging. It is an excellent transparent product with very high mechanical and barrier properties and a low level of acetaldehyde.

Application / Uses

- ◆ Still and carbonized beverages and water bottles
- ◆ Edible oil, juice, sport drinks, soy sauce and beer bottles
- ◆ PET film
- ◆ Containers for Cosmetics and Households

Product Properties

Property	Value	Test method
Intrinsic Viscosity (IV)*	0.80 ± 0.02 dl/g	WN-B010-7040 D (Capillary visc.)
Melting Temperature (T _m)	248 ± 4 °C	WN-B010-7089 D (DSC)
Acetaldehyde content (AA)	≤ 1 ppm	WN-B010-9013 D (GC)
Color b	≤ 1	WN-B010-7136 D (HUNTER Lab)
Fines	≤ 50 ppm	WN-B010-9031 D
Water content	≤ 0.2 %	WN-B010-7159 D
Pellets weight	1.7 ± 0.1 g/100 pellets	WN-B010-9038 D
Pellets shape	Spherical granules	-

*Ph/DCB 2 : 3 (w/w), 25°C

Notes

NEOPET 80 resin is considered safe for food packaging applications.

Warranty

NEO GROUP warrants that its products will comply with specifications and related regulatory compliance detailed in its publications

Company code 126142011
VAT code LT261420113
Phone +370 46 466700, 466710
Fax +370 46 466711, 466721

Company data are collected and stored in the Register of Legal Entities of the Republic of Lithuania, managed by VĮ Registrų centras, Klaipėda branch

Bank Swedbank, AB
LT79 7300 0100 8895 5103, HABALT22
Bank AB SEB bankas,
LT10 7044 0600 0382 3173, CBVILT2X



III/1. ábra Az eredeti PET-ként használt NEOPET80 technikai adatlapja

Ineos K38-20-188 HDPE

Categories: [Polymer](#); [Thermoplastic](#); [Polyethylene \(PE\)](#); [High Density \(HDPE\)](#)

Material Notes: K38-20-188 is a natural, UV stabilized, medium density polyethylene resin designed specifically for use with an approved Ineos North America yellow masterbatch to produce pipe or tubing for natural gas distribution. The resulting formulation, known as K38-20X2091, is recognized by the Plastics Pipe Institute as having a PE 2708 (formerly PE 2406) and PE 80 rating. It exhibits excellent long term stress life and outstanding environmental stress crack resistance.

Cell Classification 234360D.

Key Words: A natural, UV stabilized, medium density polyethylene resin.

Vendors: **Bamberger Polymers** sells this and a wide range of thermoplastic resins such as polyethylene, polypropylene, polyester, EVA, and polystyrene worldwide. www.BambergerPolymers.com or phone 800-888-8959.

[Click here to view all available suppliers for this material.](#)

Please [click here](#) if you are a supplier and would like information on how to add your listing to this material.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	0.940 g/cc	0.0340 lb/in ³	Natural; ASTM D4883
Environmental Stress Crack Resistance	>= 5000 hour	>= 5000 hour	Condition B; 10%; ASTM D1693
	>= 5000 hour	>= 5000 hour	Condition C; ASTM D1693
	>= 5000 hour	>= 5000 hour	Pipe Ring; ASTM F1248
Melt Flow	0.20 g/10 min @Load 2.16 kg, Temperature 190 °C	0.20 g/10 min @Load 4.76 lb, Temperature 374 °F	ASTM D1238

Mechanical Properties	Metric	English	Comments
PENT	>= 500 hour	>= 500 hour	Notch Tensile; ASTM F1473
Hardness, Shore D	64	64	ASTM D2240
Tensile Strength, Ultimate	31.0 MPa	4500 psi	2 in/min; ASTM D638
Tensile Strength, Yield	19.3 MPa	2800 psi	2 in/min; ASTM D638
Elongation at Break	>= 800 %	>= 800 %	2 in/min; ASTM D638
Flexural Modulus	0.689 GPa @Strain 2.00 %	100 ksi @Strain 2.00 %	Secant - Method 1; ASTM D790
Izod Impact, Notched	5.34 J/cm	10.0 ft-lb/in	ASTM D256
Thermal Properties	Metric	English	Comments
Vicat Softening Point	120 °C	248 °F	ASTM D1525
Brittleness Temperature	<= -118 °C	<= -180 °F	ASTM D746

Descriptive Properties

process	Pipe Extrusion
---------	----------------

Some of the values displayed above may have been converted from their original units and/or rounded in order to display the information in a consistent format. Users requiring more precise data for scientific or engineering calculations can click on the property value to see the original value as well as raw conversions to equivalent units. We advise that you only use the original value or one of its raw conversions in your calculations to minimize rounding error. We also ask that you refer to MatWeb's [terms of use](#) regarding this information. [Click here](#) to view all the property values for this datasheet as they were originally entered into MatWeb.

III/2. ábra A PET/HDPE blendek készítéséhez használt K38-20-188 HDPE technikai adatlapja

Helping Make
Products Better™

 **BASF**
The Chemical Company

JONCRYL® ADR-4368C

Key Features & Benefits

- *Increases melt strength for biodegradable plastics*
- *Upgrades virgin and recycled PET*
- *Stabilizes*
- *Faster production rates in extrusion and polymerization*

JONCRYL ADR-4368-C (FLAKE) JONCRYL ADR-4368-CS (POWDER)

POLYMERIC CHAIN EXTENDER FOR
FOOD APPLICATIONS

General Information

Typical Physical Characteristics

Appearance	Solid flake and powder
Specific gravity, 25° C	1.08
Mw	6800
T _g (°C)	54
Non-volatile by GC (%)	>99
Epoxy equivalent weight (g/mol)	285

These typical values should not be interpreted as specifications

25-Jan-08

JONCRYL ADR-4368C
Page 1

III/3. ábra A molekulatömeg növelésére használ Joncryl ADR-4368-C adalék technikai adatlapja

PRODUCT INFORMATION

TRACEL® IM 7200

PROD. NO. 185761



Chemical blowing agent

Appearance: white granules

Description: endothermic compound, polymer bound

Technical data:	decomposition temperature	135 - 220 °C
	gas yield at 220°C related to blowing agent	abt. 120 ml/g
	blowing agent content	70 %
	bulk density	abt. 600 g/l

Dosage:	extrusion and injection moulding of PE, TPE, PP, PS, ABS and PPO	0,5 – 1,0 %
---------	---	-------------

Properties:	endothermic decomposition
	the effective gas is CO ₂

Storage: cool and dry

Packing: PE bags of 20 kg net, on one-way pallets of 800 kg net

Seite 1 von 1

Ausgabedatum / Date of issue: 22.07.2002

Unsere Produktinformation stützt sich auf sorgfältige Untersuchungen und erfolgt nach bestem Wissen, kann jedoch nur unverbindlich beraten.
Our product information bases on tests to be reliable, however the recommendations are presented without guarantee.

TRACEL® ist ein eingetragenes Warenzeichen. TRACEL® is a registered trademark.

TRAMACO GmbH • Postfach 2152 • D-25409 Pinneberg • Lieferanschrift/Delivery address: Siemensstraße 1-5 • D-25421 Pinneberg
Telefon: +49-(0)4101-706-02 • Telefax: +49-(0)4101-706-200 • www.tramaco.de • info@tramaco.de



**III/4. ábra A reciklált PET habosításához használt Tracel IM 7200 endoterm kémiai
habosítószer technikai adatlapja**

Exolit® OP 1240

Flame retardant for plastics



Exactly your chemistry.

Technical data		
Phosphorus	% (w/w)	23.3 - 24.0
Water (Thermogravimetry, IR lamp 130 °C)	% (w/w)	max. 0.2
Density at 20 °C	g/cm ³	1.35
Bulk density	kg/m ³	400 - 600
Decomposition temperature (TGA 2% weight loss)	°C	> 350
Particle size (d50)	µm	25 - 50

The technical data are merely meant to describe the product and are not subject to regular monitoring. For further information, please consult our standard delivery specification.

Product description

Exolit OP 1240 is a white, fine-grained powder based on an organic phosphinate. The product is non-hygroscopic and it is insoluble in water and organic solvents.

Applications

Exolit OP 1240 is a flame retardant for thermoplastics and thermosets. Due to its high phosphorus content the product is distinguished by a high efficiency.

Exolit OP 1240 was developed especially for the use in polyesters. It is suitable for both glass fibre reinforced and unreinforced grades. The flame retarded polyester compounds exhibit very good physical and electrical properties.

In PBT, a dosage of 20 % (by wt.) Exolit OP 1240 is usually sufficient to obtain the UL 94 V-0 classification for electrical components (at 1.6 as well as 0.8 mm thicknesses). In PET, less than 15 % are required to pass UL 94 V-0. Synergistic effects are known with other flame retardants like melamine polyphosphate, melamine cyanurate or zinc borates.

Subject to the polymer grade, processing conditions and glass fibre reinforcement the dosage of the flame retardant may vary.

Processing

Before incorporating Exolit OP 1240, it is important to predry the polyester as usual. If possible, the resulting moisture content should be below 0.05 % (by wt.) for PBT and 0.005 % for PET. Predrying of Exolit OP 1240 is not necessary. However, predrying (e.g. 4 h at 120 °C) is recommended, if even very low moisture contents must be avoided.

Wear and corrosion protected screw elements are recommended when using Exolit OP 1240 in reinforced polyesters.

The mixing and processing methods customary in powder processing of polymers can be used with Exolit OP 1240. The VDI Guideline 2263 "Prevention of dust fires and dust explosions" or the relevant national regulations must be observed. The optimum conditions for incorporating should be determined in each individual case. Care must be taken to ensure homogeneous dispersion of all components. The temperature of the polymer melt should not exceed 320 °C.

III/5. ábra Az égésgátolt nanokompozitok fejlesztéséhez használt Exolit OP1240 égésgátló adalék technikai adatlapja

CLOISITE 116

Product Data

Composition

CLOISITE 116 is a natural bentonite.

Typical Properties

The values indicated in this data sheet describe typical properties and do not constitute specification limits.

Moisture:	8-13 %
Typical Dry Particle Size:	<15µm (d ₅₀)
Color:	Off White
Packed Bulk Density:	340g/l
Density:	2.8g/cm ³
X Ray Results:	d ₀₀₁ = 1.25nm

Recommended Use

CLOISITE 116 is an additive for plastics and rubber to improve various physical properties, such as reinforcement, CLTE, synergistic flame retardant and barrier.

BYK-Chemie GmbH

P.O. Box 10 02 45
46462 Wesel
Germany
Tel +49 281 670-0
Fax +49 281 65735

info@byk.com
www.byk.com/additives

ACTAL®, ADJUST-4®, ADVITROL®, BENTOLITE®, CLAYTONE®, CLOISITE®, COPISIL®, FULACOLOR®, FULCAT®, FULGEL®, FULMONT®, GARAMITE®, GELWHITE®, LAPONITE®, MINERAL COLLOID®, OPTIBENT®, OPTIFLO®, OPTIGEL®, PERMONT®, PURE THIX®, RHEOCIN®, RHEOTIX®, RIC-SYN®, SCP®, TIXOGEL®, Y25® are registered trademarks of BYK Additives.

ANTI-TERRA®, BYK®, BYK®-DYNWET®, BYK®-SILCLEAN®, BYKANOL®, BYKETOL®, BYKIET®, BYKOPLAST®, BYKUMEN®, CARBOBYK®, DISPERBYK®, DISPERPLAST®, LACTIMON®, NANOBYPK®, PAPERBYK®, SILBYK®, VISCOBYK®, and Greenability® are registered trademarks of BYK-Chemie. AQUACER®, AQUAMAT®, AQUATIX®, CERACOL®, CERAFAX®, CERAFLOUR®, CERAMAT®, CERATIX®, HORDAMER®, and MINERPOL® are registered trademarks of BYK-Cera.

SCONAR® is a registered trademark of BYK Kometra.

This information is given to the best of our knowledge. Because of the multitude of formulations, production, and application conditions, all the above-mentioned statements have to be adjusted to the circumstances of the processor. No liabilities, including those for patent rights, can be derived from this fact for individual cases.

This issue replaces all previous versions – Printed in Germany

A member of  ALTANA

III/6. ábra Az égésgátolt nanokompozitok fejlesztéséhez használt Cloisite 116 felületkezeletlen montmorillonit technikai adatlapja

CLOISITE 5

Product Data

Composition

CLOISITE 5 is bis(hydrogenated tallow alkyl)dimethyl, salt with bentonite.

Typical Properties

The values indicated in this data sheet describe typical properties and do not constitute specification limits.

Moisture:	<3 %
Typical Dry Particle Size:	<40µm (d ₅₀)
Color:	Off White
Packed Bulk Density:	480g/l
Density:	1.77g/cm ³
X Ray Results:	d ₀₀₁ = 3.27nm

Recommended Use

CLOISITE 5 is an additive for plastics and rubber to improve various physical properties, such as reinforcement, CLTE, synergistic flame retardant and barrier.

BYK-Chemie GmbH

P.O. Box 10 02 45
46462 Wesel
Germany
Tel +49 281 670-0
Fax +49 281 65735

info@byk.com
www.byk.com/additives

ACTAL®, ADJUST-4®, ADVITROL®, BENTOLITE®, CLAYTONE®, CLOISITE®, COPISIL®, FULACOLOR®, FULCAT®, FULGEL®, FULMONT®, GARAMITE®, GELWHITE®, LAPONITE®, MINERAL COLLOID®, OPTIBENT®, OPTIFLO®, OPTIGEL®, PERMONT®, PURE THIX®, RHEOCIN®, RHEOTIX®, RIC-SYN®, SCP®, TIXOGEL®, Y25® are registered trademarks of BYK Additives.

ANTI-TERRA®, BYK®, BYK®-DYNWET®, BYK®-SILCLEAN®, BYKANOL®, BYKETOL®, BYKIET®, BYKOPLAST®, BYKLUMEN®, CARBOBYK®, DISPERBYK®, DISPERPLAST®, LACTIMON®, NANOBYK®, PAPERBYK®, SILBYK®, VISCOBYK®, and Greenability® are registered trademarks of BYK-Chemie. AQUACER®, AQUAMAT®, AQUATIX®, CERACOL®, CERAFAX®, CERAFLOUR®, CERAMAT®, CERATIX®, HORDAMER®, and MINERPOL® are registered trademarks of BYK-Cera.

SCONAR® is a registered trademark of BYK Kometra.

This information is given to the best of our knowledge. Because of the multitude of formulations, production, and application conditions, all the above-mentioned statements have to be adjusted to the circumstances of the processor. No liabilities, including those for patent rights, can be derived from this fact for individual cases.

This issue replaces all previous versions – Printed in Germany

A member of  ALTANA

III/7. ábra Az égésgátolt nanokompozitok fejlesztéséhez használt Cloisite 5 organofilizált montmorillonit technikai adatlapja

Lake Products Company LLC

PO Box 2658 Florissant, MO 63032 USA

www.lakeproductscompany.com

Tel: 314-770-2299 sales@lakeproductscompany.com**TECHNICAL BULLETIN****“SEA-SALT” ASTM D1141-98 (Re-approved 2013) Formula A, Table X1.1****Original Standard: ASTM D 1141-52, Formula A, Table 1, Section 4**

- DESCRIPTION:** Sea-Salt is a simulated sea salt mix containing elements found in natural sea water in quantities greater than 0.0004%. Sea Salt is granular and colorless. Mixture contains U.S.P., N.F. and High Grade Commercial Salts.
- DIRECTIONS:** Dissolve 41.953 grams Sea-Salt in water with enough water added to make one liter total solution, or dissolve 5 ½ ounces (156 grams) Sea-Salt in water, then add enough water to make 1 gallon total solution of synthetic seawater. After mixing, adjust pH to 8.2 using 0.1 N solution of sodium hydroxide or hydrochloric acid.
- SPECIFICATIONS:** Meets American Standard for Testing and Materials Standard D 1141-52, Formula a, Table 1, Section 4 and the updated Standard ASTM D 1141-98 (2013) Formula a, Table X1.1, Section 6 for duplicating ocean water.

COMPOSITION:		<u>of Sea Salt mix</u>	<u>of Substitute Ocean Water solution</u>
	NaCl	58.490%	NaCl 24.53 g/L
	MgCl ₂ • 6H ₂ O	26.460%	MgCl ₂ 5.20 g/L
	Na ₂ SO ₄	9.750%	Na ₂ SO ₄ 4.09 g/L
	CaCl ₂	2.765%	CaCl ₂ 1.16 g/L
	KCl	1.645%	KCl 0.695 g/L
	NaHCO ₃	0.477%	NaHCO ₃ 0.201 g/L
	KBr	0.238%	KBr 0.101 g/L
	H ₃ BO ₃	0.071%	H ₃ BO ₃ 0.027 g/L
	SrCl ₂ • 6H ₂ O	0.095%	SrCl ₂ 0.025 g/L
	NaF	0.007%	NaF 0.003 g/L
	Density of seawater equals 1.025 at 15°C		Water 988.968 g/L
			Total 1025 g/L

APPLICATIONS (Not intended for human consumption)

- CORROSION STUDIES:** Accelerated corrosion studies where effects of seawater on the following: Ferrous and non-ferrous metals, plastics, protective coatings, paint, electrochemical processes, surface active agents and ceramics.
- BIOLOGICAL:** Supports marine biological life; also as a tissue and muscle preservative.
- CHEMICAL PROCESSING:** Activity effects of minor trace elements may be compared in chemical processing units.
- OCEAN INSTRUMENT TESTING:** Standardizes seawater environment for consistent test comparisons.

2016-7

**III/8. ábra A PET mesterséges öregítése során a sópermetkamrában alkalmazott oldathoz
használt mesterséges tengeri só technikai adatlapja**

IV. Melléklet A kísérletek során használt sztenderd mérési módszerek és alkalmazott vizsgálati paraméterek

Mechanikai vizsgálatok

Szakítóvizsgálat

A PET/HDPE blendek szakítóvizsgálatait Z020 típusú (Zwick, Németország) univerzális anyagvizsgáló gépen végeztem szobahőmérsékleten, a modulusz meghatározásánál 1 mm/perc, majd 20 mm/perc szakító-sebességgel, 115 mm-es befogási hosszt alkalmazva, az ISO 527-2 szabvány [308] alapján. A szakítóvizsgálatok esetében mintánként 5-5 párhuzamos mérést végeztem.

Hárompontos hajlítóvizsgálat

Az égésgátolt nanokompozitok fejlesztése során készített minták hajlítószilárdságát és merevségét hajlítóvizsgálatokból határoztam meg. A vizsgálatokat Z020 (Zwick, Németország) típusú géppel végeztem szobahőmérsékleten, ISO 178 szabvány [344] alapján, a modulusz meghatározásánál 1 mm/perc, majd 5 mm/perc sebességgel, 64 mm alátámasztással. A hajlítóvizsgálatok esetében mintánként 5-5 párhuzamos mérést végeztem.

Ütvehajlító vizsgálat

A HDPE/PET blendek, az égésgátolt nanokompozitok és a mesterségesen öregített minták Charpy-féle ütőszilárdságát Resil Impactor Junior (Ceast, Olaszország) típusú berendezéssel, ISO 179 szabvány [345] alapján mértem, A-típusú bemetszett próbatesteken. A vizsgálatok szobahőmérsékleten történtek, 2 J energiájú kalapáccsal, 2,9 m/s sebességgel. Az ütővizsgálatok esetében mintánként 10-10 párhuzamos mérést végeztem.

Csepplehúzó vizsgálatok

Az üvegszálerősítéses PET/HDPE kompozitok fejlesztése során a szál-mátrix határfelületi kapcsolat erősségét a határfelületi nyírószilárdsággal jellemeztem, amit csepplehúzó vizsgálatokkal határoztam meg. Ennek során a még fel nem aprított üvegszálból 40 mm-es darabokat vágtam, amelyek felszínére mikrocseppeket helyeztem el a mátrixból. A cseppeket szobahőmérsékleten, 1 mm/perc sebességgel húztam le egy Z005 típusú (Zwick, Németország) szakítógéppel. A vizsgálattal nem csak az üvegszál és a PET, illetve a HDPE közötti határfelületi szilárdságot határoztam meg, hanem a két polimer közötti kapcsolatot is.

Ennek érdekében a PET-ből szálát húztam, és erre helyeztem PE mikrocseppet, kihasználva az olvadáspontok közötti különbséget. A határfelületi átlagos nyírófeszültséget a (IV/1) összefüggés alapján számoltam [346].

$$\tau = \frac{F}{d \cdot \pi \cdot l}, \quad (\text{IV/1})$$

ahol τ [MPa] a határfelületi nyírófeszültség; F [N] a csepp lehúzásához szükséges erő; d [mm] a szál átmérője; és l [mm] a csepp tapadási hossza. A csepplehúzó vizsgálatok esetében mintánként 3-3 párhuzamos mérést végeztem.

Fizikai és anyagszerkezettani vizsgálatok

Sűrűségmérés

A különböző módszerekkel előállított habosított minták látszólagos sűrűségét AS 60/220.R2 (Radwag, Lengyelország) analitikai mérleggel határoztam meg, 23 °C-on szárazon és etanolba merítéssel történő tömegmérés segítségével. Az üregfrakciót, vagyis porozitást (V_f) – amely a cellák térfogatának arányát jelenti a teljes térfogathoz képest – a sűrűségmérés eredményeiből lehet meghatározni a (IV/2) összefüggés alapján.

$$V_f = 100\% \cdot \left[1 - \left(\frac{\rho_{app}}{\rho} \right) \right], \quad (\text{IV/2})$$

ahol V_f [%] az üregfrakció; ρ_{app} [g/cm³] a habosított minta látszólagos sűrűsége; és ρ [g/cm³] a nem habosított minta sűrűsége. A sűrűségmérések esetében mintánként 5-5 párhuzamos mérést végeztem.

A cellasűrűséget (N_0) a (IV/3) összefüggéssel határoztam meg [110]:

$$N_0 = \left(\frac{i}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\rho}{\rho_{app}}, \quad (\text{IV/3})$$

ahol i [-] a cellák darabszáma az A [cm²] töretfelületi keresztmetszet területe a mikroszkópos felvételen.

Mikroszkópia és spektroszkópia

A PET/HDPE blendek anyagszerkezeti vizsgálatait JSM-6380LA (Jeol, Japán) típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (Scanning Electron Microscope – SEM) és Leitz Aristomet (Opton, USA) optikai mikroszkóppal végeztem. Néhány esetben a töretfelületek elemzése előtt a PET fázist kioldottam. Oldószerként fenol és 1,1,2,2-tetraklóretán 60:40 tömegszázalékos elegyét használtam 24 órán keresztül, 30 °C-on. Az elektronmikroszkópos vizsgálatok előtt a minták töretfelületét JFC-1200 (Jeol, Japán) Fine Coater aranyozóval

készítettem elő. A felvételek értékeléséhez az analySIS Steel Factory nevű szoftvert használtam.

A habosított anyagok szerkezetének elemzéséhez és a mesterségesen öregített minták felületének tanulmányozásához EVO MA10 (Zeiss, Németország) SEM-et használtam. A vizsgálat előtt a minták felszínét 16 nm vastagságú arany bevonattal láttam el. Töretfelületek vizsgálata esetén a mintákat a kriogén törés előtt két percig folyékony nitrogénbe helyeztem. Felületi elemanalízis esetén (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS) Octane Pro típusú detektort (Amatex Edax, USA) használtam, ezekben az esetekben csak 5 nm vastagságú aranybevonatot alkalmaztam.

A PET palackok öregítése során a degradáció mértékét a minták keresztmetszetében Raman mikroszkóppal tanulmányoztam. A vizsgálatokhoz DXR3xi (Thermo Scientific, USA) műszert használtam, 785 nm hullámhosszú és 15 mW teljesítményű gerjesztő lézerrel, 5 cm⁻¹ felbontású ráccsal az 50 - 3250 cm⁻¹ spektrális tartományban; 0,025 s felvételi idővel, 50 µm slit apertúrával, 5 µm pixel-mérettel, képpontonként 400 szkenneléssel, EM-CCD kamerával.

WAXD

Az MMT és oMMT rétegtávolságát nagyszögű röntgen-szóródásból határoztam meg. A röntgen analízis egy PW 3710 vezérlő egységű PW 1050 goniométerű (Philips, Hollandia) röntgen-diffraktométerrel történt. A Bragg-Brentano parafókuszáló goniométer fő jellemzői: CuK α sugárforrás (hullámhosszúság: $\lambda = 0,15418$ nm), grafit monokromátor és proporcionális számláló detektor.

Az izoterm kristályosítás során kialakuló rendezett részek jellemzőit szintén WAXD vizsgálatokkal elemeztem. Ezek a vizsgálatok D8 Discover (Bruker, USA) berendezéssel történtek CuK α sugárforrással, párhuzamos nyaláb geometriával (Göbel tükörrel), HTK 1200 N hőkamrával és LynxEyeXE-T detektorral. A mérés 5-55° (2Theta) tartományban zajlott 0,014° (2Theta)/240 s lépésként. A PET-re jellemző csúcsok azonosítása és a kristályos részarány meghatározása Wang és társai [292] által leírt módszer szerint történt. Ennek során az amorf fázis két Gauss-görbével írható le, majd minden elkülönített, kristályos reflexióra utaló csúcs indexelhető. A mérésekből meghatározható a kristályos részarány, valamint a rácssíkokra jellemző Miller-indexek. A szobahőmérsékletű vizsgálatok 215 °C-on (488 K) történő megismétlésével lehetővé vált a hőmérséklet növelésével bekövetkezett változások nyomon követése. Az elemi cellát jellemző rácssíktávolságokat a Bragg egyenletből (IV/4), a kristallit méreteket pedig a Scherrer összefüggés (IV/5) alapján becsültem [62].

$$d_r = \lambda / (2 \sin \Theta), \quad (\text{IV/4})$$

ahol d_r [nm] a rétegek közötti távolság; λ [nm] a hullámhossz és Θ [°] a diffrakciós szög. A $d(010)$ rácstávolság megfeleltethető az elemi cella.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta}, \quad (\text{IV/5})$$

ahol D_{hkl} [nm] a megfelelő Miller indexű kristallit méret; K [-] az arányossági tényező, értéke 0,9; λ [nm] a hullámhossz; $FWHM$ (Full Width at Half Maximum) [rad] a csúcs félértékszélessége és θ [rad] a diffrakciós szög.

A PET esetében a (010) és a (100) irányú kristallitméret a Scherrer összefüggésből (20) közvetlenül meghatározható, mivel ezen irányú reflexiók a WAXD görbén jól definiálhatók. A molekulalánc-iránnyal párhuzamos (001) irányban azonban nem látható reflexió csúcs, így a szakirodalomban indirekt számítási módszer terjedt el a $D_{(001)}$ méret meghatározására [30, 291, 292]. A (IV/6) összefüggés használatához során egyfelől egy olyan távolságot kell ismerni, amely metszi a z-tengelyt, és értékelhető reflexió csúcsot ad, ennek megfelel a (0-11) indexű síksereg, másfelől a (0-11) és (001) irányú rácssíkok által bezárt $\alpha_{(0-11)}$ szög ismerete szükséges, ami Wang és társai [292] számítása szerint 67,7°.

$$D_{(001)} = D_{(0-11)} \cdot \cos(\alpha_{(0-11)}) \quad (\text{IV/6})$$

Reológiai mérések

Folyásindex mérés

Az alkalmazott alapanyagok *IV-MFI* összefüggésének felállítása során, illetve a habosításhoz használt anyagok esetében a folyásindex (Melt Flow Index - MFI) mérése Kayeness LMI 4000 (Dynisco, Csehország) berendezéssel történt ISO 1133 [347] szabvány szerint, 260 °C-on, 1,2 kg terheléssel, 180 s előmelegítési idővel. Az MFI mérések esetében mintánként 9-9 párhuzamos mérést végeztem.

Ömledékvizkozitás mérés

A habosításnál használt alapanyagok viszkozitásgörbéit SR20 (Instron Ceast, USA) kapilláris reométerrel határoztam meg, 270 °C hőmérsékleten, 300 s előmelegítési idővel, 100-12 000 1/s nyírósebesség-tartományban. A mérés során használt kapillárisok geometriai méretei: $l_1 = 5$ mm, $d_1 = 1$ mm; $l_2 = 10$ mm, $d_2 = 1$ mm. A valós nyírófeszültséget a Bagley-korrektúra segítségével, a valós nyírósebességet pedig a Rabinowitsch-módszerrel határoztam

meg [348, 349]. A viszkozitásgörbék esetében mintánként és nyírósebességként 3-3 párhuzamos mérést végeztem.

Molekulatömeg meghatározására szolgáló mérések

A PET anyag tulajdonságait nagymértékben az alkotó molekulaláncok hosszúsága határozza meg. Ez a tényező jelentősen kihat az anyagban kialakuló morfológiai képződményekre, valamint a reológiai-, termikus- és mechanikai tulajdonságokra, ezért nyomon követése a dolgozat minden kísérletsorozatában nagy jelentőségű.

Gél permeációs kromatográfia (GPC)

A szám- és tömegszerinti átlagos molekulatömeg, valamint a polidiszperzitási index meghatározása GPC méréssel történt. A mérések 1,1,1,3,3,3,-hexfluoro-2-propanol (hexafluoroizopropanol, HFIP) eluenssel történtek. A GPC készülék Jetstream 2 plus termosztáttal, Waters HPLC Pump 515 pumpával és HFIP-806M oszloppal rendelkezett. Az analízishez alkalmazott detektor típusa: RI-4035 (Jasco, Japán) differenciál refraktométer. A mérés hőmérséklete 40 °C, az áramlási sebesség 0,5 mL/perc volt, a HFIP eluens 5 mM Na-trifluoracetátot tartalmazott. A kiértékelés szűk molekulatömeg-eloszlású poli(metil-metakrilát) standardokon alapuló kalibráció alapján PSS WinGPC szoftverrel történt. A GPC mérések esetében mintánként 2-2 párhuzamos mérés valósult meg. A széles *IV* érték tartományból választott anyagok GPC mérési eredményeinek ismeretében meghatároztam az *IV* érték és az átlagos molekulatömeg között összefüggést teremtő Mark-Houwink egyenlet konstansait, ezáltal statisztikai módszerekkel igazoltam, hogy a degradációs állapot jellemzésére az *IV* érték alkalmas, így a dolgozatomban ezt a jellemzőt használom. Mindezt az **I. Mellékletben** mutatom be részletesen.

Oldatviszkozitás (IV) mérés

A felhasznált, különböző eredetű/típusú/degradációs szintű PET anyagok átlagos molekulatömegének gyors és hatékony jellemzéséhez *IV*-mérést alkalmaztam, amely oldat-kifolyási idő mérés elven működik. Ezeket a teszteket RPV-1 (PSL Rheotek, Egyesült Királyság) típusú berendezéssel végeztem, oldószerként fenol és 1,1,2,2-tetraklóretán 60:40% elegyét használva, Ubbelohde 1B kapillárisal, 30 °C-on, 0,5 g/dl koncentrációjú oldattal. A mérés során már az oldat koncentrációjának beállítását is számítógép vezérli, a kifolyási idő meghatározása pedig optikai szenzorok segítségével történik, ennek köszönhető a kis mérési

hiba, illetve a kiemelkedő reprodukálhatóság. Az IV érték ASTM D4603 szabvány [27] szerint, a Billmeyer összefüggéssel (IV/7) került meghatározásra:

$$IV = 0,25 \cdot [\eta_r - 1 + 3 \ln(\eta_r)]/C, \quad (IV/7)$$

ahol η_r [-] a relatív viszkozitás; $\eta_r = t/t_0$, ahol t [s] az oldat-, t_0 [s] pedig az oldószer kifolyási ideje; C [g/dl] pedig az oldatkonzentráció. Az IV mérések esetében mintánként 2-2 párhuzamos vizsgálatot végeztem.

Termikus mérések

DSC vizsgálat

Az izoterm kristályosítást és a hozzá kapcsolódó vizsgálatokat, valamint a habosításnál és a mesterséges öregítésnél használt anyagok kristályos szerkezetének vizsgálatát DSC131 EVO (Setaram, Franciaország) típusú differenciál pásztázó kalorimetriás (DSC) műszerrel végeztem, 6-8 mg tömegű mintákat alkalmazva. A fűt-hűt-fűt ciklusok 30-300 °C között zajlottak, 10 °C/perc sebességgel. Az izoterm kristályosítás során alkalmazott hőmérséklet-programot részletesen bemutatom a **3.2.2. Többszörös endoterm DSC csúcsok szétválasztása és elemzése** alfejezetben. Ebben, illetve a **3.2.1. A PET molekulatömegének növelési lehetőségei az újrahasonosítás során** részfejezetben – mivel a hőmérséklet értékeket különböző összefüggésekben használtam fel – abszolút hőmérsékletskálát alkalmaztam, míg a többi részfejezetben, ahol csak jellegzetes hőmérséklet átmeneti értékeket állapítottam meg, de ezekre nem alapoztam összefüggéseket, Celsius-skálán jelöltem az értékeket. A minták kristályos részarányát (X) a (IV/8) összefüggéssel határoztam meg.

$$X = \frac{\Delta h_m - \Delta h_{cc}}{h_m^0} \cdot 100\%, \quad (IV/8)$$

ahol Δh_m [J/g] a fajlagos olvadási entalpia; Δh_{cc} [J/g] a fajlagos hidegkristályosodási entalpia; h_m^0 [J/g] a tökéletesen kristályos PET minta fajlagos elméleti olvadási entalpiája, ami 140,1 J/g [350].

A DSC mérések esetében mintánként 2-2 párhuzamos vizsgálatot végeztem.

TGA vizsgálat

A termogravimetriai analízist (TGA) Labsys Evo berendezéssel (Setaram, Franciaország) végeztem, 20 °C/perc felfűtési sebességgel, nitrogén atmoszférában, 50-1000 °C hőmérséklet tartományban. A műszer használatával egyrészt az égésgátolt anyagok termikus stabilitásának vizsgálatára nyílt lehetőség a tömegcsökkenési görbe és annak deriváltjának elemzésével, másrészt a laborkörülmények közötti SSP reakció is ebben a műszerben zajlott le. Utóbbi

esetben a mintateret nitrogén atmoszférában fűtöttem a kívánt hőmérsékletre (10 °C/perc sebességgel), amit biztosítottam a kívánt reakció időtartamáig. A TGA vizsgálatok esetében mintánként 2-2 párhuzamos mérést végeztem.

Éghetőségi vizsgálatok

Az elektromos és elektronikai-, valamint a gépjárműiparban fontos követelmény a műanyagok éghetőségének csökkentése. A késleltetett gyulladási idő, a csökkentett hőleadás, valamint az égő cseppekkel történő lángterjesztés megakadályozása fontos elemei az égésgátlásnak, amelyeket az alábbi metódusokkal követtem nyomon.

Cone-kalorimetria

Az égésgátolt nanokompozitok tömegvesztés-vizsgálataihoz „mass-loss” típusú, Fire Testing Technology Ltd. (East Grinstead, West Sussex, United Kingdom) gyártmányú kalorimétert használtam, ASTM E 906 szabvány [351] alapján. A lapkapróbatesteket (geometria: 80 mm × 80 mm × 2 mm) 50 kW/m² nagyságú konstans hőáramnak kitéve a hőkibocsátás regisztrálása folyamatos volt. A kalorimetriás vizsgálatok esetében mintánként 2-2 párhuzamos mérést végeztem.

UL-94 teszt

Az elektronikai iparban a műanyagok éghetőségének, illetve égési sebességének minősítésére az UL-94 szabvány [262] terjedt el, így a fejlesztett égésgátolt anyagokat ezen szabvány alapján, UL94 (Wazau, Németország) típusú kamrában, 2 mm vastag próbatesteken, metán gáz használatával vizsgáltam. Az UL94 vizsgálatok esetében mintánként 5-5 párhuzamos mérést végeztem.

Optikai vizsgálatok

Színmérés

A színmérés Spectro-guide 45/0 típusú (BYK, Németország) spektrofotométerrel történt ISO 11664-4 szabvány [352] szerint. Mintánként 3-3 párhuzamos mérést végeztem.

Áttetszőség mérése

Az áttetszőséget Haze-gard dual (BYK, Németország) transzparenciamérővel vizsgáltam, ISO 13468 szabvány [353] szerint, mintánként 3-3 párhuzamos mérést végeztem.

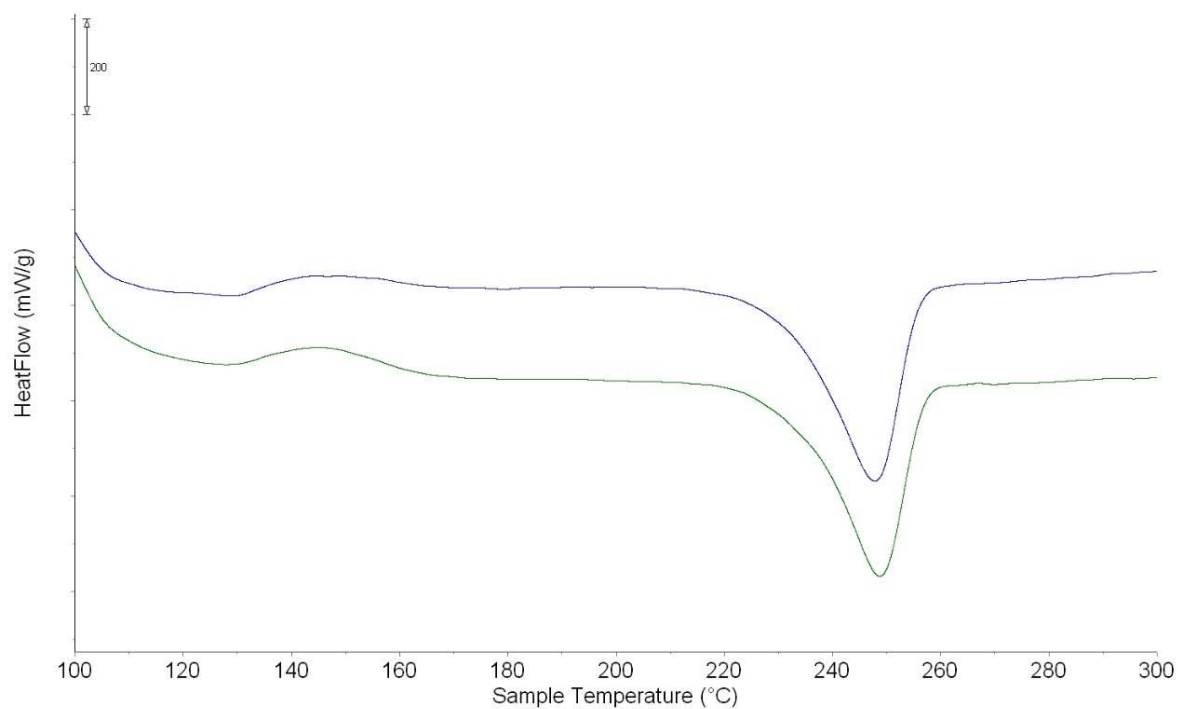
V. Melléklet: A DSC kontrolmérések eredményei
(IV = 0,80 dl/g; $t_c = 1$ h)

T_c	$T_{m,1}$ eredeti ciklus	$T_{m,1}$ ford. ciklus	$T_{m,1}$ diff	$T_{m,2}$ eredeti ciklus	$T_{m,2}$ ford. ciklus	$T_{m,2}$ diff	$T_{m,3}$ eredeti ciklus	$T_{m,3}$ ford. ciklus	$T_{m,3}$ diff	$T_{m,4}$ eredeti ciklus	$T_{m,4}$ ford. ciklus	$T_{m,4}$ diff	$T_{m,5}$ eredeti ciklus	$T_{m,5}$ ford. ciklus	$T_{m,5}$ diff
493													519,9	519,0	0,9
488										520,1	521,9	-1,8	514,8	517,1	-2,3
483										517,9	517,7	0,2	510,6	509,7	0,9
478										515,9	515,9	0,0	506,6	505,7	0,9
473										514,1	514,4	-0,3	499,3	496,9	2,4
463	478,3	478,6	-0,3	509,1	510,5	-1,4	518,2	521,0	-2,8						
453	467,2	468,5	-1,3	507,2	507,8	-0,6	519,1	520,3	-1,2						
443	457,6	458,4	-0,8	505,6	504,6	1,0	519,3	520,6	-1,3						
433	448,4	449,1	-0,7				519,7	519,9	-0,2						
423	439,3	439,6	-0,3				520,0	519,9	0,1						
413	430,6	430,2	0,4				520,5	520,0	0,5						
403	414,2	414,2	0,0				521,0	520,4	0,6						
393							521,3	520,9	0,4						
Átlagos szórás			0,7			0,7			1,3			0,7			1,4

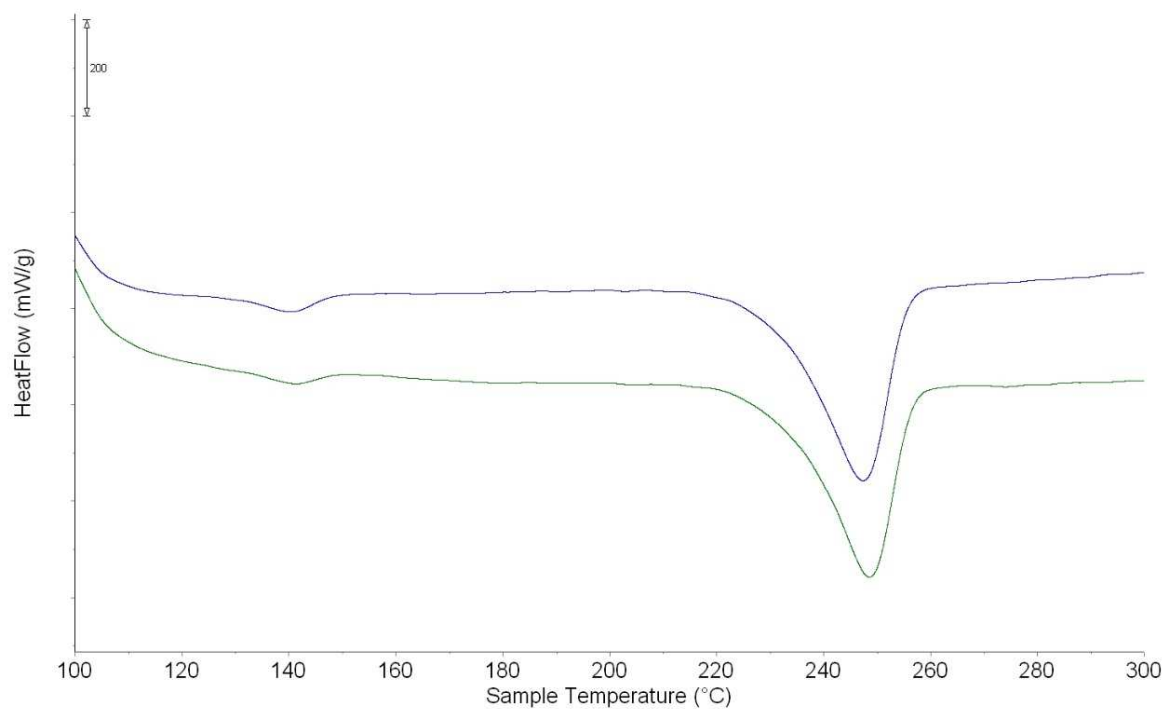
V/1. táblázat Az eredeti és a fordított DSC program ciklusainak hőmérséklet-értékelése és az eredmények összehasonlítása

T_c	X_1 eredeti ciklus	X_1 ford. ciklus	X_1 diff	X_2 eredeti ciklus	X_2 ford. ciklus	X_2 diff	X_3 eredeti ciklus	X_3 ford. ciklus	X_3 diff	X_4 eredeti ciklus	X_4 ford. ciklus	X_4 diff	X_5 eredeti ciklus	X_5 ford. ciklus	X_5 diff
493													27,0	21	6,0
488										5,9	4,5	1,4	21,1	20,9	0,2
483										9,9	11,0	-1,1	17,0	15,2	1,8
478										11,9	12,1	-0,2	15,4	15,7	-0,3
473										15,0	17,1	-2,1	11,9	10,4	1,5
463	3,0	3,7	-0,7	10,9	12,5	-1,6	12,4	11,6	0,8						
453	2,5	2,4	0,1	8,9	8,1	0,8	12,5	14,4	-1,9						
443	1,9	2,1	-0,2	4,4	3,4	1,0	15,5	19,1	-3,6						
433	1,7	1,9	-0,2				19,5	21,9	-2,4						
423	1,9	1,9	0,0				21,6	23,5	-1,9						
413	1,5	1,6	-0,1				24,1	25,7	-1,6						
403	0,9	1,1	-0,2				25,1	26,6	-1,5						
393							24,6	27,4	-2,8						
Átlagos szórás			0,3			0,8			2,4			1,1			2,4

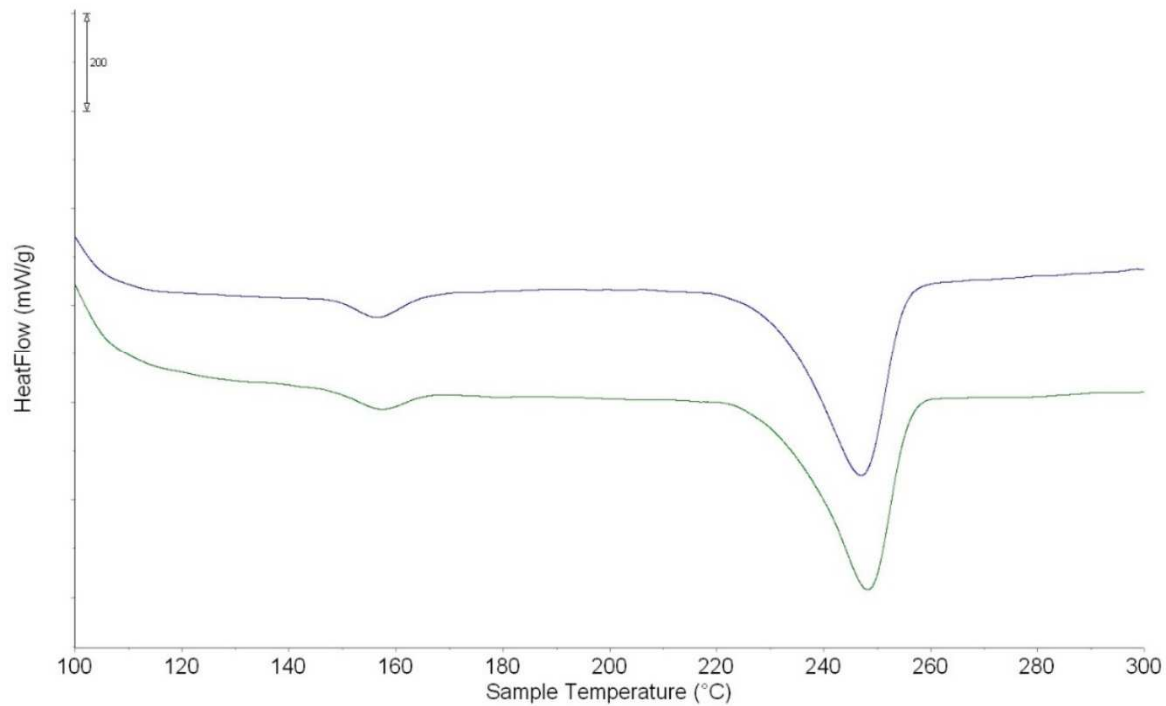
V/2. táblázat Az eredeti és a fordított DSC program ciklusainak kristályos részarány-értékelése és az eredmények összehasonlítása



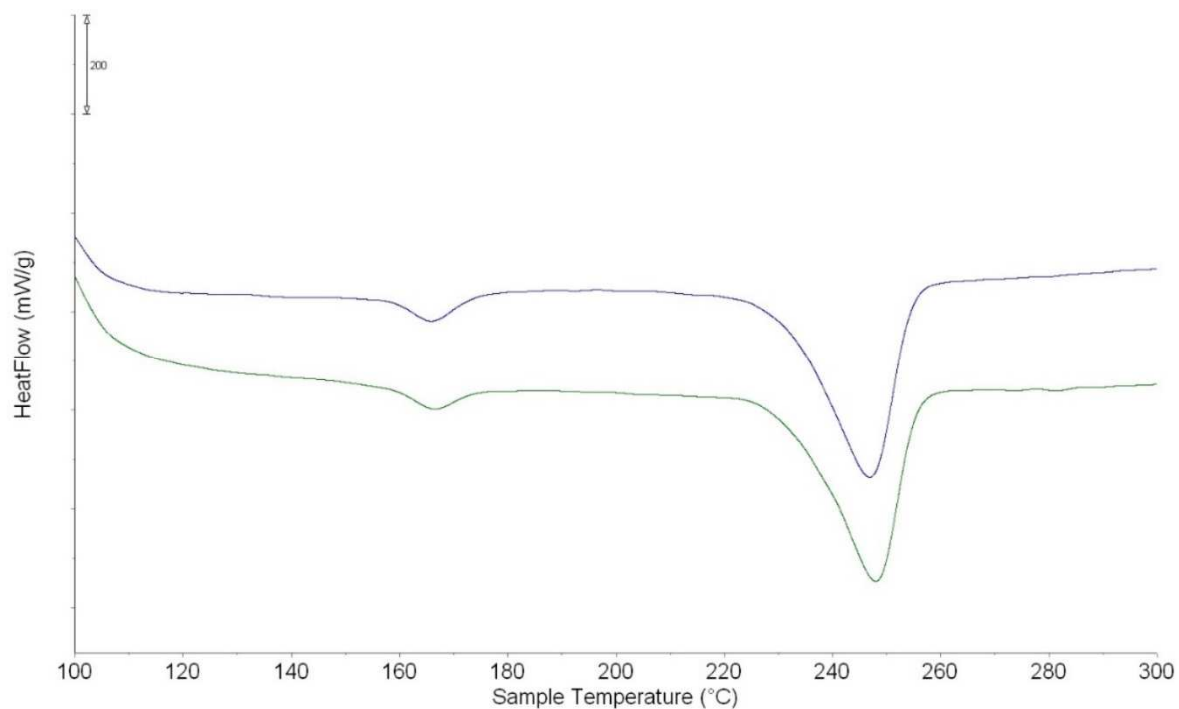
V/1. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbéi a $T_c = 393\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél



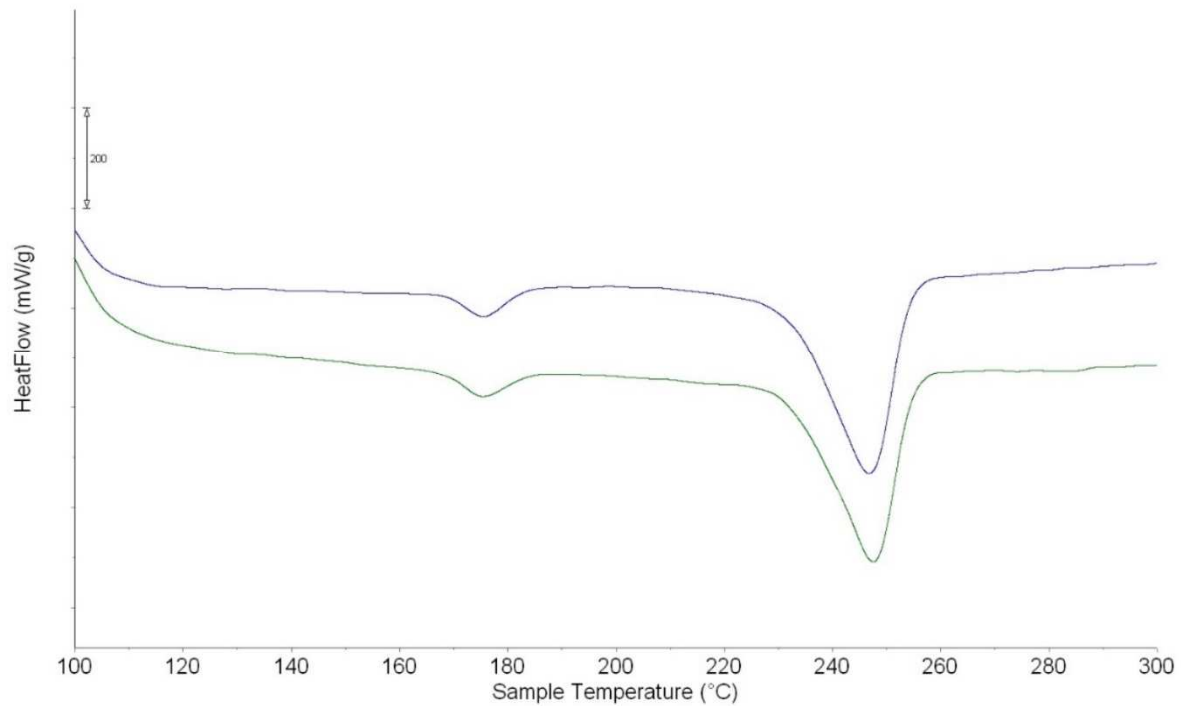
V/2. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbéi a $T_c = 403\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél



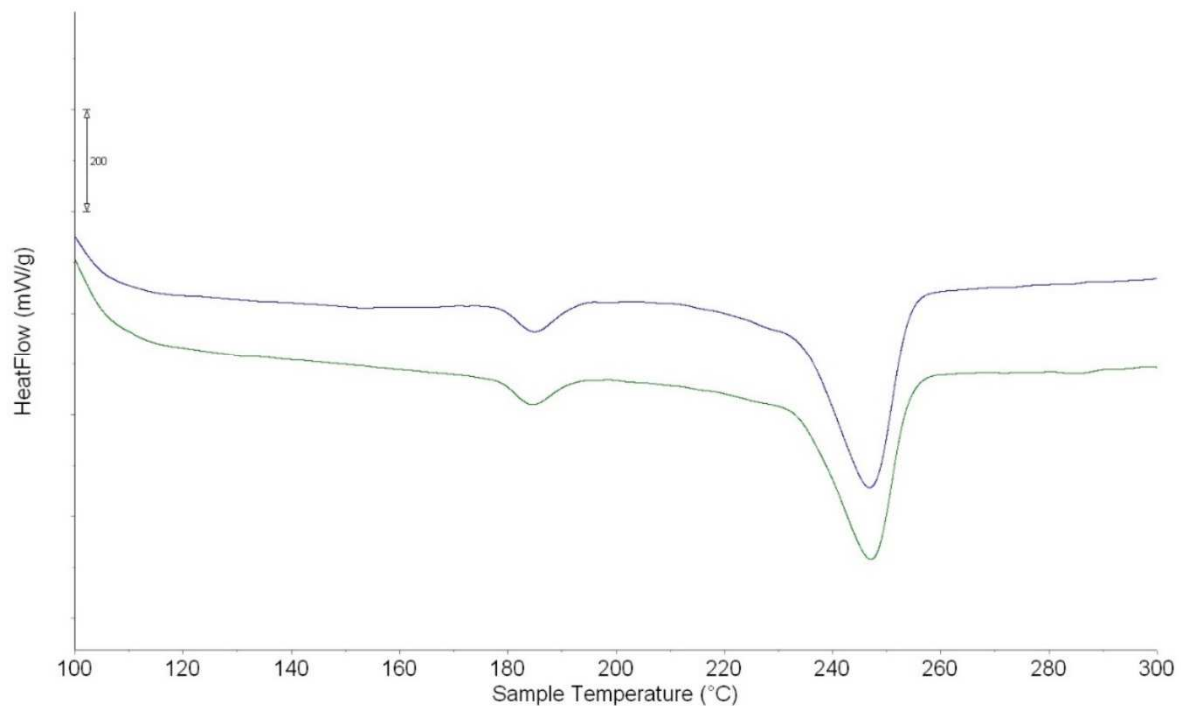
V/3. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbéi a $T_c = 413\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél



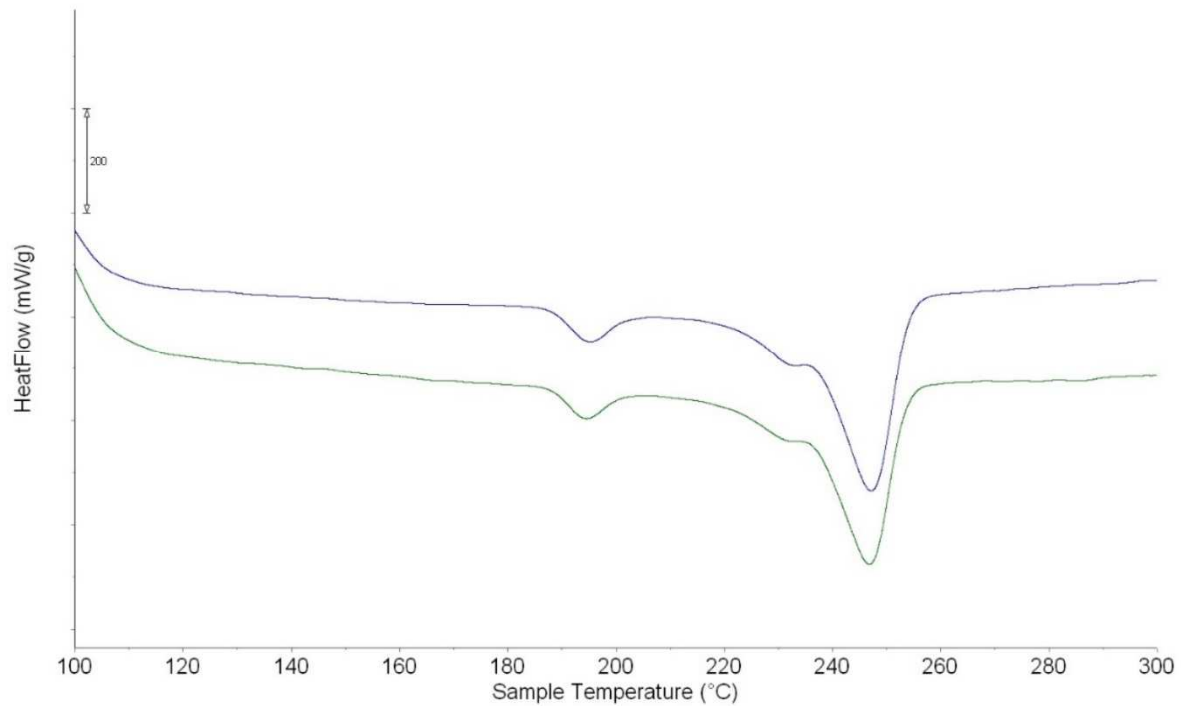
V/4. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbéi a $T_c = 423\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél



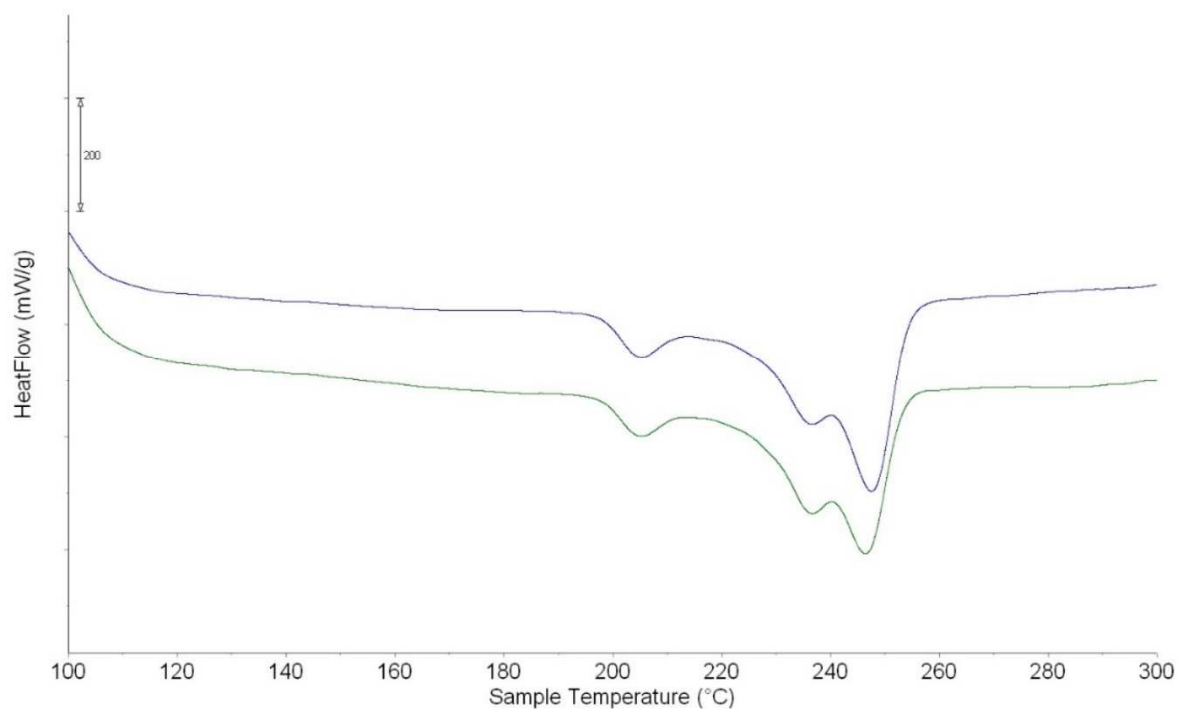
V/5. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbéi a $T_c = 433\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél



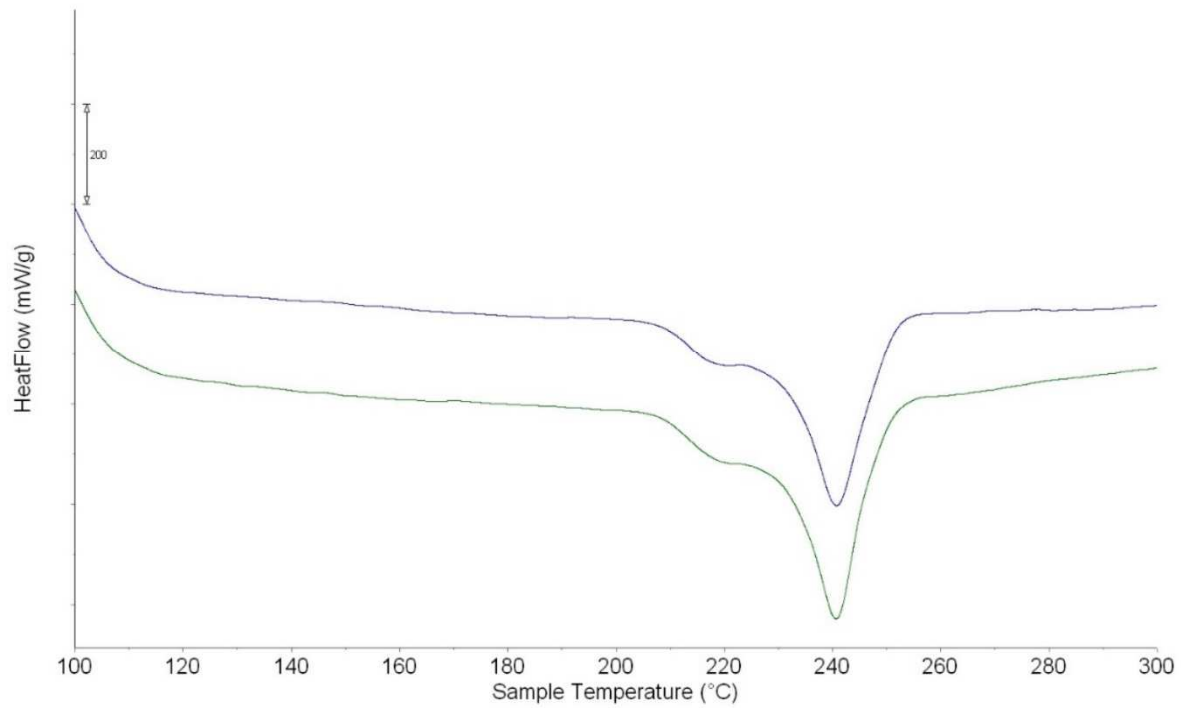
V/6. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbéi a $T_c = 443\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél



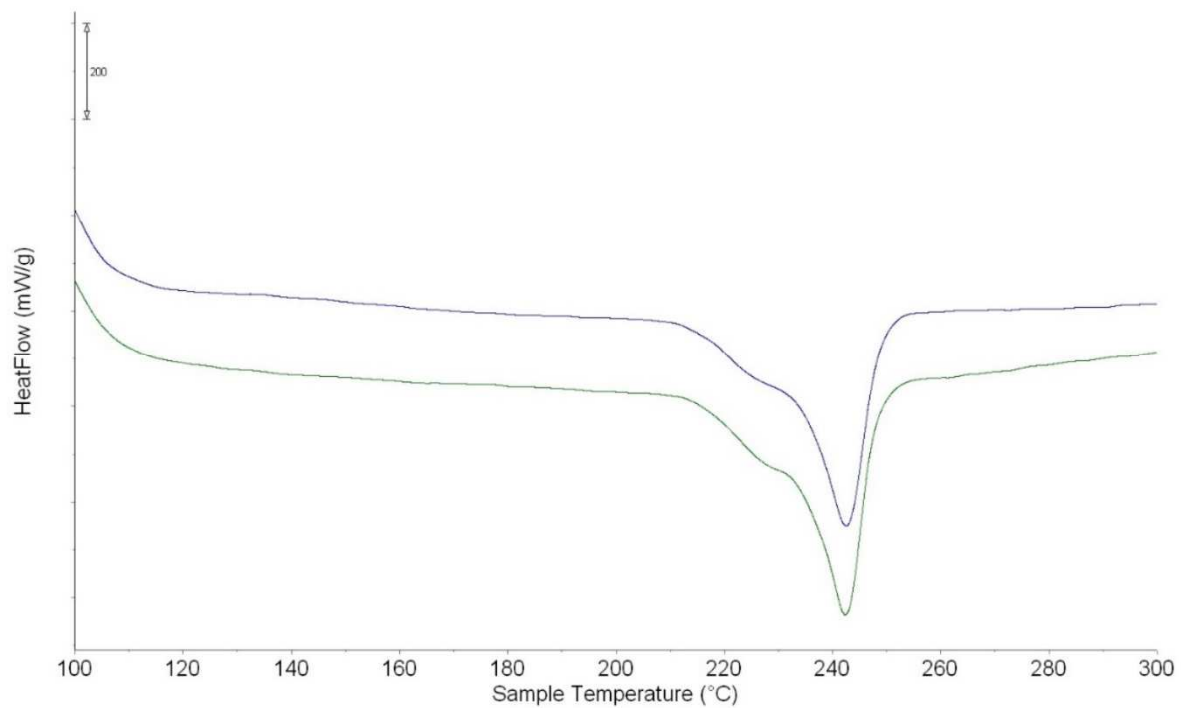
V/7. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbéi a $T_c = 453\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél



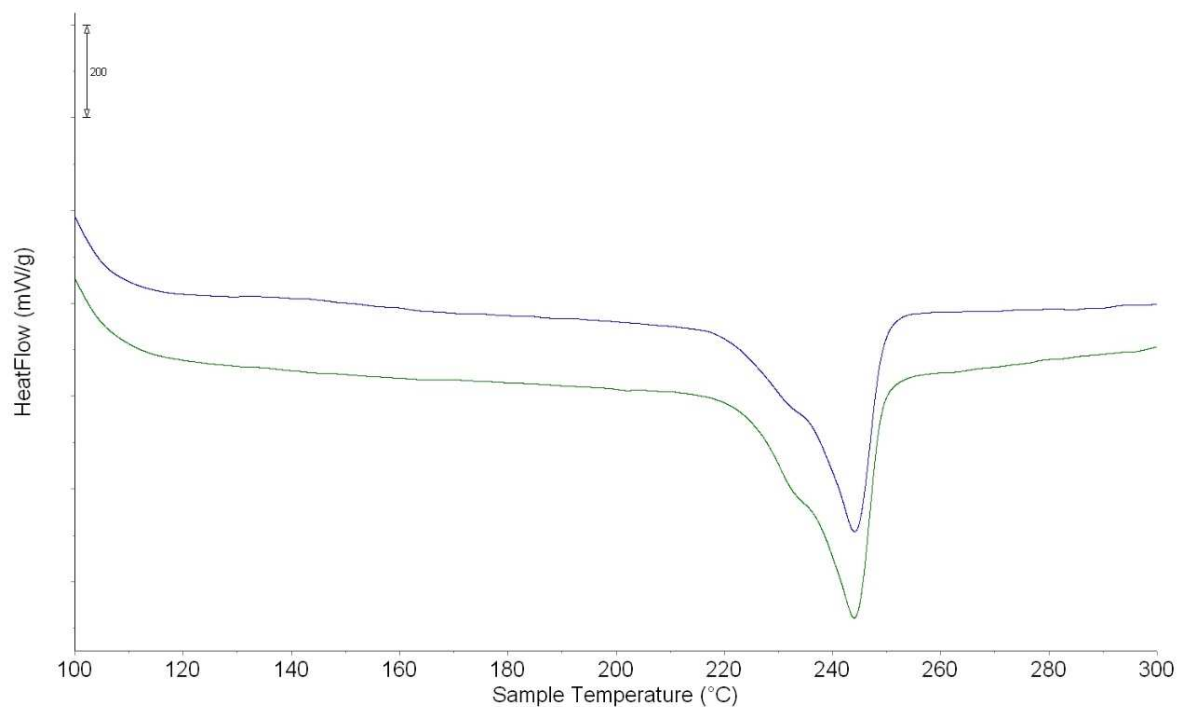
V/8. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbéi a $T_c = 463\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél



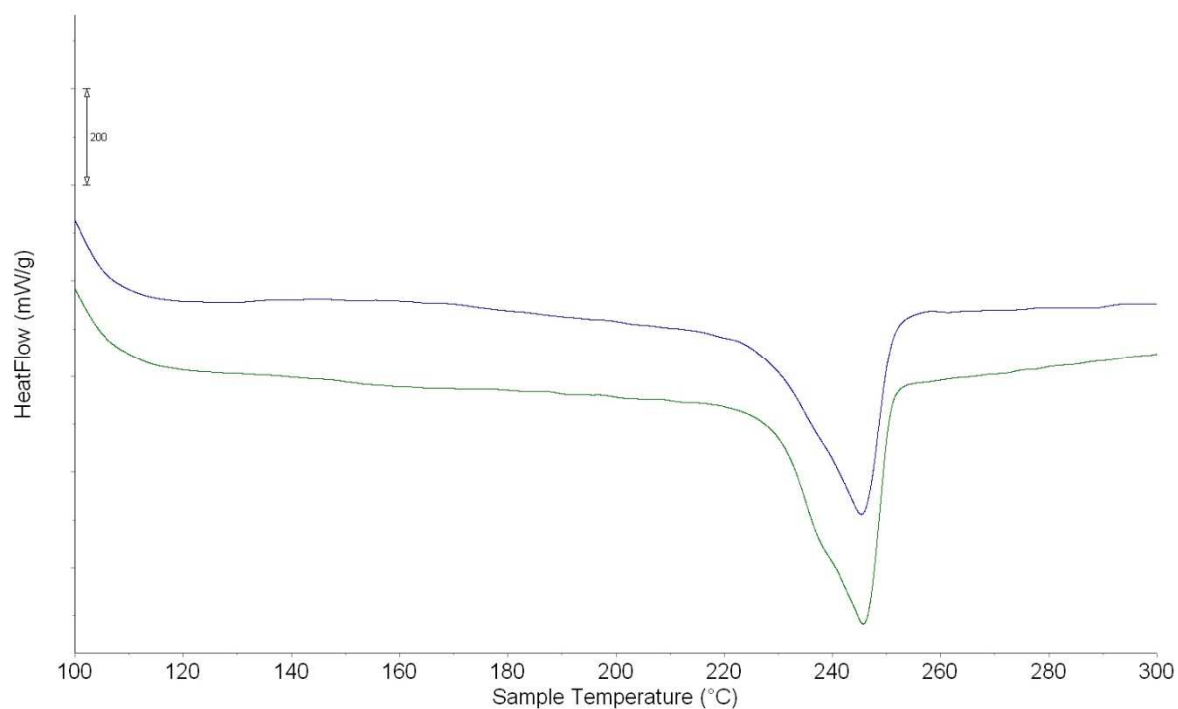
V/9. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbéi a $T_c = 473\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél



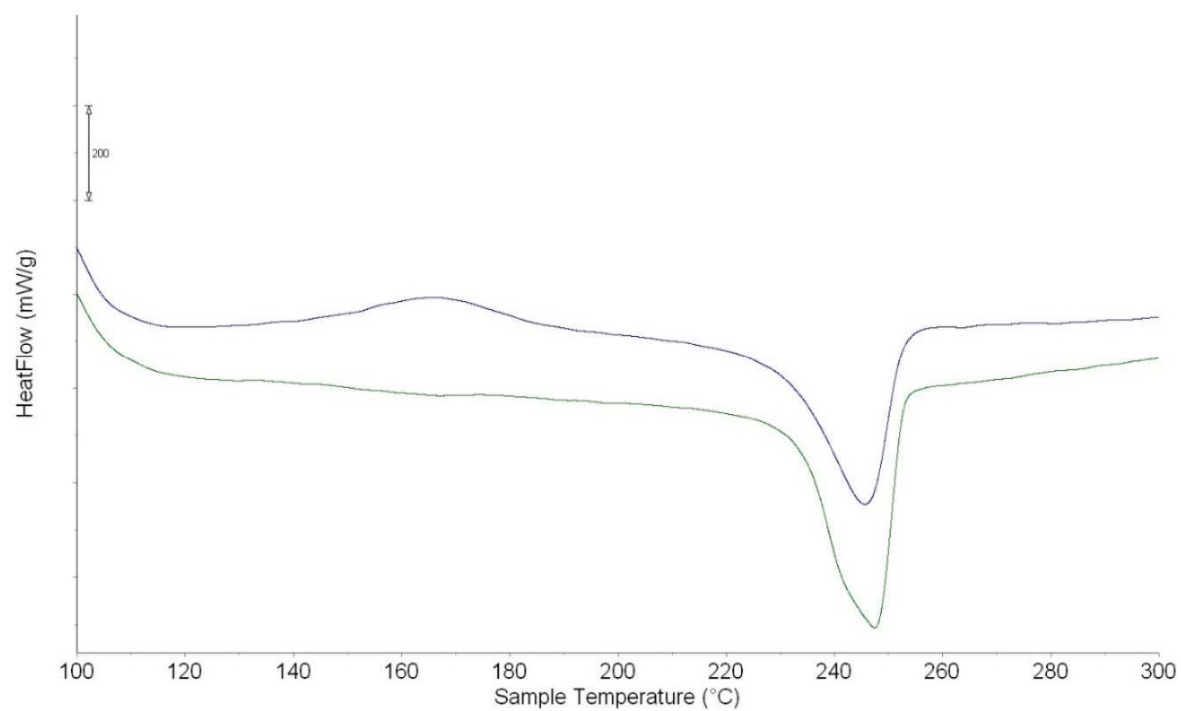
V/10. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbéi a $T_c = 478\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél



V/11. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbái a $T_c = 483\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél

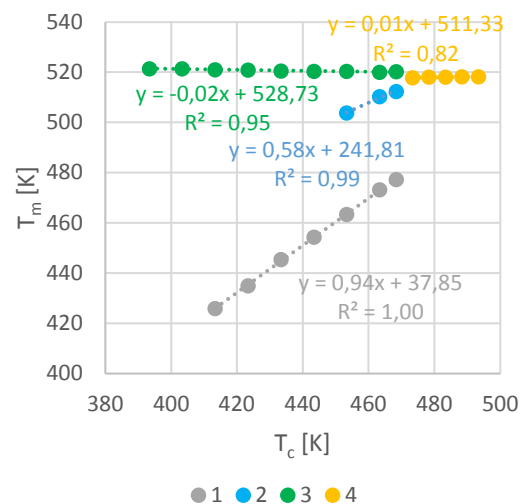


V/12. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbái a $T_c = 488\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél

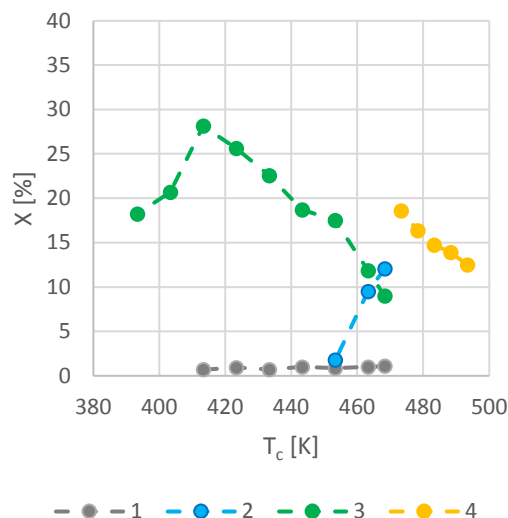


V/13. ábra Az eredeti (kék vonalszín) és a fordított ciklus (zöld vonalszín) DSC görbéi a $T_c = 493\text{ K}$ hőmérsékleteken történt izoterm kristályosítást követő felfűtésnél

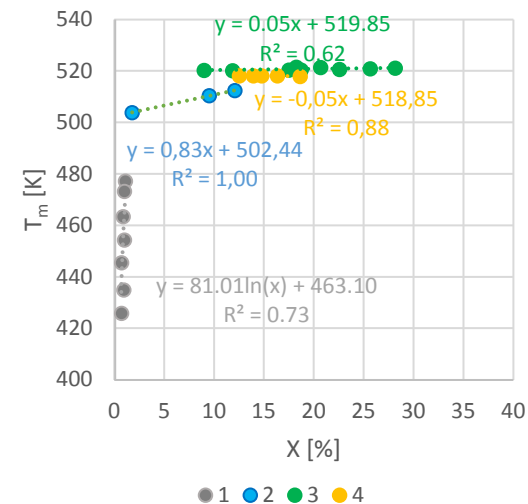
VI. Melléklet: Különböző molekulatömegű PET anyagok izoterm kristályosítása után mért DSC görbék csúcsszeparációinak eredménye (Értelmezési tartományok: $393\text{ K} \leq T_c \leq 493\text{ K}$; $0\% < X \leq 40\%$)



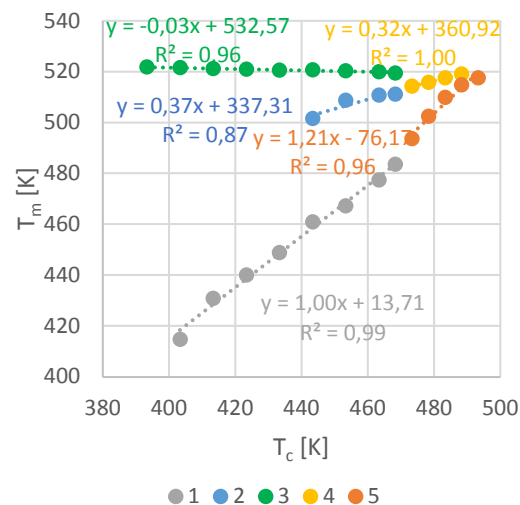
VI/1/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,99\text{ dl/g}$; $t_c=10\text{ min}$)



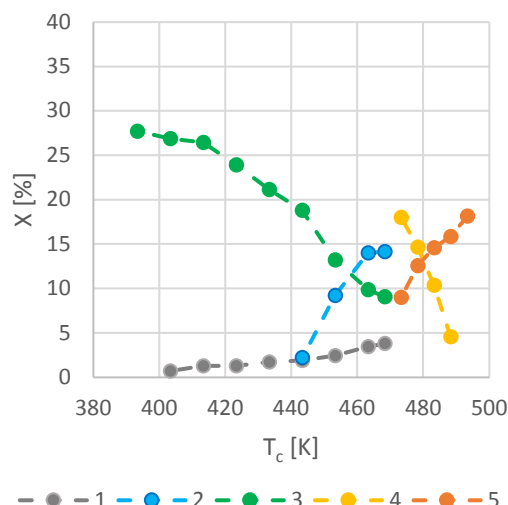
VI/1/b ábra X vs T_c ($IV=0,99\text{ dl/g}$; $t_c=10\text{ min}$)



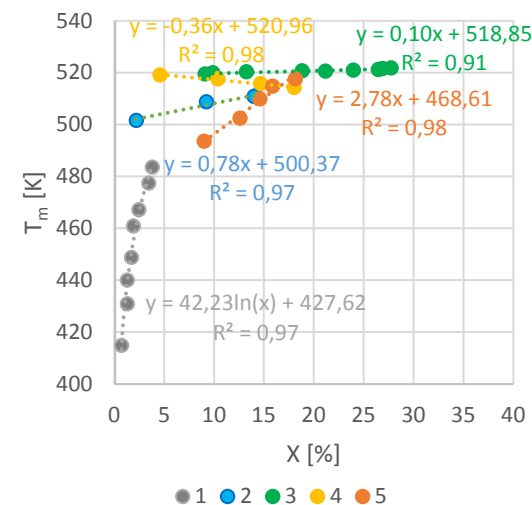
VI/1/c ábra T_m vs X ($IV=0,99\text{ dl/g}$; $t_c=10\text{ min}$)



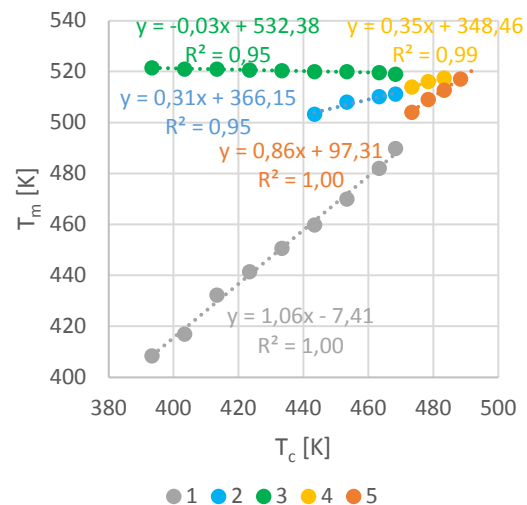
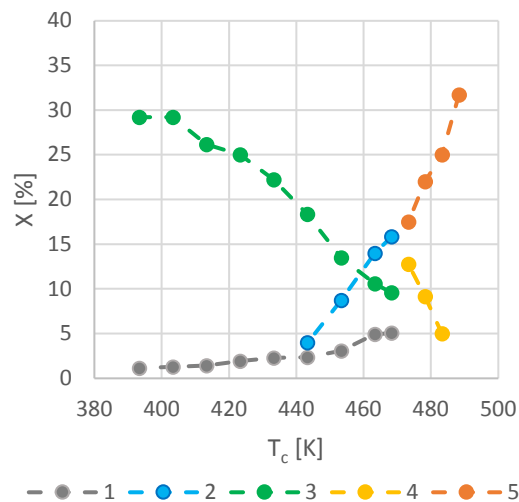
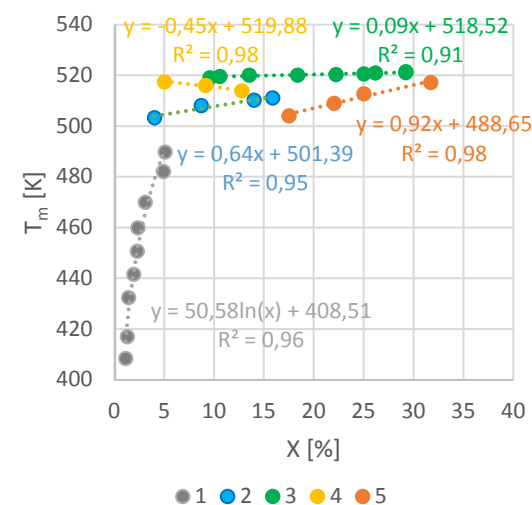
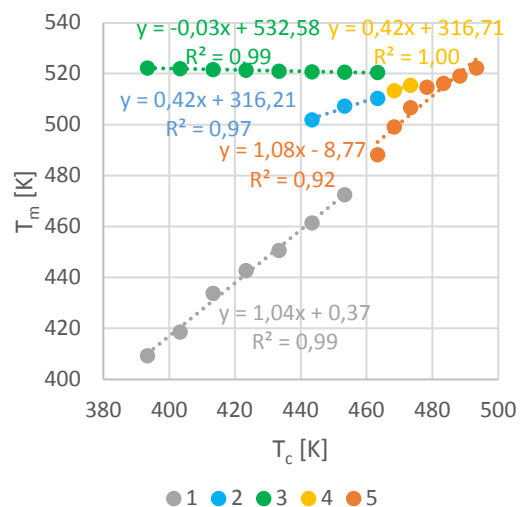
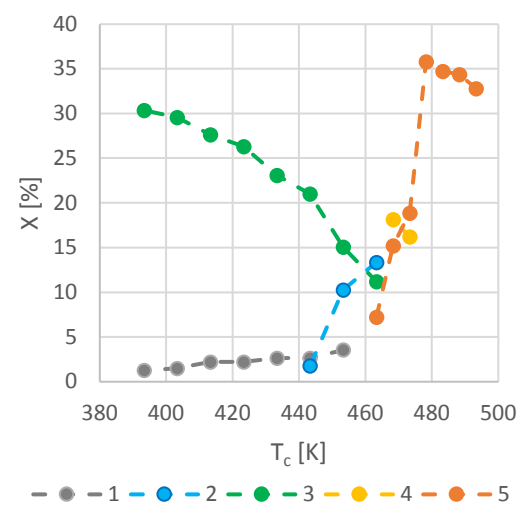
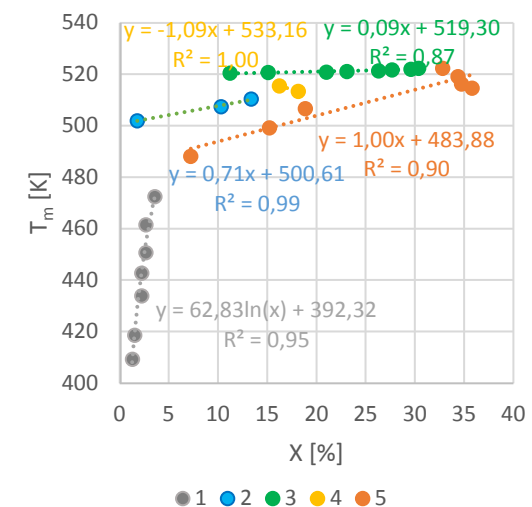
VI/2/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,99\text{ dl/g}$; $t_c=1\text{ h}$)

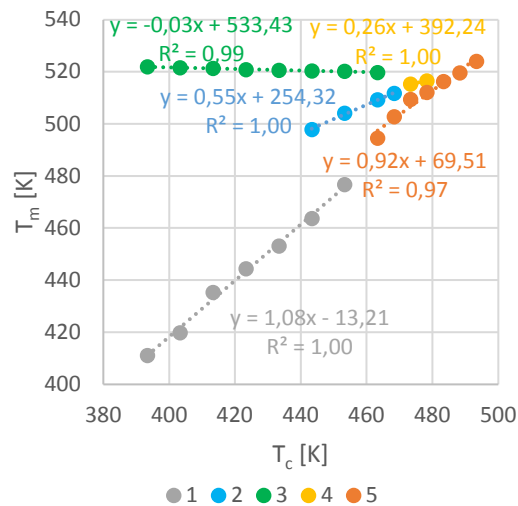
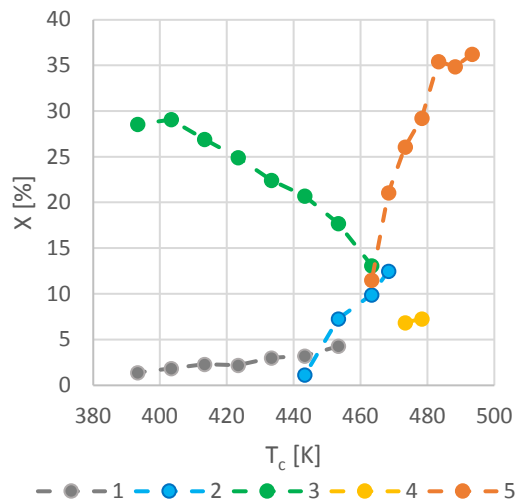
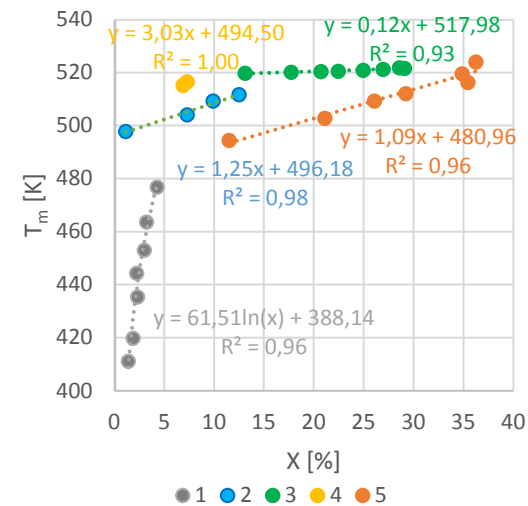
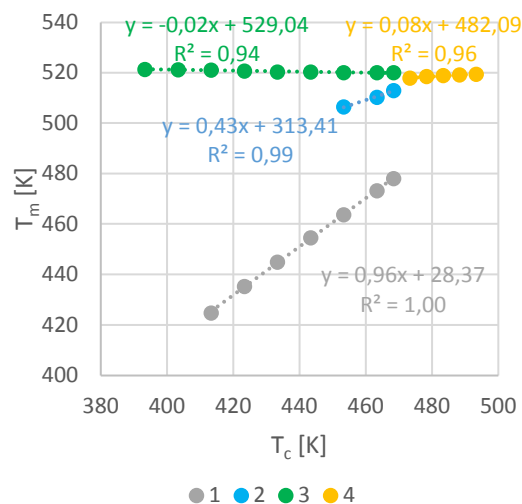
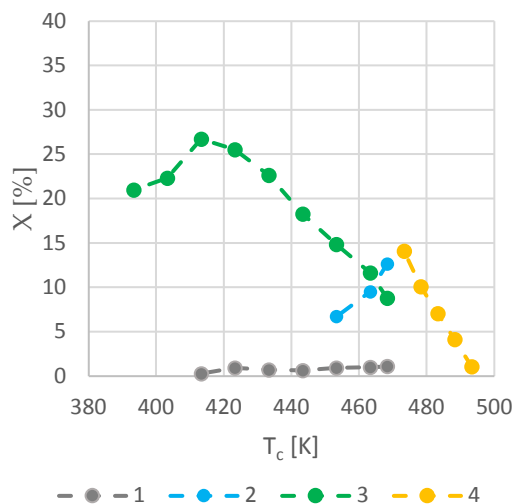
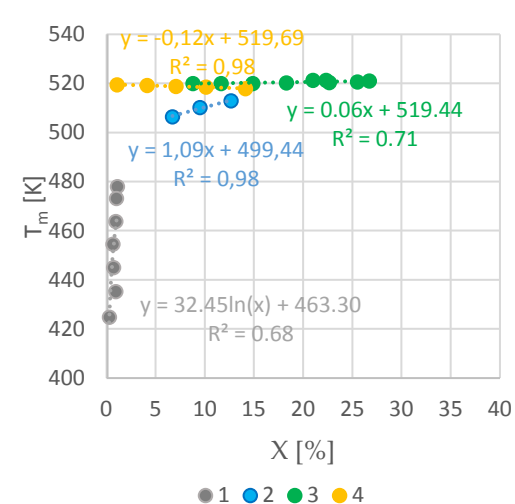


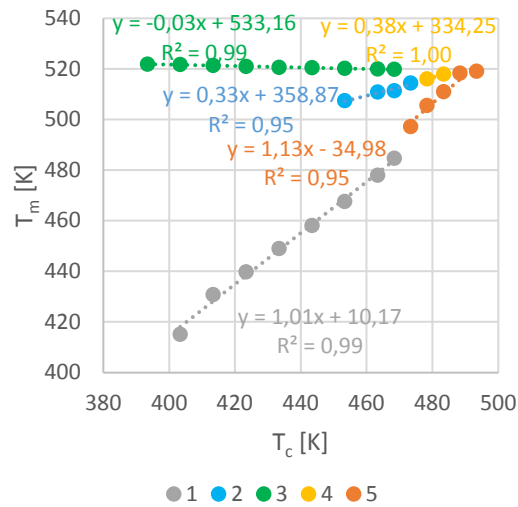
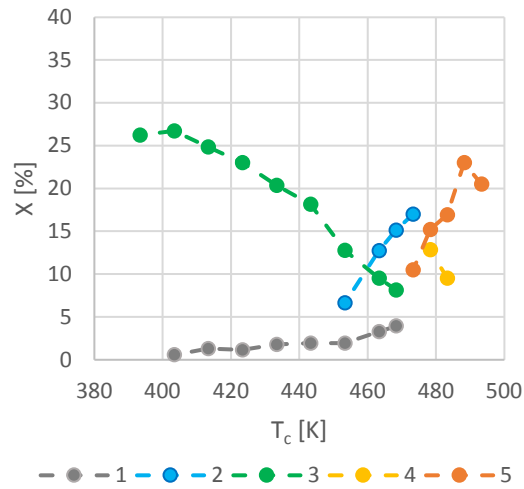
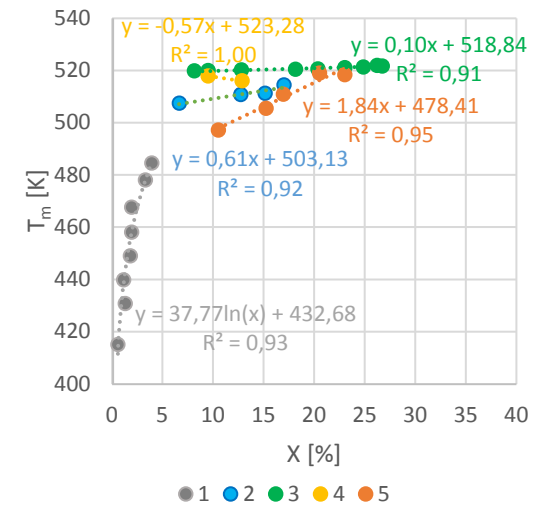
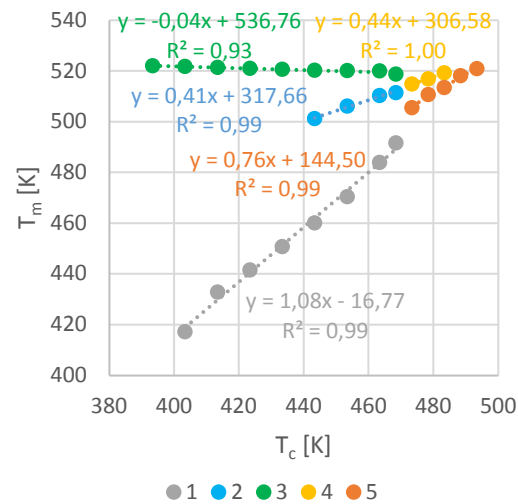
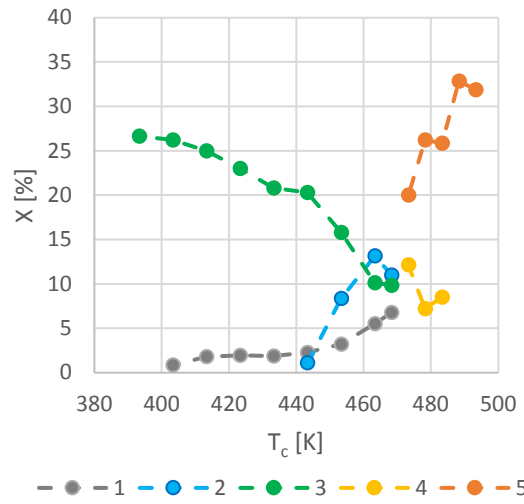
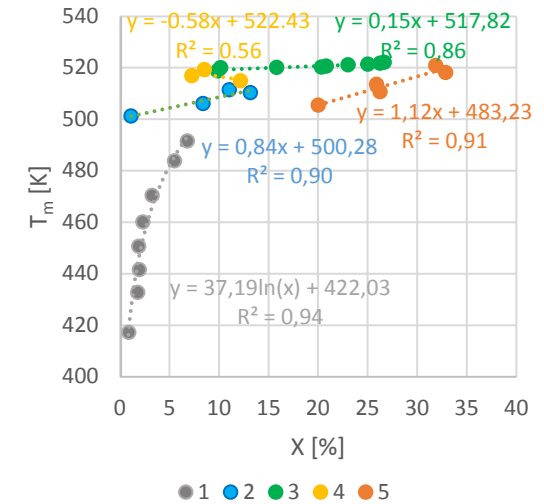
VI/2/b ábra X vs T_c ($IV=0,99\text{ dl/g}$; $t_c=1\text{ h}$)

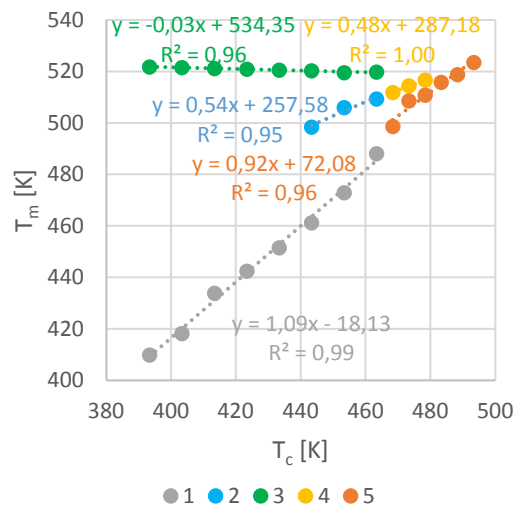
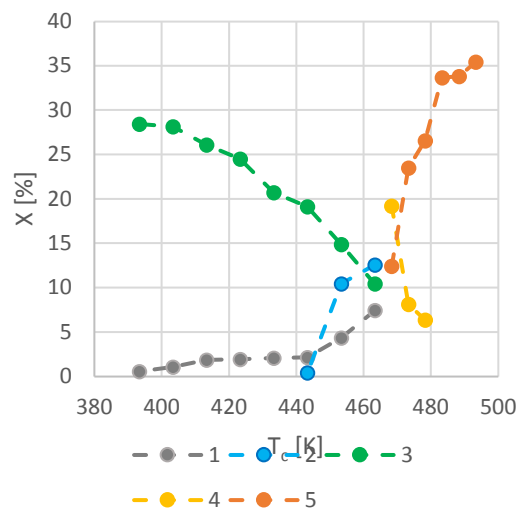
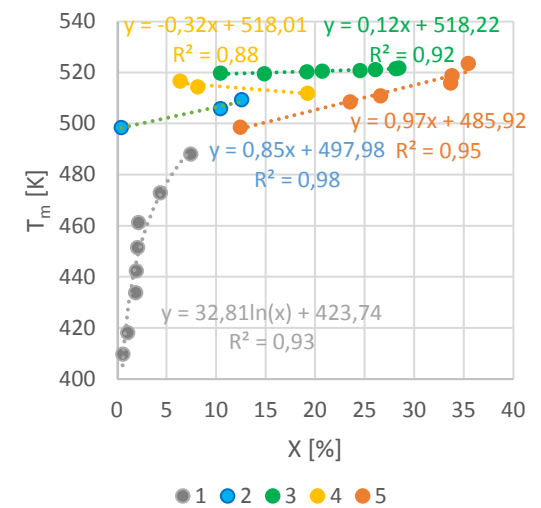
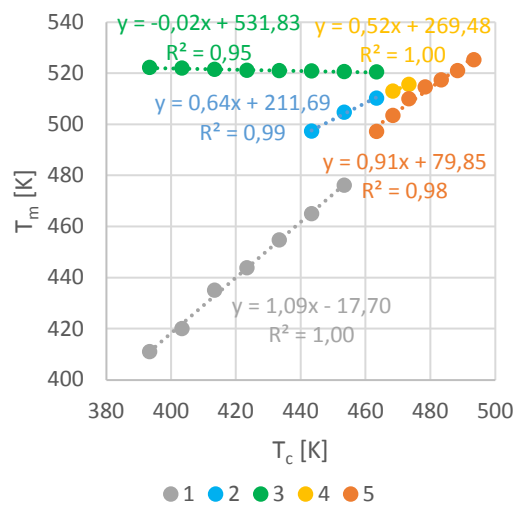
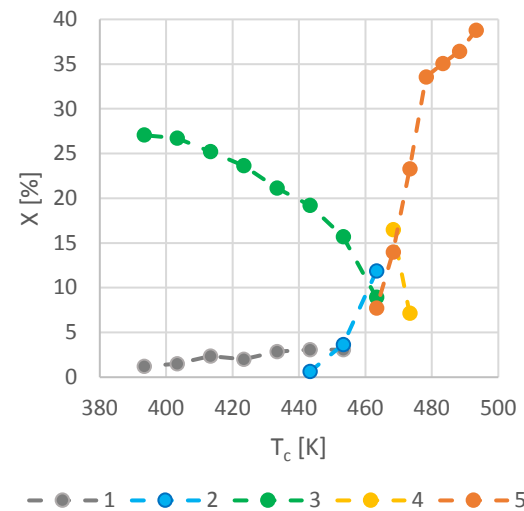
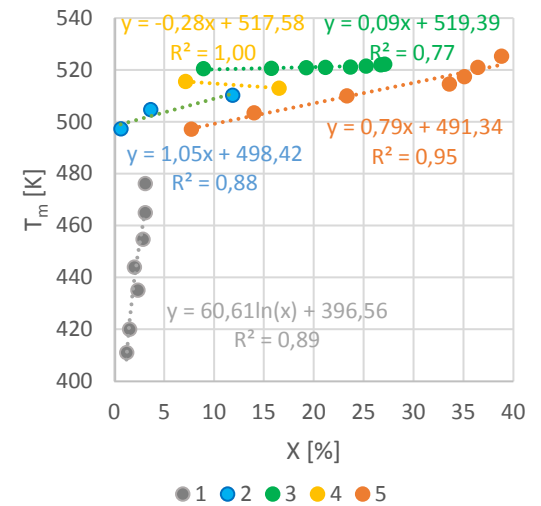


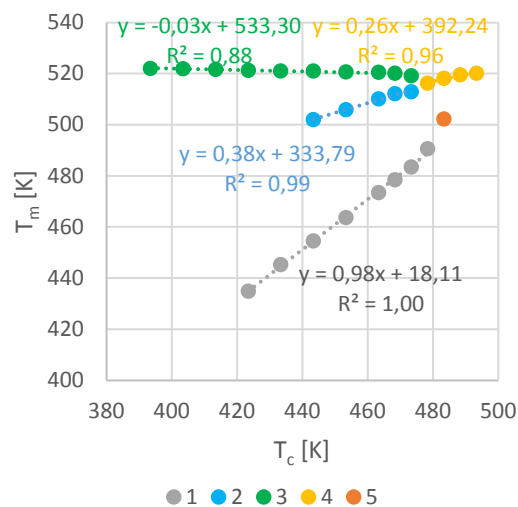
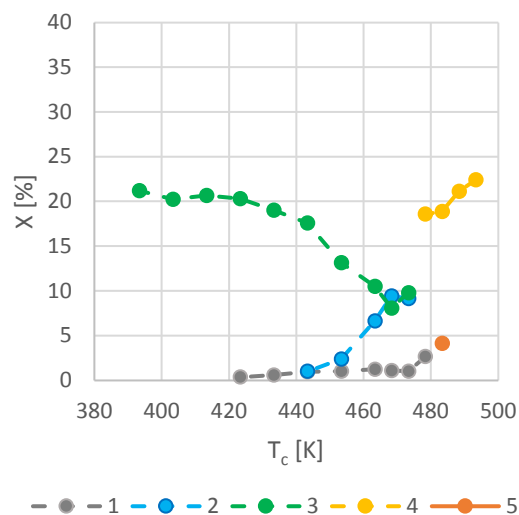
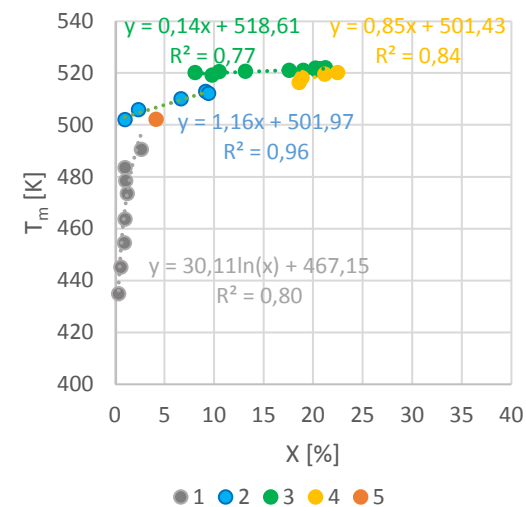
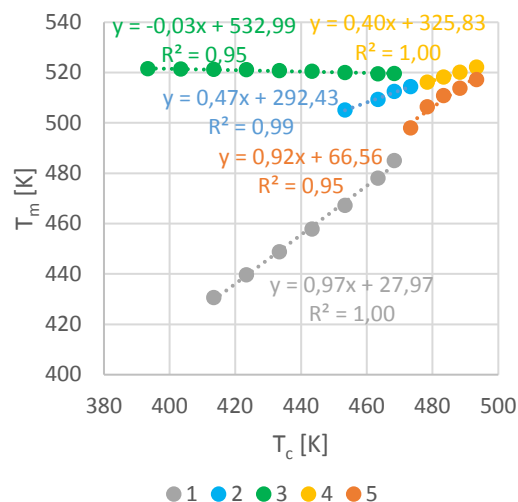
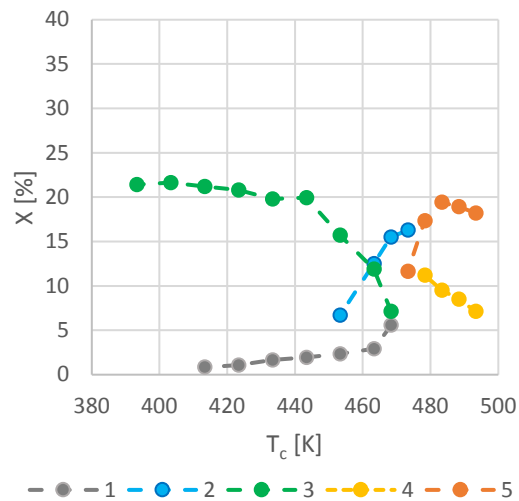
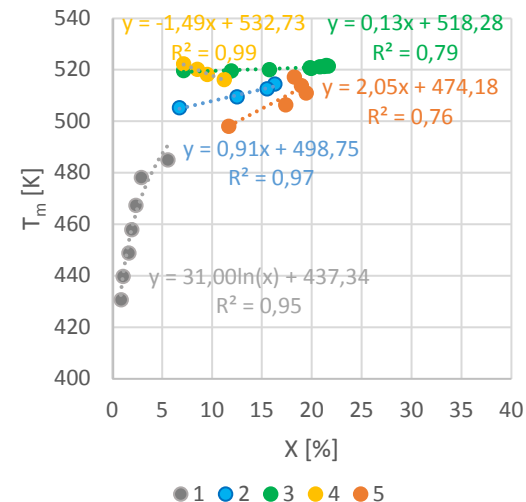
VI/2/c ábra T_m vs X ($IV=0,99\text{ dl/g}$; $t_c=1\text{ h}$)

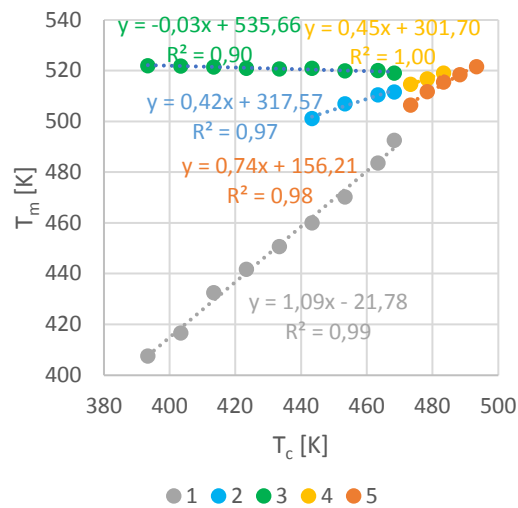
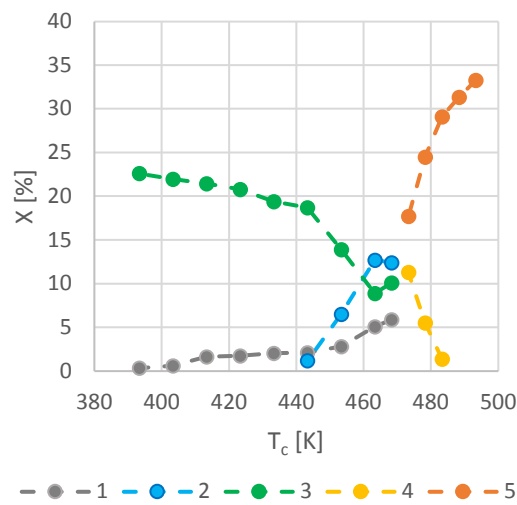
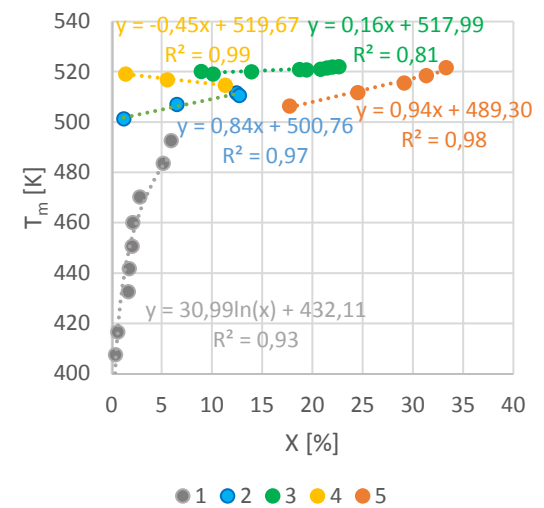
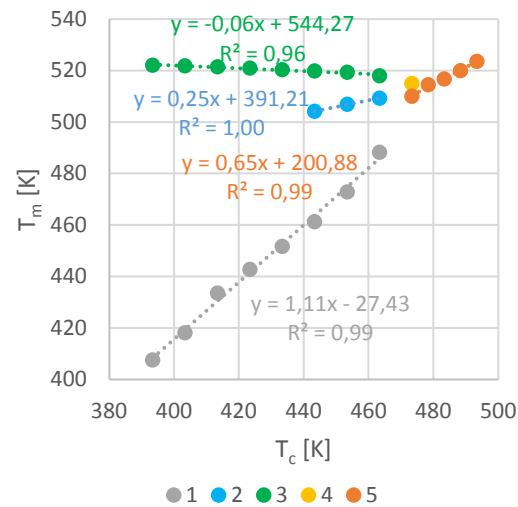
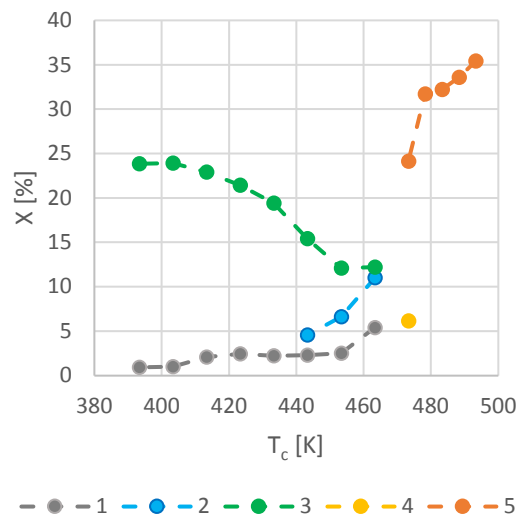
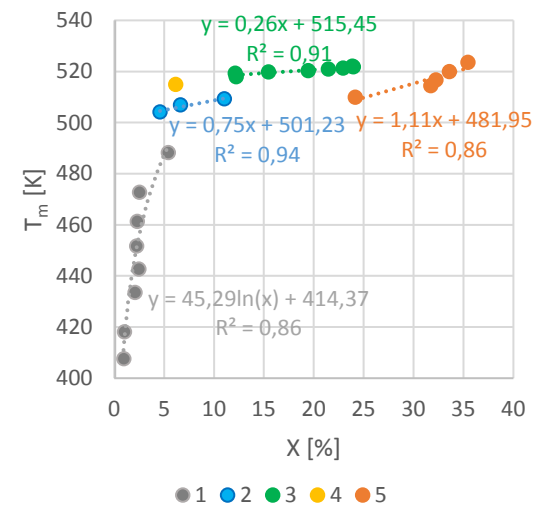
VI/3/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,99$ dl/g; $t_c=3$ h)VI/3/b ábra X vs T_c ($IV=0,99$ dl/g; $t_c=3$ h)VI/3/c ábra T_m vs X ($IV=0,99$ dl/g; $t_c=3$ h)VI/4/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,99$ dl/g; $t_c=5$ h)VI/4/b ábra X vs T_c ($IV=0,99$ dl/g; $t_c=5$ h)VI/4/c ábra T_m vs X ($IV=0,99$ dl/g; $t_c=5$ h)

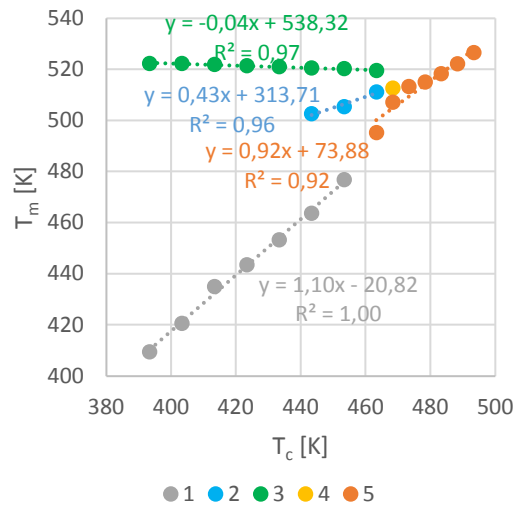
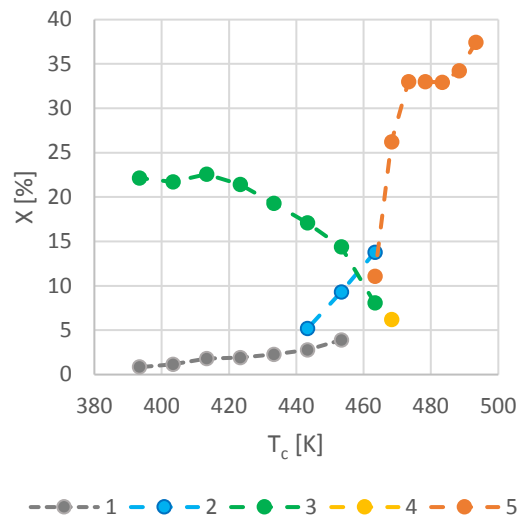
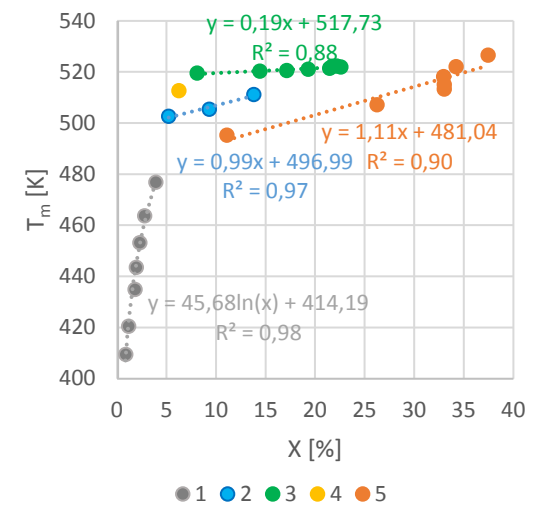
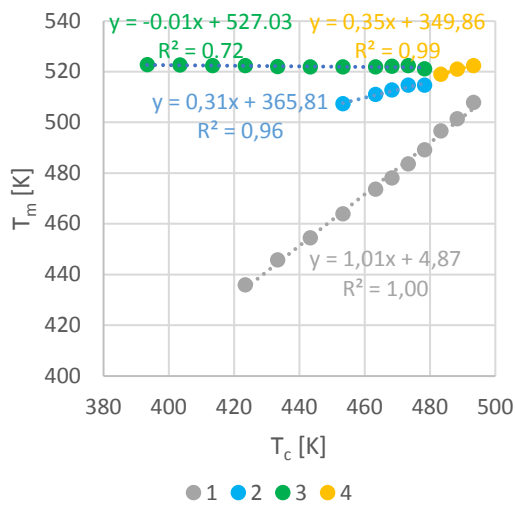
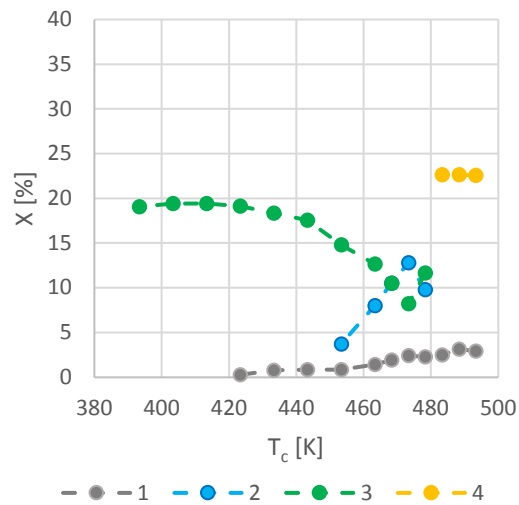
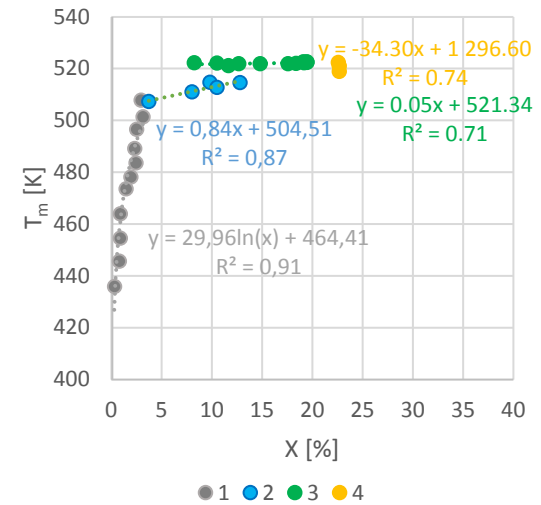
VI/5/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,99$ dl/g; $t_c=10$ h)VI/5/b ábra X vs T_c ($IV=0,99$ dl/g; $t_c=10$ h)VI/5/c ábra T_m vs X ($IV=0,99$ dl/g; $t_c=10$ h)VI/6/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=10$ min)VI/6/b ábra X vs T_c ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=10$ min)VI/6/c ábra T_m vs X ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=10$ min)

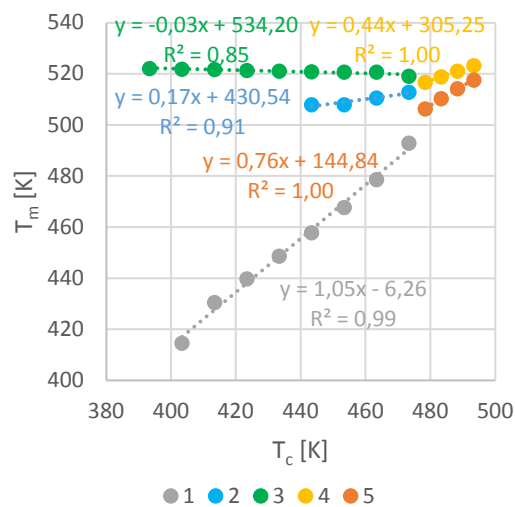
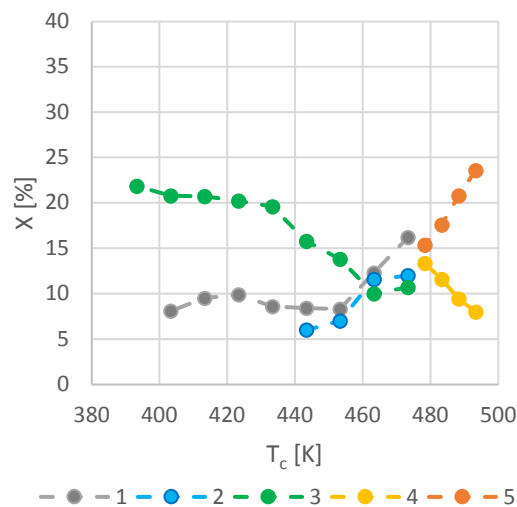
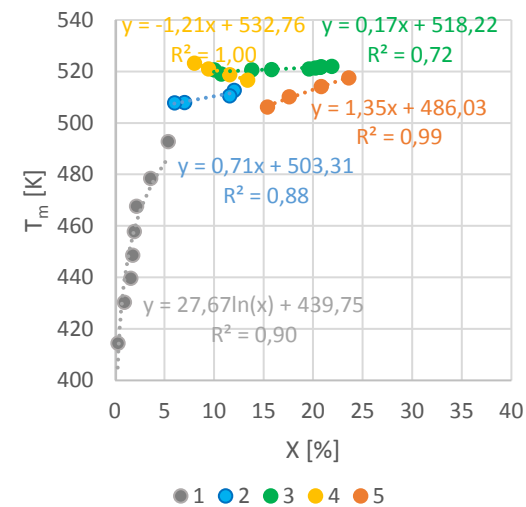
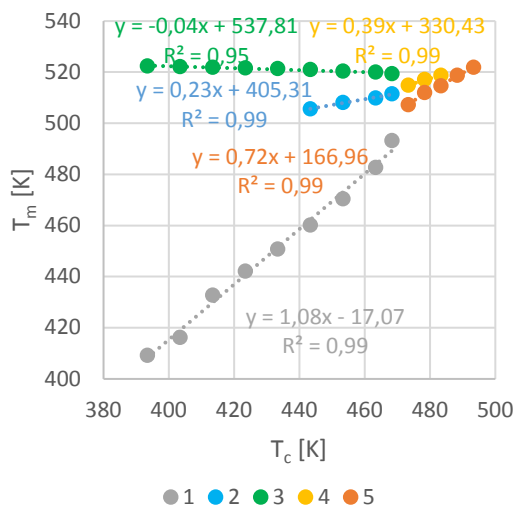
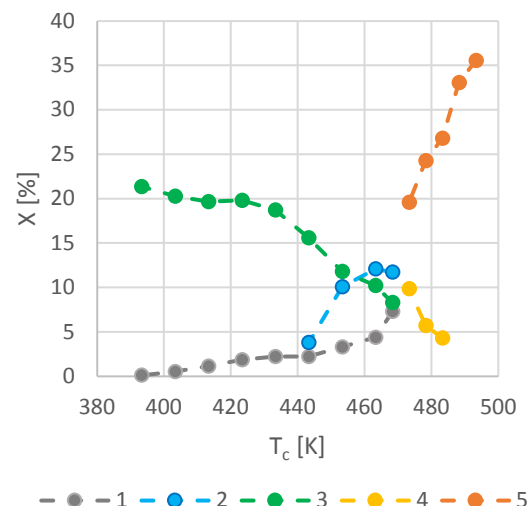
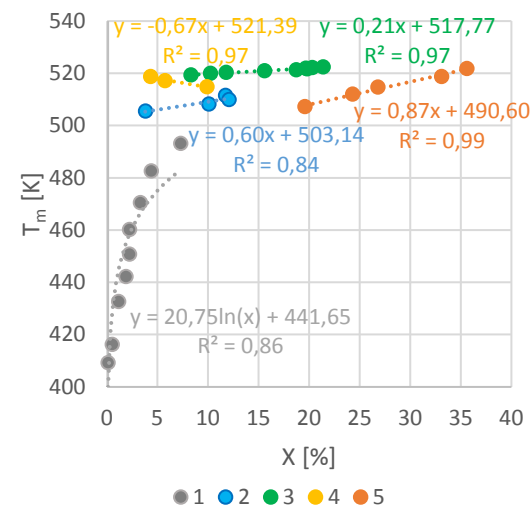
VI/7/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=1$ h)VI/7/b ábra X vs T_c ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=1$ h)VI/7/c ábra T_m vs X ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=1$ h)VI/8/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=3$ h)VI/8/b ábra X vs T_c ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=3$ h)VI/8/c ábra T_m vs X ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=3$ h)

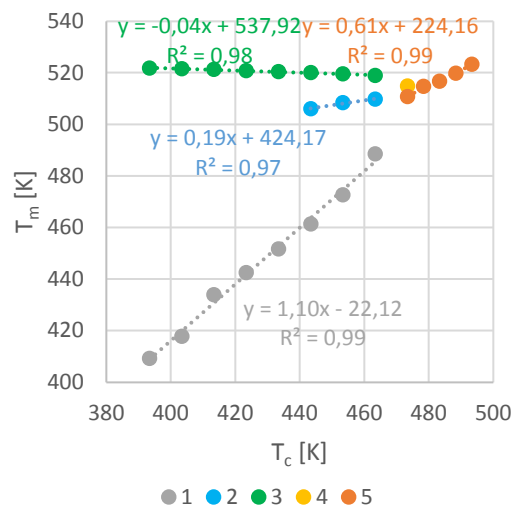
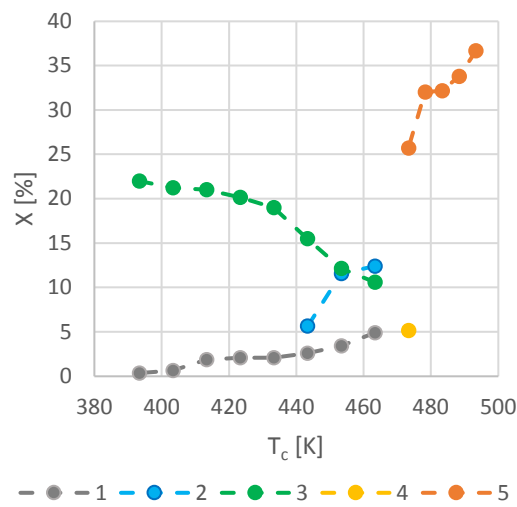
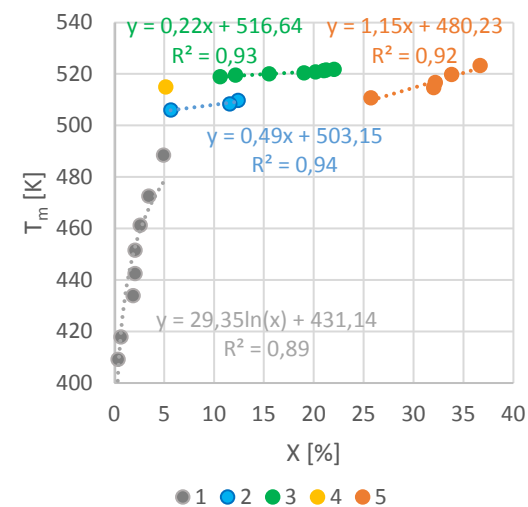
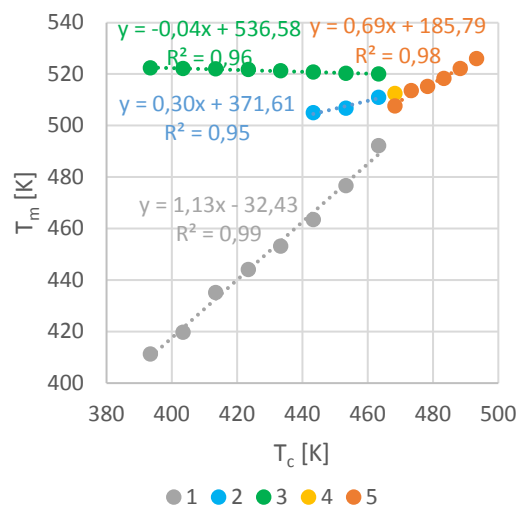
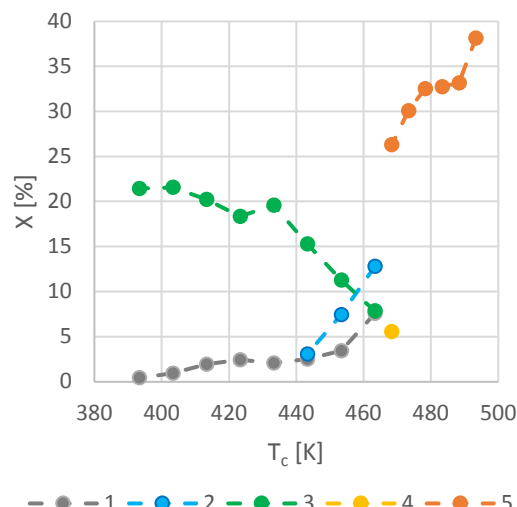
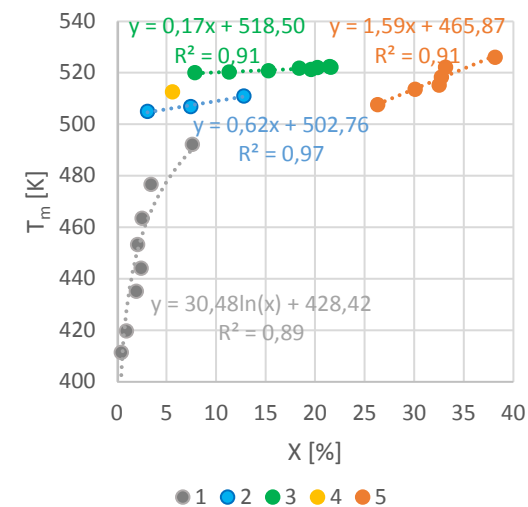
VI/9/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=5$ h)VI/9/b ábra X vs T_c ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=5$ h)VI/9/c ábra T_m vs X ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=5$ h)VI/10/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=10$ h)VI/10/b ábra X vs T_c ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=10$ h)VI/10/c ábra T_m vs X ($IV=0,80$ dl/g; $t_c=10$ h)

VI/11/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=10$ min)VI/11/b ábra X vs T_c ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=10$ min)VI/11/c ábra T_m vs X ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=10$ min)VI/12/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=1$ h)VI/12/b ábra X vs T_c ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=1$ h)VI/12/c ábra T_m vs X ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=1$ h)

VI/13/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=3$ h)VI/13/b ábra X vs T_c ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=3$ h)VI/13/c ábra T_m vs X ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=3$ h)VI/14/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=5$ h)VI/14/b ábra X vs T_c ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=5$ h)VI/14/c ábra T_m vs X ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=5$ h)

VI/15/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=10$ h)VI/15/b ábra X vs T_c ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=10$ h)VI/15/c ábra T_m vs X ($IV=0,66$ dl/g; $t_c=10$ h)VI/16/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,59$ dl/g; $t_c=10$ min)VI/16/b ábra X vs T_c ($IV=0,59$ dl/g; $t_c=10$ min)VI/16/c ábra T_m vs X ($IV=0,59$ dl/g; $t_c=10$ min)

VI/17/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,59$ dl/g; $t_c=1$ h)VI/17/b ábra X vs T_c ($IV=0,59$ dl/g; $t_c=1$ h)VI/17/c ábra T_m vs X ($IV=0,59$ dl/g; $t_c=1$ h)VI/18/a ábra T_m vs T_c ($IV=0,59$ dl/g; $t_c=3$ h)VI/18/b ábra X vs T_c ($IV=0,59$ dl/g; $t_c=3$ h)VI/18/c ábra T_m vs X ($IV=0,59$ dl/g; $t_c=3$ h)

VI/19/a ábra T_m vs T_c (IV=0,59 dl/g; $t_c=5$ h)VI/19/b ábra X vs T_c (IV=0,59 dl/g; $t_c=5$ h)VI/19/c ábra T_m vs X (IV=0,59 dl/g; $t_c=5$ h)VI/20/a ábra T_m vs T_c (IV=0,59 dl/g; $t_c=10$ h)VI/20/b ábra X vs T_c (IV=0,59 dl/g; $t_c=10$ h)VI/20/c ábra T_m vs X (IV=0,59 dl/g; $t_c=10$ h)

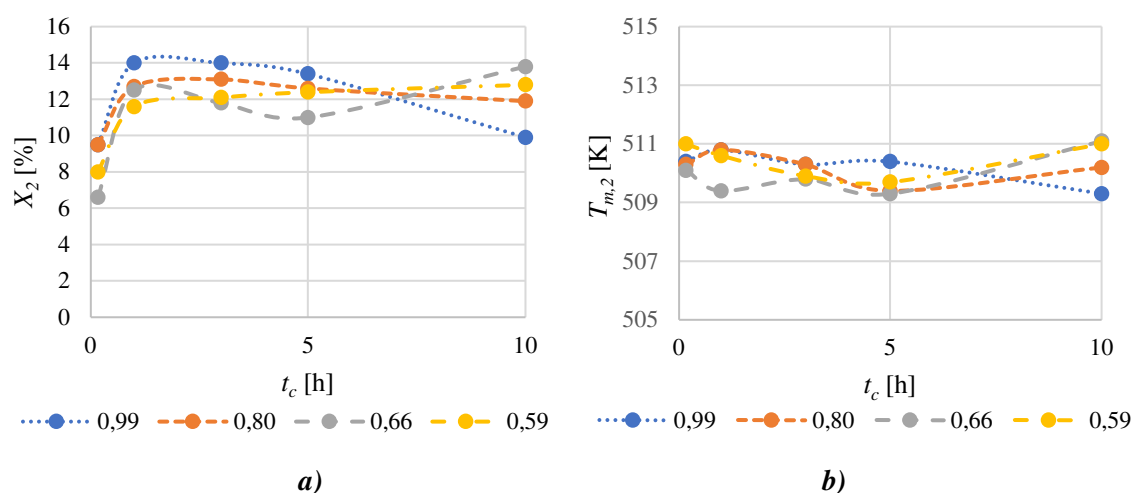
VII. Melléklet: A 2-5. alcsúcshalmazok részletes elemzése

A 2. alcsúcshalmaz elemzése

A 2. alcsúcshalmaz megjelenésének izoterm kristályosítási idő- és hőmérséklet-tartománya

A 2. halmaz megjelenése a 440-470 K tartományban jellemző, részaránya és olvadási hőmérséklete a kristályosítási hőmérséklet növekedésnek függvényében növekszik. A 0,167-10 h kristályosítási időtartalomnál értelmezhető.

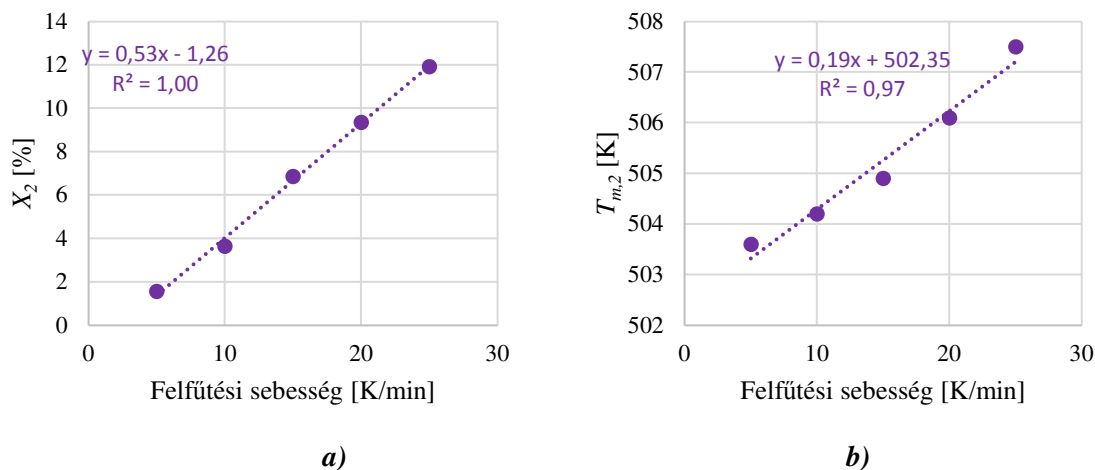
Ezen halmaz a 463 K kristályosítási hőmérséklet esetén a kristályosítási idő függvényében kezdeti növekedés után stagnálást mutat, a kristályolvadási hőmérsékletre nincs lényeges hatással sem a kristályosítási idő, sem az *IV* érték (VII/1. ábra).



VII/1. ábra Az a) X_2 és b) $T_{m,2}$ kristályosítási idő és *IV* függése 463 K kristályosítási hőmérsékleten, 10 K/perc felfűtési sebességgel mérve

A DSC vizsgálat során történő felfűtés módosító hatása a 2. alcsúcshalmazra

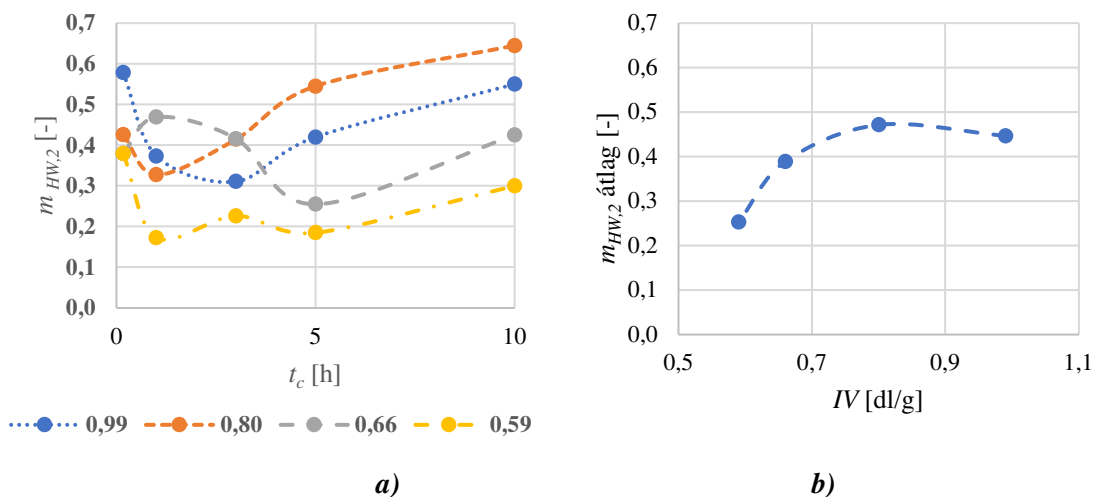
A felfűtési sebesség függvényében a halmaz olvadási hőmérséklete és kristályos részaránya a vizsgált 5-25 K/perc tartományban a VII/2. ábrán látható módon változik. Csökkenő felfűtési sebesség esetén a kristályos részarány és az olvadási hőmérséklet lineárisan csökken, ami azt bizonyítja, hogy a vizsgálat során átkristályosodás történik, és a 2. halmaz a vizsgálat előtt nagyobb részarányt képviselt.



VII/2. ábra Az a) X_2 és b) $T_{m,2}$ felfűtési sebesség függése $IV=0,80$ dl/g anyagnál, 453 K / 3h kristályosítás után

A 2. alcsúcshalmazra jellemző Hoffman-Weeks görbék elemzése

A különböző IV értékű minták 2. halmazának hőmérséklet-érzékenységet mutatja a kristályosítási idő függvényében a VII/3. ábra. A görbék meredeksége a vizsgált 10 perc – 10 óra időtartalomban a 0,10-0,70 tartományon belül változott, azonban a kristályosítási idő függvényében nem mutatnak egyértelmű trendet. Az azonos IV értékű anyagok különböző kristályos időkhöz tartozó meredekség értékeit átlagolva és azokat az IV érték függvényében ábrázolva, megfigyelhető, hogy az érték 0,80 dl/g értékig növekszik, efelett pedig nem változik lényegesen (VII/3/b ábra).



VII/3. ábra a) A 2. halmaz kristályosítási hőmérséklet érzékenysége ($T_{m,2}$ vs. T_c függvény meredekségének) változása az idő függvényében; b) az egyes IV értékekhez tartozó átlagos meredekség az IV érték függvényében

A (4) összefüggés alapján, feltételezve, hogy a 2. halmaz lánc-hajtogatódással alakul ki, elképzelhető, hogy rövidebb molekulaláncok esetén lamellavastagodás is felléphet, erre utal a kis (0,25-0,45 közötti) meredekség érték. Azonban 0,80 dl/g IV értéktől kezdődően a Hoffman-Weeks

görbe meredeksége 0,5 körüli. Ez több góc keletkezésére utal, amelyek stabilizációs folyamata nagyobb valószínűséggel az egyesülés, ellenben a lamellaszélesedés és vastagodás nem jellemző ($\beta \approx 1$) [61].

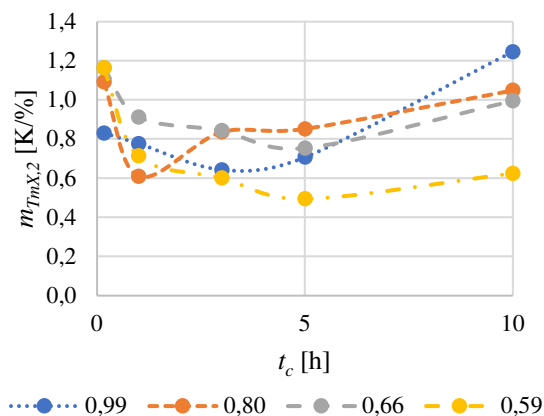
A 2. alcsúcshalmazra jellemző T_m vs. X függvények elemzése

A $T_{m,2}$ vs. X_2 függvény lineáris kapcsolatot mutat, az olvadási hőmérséklet emelkedik a kristályos részarány függvényében, az (VII/1) összefüggés szerint.

$$T_{m,2} = m_{T_m X_2} X_2 + T_{y,2}, \quad (\text{VII/1})$$

ahol $T_{m,2}$ [K] a 2. halmaz olvadási hőmérséklete, $m_{T_m X_2}$ [K/%] az illesztett lineáris trendvonalak meredeksége, X_2 [%] a 2. halmaz kristályos részaránya, $T_{y,2}$ [K] pedig az y-tengely metszéspont, ami a teljes vizsgált tartományban konstansnak tekinthető, értéke: $500,7 \pm 2,2$ K.

Az illesztett lineáris görbék meredekségének változását mutatja a **VII/4. ábra**. Megfigyelhető, hogy míg kis kristályosítási időnél (10 perc – 1 óra) a kisebb IV értékű anyagok meredeksége nagyobb (a lamellavastagodás a domináns), addig nagyobb kristályosítási időknél (5-10 h) ez a trend megfordul, a nagyobb IV -jű anyagok meredeksége lesz nagyobb (a lamellaegyesülés a domináns).

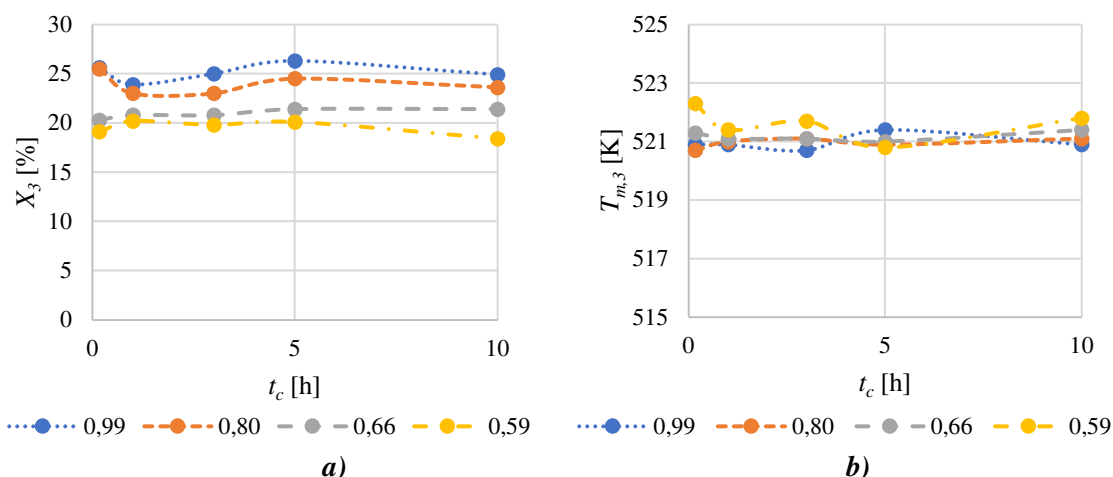


VII/4. ábra A 2. halmaz $T_{m,2}$ vs. X_2 függvény meredekségének változása a kristályosítási idő függvényében

A 3. alcsúcshalmaz elemzése

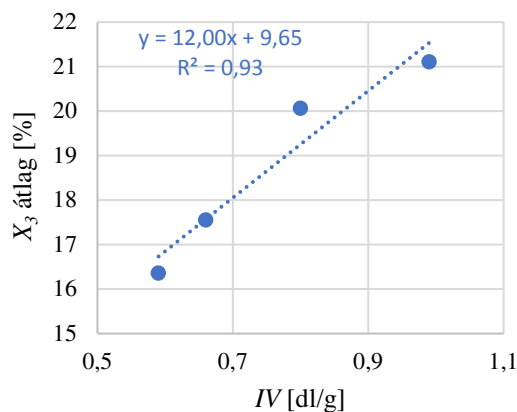
A 3. alcsúcshalmaz megjelenésének izoterm kristályosítási idő- és hőmérséklet-tartománya

Megjelenési hőmérséklet-tartománya 393-468 K. A 3. halmaz részaránya és olvadási hőmérséklet nem függ a kristályosítási időtől (**VII/5. ábra**), a 0,167-10 h kristályosítási időtartalomnál értelemezhető.



VII/5. ábra Az a) X_3 és b) $T_{m,3}$ kristályosítási idő és IV függése 423 K kristályosítási hőmérsékleten, 10 K/perc felfűtési sebességgel mérve

A 3. halmaz részaránya IV függő (VII/6. ábra), az olvadási hőmérséklete IV független. Hosszabb láncoknál a részarány nagyobb, ami arra utal, hogy a kisebb hőmérsékleteken keletkező gócek elsősorban láncon belüli hajtogatódással, illetve a hajtogatódott részek egyesülésével alakulhatnak ki (állandó sztem hosszúságra utaló állandó olvadási hőmérséklettel). A hosszabb láncok feltételezhetően többet tudnak hajtogatódni, illetve a rendezett területeket összekötő „rojtokon”, „hidakon” több rész egyesülése történhet meg, ezért nagyobb a részarányuk. A kristályosítási idő növekedésével viszont a rendezett területek részaránya nem növekszik számottevően.

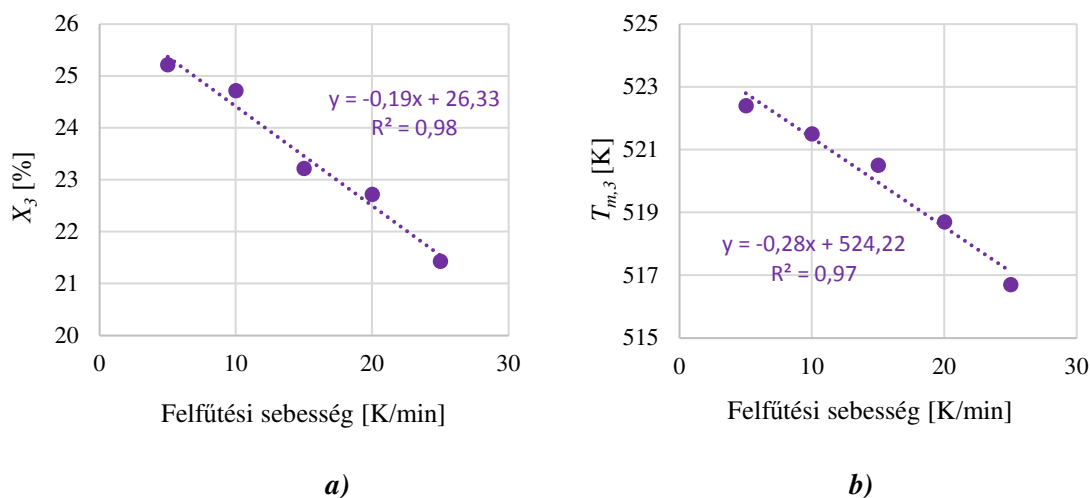


VII/6. ábra A különböző IV értékek esetén kialakuló átlagos X_3 részarányok változása az IV érték függvényében

A DSC vizsgálat során történő felfűtés módosító hatása a 3. alcsúcshalmazra

A felfűtési sebesség függvényében a 3. halmaz olvadási hőmérséklete és kristályos részaránya a vizsgált 5-25 K/perc tartományban a VII/7. ábrán látható módon változik. Csökkenő felfűtési sebesség esetén a kristályos részarány és az olvadási hőmérséklet nő, tehát a vizsgálat

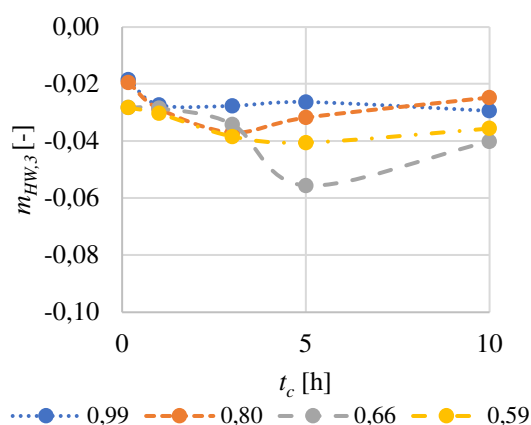
során átkristályosodás történik. Ez azt bizonyítja, hogy ezen halmaz részaránya a vizsgálat kezdetén kisebb volt.



VII/7. ábra a) X_3 és b) $T_{m,3}$ felfűtési sebesség függése $IV=0,80$ dl/g anyagnál, 423 K / 3h kristályosítás után

A 3. alcsúcshalmazra jellemző Hoffman-Weeks görbék elemzése

A különböző IV értékű minták 3. halmazának hőmérséklet-érzékenységet mutatja a kristályosítási idő függvényében a VII/8. ábra. A görbék meredeksége a vizsgált 10 perc – 10 óra időtartalomban a -0,06-0,00 tartományon belül ingadozott, a kristályosítási idő és az IV érték nem befolyásolta lényegesen a meredekség értékét.



VII/8. ábra A 3. halmaz kristályosítási hőmérséklet érzékenységének ($T_{m,3}$ vs. T_c függvény meredekségének) változása az idő függvényében

Mivel a meredekségek negatív tartományban mozognak, ami a (4) összefüggés szerint nem értelmezhető, kijelenthető, hogy a 3. halmaz viselkedését nem írható le a Hoffman-Weeks elmélettel.

A 3. alcsúcshalmazra jellemző T_m vs. X függvények elemzése

A $T_{m,3}$ vs. X_3 függvény lineáris kapcsolatot mutat ((VII/2) összefüggés), a meredekségeket elemezve a kristályosító idő függvényében látható (VII/9/a ábra), hogy ennek a paraméternek nincs lényeges hatása, azonban a különböző IV -értékű anyagokra vonatkozó meredekségek görbéi egymáshoz képest eltolódtak.

$$T_{m,3} = m_{T_{m,3}} X_3 + T_{y,3}, \quad (\text{VII/2})$$

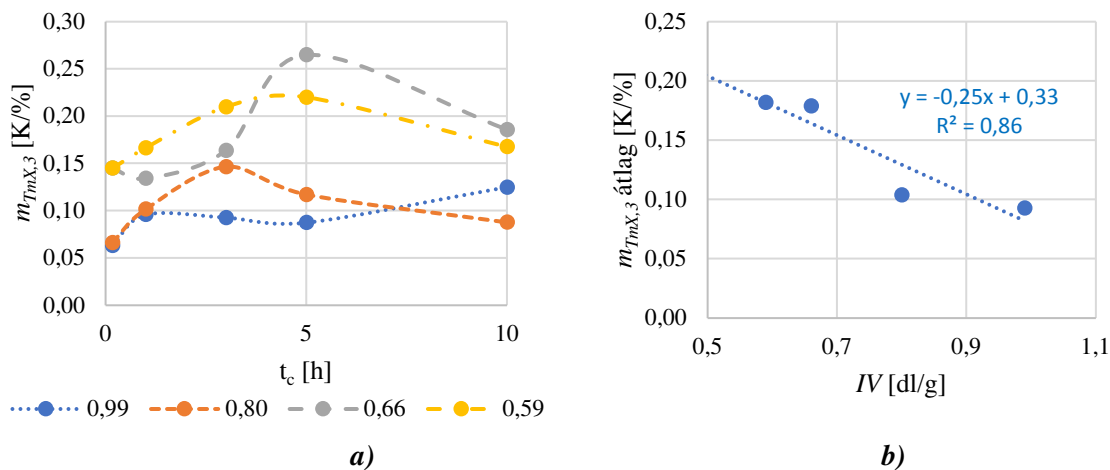
ahol $T_{m,3}$ [K] a 3. halmaz olvadási hőmérséklete, $m_{T_{m,3}}$ [K/%] az illesztett lineáris trendvonalak meredeksége, X_3 [%] a 3. halmaz részaránya, $T_{y,3}$ [K] pedig az y-tengely metszéspont, ami a teljes vizsgált tartományban konstansnak tekinthető, értéke: $518,3 \pm 1,0$ K.

Az azonos IV értékű anyagok különböző kristályos időkhöz tartozó meredekség értékeit átlagolva s azokat az IV érték függvényében ábrázolva, megfigyelhető, hogy az érték a vizsgált tartományban az (VII/3) összefüggés szerint lineárisan csökken az IV függvényében (VII/9/b ábra).

$$m_{T_{m,3}} = -0,25 \cdot IV + 0,33 \quad (\text{VII/3})$$

Így a (VII/2) és a (VII/3) összefüggés alapján a 3-as halmaz kristályolvadási hőmérséklete a halmaz részaránya és az IV érték ismeretében meghatározható a (VII/4) összefüggéssel:

$$T_{m,3} = (-0,25 \cdot IV + 0,33) X_3 + 518,3, \quad (\text{VII/4})$$



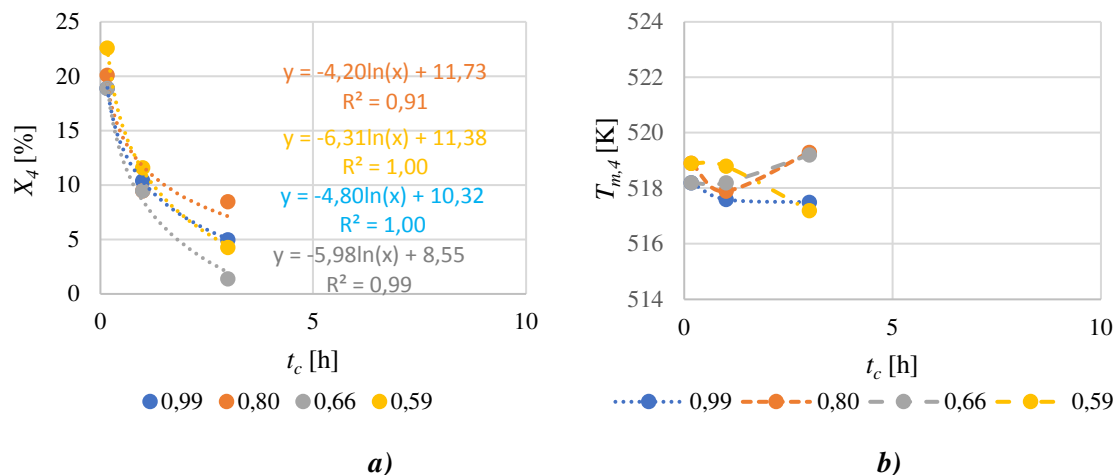
VII/9. ábra a) A 3. halmaz $T_{m,3}$ vs. X_3 függvény meredekségének változása a kristályosítási idő függvényében; b) az egyes IV értékekhez tartozó átlagos meredekség az IV érték függvényében

A 4. alcsúcshalmaz elemzése

A 4. alcsúcshalmaz megjelenésének izoterm kristályosítási idő- és hőmérséklet-tartománya

A 4. halmaz megjelenése 470 K felett jellemző. Megállapítható, hogy a vizsgált 483 K kristályosítási hőmérsékleten csak a 10 perc – 3 h kristályosítási idő tartományban jelentkezik, az

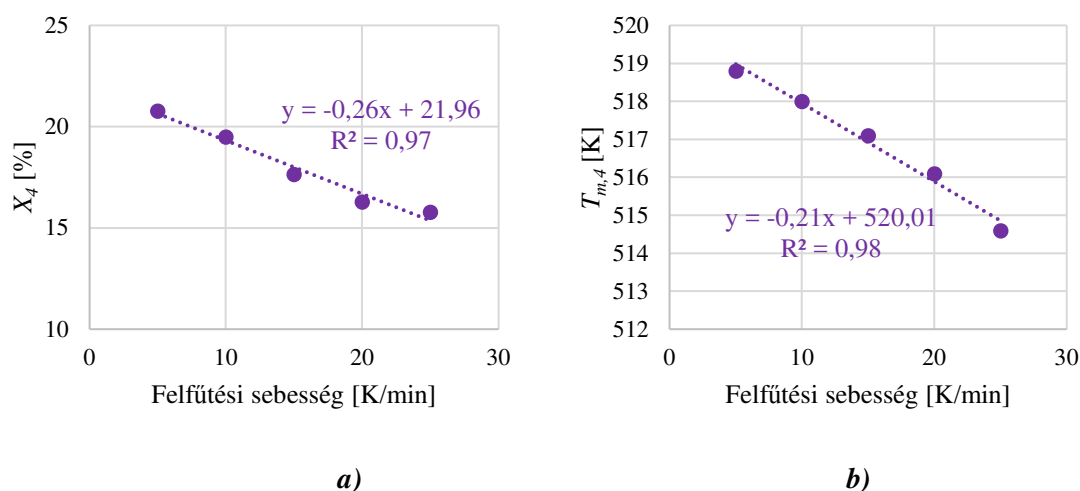
illesztett függvények ebben a tartományban értelmezhetők. Részaránya a kristályosítási idő függvényében logaritmikusan csökken, olvadási hőmérséklete nem változik lényegesen. Az *IV* érték nem befolyásolja lényegesen az olvadási hőmérsékletet és a kristályos részarányt (**VII/10. ábra**).



VII/10. ábra Az a) X_4 és b) $T_{m,4}$ kristályosítási idő és *IV* függése 483 K kristályosítási hőmérsékleten, 10 K/perc felfűtési sebességgel mérve

A DSC vizsgálat során történő felfűtés módosító hatása a 4. alcsúcshalmazra

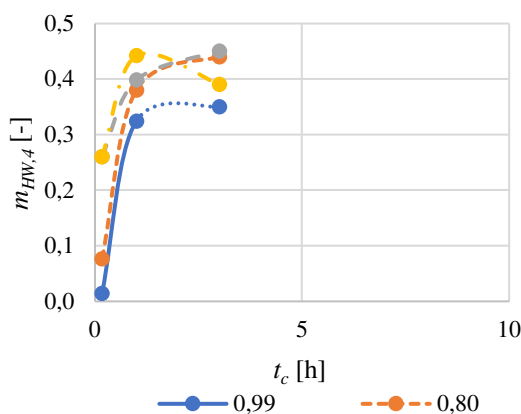
A felfűtési sebesség függvényében a 4. halmaz olvadási hőmérséklete és kristályos részaránya a vizsgált 5-25 K/perc tartományban a **VII/11. ábrán** látható módon változik. Kis felfűtési sebesség esetén a kristályos részarány és az olvadási hőmérséklet nő, ami azt bizonyítja, hogy a vizsgálat során átkristályosodás történik, tehát a vizsgálat során ezen halmaz részaránya nő. Így a vizsgált előtt kisebb volt.



VII/11. ábra Az a) X_4 és b) $T_{m,4}$ felfűtési sebesség függése *IV*=0,80 dl/g anyagnál, 483 K / 3h kristályosítás után

A 4. alcsúcshalmazra jellemző Hoffman-Weeks görbék elemzése

A VII/12. ábra különböző IV értékű minták 4. halmazának hőmérséklet-érzékenységet mutatja a kristályosítási idő függvényében. A görbék meredeksége a vizsgált 10 perc – 3 h időtartalomban a 0,0-0,5 tartományon belül ingadozott, a kristályosítási idő függvényében kezdeti emelkedés után stagnált. Az IV növekedés jellemzően kisebb meredekségeket eredményezett.



VII/12. ábra A 4. halmaz kristályosítási hőmérséklet érzékenysége ($T_{m,4}$ vs. T_c függvény meredekségének) változása az idő függvényében

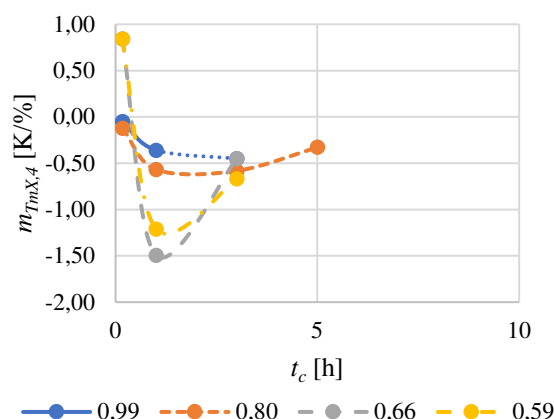
A 4. alcsúcshalmazra jellemző T_m vs. X függvények elemzése

A $T_{m,4}$ vs. X_4 függvény ennél a halmaznál is lineáris kapcsolatot mutat ((VII/5) összefüggés), a meredekségeket elemezve a kristályosító idő függvényében látható, hogy az érték -1,5-1,0 között alakul, kezdetben csökkenő, majd emelkedő jelleget mutat.

$$T_{m,4} = m_{T_m X,4} X_4 + T_{y,4}, \quad (\text{VII/5})$$

Ahol $T_{m,4}$ [K] a 4. halmaz olvadási hőmérséklete, $m_{T_m X,4}$ [K/%] az illesztett lineáris trendvonalak meredeksége, X_4 [%] a 4. halmaz részaránya, $T_{y,4}$ [K] pedig az y-tengely metszéspont, ami a teljes vizsgált tartományban konstansnak tekinthető, értéke: $519,6 \pm 9,3$ K.

Kisebb IV értékű anyagok esetén ezen változások intenzívebbek, ezeknél a 10 perc kristályosítási időtartalom után mért meredekségek pozitívak (VII/13. ábra).



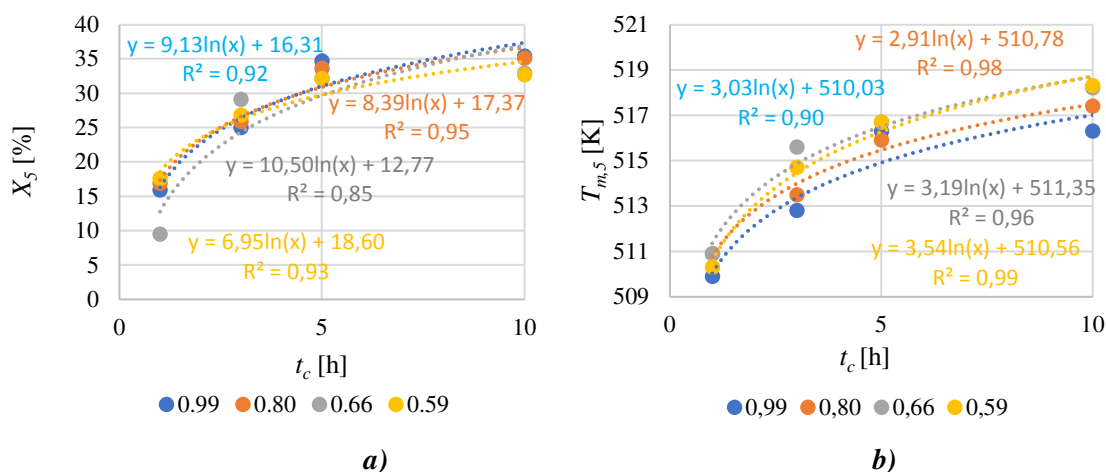
VII/13. ábra A 4. halmaz $T_{m,4}$ vs. X_4 függvény meredekségének változása a kristályosítási idő függvényében

Az 5. alcsúcshalmaz elemzése

Az 5. alcsúcshalmaz megjelenésének izoterm kristályosítási idő- és hőmérséklet-tartománya

Megjelenése 470 K felett jellemző, min. 1 órás hűttartás esetén, ami másodlagos kristályosodásra utal, azonban indukciós ideje hosszabb, mint az 1. halmaznak, ezért az illesztett függvények is csak az 1-10 h időtartalom között értelmezhetők.

Részaránya és olvadási hőmérséklete a kristályosítási idő függvényében logaritmikusan nő, az IV érték hatása csekély (VII/14. ábra).

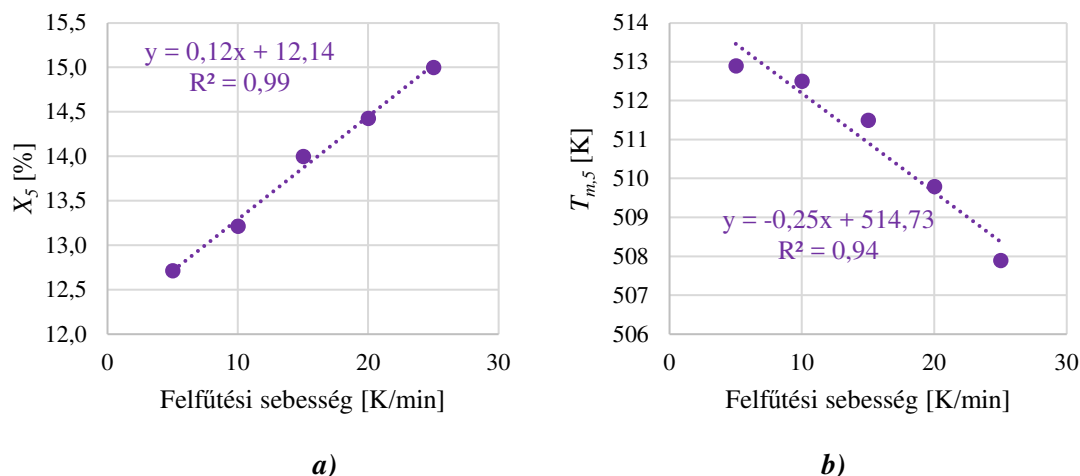


VII/14. ábra a) X_5 és b) $T_{m,5}$ kristályosítási idő és IV függése 483 K kristályosítási hőmérsékleten, 10 K/perc felfűtési sebességgel mérve

A DSC vizsgálat során történő felfűtés módosító hatása az 5. alcsúcshalmazra

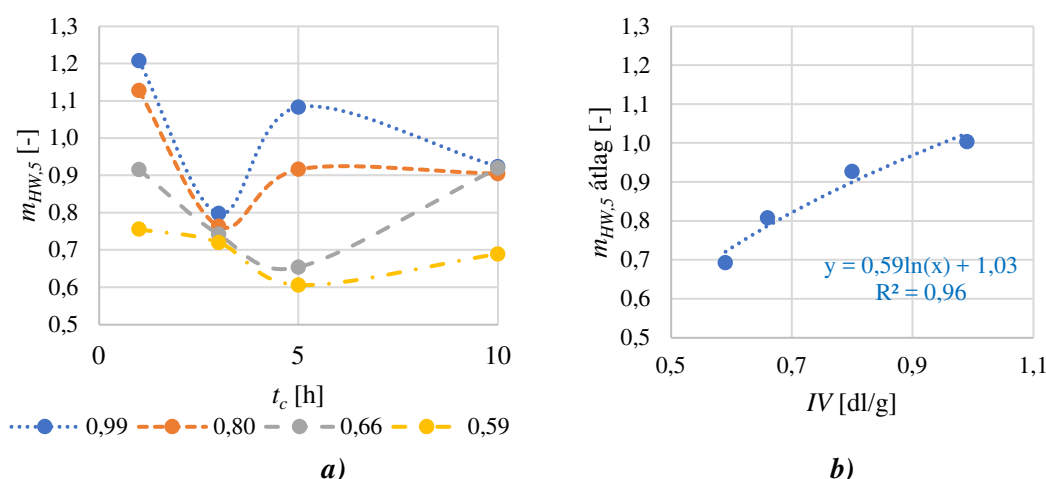
A felfűtési sebesség függvényében az 5. halmaz olvadási hőmérséklete és kristályos részaránya a vizsgált 5-25 K/perc tartományban a VII/15. ábrán látható módon változik. Kis felfűtési sebesség esetén a kristályos részarány csökken, az olvadási hőmérséklet viszont

növekszik, ami azt bizonyítja, hogy a vizsgálat során ez esetben is átkristályosodás történik, az 5. halmaz részaránya csökken.



Az 5. alcsúcsalmazra jellemző Hoffman-Weeks görbék elemzése

A VII/16. ábra különböző IV értékű minták 5. halmazának hőmérséklet-érzékenységet mutatja a kristályosítási idő függvényében. A görbék meredeksége a vizsgált 1 – 10 h időtartalomban a 0,5-1,3 tartományon belül ingadozott, az idő függvényében nem fedezhető fel egyértelmű trend. Az azonos IV értékű anyagok különböző kristályos időkhöz tartozó meredekség értékeit átlagolva és azokat az IV-érték függvényében ábrázolva, megfigyelhető, hogy az érték logaritmikusan növekszik az IV függvényében (VII/16/b ábra).



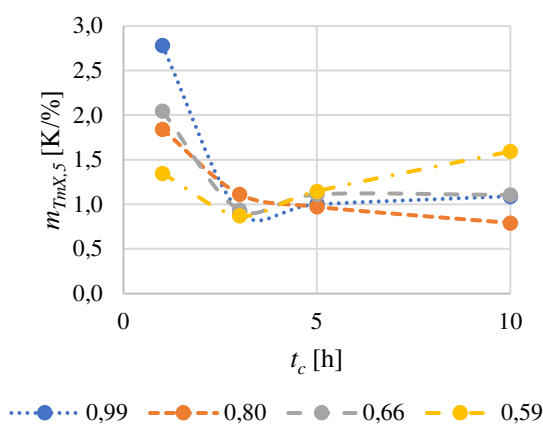
VII/16. ábra a) Az 5. halmaz kristályosítási hőmérséklet érzékenysége ($T_{m,5}$ vs. T_c függvény meredeksége) változása az idő függvényében; b) az egyes IV értékekhez tartozó átlagos meredekség az IV érték függvényében

Az 5. alcsúcshalmazra jellemző T_m vs. X függvények elemzése

A $T_{m,5}$ vs. X_5 függvény ennél a halmaznál is lineáris kapcsolatot mutat ((VII/6) összefüggés), a meredekségeket elemezve a kristályosító idő függvényében látható, hogy az érték a 0,5-3,0 között alakul, kezdetben csökkenő, majd stagnáló jelleget mutat (VII/17. ábra).

$$T_{m,5} = m_{T_m X_5} X_5 + T_{y,5}, \quad (\text{VII/6})$$

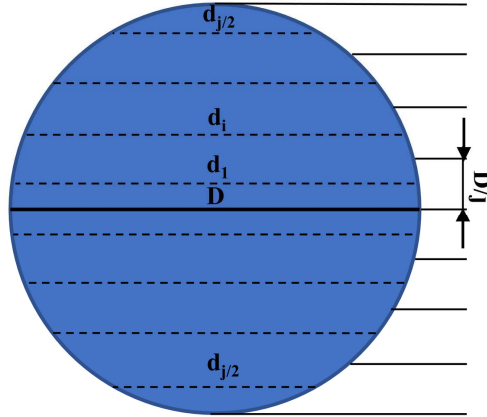
Ahol $T_{m,5}$ [K] az 5. halmaz olvadási hőmérséklete, $m_{T_m X_5}$ [K/%] az illesztett lineáris trendvonalak meredeksége, X_5 [%] az 5. halmaz részaránya, $T_{y,5}$ [K] pedig az y-tengely metszéspont, ami a teljes vizsgált tartományban konstansnak tekinthető, értéke: $481,9 \pm 7,4$ K.



VII/17. ábra Az 5. halmaz $T_{m,5}$ vs. X_5 függvény meredekségének változása a kristályosítási idő függvényében

VIII. Melléklet: Hab cellamérések – A mért látszólagos cellaátmérők korrekciója

Az alkalmazott korrekciós eljárás során egy adott töretfelület által elmetezett gömbbel közelített habcellát j darab, egyenként D/j magasságú gömbövre osztottam, amelyeket – mindkét félgömb mentén – a párhuzamos határoló síkok között féltávon mérhető átmérővel jellemeztem (d_i) (VIII/1. ábra).



VIII/1. ábra A gömbbel modellezett cella felosztása gömbövekre

A gömbövekre jellemző átmérőket Pitagorasz tételét felhasználva a (VIII/1) összefüggés alapján lehet meghatározni.

$$d_i = 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \left((i-1) \cdot \frac{D}{j} + \frac{D}{2j}\right)^2}, \quad (\text{VIII/1})$$

ahol d_i [μm] az i -edik gömbövre jellemző átmérő, D [μm] a gömb főkörének átmérője, j [db] pedig a képzett osztályok száma (j : 1-nél nagyobb, páros, pozitív egész szám lehet).

Annak valószínűsége, hogy a töretfelület egy adott gömbövön halad át, a két félgömbből adódó szimmetria miatt: $2/j$. A véletlenszerű metszés során a metszett gömböv várható átmérője a (VIII/2) összefüggéssel számolható:

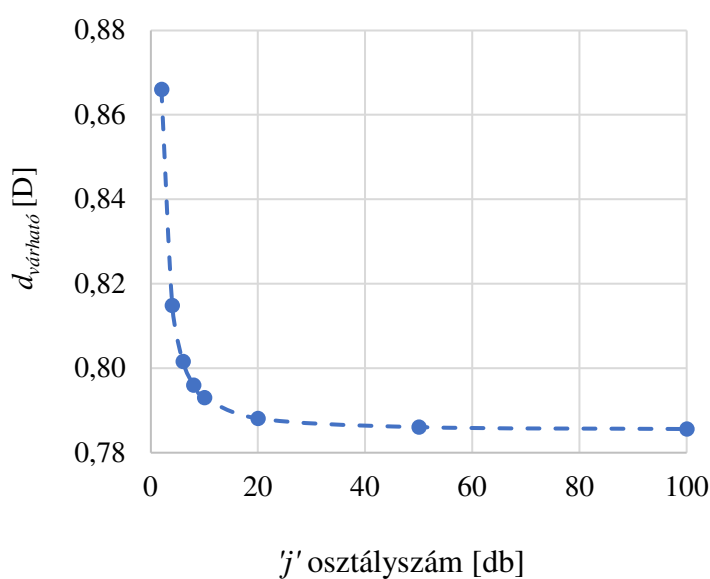
$$d_{\text{várható}} = \frac{\sum_{i=1}^j 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \left((i-1) \cdot \frac{D}{j} + \frac{D}{2j}\right)^2}}{\frac{j}{2}}, \quad (\text{VIII/2})$$

A j osztályszámot növelve a várható érték pontosítható. Növekvő j osztályszámoknál a (VIII/2) összefüggéssel numerikusan meghatározva a $d_{\text{várható}}$ értékét és a számolt pontokra

négyparaméteres szimmetrikus szigmoid függvényt illesztve (determinációs együttható, $R^2 = 1$) a (VIII/3) összefüggés kapható (**VI/2. ábra**).

$$d_{várható}(j) = 0,785 + \frac{4,115 - 0,785}{1 + \left(\frac{j}{0,163}\right)^{1,475}} \quad (\text{VIII/3})$$

A (VIII/3) összefüggés végtelenben vett határértéke: 0,785; tehát a mikroszkópos felvételeken mért látszólagos átmérőket $1/0,785 = 1,274$ -gyel kell megszorozni, hogy a valószínűsíthető cellafőkör átmérőjét megkapjuk.



VIII/2. ábra A $d_{várható}$ értékének változása a j osztályszám függvényében

IX. Melléklet: Hab cellamérések – eloszlások illesztése

A különböző alapanyagokból eltérő technológiákkal készített habok cellaátmérőire illesztett normális, lognormális, Weibull és gamma eloszlások Anderson-Darling statisztikai próbával történő illeszkedés-ellenőrzése ($\alpha = 0,05$ szignifikancia szintnél), Minitab statisztikai szoftverrel.

Az Anderson-Darling statisztika (A^2) próbastatisztika alakját a (IX/1) összefüggés írja le:

$$A_{n_m}^2 = n \int_{-\infty}^{\infty} \left(F_{n_m}(x) - F(x) \right)^2 \psi(x) dF(x), \quad (\text{IX/1})$$

ahol F_{n_m} a kiválasztott eloszlás kumulatív eloszlásfüggvénye, n_m a mintanagyság, $\psi(x)$ pedig – az eloszlás széleit hangsúlyozó – (IX/2) súlyfüggvény:

$$\psi(x) = [F(x)(1 - F(x))]^{-1} \quad (\text{IX/2})$$

A statisztikai próba hipotézise (H_0) az, hogy az adatok illeszkednek a megfelelő eloszlásra. Az $\alpha = 0,05$ szignifikancia szintnél tekintett p értékek meghatározása – a mintanagyságot figyelembe vevő (IX/3) korrekcióval – a (IX/4)-(IX/7) szerint végezhető [354]:

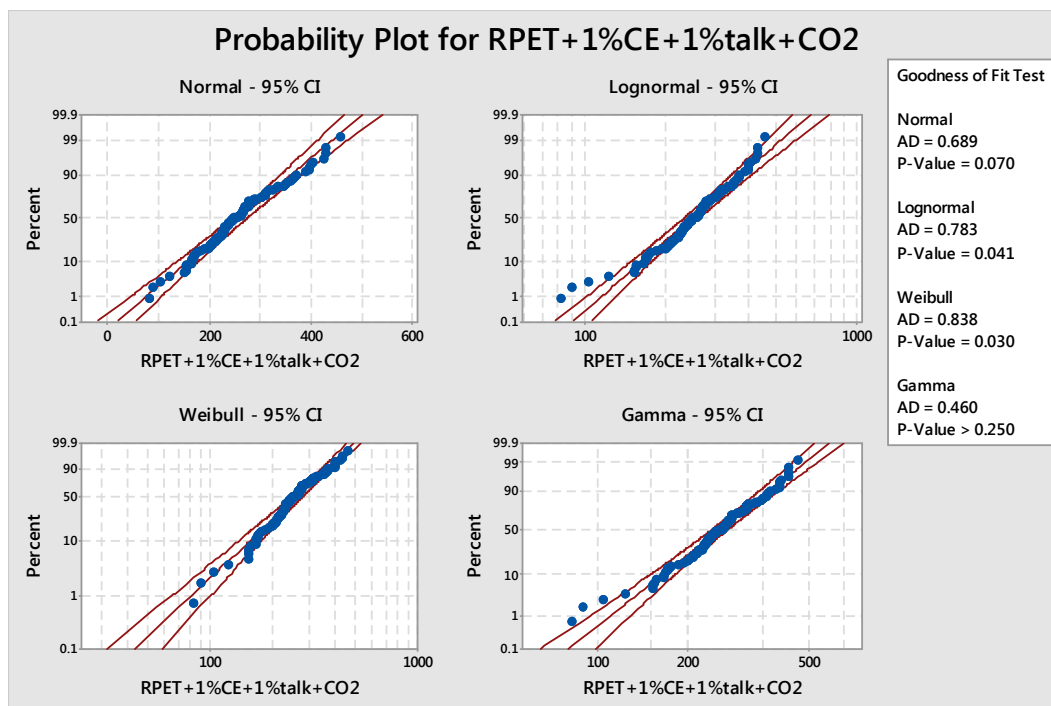
$$A'^2 = A^2 \left(1 + \frac{0,75}{n_m} + \frac{2,25}{n_m^2} \right) \quad (\text{IX/3})$$

$$\text{ha } 13 > A'^2 \geq 0,600, \text{ akkor } p = e^{1,2937 - 5,709A'^2 + 0,0186(A'^2)^2}; \quad (\text{IX/4})$$

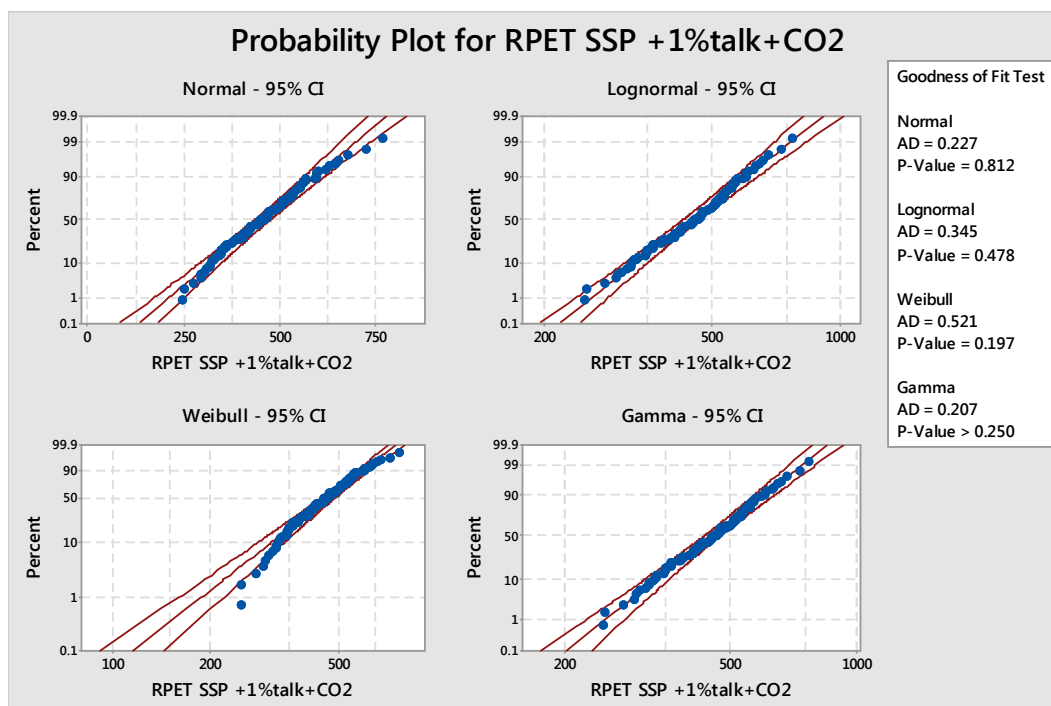
$$\text{ha } 0,600 > A'^2 \geq 0,340, \text{ akkor } p = e^{0,9177 - 4,279A'^2 + 1,38(A'^2)^2}; \quad (\text{IX/5})$$

$$\text{ha } 0,340 > A'^2 \geq 0,200, \text{ akkor } p = 1 - e^{-8,318 + 42,796A'^2 - 59,938(A'^2)^2}; \quad (\text{IX/6})$$

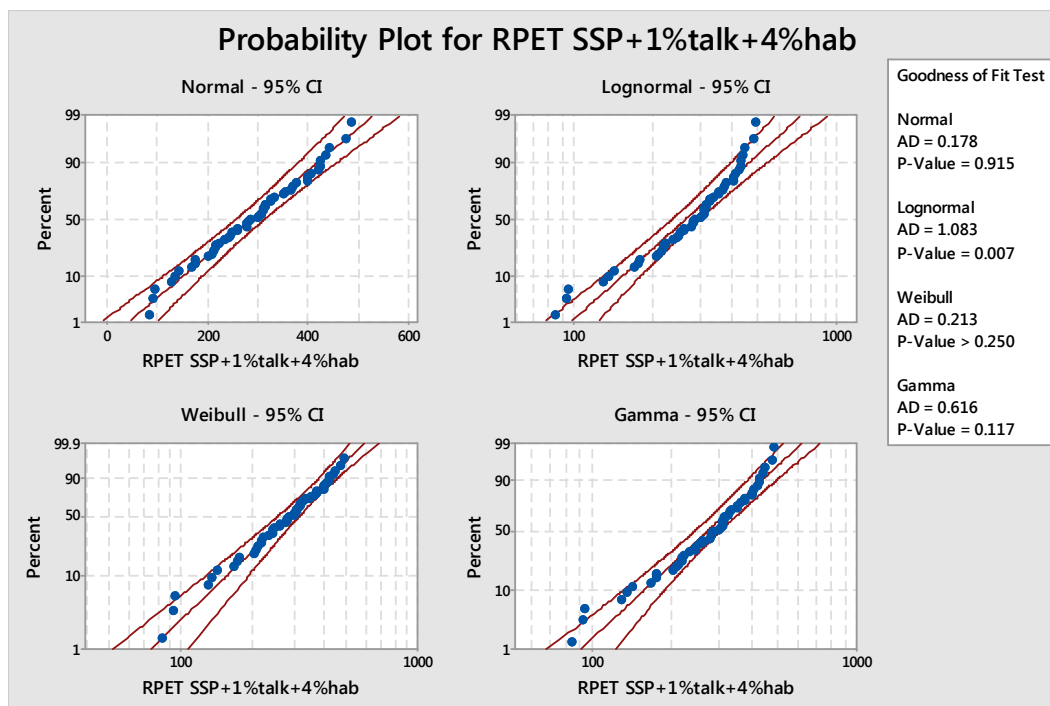
$$\text{ha } 0,200 > A'^2, \text{ akkor } p = 1 - e^{-13,436 + 101,14A'^2 - 223,73(A'^2)^2}. \quad (\text{IX/7})$$



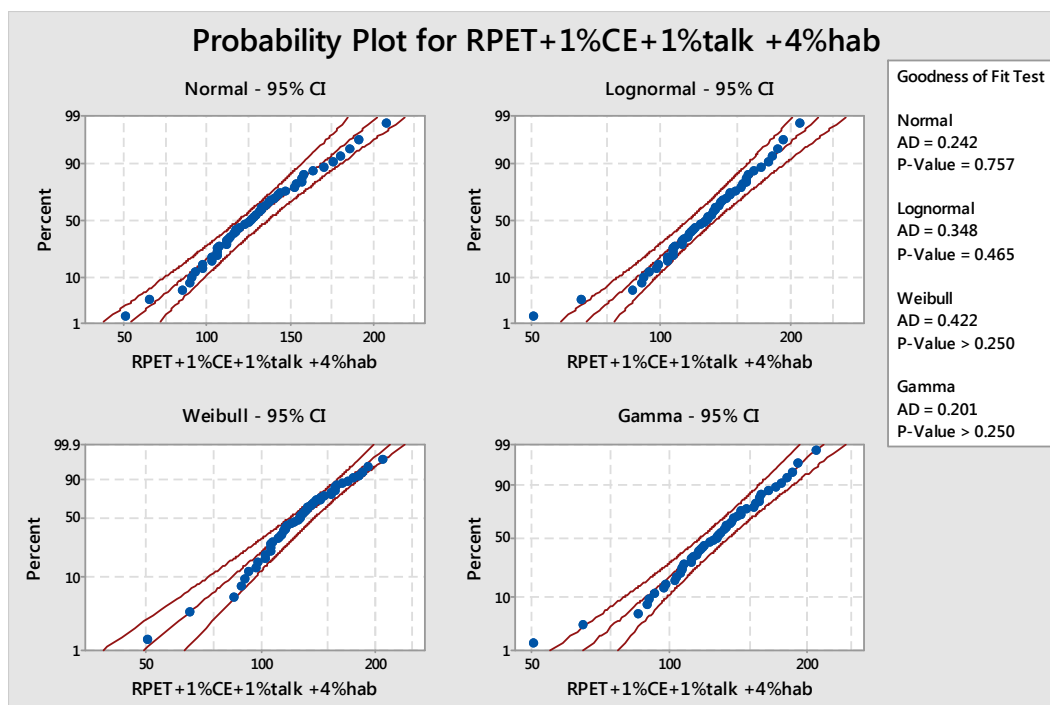
IX/1. ábra A reciklált PET + 1% CE% + 1% talkum + CO₂ hab cellaátmérő-méréseiből kapott adatokra illesztett különböző (normális, lognormális, Weibull és gamma) eloszlások (középső folytonos vonal) és az empirikus adatok (kék pontok) összehasonlítása, jelölve a 95% konfidenciaintervallumhoz tartozó határokat (két szélső folytonos vonal)



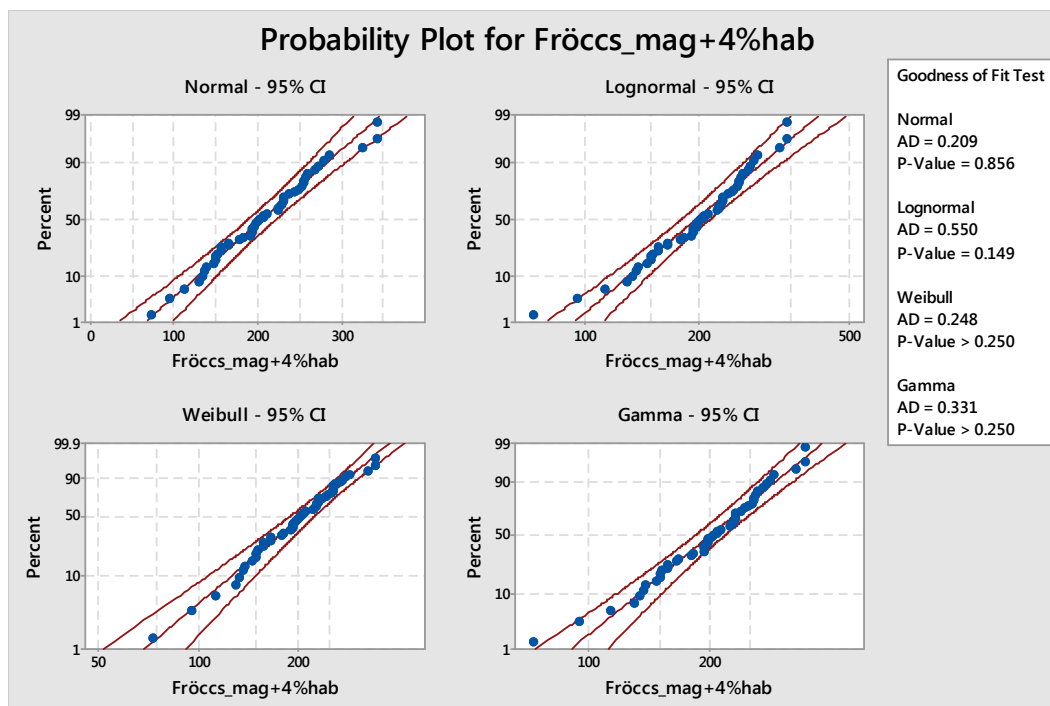
IX/2. ábra A reciklált PET SSP-t követően + 1% talkum + CO₂ hab cellaátmérő-méréseiből kapott adatokra illesztett különböző (normális, lognormális, Weibull és gamma) eloszlások (középső folytonos vonal) és az empirikus adatok (kék pontok) összehasonlítása, jelölve a 95% konfidenciaintervallumhoz tartozó határokat (két szélső folytonos vonal)



IX/3. ábra A reciklált PET SSP-t követően + 1% talkum + 4% habosítószeret tartalmazó hab cellaátmérő-méréseiből kapott adatokra illesztett különböző (normális, lognormális, Weibull és gamma) eloszlások (középső folytonos vonal) és az empirikus adatok (kék pontok) összehasonlítása, jelölve a 95% konfidenciaintervallumhoz tartozó határokat (két szélső folytonos vonal)

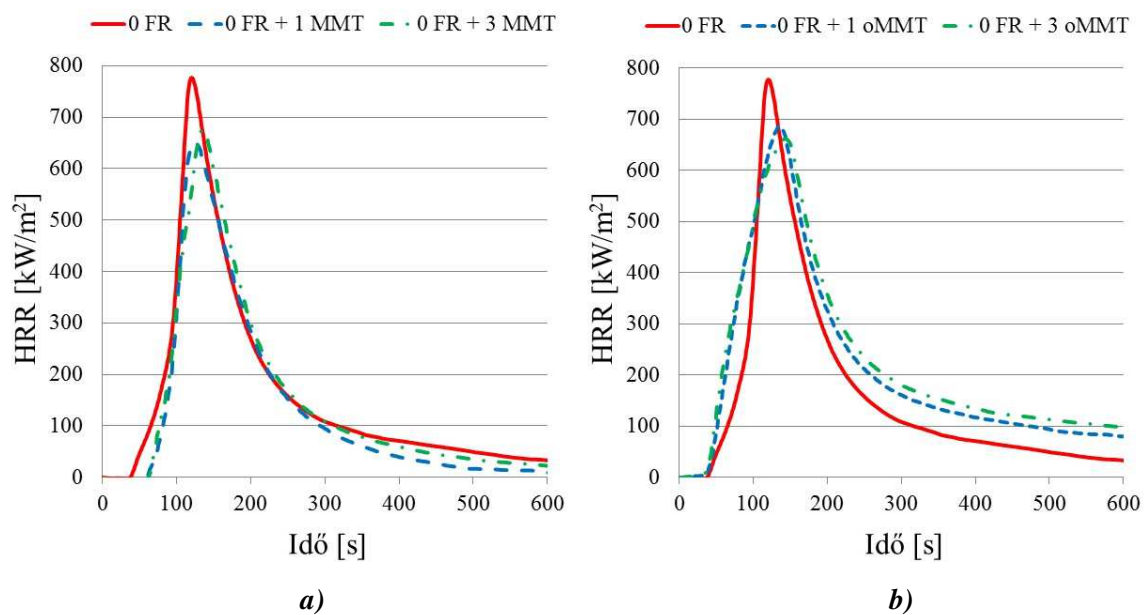


IX/4. ábra A reciklált PET + 1% CE + 1% talkum + 4% habosítószeret tartalmazó hab cellaátmérő-méréseiből kapott adatokra illesztett különböző (normális, lognormális, Weibull és gamma) eloszlások (középső folytonos vonal) és az empirikus adatok (kék pontok) összehasonlítása, jelölve a 95% konfidenciaintervallumhoz tartozó határokat (két szélső folytonos vonal)

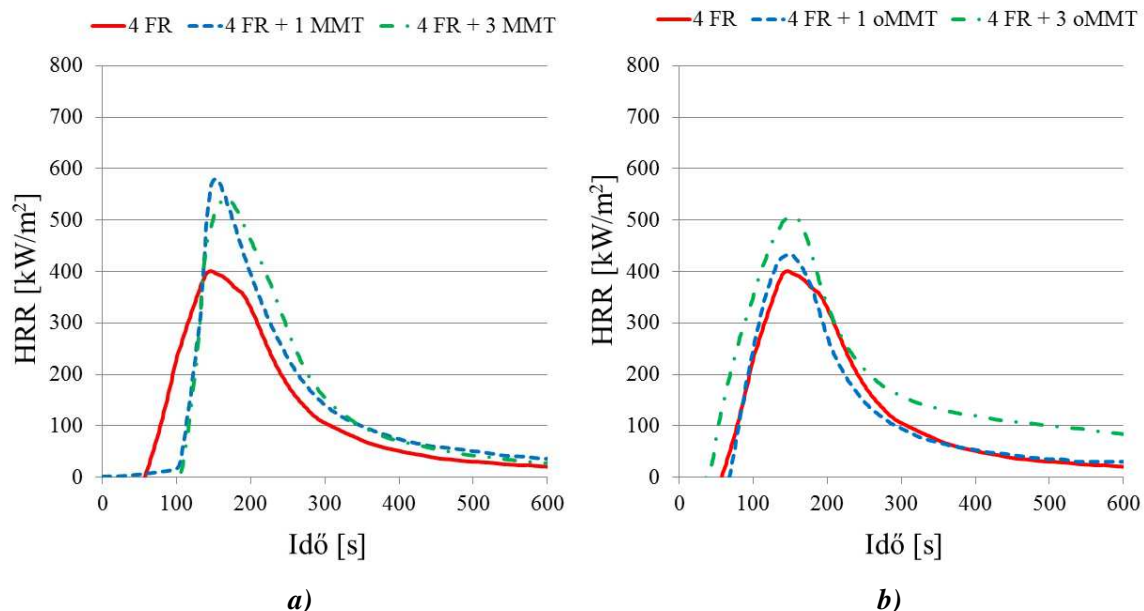


IX/5. ábra A reciklált PET fröccsöntött mag + 4% habosítószeret tartalmazó hab cellaátmérő-méréseiből kapott adatokra illesztett különböző (normális, lognormális, Weibull és gamma) eloszlások (középső folytonos vonal) és az empirikus adatok (kék pontok) összehasonlítása, jelölve a 95% konfidenciaintervallumhoz tartozó határokat (két szélső folytonos vonal)

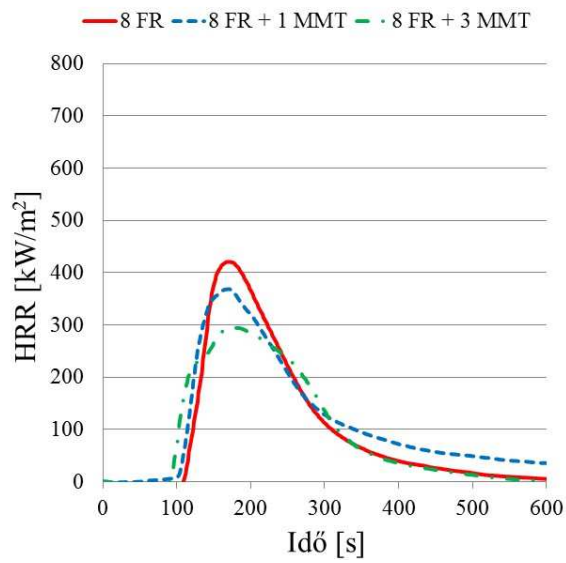
X. Melléklet: Égésgátolt nanokompozitok hőfejlődési görbéi



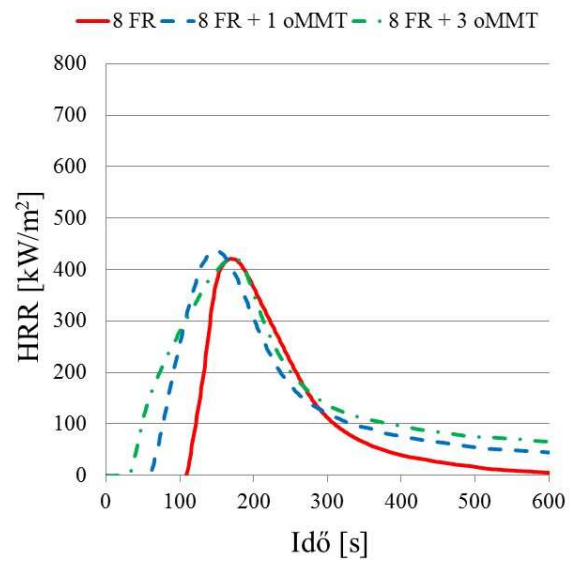
X/1. ábra Az égésgátolt nem tartalmazó nanokompozitok hőfejlődési görbéi a) MMT; b) oMMT



X/2. ábra A 4% égésgátolt tartalmazó nanokompozitok hőfejlődési görbéi a) MMT; b) oMMT



a)



b)

X/3. ábra A 8% égésgátlót tartalmazó nanokompozitok hőfejlődési görbéi a) MMT; b) oMMT

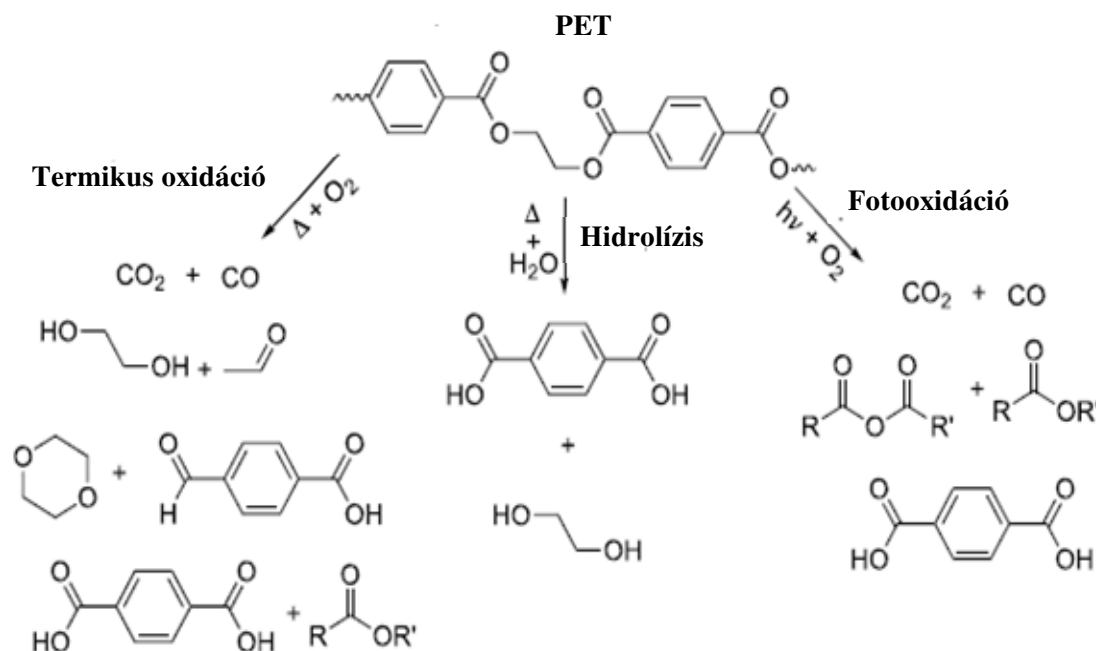
XI. Melléklet: A PET jellemző degradációs mechanizmusai óceáni környezetben

A dolgozatomban hivatkozott degradációs mechanizmusokat a [321] és a [355] tanulmány írja le részletesen, jelen melléklet ezek megállapításait foglalja össze.

[321]: Ali Chamas, Hyunjin Moon, Jiajia Zheng, Yang Qiu, Tarnuma Tabassum, Jun Hee Jang, Mahdi Abu-Omar, Susannah L. Scott, Sangwon Suh: *Degradation rates of plastics in the environment. ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 8 (2020) 3494–3511

[355]: Roberto Nistico: *Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. Polymer Testing* 90 (2020) 106707

Természetes környezetben a PET bomlása végbe mehet termikus oxidációval, de a hidrolitikus hasadás és az UV sugárzás kiváltotta fotodegradáció gyakoribb. Az óceáni környezetre jellemző alacsony hőmérséklet eredményeképp a lebegő műanyag elsősorban lassú, fotooxidatív degradációval bomlik. Amikor a PET az óceán mélyebb rétegébe süllyed, ahová a napfény már nem hatol be, a fotooxidáció nem tud végbe menni. Ilyen körülmények között esetenként lassú termikus degradáció és hidrolízis játszódhat le párhuzamosan vagy egymást követően. Ha a PET hulladék oxigénszegény környezetbe kerül, az anaerob degradáció természetes lejátszódásának valószínűsége kicsi, mivel ehhez 200 °C feletti hőmérséklet szükséges. A különböző egyszerűsített reakcióutak esetében keletkező vegyületeket a **XI/1. ábra** szemlélteti.



XI/1. ábra: Különböző degradációs mechanizmusok során keletkező termékek PET esetében (R és R' különböző hosszúságú polimer láncokat jelölnek) [321]

A PET hidrolízise a főlánc amorf szakaszainak észterkötéseit érinti. Ezen degradáció során rövidebb karboxil sav és alkohol végcsoportú termékek keletkeznek, végtermékként tereftálsav és etilén-glikol jöhet létre. Az óceáni környezet közel semleges pH értékénél a PET hidrolízise nagyon lassú folyamat, de a reakciósebesség savas körülmények között jelentősen nő. Hulladéklerakókban az észterhidrolízis lokális pH csökkenést eredményezhet - ha a nedvességtartalom nem elegendő a karbonsav termékek hígítására – autokatalitikusan gyorsítva a folyamatot.

Oxigén jelenlétében a termikus degradáció szabadgyökös mechanizmus révén is lejátszódhat. A keletkező termékek főként rövidebb láncú karboxil savakból, aldehidekből és egyéb oxigéntartalmú vegyületekből állnak. Oxigén hiányában termékként karboxilsav és vinil-végcsoportú láncok keletkeznek.

Az észter kötés fotolitikus felhasadásával végbemenő PET degradáció karbonil-végcsoportok, CO, CO₂, tereftálsav, anhidridek, karboxil savak és észterek keletkezésével jár. Aerob körülmények között a CO₂ aránya nagyobb lesz.

XII. Melléklet: Példák az eredmények gyakorlati hasznosulására

Az értekezés témaválasztásában jelentős szerepet játszottak a műanyag-újrahasznosítóipar oldaláról érkező igények, ezért az alapkutatás eredményeire alapozva többféle alkalmazott kutatás, illetve fejlesztés is épült. Kutatásaim során 2010-től kezdődően lehetőségem volt több nagy hazai PET hulladék hasznosító beruházás szakmai-irányítási feladataiban részt venni:

- Fe-Group Invest Zrt. Budapest: PET mosó, válogató és regranuláló sor;
- Recypet Kft. Karcag: PET mosó, válogató, regranuláló sor és SSP reaktor;
- Plaston CEE Kft. Székesfehérvár: PET lemez extrúzió
- Jász-Plasztik Kft. Jászapáti: PET mosó és válogató sor;
- Jász-Plasztik Kft. Nagyréde: PET lemezgyártó extruder sorok és SSP regranuláló sor;
- Proform Kft. Ecser: PET/PE csomagolási hulladékok értéknövelt hasznosítása.

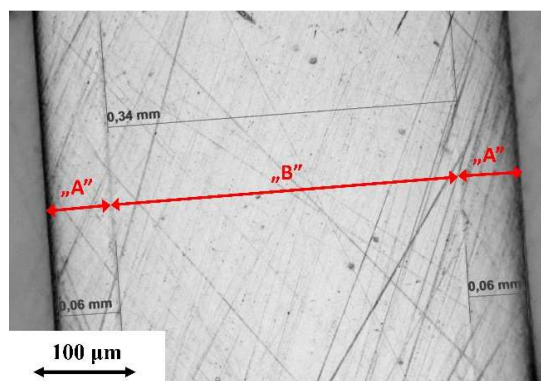
Ezeknél a projekteknél részt vettem az újrahasznosítási technológiák, illetve gépsorok kiválasztásában, felügyeltem a beüzemelés során a paraméterek beállításához szükséges vizsgálatok elvégzését, továbbá kidolgoztam a folyamatos minőségellenőrzéshez szükséges laboratórium háttérrel (műszerek kiválasztás, mintavételi folyamatok definiálása, vizsgálati utasítások és egyéb dokumentációk kidolgozása) és megtartottam a vizsgálatok végrehajtásához szükséges képzeteket.

Kiemelném ezek közül a Jász-Plasztik Kft-t, amely vállalatcsoport Magyarországon a legnagyobb műanyagfeldolgozónak számít a felhasznált alapanyag mennyisége alapján, s az elmúlt években egyre nagyobb hangsúlyt helyez az újrahasznosításra. Ennek keretében többszintű PET-újrafeldolgozást valósított meg a beérkező hulladék kezelésétől a késztermékgyártásig.

2015-ben a cég jászapáti telephelyén üzembe állt egy 4 t/h kapacitású PET válogató, tisztító és aprító sor, amelynél feladatomban a minőség-ellenőrzés kiépítése és üzemelésének felügyelete, valamint a technológiai folyamatok támogatása volt. A megvalósult technológiáról, illetve annak üzemeltetési feltételeiről részletes leírást is készült [356]. Az előállított darálék specifikációját a **3.1.1 alfejezet** tartalmazza.

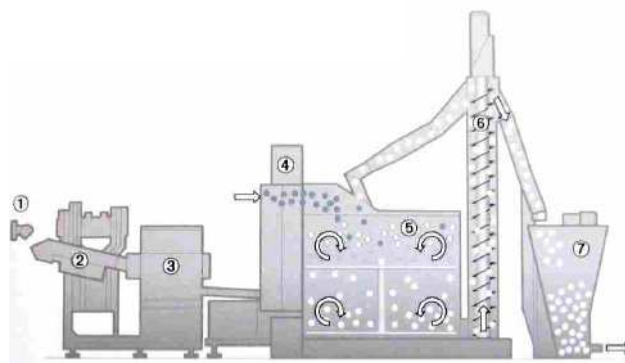
A PET darálékot a cég a nagyrédei telephelyén dolgozzuk fel, évi mintegy 20 000 tonna kapacitással, ennek során az előzetesen kristályosított és szárított anyagból 400-500 µm vastagságú lemezeket állítunk elő. Itt elsősorban a technológiai kiépítésében (pl. kristályosítók kiválasztása és beállítása; SSP reaktor beüzemelése, melegalakítógépek hőmérsékletprofiljának optimalizálása) és fejlesztési feladatokban (antisztatizálás, blokkolásgátlás, színezés, poliolefinekkel alkotott blendek fejlesztése stb.) működtem közre. A lemezgyártás koextrúzióval történik, A-B-A

rétegrenddel, ahol az „A” szélső rétegek összesített aránya 10-30% (*XII/1. ábra*). Az „A” rétegek élelmiszeripari minőségű, SSP-reaktorban kezelt regranulátumból készülnek. Az SSP reakció paraméterei a *3.1.1. alfejezetben* kerültek bemutatásra.



XII/1. ábra A koextrudált PET lemez keresztmetszetének optikai mikroszkópos felvételén megfigyelhető A-B-A rétegrend

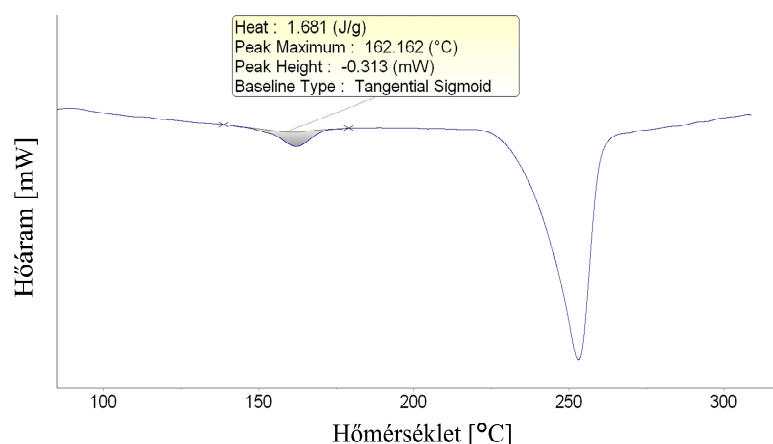
A regranulálás után a még meleg anyag kristályosítóba kerül, amely külső fűtés nélkül, a granulátumok súrlódása során keletkező hővel biztosítja a kristályosodáshoz szükséges hőmérsékletet, köszönhetően az anyag kis hővezető képességének [357]. A kristályosító berendezés elvi felépítését a *XII/2. ábra* mutatja. A folyamat során a kristályosodott granulátumok egy részét visszavezetik a kristályosítóba, hogy a teljesen amorf granulátumok nagyrugalmas állapotban fellépő összetapadása elkerülhető legyen.



XII/2. ábra A regranuláló sor kristályosító egységének és környezetének kialakítása (1: az extruder szálképző feje; 2: hűtőkád; 3: granuláló; 4: centrifugás szárító; 5: kristályosító tartály forgó rotor-keverőkkel; 6: elszállító csiga; 7: utókristályosító siló) [358]

Az SSP-reakció után gyártott regranulátumból vett mintán *IV* és DSC vizsgálatokat végeztem. A méréssel meghatározott *IV* érték $0,79 \pm 0,01$ dl/g-ra adódott. A kristályosítási idő (2 óra), valamint a DSC görbén megfigyelhető, az 1. halmazba tartozó indikátor csúcs olvadási hőmérséklete és részaránya (*XII/3. ábra*) alapján az *1.2. tézisben* leírt (t.1.2.1) és (t.1.2.2) összefüggéseket alkalmazva, számolással is meghatároztam a T_c és az *IV* értékét (*XII/1. táblázat*). Ezek jól közelítik

a laboratóriumi méréssel meghatározott értékeket. Ezzel bizonyítottam, hogy az 1. csúcshalmazra felírt összefüggések, amely kapcsolatot teremt az IV érték, a kristályosítási idő és hőmérséklet, az olvadási hőmérséklet és a kristályos részarány között, alkalmazhatóak megszilárdult halmazállapotból történő kristályosítás esetén is. Ipari szempontból kiemelt jelentőségű, hogy a megadott öt paraméter közül bármely három ismeretében a maradék két mennyiség meghatározható, ami nagy segítséget nyújt az SSP reaktor és a kristályosító működésének felügyeletéhez, monitorozásához.



XII/3. ábra Üzemi SSP-reakció után gyártott és kristályosított regranulátum DSC felfűtési görbéje

$t_{c, \text{mért}}$ [h]	$X_{m,1, \text{mért}}$ [%]	$T_{m,1, \text{mért}}$ [K]	$IV_{\text{mért}}$ [dl/g]	$T_{c, \text{mért}}$ [K]	$T_{c, \text{számolt}}^{*1}$ [K]	$IV_{\text{számolt}}^{*2}$ [dl/g]
2	1,20	435,5	0,79	404	403	0,80

^{*1}: a számolás a (t.1.2.1) összefüggéssel történt, a $t_{c, \text{mért}}$; a $T_{m,1, \text{mért}}$ és az $IV_{\text{mért}}$ értékeinek felhasználásával

^{*2}: a számolás a (t.1.2.2) összefüggéssel történt, a $t_{c, \text{mért}}$; az $X_{m,1, \text{mért}}$ és a $T_{m,1, \text{mért}}$ értékeinek felhasználásával

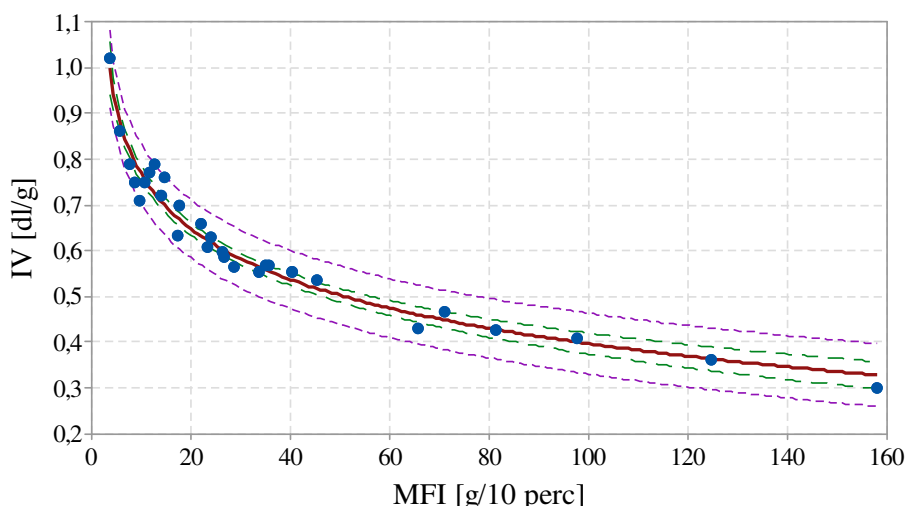
XII/1. táblázat Az ipari körülmények között SSP reakcióval kezelt és kristályosított anyag (mért $IV = 0,79$ dl/g) DSC méréséből meghatározott – 1. alcsúcshalmazra jellemző – értékekből számolt IV értéke

A molekulatömeg jellemzésére az iparban MFI méréseket is elterjedten alkalmaznak [333]. A módszer előnye a kisebb költségű eszköz és az oldószermentesség, ám hátránya a nagyobb mérési pontatlanság és a nagyobb mintamennyiség-szükséglet. Az MFI-műszergyártók (pl. Zwick Roel [359], Göttfert [360], Instron Ceast [361], Dynisco [362]) különböző becsléseket alkalmaznak a mért MFI értékből az IV eredmény meghatározásához, ám ezek pontossága nem ismert. A kísérletek és előkísérletek során 28 különböző molekulatömegű anyag esetében mindkét típusú mérés elvégzése után a (XII/1) logaritmusos összefüggést állítottam fel, amelyet Gauss-Newton módszerrel illesztettem a mérési pontokra:

$$IV(MFI) = -0,147 \left[\frac{dl}{g} \right] \cdot \ln \left(\frac{MFI - 2,031 \left[\frac{g}{10 \text{ perc}} \right]}{1453 \left[\frac{g}{10 \text{ perc}} \right]} \right) \quad (\text{XII/1})$$

Az illesztett (X/1) összefüggés $2,031 \text{ g/10 perc} < MFI < 1455 \text{ g/10 perc}$ tartományban értelmezhető és a $2,031 \text{ g/10 perc} < MFI < 160 \text{ g/10 perc}$ tartományban használható, 260°C vizsgálati hőmérséklet és 1 kg terhelés esetén.

A Jász-Plasztik Kft. a kereskedelmi forgalomba kerülő PET reggranulátumának minősítéséhez az általam felállított (21) összefüggést használja. A mérési pontok és az illesztett függvény a **XII/4. ábrán** látható, ahol jelöltem a 95% szignifikancia szinthez tartozó konfidencia intervallumot, valamint azt az előrejelzési intervallumot, amely megmutatja, hogy egy adott jövőbeli MFI-méréshez – szintén 95% szignifikancia szinten – milyen határok között várható az *IV* értéke. Így a módszer segítségével oldatviszkozitás mérő berendezés hiányában is ismert bizonytalansággal becsülhető az *IV* értéke.



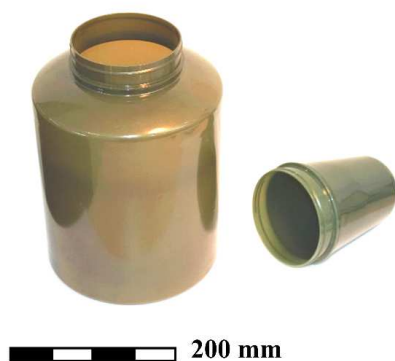
XII/4. ábra A mért *IV*-*MFI* pontokra illesztett függvény (bordó görbe), és a 95% szignifikancia szinthez tartozó konfidencia intervallum (szaggatott zöld görbék), és a 95% szignifikancia szinthez tartozó előrejelzési intervallum (szaggatott lila görbék)

A gyártott reciklált PET lemezből a Jász-Plasztik Kft. melegalakítással elsősorban tojástartókat (**XII/5. ábra**) készít, évi többszáz millió darabos nagyságrendben.



XII/5. ábra 100% reciklált PET-ből melegalakítással előállított tojástartó

A vegyes színű PET darálék a víztiszta és kék megfelelőjénél kisebb piaci értéket képvisel. SSP reakcióval történő tulajdonságjavítás után azonban akár fröccsfúvott termék is készíthető belőle. A Jász-Plasztik Kft.-nél sikeres termékteszteket hajtottunk végre, amelynek során az SSP reakcióval kezelt, élelmiszeripari minőségű regranulált anyagból integrált fröccsöntő-fúvó berendezésekkel egyéb csomagoló edényeket is gyártottunk (*XII/6. ábra*), bizonyítva, hogy a minőségnövelt másodlagos alapanyag alkalmas lehet erre a célra is.



XII/6. ábra 100% reciklált, vegyes színű PET-ből fröccsfúvással előállított csomagoló edény és előformája

Az égésgátolt receptúrák fejlesztése során a legkedvezőbb eredményeket a reciklált PET + 4% FR + 1% MMT összetételű anyag érte el az UL94 szabvány szerinti és a mechanikai tulajdonságok szempontjából. Ez az anyag – összehasonlítva az elektromos és elektronikai iparban használt egyéb alternatívákkal – alkalmas lehet televízió alkatrészek gyártására is (*XII/2. táblázat*). A reciklált palackokból fejlesztett alapanyag szilárdsága és merevsége hasonló szinten van, mint az alternatív – és sokkal költségesebb – égésgátolt PC/ABS alapanyagé, és jóval meghaladja egy égésgátolt HIPS alapanyagét.

A nem bemetszett Charpy-féle ütőszilárdságról az alternatív alapanyagok technikai adatlapjai nem tartalmaztak információt, így a fejlesztett alapanyag 20,6 kJ/m² értékét nem lehet a többi anyaggal összehasonlítani. A reciklált PET alapú anyag bemetszett Charpy-féle ütőszilárdság értéke elmarad a többi anyagtól. Ez azt jelenti, hogy a készített termék érzékeny a repedésekre, valamint a feszültség-gyűjtő helyekre, ezt figyelembe kell majd venni a belőle készülő termék dizájn kialakításánál. Ez az alacsony ütőszilárdság a PET feldolgozás során történt hidrolitikus degradáció következménye.

A félüzemi teszt során a fejlesztett reciklált PET + 4% FR + 1% MMT összetételű anyagból 0,9 kg tömegű TV hátsó burkolati elemet fröccsöntöttem (*XII/7. ábra*), Engel Duo 11500 típusú fröccsöntőgépen, forrócsatornával, 1 beömlővel, a következő beállításokkal: zónahőmérsékletek hőmérséklet: 270-285 °C; melegcsatorna hőmérséklet: 275 °C; szerszámhőmérséklet: 70 °C;

befröccsöntési idő: 4,2 s; utónyomási idő: 8,0 s; maradó hűtési idő: 35 s; fröccssebesség: 30 mm/s; utónyomás: 500 bar; torlónyomás: 100 bar.

	reciklált PET+ 4 FR + 1 MMT	PC/ABS NH- 1237*	HIPS VE-1801*
UL 94 besorolás [2 mm]	V0	V0	V0
Hajlító szilárdság [MPa]	83	85	32
Hajlító rugalmassági modulusz [GPa]	2,25	4,2	1,80
Nem bemetszetlen Charpy-féle ütőszilárdság [kJ/m ²]	20,6	n.a.	n.a.
Bemetszett Charpy-féle ütőszilárdság [kJ/m ²]	2,1	5,0	10,0

*http://www.lotteadms.com/jsp/eng/product_intro/sm_datasheet.jsp

XII/2. táblázat A fejlesztett alapanyag összehasonlítása egyéb TV alkatrészgyártásra használt alapanyagokkal



XII/7. ábra Reciklált PET-ből fröccsöntött, égésgátolt televízió hátlap

A fejlesztett anyag bekerült a világ legnagyobb fogyasztói elektronikai termékeket gyártó multinacionális vállalatának alapanyag-nyilvántartásába is, köszönhetően a célnak megfelelő mechanikai, termikus és égésgátlási tulajdonságainak, valamint az érdekelt felek jelenlétében elvégzett termékgyártási tesztek meggyőző eredményeinek.

2020 novemberében kutatótársaimmal szabadalmat nyújtottunk be (ügyszám: P 20 00393, cím: „Hőre lágyuló poliészter és ennek előállítása”), amelyben – kutatási eredményeimet felhasználva – extrudálási és fröccsöntési célú, növelt ütőszilárdságú reciklált PET alapú blendek előállíthatóságát mutattuk be.