



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR**

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

# **Politejsav és poli(etilén-tereftalát) kompaundálással való újrahasznosítási lehetőségeinek feltérképezése**

## **DIPLOMAMUNKA**

Készítette: Frey Sára

Neptun kód: RFXXKE

Környezetmérnöki mesterképzési szak  
Környezettechnológia specializáció

Témavezető: Dr. Tóth András József

Külső témavezető: Dr. Semperger Orsolya

BUDAPEST

2024

## **Köszönetnyilvánítás**

Ezúton szeretnék köszönetet mondani azoknak, akik segítséget nyújtottak diplomamunkám elkészítésében. Elsősorban szeretném megköszönni külső témavezetőm, Dr. Semperger Orsolya munkáját, aki folyamatos segítőkészséggel és szakmai támogatással kísérte munkámat. Köszönöm belső témavezetőm, Dr. Tóth András József készséges támogatását.

Szeretném megköszönni a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft.-nek eszközeik és anyagaik használatának lehetőségét. Munkám a TKP2021-NKTA-07 számú projekt keretein belül az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a TKP2021 program finanszírozásában valósulhatott meg.

Külön hálával tartozom kollégáimnak, hogy tudásukkal és gyakorlati kísérleteim elvégzésében nyújtott segítségükkel előrelendítették munkámat. Végül, de nem utolsósorban szeretném megköszönni családomnak és barátaimnak, hogy biztatásukkal támogattak céljaim elérésében.

# Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi összefoglaló .....	6
2.1. Polimerfelhasználás napjainkban .....	6
2.1.1. Konvencionális és bioműanyagok .....	6
2.1.2. Műanyagok fenntarthatósága .....	9
2.1.3. Műanyagfelhasználással kapcsolatos direktívák.....	11
2.1.4. Becslések biopolimerek jövőbeli felhasználására.....	14
2.2. Poliészterek.....	16
2.2.1. Poli(etilén-tereftalát) (PET) .....	16
2.2.2. Poli(hidroxi-alkanoátok) (PHA) és a politejsav (PLA).....	18
2.3. Hulladékkezelés.....	21
2.4. PLA kompaundálása más műanyagokkal.....	22
2.4.1. PET és PLA együttes mechanikai újrahaznosítása.....	24
2.4.2. PET/PLA kompaundok tulajdonságai.....	25
3. Kísérleti módszerek.....	30
3.1. Felhasznált anyagok .....	30
3.2. Felhasznált gépek .....	30
3.2.1. Szárítószekrény .....	30
3.2.2. Extruder.....	30
3.2.3. Fröccsöntőgép .....	31
3.2.4. Daráló.....	32
3.3. Mintagyártás és elvégzett kísérletek.....	33
3.3.1. Előkísérletek .....	33
3.3.2. Mintasorozat készítése .....	34
3.4. Vizsgálati módszerek.....	35
3.4.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC).....	35
3.4.2. Folyásmérés (MFI).....	36
3.4.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM).....	37
3.4.4. Termogravimetria (DTA-TG).....	38
3.4.5. Statikus mechanikai anyagvizsgálat.....	38
3.4.6. Dinamikus mechanikai anyagvizsgálat.....	39
3.4.7. Keménységmérés .....	40
3.4.8. Hőalaktartási vizsgálat .....	40
4. Eredmények értékelése.....	41

4.1. Előkísérletek .....	41
4.1.1. Keverési hatékonyság vizsgálata morfológiája alapján .....	41
4.1.2. A fröccsöntés morfológiára gyakorolt hatásának vizsgálata.....	42
4.1.3. A feldolgozástechnológia kiválasztása .....	43
4.1.4. PET és PLA bomlási hőmérsékletének meghatározása .....	44
4.2. Mintasorozat vizsgálata .....	45
4.2.1. DSC vizsgálat eredményei .....	45
4.2.2. MFI mérés eredményei .....	51
4.2.3. Statikus mechanikai vizsgálatok eredményei .....	51
4.2.4. Dinamikus mechanikai vizsgálat eredményei.....	53
4.2.5. Keménységmérés eredményei.....	54
4.2.6. Hőalaktartási vizsgálat eredményei .....	55
4.3. Az újrahasznosítás erőforrásigénye .....	55
5. Összefoglalás.....	57
6. Irodalomjegyzék.....	60
7. Függelék .....	67

# 1. Bevezetés

A műanyaggyártás körforgásos gazdaság elvei szerinti átalakítása napról-napra fontosabb feladattá válik mind a fokozódó hulladékválság, mind a fosszilis alapanyagok végeessége miatt. Míg a világ fejlett országaiban megszokott életszínvonal fenntartásához a műanyagtermékek továbbra is nélkülözhetetlenek maradnak, addig az alapanyagválasztási, gyártási és felhasználási szokások módosítása szükséges. Természetesen a változtatásnak számos eszköze lehet a szemléletformálástól kezdve a termékek tudatos tervezésén, gyártásán keresztül a hulladékgazdálkodás optimalizálásáig. A kiforratlan hulladékgazdálkodás jelenleg is óriási hulladékmennyiség felhalmozódását okozza globálisan, az évente lerakóba kerülő műanyagmennyiség csökkenésére pedig az aktuális becslések alapján a következő évtizedekben sem lehet számítani [1].

A poli(etilén-tereftalát) (PET) a csomagolóiparban a harmadik leggyakrabban használt kőolajalapú polimer, 2022-ben globálisan felhasznált mennyisége megközelítette az 25 Mt-t [2, 3]. Az anyag mechanikailag újrahasznosítható, azonban a szelektíven gyűjtött műanyag hulladékok válogatása és kezelése a minél jobb minőségű újrahasznosított alapanyag előállítás szempontjából kihívást jelent. A PET hulladékkezelésével kapcsolatban a 2024-ben hazánkban életbe lépő palack visszagyűjtési rendszer az újrafeldolgozó üzemeket szintén számos kihívás elé állítja, melyek közül az egyik a hulladéksztérválasztás hibájából adódó elszennyeződés [4].

A politejsav (PLA) a legnagyobb népszerűségnek örvendő biopolimer, melynek éves felhasznált mennyisége dinamikusan növekszik, 2022-ben már meghaladta a 0,5 Mt-t [5]. A PLA-t a csomagolóipar elsősorban más, kőolajalapú műanyagok kiváltására alkalmazza, így sok esetben a PET alternatívájaként jelenik meg. A hagyományosan alkalmazott hulladékszortírozási technológiákkal a PET és a hulladékarámokban egyre nagyobb mennyiségben megjelenő PLA elválasztása nehéz feladat hasonló felhasználási területük, megjelenésük és sűrűségük miatt [5].

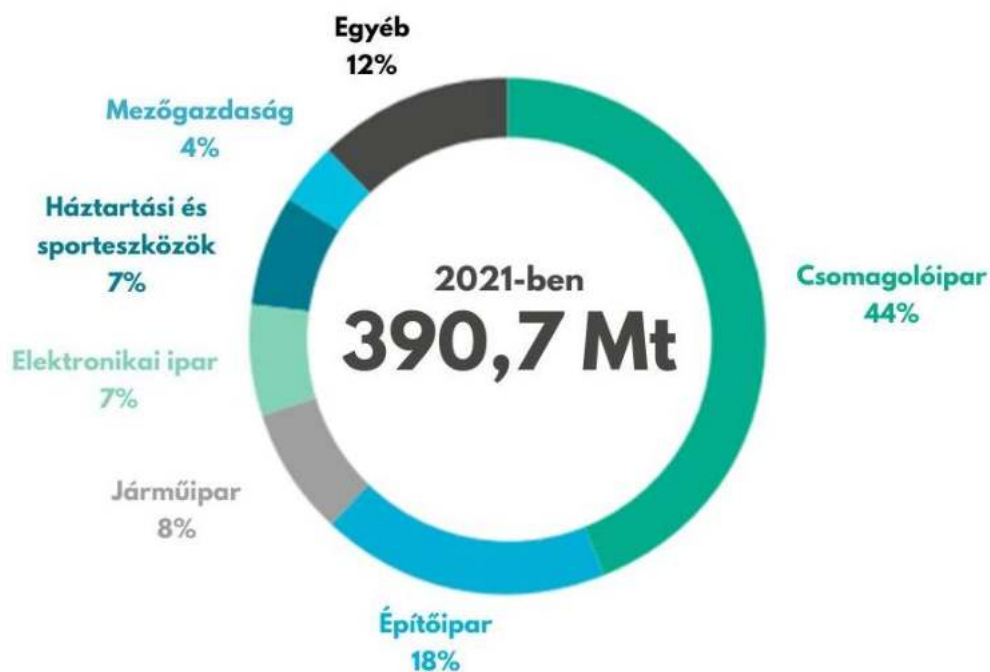
Céлом, hogy felderítsem a PET és PLA együttes újrahasznosíthatóságát a feldolgozási körülmények hatásának megfigyelésével és különböző összetételű PET/PLA kompaundok tulajdonságainak vizsgálatával. A tapasztalatok alapján következtetéseket vonok le annak érdekében, hogy átfogó képet kapjak a következő kérdések megválaszolásához: A két anyag feldolgozható-e együttesen? Feldolgozásukhoz milyen paraméterekre van szükség? A két anyag keveréke alkalmas-e új termékek gyártására? Indokolt lenne-e a PET és PLA együttes szelektív gyűjtése?

## 2. Irodalmi összefoglaló

### 2.1. Polimerfelhasználás napjainkban

#### 2.1.1. Konvencionális és bioműanyagok

A műanyagok számos kedvező tulajdonságuknak, alacsony előállítási költségüknek köszönhetően a 20. századtól kezdődően egyre növekvő mennyiségben kerülnek felhasználásra. Az alapanyagok és gyártástechnológiák fejlődésének eredményeképpen napjainkban a legkülönbözőbb iparágakban jelennek meg az egyszer használatos termékektől kezdve a csúcstechnológiás járművekig. A teljes mennyiség nagy hányadát a csomagolóipar állítja elő, ezen kívül a használati termékek mellett a textilipar, építőipar és elektronikai ipar, valamint a közlekedés (például autó-, és repülőipar) felelős az előállított mennyiség túlnyomó részéért. A globális műanyagfelhasználást különböző iparágakra lebontva szemlélteti az 1. ábra [6].



1. ábra: Globális műanyagfelhasználás iparágak szerint [6]

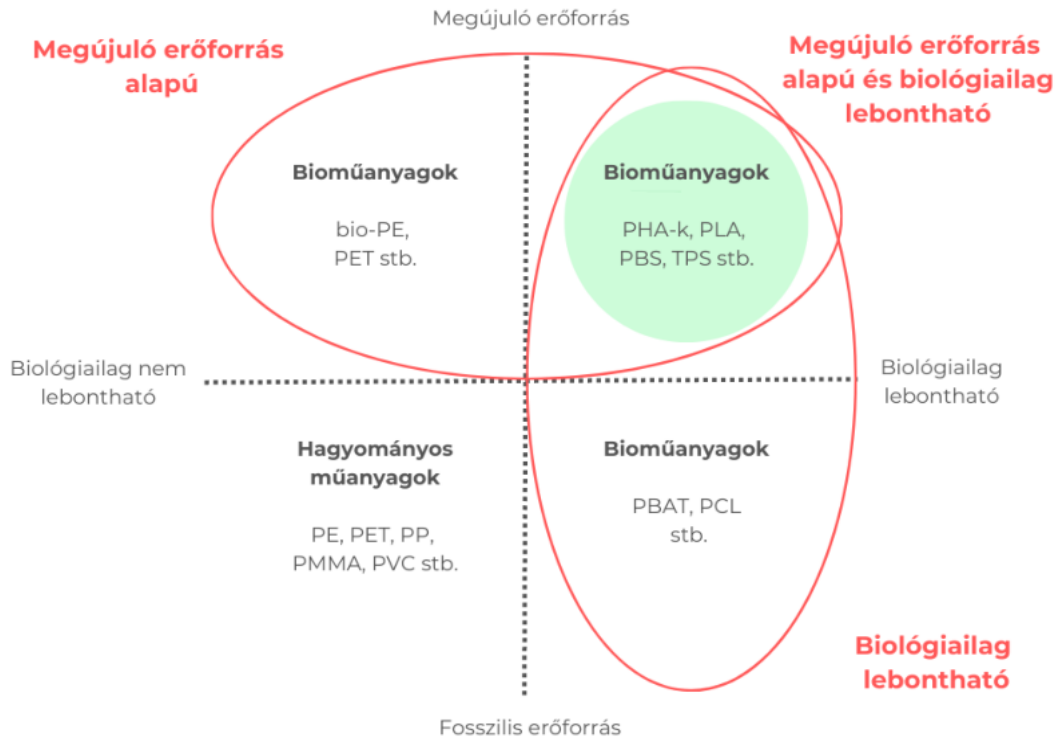
A modern társadalom műanyagigénye a mai napig évről évre növekszik: az éves előállított műanyagmennyiség 2010-ben 270 tonna volt, 2020-ban már elérte a 367 tonnát és becslések szerint az elkövetkező 20 évben duplájára növekedhet [7, 8].

Az előállított termékek anyagukat tekintve rendkívül sokrétűek. Legnagyobb mennyiségben a kőolaj alapú, hőre lágyuló, hagyományos műanyagok vannak jelen, ezeken kívül kompozitok és különféle alternatív műanyagok is nagy választékban megtalálhatók a piacon.

A legnagyobb tömegben felhasznált konvencionális polimerek a poliolefinek: a polietilén (PE) és polipropilén (PP). Ezeken kívül a legjelentősebbek a poli(vinil-klorid) (PVC), poli(etilén-tereftalát) (PET), polikarbonát (PC), poli(metil-metakrilát) (PMMA) és poliuretán (PU). Ezeket az alapanyagokat főként a csomagolóipar használja fel óriási mennyiségben tasakok, fóliák, üreges testek gyártásához. A csomagolóiparon kívül széles körben felhasználják őket például az építőiparban, járműiparban, mezőgazdaságban is. A hőre lágyuló anyagok ideálisak nagy termelékenységű technológiákkal való feldolgozáshoz, például a legtöbbször alkalmazott ömledékállapotú feldolgozási technológiákhoz (pl.: fröccsöntéshez és extrúzióhoz), de számtalan egyéb feldolgozási módszer alkalmazható még a felsorolt polimerekhez (pl.: habosítás, szálhúzás, fóliafűvés stb.) [2].

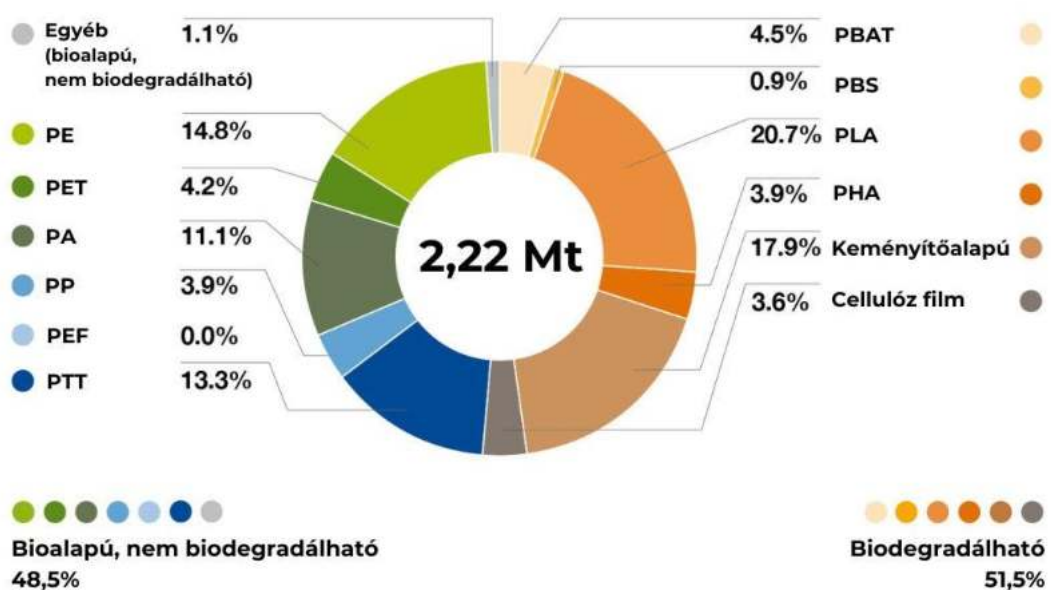
A speciális tulajdonságokat igénylő felhasználási területek (pl.: gépipar, közlekedés, elektronika) műszaki műanyagok alkalmazását követelik meg. Ezek körül a legjelentősebbek: poliamid (PA), poli(akril-nitril-butadién-sztirol) (ABS), high-impact polisztirol (HIPS), polioximetilén (POM), poli(butilén-tereftalát) (PBT), valamint különféle keverékek és erősített kompozitok. A műszaki műanyagok kiemelkedő mechanikai tulajdonságokkal (ütésállóság, modulus, keménység, alaktartóság) rendelkeznek, a felsorolt iparágak számára a modern világban nélkülözhetetlenek.

Az alapanyag vagy lebonthatóság szempontjából nem-konvencionális műanyagok a bioműanyagok. Közéjük sorolhatjuk tágabb értelemben a megújuló forrásból származó és/vagy biológiailag lebomló műanyagokat is. A biológiai eredetű alapanyagból előállított, ám nem lebontható anyagokat hasonlóképpen a bioműanyagok csoportjába sorolják, mint a fosszilis energiahordozókból előállított és lebontható fajtákat (2. ábra). Biológiai eredetű, biomasszából előállított és lebontható bioműanyagok csoportjába tartoznak a polihidroxi-alkanoátok (PHA), keményítőalapú polimerek, a poli(butilén-adipát-ko-tereftalát) (PBAT), valamint a poli(butilén-szukcinát) (PBS) is. A politejsavon (PLA) kívül jelentősebb szereppel rendelkező PHA-k közé tartozik még a poli(kaprolakton) (PCL), poli(hidroxi-butirát) (PHB), poli(hidroxi-valerát) (PHV) [9–12]. A felsoroltak előállíthatók megújuló forrásból és a belőlük létrejövő hulladék kis molekulatömegű anyagokká bontható le. A monomer előállítása biotechnológiával megvalósítható például algákból, mezőgazdasági vagy akár kommunális szerves hulladékból, növényi olajokból [9]. Kémiai szerkezete alapján a PHA-k csoportjába tartozik a bioműanyagok között ígéretes PLA is [13].



2. ábra: Műanyagok csoportosítása [14]

Fontos megjegyezni, a PHA-k előállítási költsége jelenleg még meghaladja a poliolefinékét, akár a hagyományos műanyagok 2-5-szörese is lehet [10], így a nagy mennyiségben való ipari felhasználást egyelőre nem gazdaságos. Ennek ellenére a bioműanyagok globális termelése, ezen belül pedig a PLA és PHA-k részaránya folyamatos növekedést mutat [5, 9, 11]. A PLA



3. ábra: Globális bioműanyagtermelés 2022-ben [5]



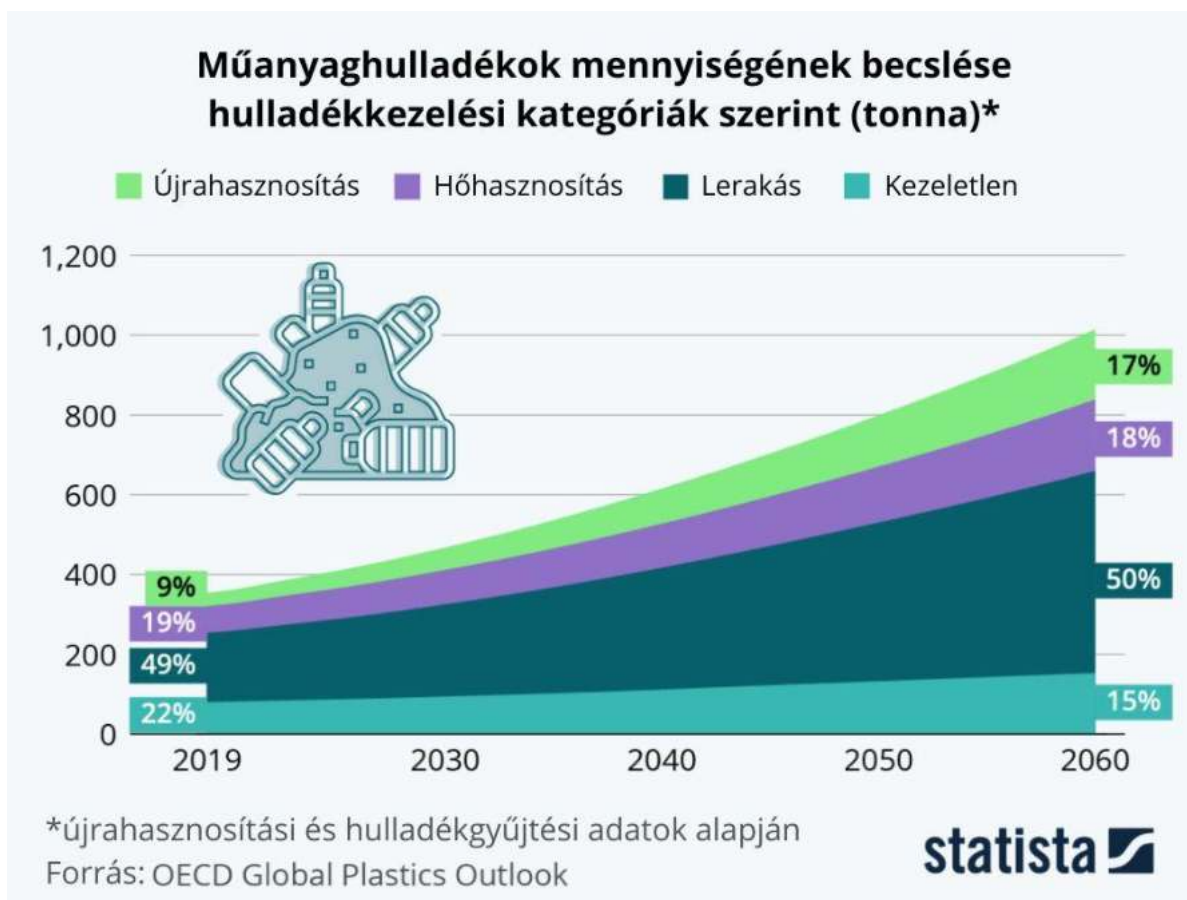
és keményítő alapú anyagok gyártása mutatja a leggyorsabb fejlődést a további környezetbarát műanyag alternatívákhoz viszonyítva.

### **2.1.2. Műanyagok fenntarthatósága**

A műanyag hulladékok környezeti problémája az utóbbi évtizedekben kiemelkedő figyelmet kapott, hosszú távú hatásai napjainkban egyre inkább kezdenek körvonalazódni. A társadalmi felismerést főként a tengeri hulladékszigetekre, a tengeri élővilágra gyakorolt hatásukra (halászhálók, szívószálak problémájára), valamint a mikroműanyagokra irányuló médiavisszhang fokozta [1, 8, 15]. Annak ellenére, hogy ezek a közvélemény által megismert és felkapott környezeti problémák elősegítik a társadalmi felelősségvállalásra való igyekvést, ezek nem kizárólagos következményei a műanyag hulladékok helytelen kezelésének. A környezetbe kerülő hulladékok abban az esetben is részévé válnak a tápanyagkörforgásnak, ha anyaguk nem lebomló. Makroműanyag formájában vagy fizikai aprózódás révén mikro- és nanoműanyag formájában is hatással vannak a természeti környezetre. Egyes vegyületek (bomlástermékek, adalékanyagok) ökotoxicitásán túl a vízi élőhelyeken kívül a szárazföldi életterekben okozott változás hatása is számottevő. A felszíni vizek, üledékek, talajok ökoszisztémájában a mikro és makroflóra módosulását idézik elő. A mikroflóra összetételének eltolódása tapasztalható például a tengerben úszó hulladékok esetében. Ezek a le nem bomló tárgyak nagy felületen biztosítanak új élőhelyet bizonyos mikroorganizmusoknak, ami szokatlan összetételű biofilmek kialakulását eredményezi [16]. Az egyes élőhelyekre jellemző, dinamikus egyensúlyt tartó flóra és fauna összetételében és a biodiverzításban tapasztalható torzulás ökoszisztéma általi korrigálása csak határok között működik.

A hulladékproblémán túl fenntarthatósági szempontból figyelembe kell vennünk az előállításához felhasznált alapanyagok környezeti hatását - ideértve az alapanyag minőségét, származását - a gyártástechnológia és kapcsolódó folyamatok kibocsátásait, a felhasználást és hulladék kezelését. Amennyiben biomassza szolgált az előállítás alapjául, az életciklus végén az atmoszféra szén-dioxid tartalma nem növekszik, ezt „zöld széndioxidnak” is nevezik. Ezzel ellenben a fosszilis forrásból létrehozott anyagok szén-dioxid tartalma többletként jelenik meg a légkörben, erre a „fekete széndioxid” kifejezés használható [17]. Napjainkban a műanyagok legnagyobb hányadát fosszilis szénforrás felhasználásával állítják elő. A kőolajfelhasználás hosszú távon a fosszilis energiaforrások kimerülése miatt alapvető problémát jelent. Bár a kitermelt kőolajmennyiség csupán 8-9 %-át hasznosítja a műanyagipar, hosszú távon ez a szénforrás nem fenntartható [1].

Az óriási keresletet kielégítő gyártás és a kiforratlan hulladékgazdálkodás óriási hulladékmennyiség felgyülemelését okozta az évek során. Becslések szerint 1950 és 2015 között mintegy 6,3 milliárd tonna műanyagipari hulladék keletkezett, ez a mennyiség pedig évente több millió tonnával növekszik [1]. A használatból kikerült termékek jelenleg túlnyomó részt hulladéklerakóba jutnak. Az összes mennyég csupán körülbelül 9-12 %-ban égetik el és csupán 9-14 %-ban hasznosítják újra [1, 13]. A 4. ábrán látható diagram jól szemlélteti, hogy világszinten milyen mértékű az évek során keletkező műanyag hulladék mennyisége és hogy ezt a hulladéktömeget miként kezelik [18, 19].



4. ábra: Hulladékkezelési kategóriák globálisan várható alakulása [19]

A COVID-19 világjárvány számottevően befolyásolta a műanyagtermékek használatát. Az egyszer használatos steril termékek, orvosi eszközök gyártása jelentősen megnövekedett. Az egyszerhasználatos egészségügyi műanyag hulladékok mennyisége 3-10-szeres értékre növekedett a 2020 előtti állapothoz viszonyítva [20].

Hulladékkezelési szempontból hangzatosak a lebontható és komposztálható termékek, azonban a degradáció körülményeiről kevesebb szó esik. A legtöbb biodegradálható anyag lebontása belátható időn belül csak ipari körülmények között valósítható meg, így szemetelés

vagy lerakás esetén a környezetet ezek a hulladékok is nem lebontható társaikhoz hasonlóan szennyezik [21].

A felsorolt szempontok alapján látszik, hogy összetett feladat eldönteni egy-egy termékről, hogy az mennyire környezetbarát. Ezt az összetettséget, a fogalmak tisztázatlanságát, a felhasználók hiányos ismereteit kihasználva a vásárlók egyszerűen megtéveszthetők. Az információk félrevezető közlésével, részleges elhallgatásával vásárlásra biztató vállalatok az úgynevezett „green washing” módszerét alkalmazzák a környezettudatosságra igyekvő felhasználóval szemben [22]. „Green washing” történik például lebomlóként megjelölt hordtáskák, reklámszatyrok esetében, amelyek a gyakorlatban nem lebomló anyagból készülnek, viszont a hulladékok idővel mikroméretű részecskékre esik szét.

Összefoglalva elmondható, hogy a legyártott termék anyaga és lebonthatósága mellett kritikus szerepe van annak, hogy az mennyi ideig tartózkodik az anyagforgalomban és hogy az onnan való kikerülés esetén mi a sorsa. Így, "bölesőtől a síríg" tartó életcikluselemzés (LCA) segítségével lehet csak megalapozott következtetéseket levonni egy-egy termék fenntarthatóságáról [20]. Lehetséges, hogy egy többször újrahasznosított, majd energiavisszanyeréssel kezelt PET termék kisebb környezetkárosító hatással bír, mint az a nem fenntartható biomasszából előállított egyszerhasználatos PLA termék, amely eldobva a természeti környezetben végzi. A hasonló, „bölcstől a bölcsoig” tartó életcikluselemzések az újrahasznosított termékek környezeti hatásait foglalják össze egy ciklus leforgása alatt.

A jelenlegi ipari törekvések főként a hulladékmennyiség növekvő tendenciájának visszaszorítására fókuszálnak a már meglévő szennyezés felszámolása helyett. Az egyik kiemelt cél az egyszerhasználatos termékek minimalizálása, mert ezek rendkívül rövid használati idejük miatt kiemelten hozzájárulnak a hulladék felhalmozódásához. Főleg olyan megoldások keresésére helyeződött a hangsúly, amelyek lehetővé teszik a körkörös anyagforgalmat mind a termék- és gyártásfejlesztés, mind a hulladékkezelés szemszögéből.

### **2.1.3. Műanyagfelhasználással kapcsolatos direktívák**

A műanyag probléma felismerését természetesen globális, regionális és helyi szintű szabályozások kialakítása követte. A globális vagy Európai Unió szintű egységes szabályozás ésszerű megtervezése és megvalósítása rendkívül nehéz feladat, így a magas szinten létrehozott szabályrendszerek kevésbé szigorúak, inkább iránymutatásként szolgálnak. Az országos, vagy ennél kisebb terület átfogó intézkedések hatékonyabbnak bizonyulnak a fogyasztói szokások átalakításának tekintetében. Az országos vagy helyi rendeletek elsősorban a forgalmazást vagy a hulladékgyűjtést és kezelést célozzák meg.

Világviszonylatban az ENSZ Környezetvédelmi Programja (UNEP, 1972) aktívan részt vesz a globális előrehaladás ösztönzésében. A 2022-ben, Nairobiban tartott ENSZ találkozó alkalmával a műanyagszennyezésre vonatkozó egyezményt fogadtak el. Az egyezmény („End plastic pollution”) megfogalmazza a teljes életciklus figyelembevételének fontosságát. Fókuszba helyezi a termékek tervezési és előállítási fázisában való változtatás fontosságát, valamint hangsúlyozza az újrafeldolgozás lényegességét is [23, 24].

Az Európai Unió hulladékgazdálkodása világviszonylatban a gazdasági helyzetének köszönhetően relatívan fejlett. Mivel az EU az Amerikai Egyesült Államok és Kína mellett kiemelkedően nagy mennyiségű hulladék megtermeléséért felelős, így globálisan is nagy felelősséggel rendelkezik a problémakezelés tekintetében. Az EU-s szabályozások közül a műanyagokra és hulladékaik kezelésére vonatkozó legfontosabb irányelvek az Európai Parlament és a Tanács által kiadott 94/62/EK irányelv a csomagolásról és a csomagolási hulladékról, valamint a 2019/904 irányelv az egyes műanyagtermékek környezetre gyakorolt hatásának csökkentéséről. Utóbbi rendelkezik az olyan egyszerhasználatos termékek betiltásáról, melyekre létezik környezetbarát alternatíva. Az ipari szokások gyökeres reformálása érdekében a „szennyező fizet” elve szerint a felelősség a felhasználóról a gyártóra helyeződik.

A számszerűen kifejezett célkitűzések a következők [25, 26]:

- 2029-re a műanyag palackok 90 %-át gyűjteni kell
- 2025-re a műanyag palackok összetételének 25 %-a, 2030-ra pedig 30 %-a újrahasznosított anyag kell, hogy legyen.

A 2020-ban elfogadott zöld megállapodás (European Green Deal) a fenntartható gazdaság kialakítását és 2050-ig a klímasemlegességet tűzte ki célul. Ennek elérésében a műanyagipar már csak méretét tekintve is fontos szereplő [20].

A hazai kormányzati szabályozás tekintetében a környezetvédelmi intézkedések alapját a környezet védelmének általános szabályairól szóló 1995. évi LIII. törvény adja. A törvény előírja az említett 94/62/EK és 2019/904 európai parlamenti és tanácsi irányelveknek való megfelelést. A törvény 2020. évi XCI. módosítása az egyszerhasználatos műanyagok forgalomba hozatalának betiltásáról szól. Fontos megemlíteni a műanyagtermékek forgalomba hozatalának korlátozásáról szóló 301/2021. (VI. 1.) Kormányrendeletet és az egyes műanyagtermékek környezetre gyakorolt hatásának csökkentéséről szóló 349/2021. (VI. 22.) Kormányrendelet is, hiszen ezek hatályba lépése jelentős hatást gyakorol a hazai felhasználási és gyártási szokásokra.

A 1995. évi LIII. törvény szerint létrehozott legfrissebb, 2026-ig szóló 5. Nemzeti Környezetvédelmi Program (NKP) kiemelt figyelmet fordít a hazai hulladékproblémára. A komplex hulladékgazdálkodási rendszer kialakítása érdekében létrejött az Országos Hulladékgazdálkodási Terv (OHT), ezen kívül azonban más szakpolitikai stratégiák (Magyarország Nemzeti Energia- és Klímaterve; Nemzeti Energiastratégia 2030, kitekintéssel 2040-ig; Klíma- és Természetvédelmi Akcióterv) is megfogalmazzák hulladékgazdálkodással kapcsolatos terveket és célkitűzéseket [27].

A Kormány által 2020-ban elfogadott Klíma- és Természetvédelmi Akcióterv (KTA) számos hulladékkezelési tervet fogalmaz meg. Célként tűzte ki az elkülönített hulladékgyűjtés rendszerének fejlesztését: hulladékszigetek hálózatának bővítését, azok folyamatos korszerűsítését közegészségügyi szempontok figyelembevételével együtt. A hulladékhasznosítás arányának növelése érdekében pedig a hulladékhasznosítók kapacitásának növelése is lényeges feladat [27].

Számszerű célja 2025-re a műanyag csomagolási hulladékok 50%-os újrahasznosítási arányának és a legfeljebb 3 liter űrtartalmú műanyag palackok 77%-os visszagyűjtési arányának elérése, valamint ezekhez rögzített kupakok használata 2024-re. Az újrahasznosítás fontosságának hangsúlyozásával párhuzamosan az egyszer használatos műanyag italtárolók másodlagos nyersanyagtartalmának növelését is előírja [27].

A Program közvéleménykutatási adatai alapján hazánkban a környezetvédelemmel kapcsolatban kialakult társadalmi értékrend enyhén elmarad az EU-s átlagokhoz viszonyítva, így a hulladékgazdálkodási rendszer fejlesztése számos nem technológiai jellegű kihívást is rejteget [27].

A hulladékkoncessziós pályázat megnyerésével 2023 júliusától a MOL Hulladékgazdálkodási Zrt. (MOHU) látja el a magyarországi települési szilárd hulladék kezelésének feladatait az elkövetkezendő 35 évben. A MOHU vállalta, hogy 2040-ig a hazai települési hulladékok újrahasznosítási aránya átlagosan eléri a 65%-ot, a lerakóban elhelyezésre kerülő hulladékok arányát pedig 10%-ra csökkenti. Célkitűzése, hogy 3 éven belül megvalósuljon a műanyag és üveg palackok, valamint a fém italos dobozok 90%-os újrahasznosítása. A EU-s célkitűzésekkel harmonizáló indítvány megvalósításának keretében a PET palackok visszagyűjtését lehetővé tevő „REpontok” létrehozása fog megtörténni 2024-ben [4].

A legfrissebb hazai és nemzetközi intézkedések mindegyikén észrevehető, hogy a műanyagszennyezést komplex problémaként kezelik. Nagy a törekvés a teljes életciklus figyelembevételére, az alapanyagok és kapcsolódó tevékenységek fenntarthatóságára is jelentős

hangsúly helyeződött. A problémamegoldás célja nemcsak a pillanatnyi helyzet gyors orvoslása, hanem hosszú távú megoldások keresése és törekvés a körforgásos gazdaság kialakítására.

#### **2.1.4. Becslések biopolimerek jövőbeli felhasználására**

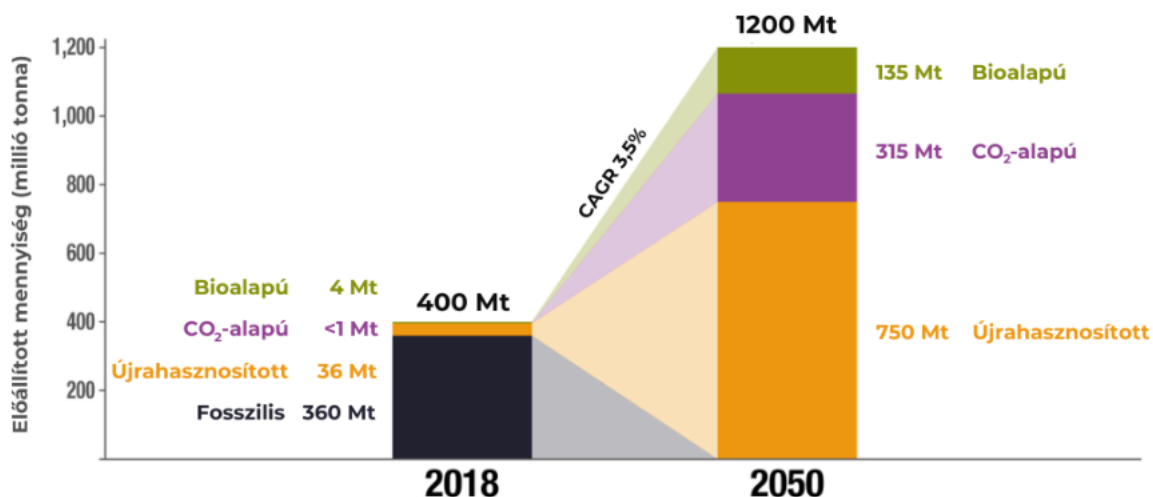
A 2.1.3 fejezetben ismertetett direktívák és jogszabályok hatályba lépése egyelőre nem okozott jelentős áttörést a műanyaggyártást és hulladékképződést tekintve. Mind hagyományos, mind a biopolimerek gyártásának esetében folyamatos kapacitásnövekedés tapasztalható, a becslések szerint pedig ez a tendencia folytatódni is fog, 2050-ig az éves műanyagelőállítás valószínűleg túllépi az 1 milliárd tonnás határt is. A statisztikai becslések mellett a monomer és polimergyártásba jelenleg fektetett nagyságrendileg 1000 milliárd eurós összegből is következtethetünk a kapacitásnövekedésre, mely a közeljövőben az elsődleges nyersanyagforrásból előállított anyag mennyiségét fogja tovább gyarapítani [13].

A műanyagipar fejlődésével számos alternatív megoldás alakult ki a kőolajalapú műanyagok helyettesítésére. Míg a termékek egy részét kiválthatjuk más, nem polimer alapanyagú termékkel (fa, papír, fém), addig más iparágaknál erre gazdasági vagy technológiai szempontból nincsen lehetőség. Egyes iparágak specifikus tulajdonságokkal (mechanikai, elektromos, termikus) rendelkező műszaki műanyagok felhasználását követeli meg. Ilyen iparágak például a gépipar (pl.: motor elemei), járműipar (pl.: karosszéria, felfüggesztés, lökhárító), elektronika (pl.: áramkörök, optikai alkatrészek) [2]. A felvázolt világszintű, regionális és országos törekvések elsősorban az egyszerhasználatos termékek használatának minimalizálását szorgalmazzák vagy lehetséges esetekben az alapanyag cseréjét fenntarthatóbb alternatívára.

Gert-Jan M. Gruter összefoglalása szerint a jelenleg tapasztalt növekedési ütem csak úgy tartható fenn, ha a műanyaggyártás függetlenné válik a fosszilis szénforrásoktól. Ez három elven lehetséges: újrahasznosítás útján, biotechnológiai eljárások segítségével, vagy pedig szén-dioxidból kiindulva [13]. A műanyaggyártás szénforrásainak egy lehetséges jövőbeli alakulására vonatkozó becslést ábrázol a 5. ábra [13, 28].

## Műanyaggyártás és az ahhoz felhasznált szénforrások világviszonylatban

2018-as adatok és lehetséges forgatókönyv 2050-re



5. ábra: Műanyagok szénforrására vonatkozó lehetséges jövőkép [13, 28]

A fenntarthatóbb alternatíva sok esetben a tárgyalt bioműanyagok csoportjából kerül ki. A COVID-19 járvány enyhén gátolta a bioműanyagok térnyerését, mert a társadalom környezeti tudatossága a világválság hatására időlegesen háttérbe szorult, valamint a steril, egyszerhasználatos eszközök használata kiemelt fontosságúvá vált. Ennek ellenére a globális bioműanyag előállítás növekvő tendenciát mutat: egy becslés szerint 2025-ben az éves várható mennyiséget 2,8 millió tonnára növekszik [21, 29], egy másik szerint a 2026-os érték már elérheti a 7,59 millió tonnát is [20]. A bioműanyagok gyors elterjedésének oka valószínűleg kedvező megítélésüknek köszönhető. A bioműanyag kifejezés és a hozzá társított lebonthatóság pozitív színben tünteti fel ezeket az anyagokat, így a közvélemény szemében környezetbarát alternatívának tűnik még akkor is, ha egy-egy termék esetében ez nem jelenthető ki [21].

Míg a társadalom növekvő tudatossága és a bioműanyagok által elért újszerű figyelem összességében a fogyasztói szokások kedvező irányba való megváltozását eredményezi, a hulladékkezelés tekintetében számos meglévő és új probléma vár megoldásra. A műanyaggyártási tendenciák módosulásával párhuzamosan számítanunk kell mind a kommunális, mind az ipari hulladékok összetételének változására is. A technológiák fejlesztését hulladékáramok tulajdonságaihoz igazítva hatékonyabb és környezetkímélőbb megoldásokat alakíthatunk ki [30].

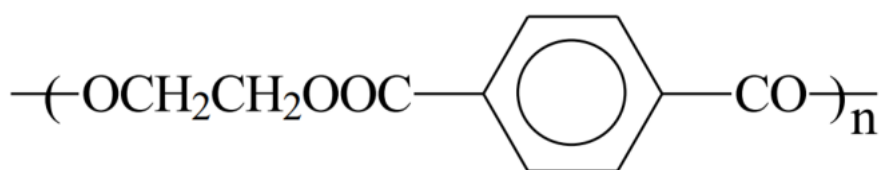
## 2.2. Poliészterek

A poliészterek szerkezeti szempontból észter funkciós csoportot tartalmazó makromolekulák, melyeket szintetikus úton legegyszerűbben polikondenzációs vagy átészterezési reakciókkal hoznak létre. A műanyagiparban a poliésztereknek számos képviselője van a hagyományos és biopolimerek között is. Hagyományos, kőolajalapú poliészterek például a poli(etilén-tereftalát) (PET) és a poli(butilén-tereftalát) (PBT), illetve ide sorolhatók a poliészter gyanták is. A bioműanyagok közül a már említett poli(butilén-adipát-ko-tereftalát) (PBAT), poli(butilén-szukcinát) (PBS) és a poli(hidroxi-alkanoátok) (PHA) is ide sorolhatók. Utóbbiak jellemzően biotechnológiás vagy félszintetikus úton kerülnek előállításra [2, 31].

Kémiai sokféleségük miatt a poliészterek tulajdonságai változatosak. A hőre lágyuló poliészterekről elmondhatjuk, hogy molekuláris szerkezetükből adódóan legtöbb esetben szemikristályosak, illetve jellemzően hasonló mechanizmus szerint, hidrolízis általi lánc-tördelődéssel degradálódnak. Közülük legnagyobb mennyiségben a PET kerül felhasználásra, a biopolimerek csoportjából a pedig a PLA a legjobban elterjedt poliészter [31].

### 2.2.1. Poli(etilén-tereftalát) (PET)

A PET Európában a hatodik legnagyobb mennyiségben alkalmazott polimer, a mintegy 7,7 %-át teszi ki az európai polimerpiacnak. A csomagolóanyagok között a harmadik leggyakrabban használt polimer, elsősorban palackok, téglék, filmek készülnek belőle. A csomagolóiparon túl a textiliparban, járműiparban és orvosi eszközök gyártásához is alkalmazzák [2, 31].



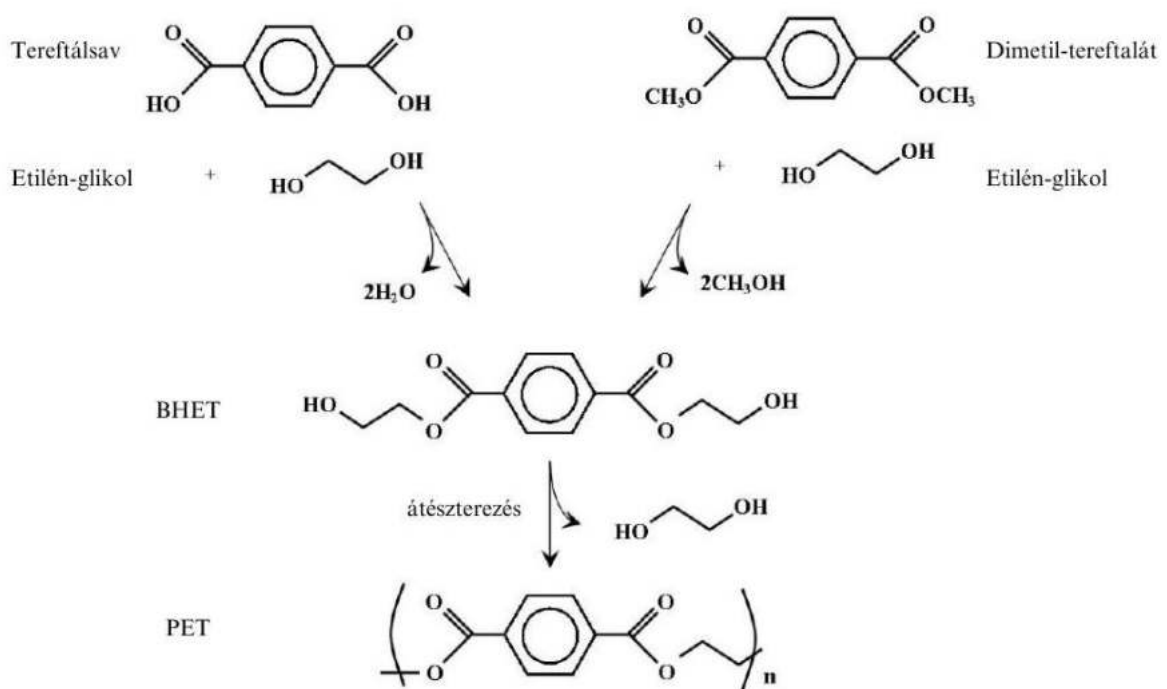
6. ábra: A PET ismétlődő egysége [2]

A PET relatívan nagy, 1,3-1,4 g/cm<sup>3</sup>-es sűrűséggel rendelkező polimer. Kémiailag és termikusan is stabil anyag, szemikristályos szerkezet esetén a kristályok olvadáspontja 255-265 °C, a polimer üvegesedési hőmérséklete 67-80 °C [31–33]. Mechanikai tulajdonságait a feldolgozás módján kívül a kristályosság foka is jelentősen befolyásolja. Általánosságban elmondható, hogy rugalmassági modulusa 2-3 GPa körüli, szakítószilárdsága 50-80 MPa. Az amorf állapotú PET szakadási nyúlása elérheti a 300 %-ot is, míg szemikristályos állapotban ez csak 65-75 %-os érték [31, 33]. Más hőre lágyuló polimerekhez viszonyított nagy



ömledékszilárdsága alkalmassá teszi az extrúziós fúvással való feldolgozását. Szén-dioxidra és vízpárára kiváló gázzáró képességgel rendelkezik, amely a csomagolóiparban rendkívül fontos tulajdonság. Optikai jellemzőit tekintve amorf fizikai állapotban átlátszó, ami csomagolások esetében szintén lényeges. Nagyobb kristályossági fok esetén átlátszatlan termék is készíthető belőle [2, 31].

A PET előállítása hagyományos módszerrel etilén-glikol és tereftálsav vagy dimetil-tereftalát (DMT) felhasználásával történik. A kiindulási reagenseket napjainkban elsősorban nyersolajból állítják elő, viszont biomasszából való előállítás is lehetséges (pl.: Coca-Cola PlantBottle™) [34, 35]. A kiindulási anyagokból etilén-glikol és tereftálsav esetén észterképzéssel, etilén-glikol és dimetil-tereftalát esetén katalitikus átészterezéssel először szintetizálják az úgynevezett bisz-(2-hidroxi-etil)-tereftalát (BHET) prepolimert, amiből ezután külön lépésben polikondenzációval hozzák létre a polimert [31, 32]. A két reakcióút egyszerű sémája 7. ábrán látható.



7. ábra: A PET előállításának reakcióútjai [32]

Az előzőekben leírt előállítási úton kívül a csomagolóipar számára gyakran használnak szilárd fázisú polimerizációs módszert a kedvezőbb mechanikai tulajdonságú termék készítéséhez. Ehhez a BHET prepolimert olvadáspont körüli hőmérsékletre (220-230 °C) hevítik inert atmoszférában, ezzel nagy molekulatömegű polimert létrehozva [31].

A PET bár külső hatásokkal szemben ellenálló, szerkezete más polimerekhez hasonlóan kitett a termikus, termooxidatív és fotodegradációnak, észterkötései pedig víz jelenlétében a

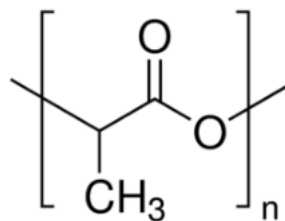
hidrolízisnek. A hidrolízis elsősorban az amorf fázist érinti, illetve a biodegradáció is ebben a fázisban indulhat meg először [31, 32]. Természeti környezetben való lebomlás esetén először fizikai-kémiai folyamatok által aprózódik, amíg a létrejövő rövidebb lánchosszúságú oligomerek mikroorganizmusok számára is felhasználhatóvá válnak. Ez a folyamat külső beavatkozás nélkül akár több ezer évig is eltarthat [36].

Mind az ipari, mind a lakossági PET hulladék szeparált gyűjtés esetén alkalmas a mechanikai újrahasznosításra. Az első és második újrafeldolgozási ciklusban a tulajdonságai megközelítik a szűz anyag tulajdonságait. Ez előnyös tulajdonság, hiszen újrahasznosításkor akár ugyanaz a termék is készülhet a visszaforgatott anyagból, nem kell gyengébb anyagi minőségű vagy eltérő terméket gyártani belőle („down cycling”) [13]. A további ciklusokban az anyagra ható nyírás és hősokk következtében az más mellékfolyamatok mellett lánctördelődéses mechanizmussal degradálódik, ennek következtében molekulatömege csökken, kristályossági foka megnő, mechanikailag ridegké válik és sárgássá színeződik [33].

### 2.2.2. Poli(hidroxi-alkanoátok) (PHA) és a politejsav (PLA)

A PHA-k olyan biopolimerek, melyek ismétlődő egységeit a PET-hez hasonlóan észterkötések kötik össze. A PLA a PHA-k családjába sorolható makromolekula, monomere a tejsav vagy szisztematikus nevén 2-hidroxi-propánsav. A PLA, mint környezetbarát alternatív polimer, egyre szélesebb körben kezdett elterjedni az utóbbi évtizedben. Mivel a PHA-k mechanikai, esztétikai, feldolgozhatósági jellemzői nem érik el a hagyományos hőre lágyuló polimerek tulajdonságait, ezért ezek fejlesztésére irányuló kutatások továbbra is szükségesek. Az ipari szereplők a felsoroltak mellett egyelőre gazdasági megfontolások miatt is sok esetben a hagyományos alapanyagokat választják, hiszen a PHA-k használata az előállítási és feldolgozási technológiáik miatt is költségesebb.

A PLA ezen tulajdonságai ellenére mégis számos felhasználási területen megjelenik, sőt, manapság nemcsak innovatív jellegű, hanem tömeggyártott termékek anyagaként is alkalmazzák. Készülhetnek belőle a PET-hez hasonlóan folyadékok tárolására alkalmas palackok, különféle üreges testek, filmek, szálak, 3D nyomtatáshoz alkalmas filamentek, vagy akár orvosi implantátumok [37].



8. ábra: A PLA ismétlődő egysége [41]

A PLA a fizikai tulajdonságai (megömlési hőmérséklet, kristályok olvadási hőmérséklete, üvegesedési hőmérséklet) hasonlóak más termoplasztikus polimerek tulajdonságaihoz, sűrűségem  $1,24-1,36 \text{ g/cm}^3$  [38]. A PHA-k szemikristályos szerkezettel rendelkező polimerek, melyek általánosságban magas megömlési hőmérséklettel rendelkeznek ( $175-180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A PLA húzó rugalmassági modulusa eléri a 3-4 GPa-os értéket, szakadási nyúlása általánosságban 100 % alatt marad [37, 39]. Szakítószilárdsága más szemikristályos polimerekéhez hasonló, PLA esetében akár 50-70 MPa is lehet [9, 37, 39]. Bár a PLA mechanikai tulajdonságai kezdetben összemérhetők a poliolefinekéval, a feldolgozás közben az anyagot érő nagy nyírési hatások és magas hőmérséklet a makromolekulák gyors termooxidatív degradációjához vezet. A degradáció túlnyomórészt lánc-tördelődéses mechanizmussal megy végbe, ami a mechanikai jellemzők erőteljes romlását idézi elő.

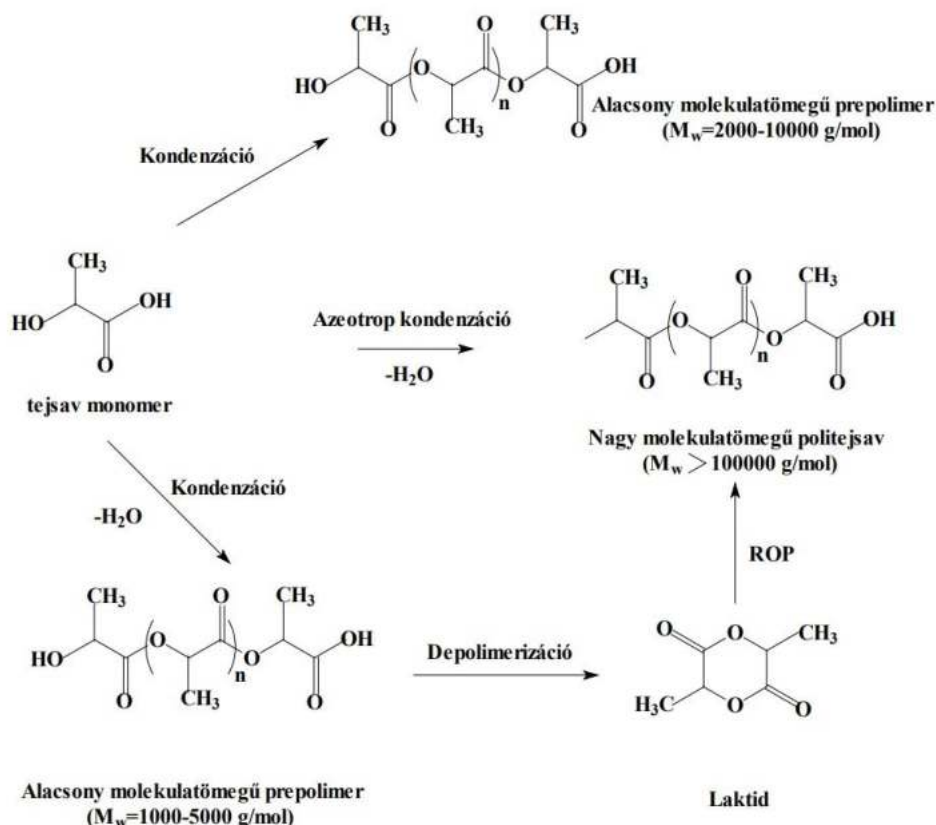
A bioműanyagokból készülő termékek mechanikai tulajdonságainak javítása jelenleg is számos kutatás tárgyát képezi annak érdekében, hogy azok jellemzői összemérhetők legyenek a nem környezetbarát polimerek jellemzőivel [40]. A javítási lehetőségek közé tartozik például a kopolimerizáció, hiszen a homopolimerrel szemben ezek termikus tulajdonságai sok esetben kedvezőbbek. A kopolimerek és polimerkeverékek segítségével is kisebb kristályossági fok és magasabb kristályosodási hőmérséklet érhető el, mely tulajdonságok a feldolgozási szempontból előnyösek [41]. Lényeges a megfelelő feldolgozást segítő adalékrendszer kidolgozása is, mely alkalmazásával alacsonyabb hőmérsékleten, így kisebb mértékű degradáció mellett megvalósítható az ömledékállapotú feldolgozás.

A legtöbb PHA előállítása teljes mértékben biotechnológián alapul, ennek ellenére a PLA előállítási lépései eltérők. A PLA gyártása minden esetben legalább két jól elkülöníthető folyamatból tevődik össze. Elsőként a monomer (tejsav) előállítása szükséges, majd a polimerizációra egy külön lépésben kerül sor. A gyártás megvalósítható fosszilis energiahordozóból kiindulva petrokémiai úton etilén és acetaldehid közti-terméken keresztül is [42], de megújuló anyagforrásból is lehetséges többlépéses folyamaton keresztül. Az utóbb említett technológia egy korszerűbb, fermentációs technológiát felhasználó módszer, amely kevésbé költséges és környezetkímélőbb előállítást tesz lehetővé.

A tejsav egy egy darab kiralitáscentrumot tartalmazó vegyület, így L- és D-térszerkezetű formában fordul elő. A térbeli elrendeződésnek megfelelően a tejsavból képződő poliészter szerkezete is többféle lehet: csak L-enantiomereket tartalmazó PLLA, csak D-módosulatot tartalmazó PDLA, vagy a mindkét módosulatú ismétlődő egységet tartalmazó PDLLA. A polimer térszerkezete lényeges tulajdonság, hiszen befolyásolja az anyag mechanikai és termikus tulajdonságait is [37]. A tejsav monomer szintézisét tejsavbaktériumok végzik a

szerves, főként gabonából származó alapanyag lebontásával. A következő lépés a monomer polimerizációja, mely két fő reakcióúton valósulhat meg (9. ábra).

A monomer közvetlen polikondenzációjával egy lépésben alacsony molekulatömegű politejsav állítható elő. A katalitikus reakció körülményei, a hőmérsékleti és nyomásviszonyok nagy hatással van a termékminőségre, ezek pontos szabályozására van szükség. Egy másik mechanizmus szerint a tejsavból kondenzációval először annak oligomereit hozzák létre, melyet a következő lépésben depolimerizációval dimerré alakítják, ezzel a gyűrűs konformációjú laktid képződik. A laktidból ezt követően gyűrűfelnitációs polimerizációval (ROP: ring opening polymerization) alakítják ki a nagy molekulatömegű poliésztert [37, 42]. Ritkábban alkalmazzák, de az előállítás megvalósítható például enzimatis vagy azeotróp polikondenzációs megoldással is. Az ideális technológia kiválasztásához érdemes figyelembe venni a PLA tervezett felhasználási módját, tehát azt, hogy milyen molekulatömegű polimer előállítására van szükség. A két bővebben kifejtett módszer a leginkább alkalmas a nagy mennyiségben való gyártásra mind technológiai, mind gazdasági szempontok alapján, ipari léptékben az ROP módszer a legelterjedtebb [42].



9. ábra: A PLA előállításának főbb reakcióútvai [42]

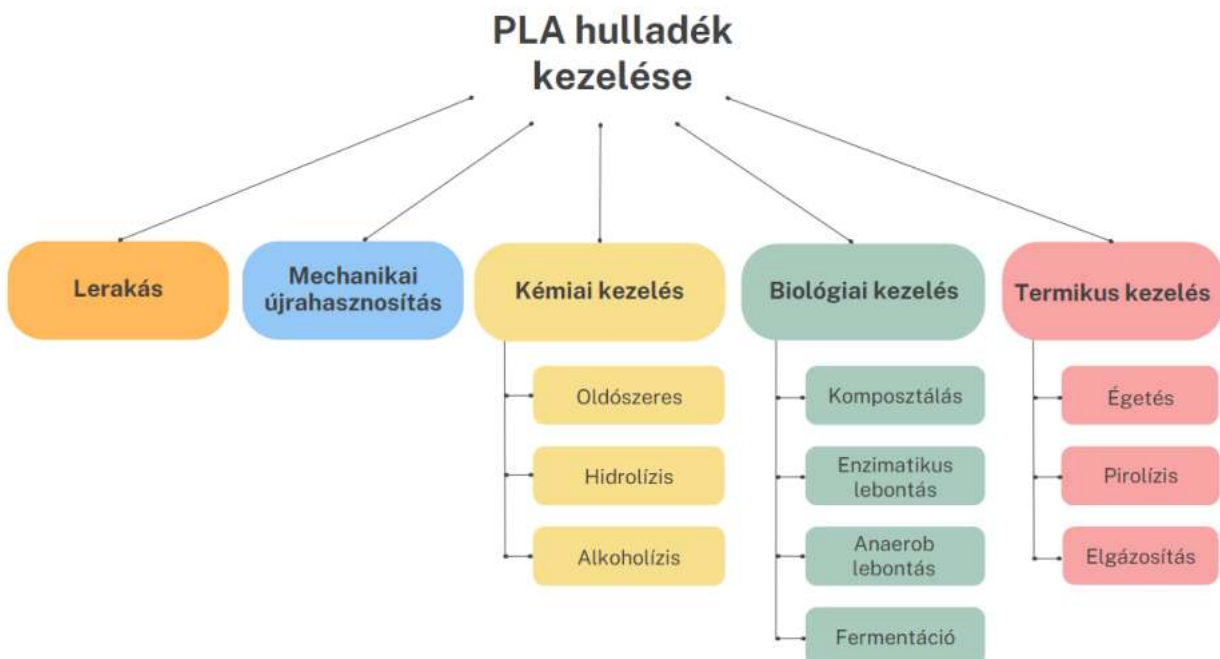
A PLA elkülönítetten gyűjtött frakciója iparilag komposztálható, azonban ez kontrollált termofil körülmények között (50-60 °C) is hosszú időt vesz igénybe, akár hat hónapig is

eltarthat [21, 43]. A gyakran alkalmazott kémiai módszer költséges, míg a mechanikai a már említett degradációs probléma miatt jelentősen gyengébb minőségű terméket eredményez [43, 44]. Hulladéka számos más újrahasznosítási módszerrel is kezelhető, melyeket a következő, 2.3 fejezetben fejtek ki bővebben.

## 2.3. Hulladékkezelés

A PLA alapanyagú hulladékok származásuk alapján két különböző csoportba sorolhatók: lakossági vagy ipari hulladékok csoportjába. Az ipari PLA hulladékok gyártási, feldolgozási folyamatokból származó maradékok. Jellemzően ez a hulladékfajtában a szennyezőanyagok és eltérő polimerek kis mennyiségben vannak jelen. Ezzel szemben a lakossági hulladék általában kevert összetételű és jelentősen szennyezett. Amennyiben a lakossági hulladékból származó PLA szeparált kezelését szeretnénk megvalósítani, előzetes válogatásra van szükség [45, 46].

Mind az ipari, mind a válogatott lakossági eredetű hulladékok főbb kezelési lehetőségeit a 10. ábrán foglaltam össze [45, 47, 48]. A legegyszerűbb és legkevésbé költséges megoldás a hulladéklerakóban való elhelyezés, ez azonban a leginkább környezetkárosító a lehetőségek közül [49]. A lerakástól eltérő lehetőségeket az alábbi csoportokba osztottam: mechanikai újrahasznosítás, kémiai-, biológiai- és termikus kezelés.



10. ábra: A PLA hulladékkezelési módszereinek csoportosítása

A hatékony mechanikai újrahasznosításhoz szennyeződésmentes, homogén, ismert komponensekből álló anyagáram előállítására van szükség. Ennek érdekében az alaposan válogatott

hulladékot aprítási és tisztítási lépés után tisztán vagy keverék formájában újra feldolgozzák [45]. A kémiai módszerek között megemlíthető az oldószeres visszanyerés, mely a hulladék feloldásából, az oldat tisztításából, ezt követően pedig a polimer visszanyeréséből áll. Ide sorolandó a tisztán kémiai úton megvalósított lebontás, amelyet legtöbbször hidrolízis vagy alkoholízis útján valósítanak meg. Fontos különbség, hogy míg az oldószeres módszer eredménye tisztított PLA frakció, addig az utóbbi két lebontási folyamatból a PLA oligomerjeit vagy monomerét (tejsavat) kapjuk termékként [43, 47, 50, 51]. A biológiai módszerek közül a leggyakrabban említett eljárás a komposztálás. A komposztálás természetes és szabályozott ipari körülmények között is elképzelhető, ám gyakorlatban az utóbbi bizonyult eredményesebbnek. Mivel terméke elsősorban biomassza, ezért PLA ismételt előállítására közvetlenül nem alkalmas. A további biológiai módszerek - az enzimátikus és anaerob lebontás, valamint a fermentáció - esetében lehetséges a monomer visszanyerése is [47, 48]. A termikus módszerek közé sorolható az égetés általi hővisszanyerés, a pirolízis és az elgázosítás. A hőhasznosítás valamelyest eltér a másik két módszertől, hiszen ennek célja az égéshő hasznosítása, míg az utóbbi kettőé a keletkező pirolízistermékek és pirolízisgáz felhasználása [48].

A felsorolt kezelési lehetőségek relatív környezeti hatásait több kutatás is összevetette [45, 47, 49]. Az értékelésekből levonható, hogy a mechanikai újrahasznosítási út környezetterhelés szempontjából kedvező megoldás lehet, amíg a degradációs mechanizmusok által romló anyagi tulajdonságok ezt lehetővé teszik. A tulajdonságok javítása érdekében létrejött fejlesztési irányok az adalékok hozzáadásának, kompaundálási megoldásoknak, erősítőanyagok hozzáadásának hatásait vizsgálják annak érdekében, hogy az újrafeldolgozás akár több cikluson keresztül is megvalósítható legyen. Az újrahasznosítás esetében további kihívást jelentenek a többkomponensű és többretegű termékek, valamint az élelmiszeripari biztonság kérdése is [46, 52].

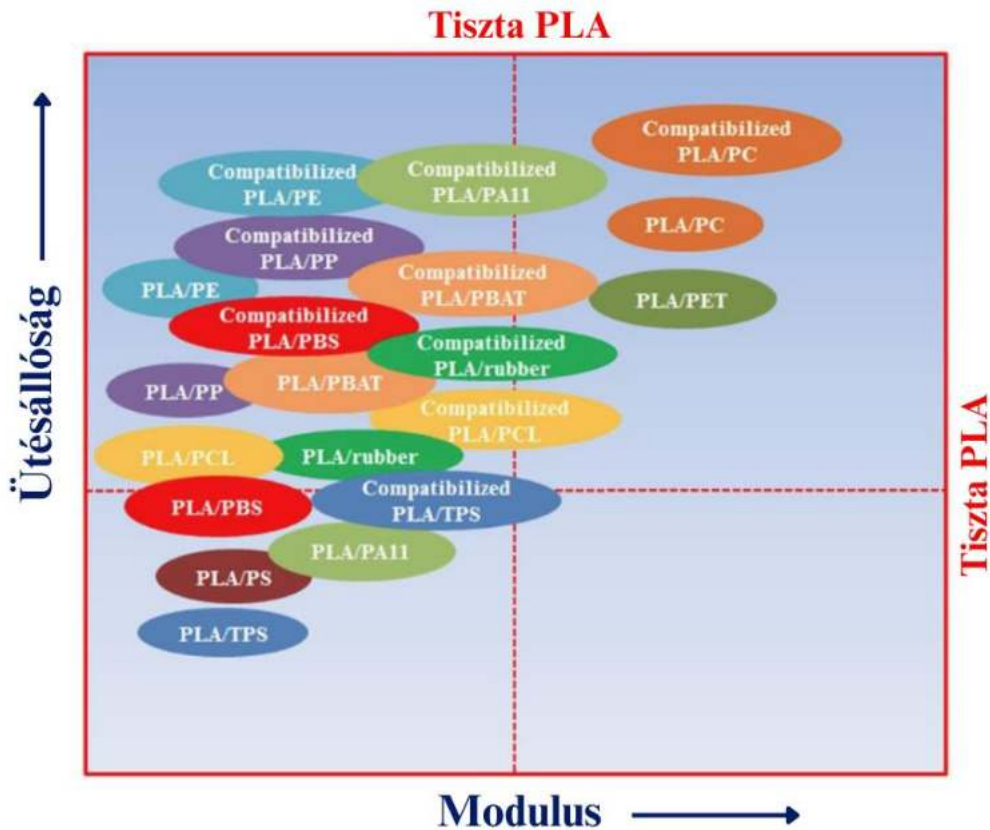
## **2.4. PLA kompaundálása más műanyagokkal**

A PLA termékek specifikus tulajdonságainak beállításához és az egyes jellemzők javításához számos kutatás keretei közt kompaundok előállításával foglalkoztak. A PLA mechanikai tulajdonságainak (pl. ridegség) vagy a komposztálhatóságának javítása érdekében kőolaj alapú és biopolimerekkel való keverékekkel is próbálkoztak. Sokan egyszerűen a fenntarthatóság jegyében törekedtek olyan kompaundok létrehozására, amelyeknek nagyobb a megújuló forrásból származó hányada. A fejlesztések célja a környezetterhelés és kedvező terméktulajdonságok közti optimum megtalálása [53, 54].

A bioműanyagok térnyerésével gyakorlati szempontból fontos kérdéssé vált az is, hogy a hagyományos műanyagokba gyártáskor vagy újrahasznosításkor keveredő kis mennyiségű biopolimer hogyan hat a már ismert jellemzőkkel rendelkező műanyagok tulajdonságaira. Így számos kutatásban a biopolimerek szennyezőanyagként (<5-10%) jelennek meg más polimerek mátrixában [55, 56]. A PLA más biopolimerekkel (pl. TPS, kitozán, PCL, PBS) való kompaundálásának célja legtöbbször a biokompatibilitás vagy a biodegradálhatóság növelése [53, 57, 58]. A hagyományos műanyagokkal (pl. poliolefinok, PET, PMMA, PA, gumi) történő keverés célja pedig általában a rugalmasság növelése a modulus és a szakítószilárdság csökkenése nélkül [59–61]. Pár kompaund ütésállóságának és modulusának alakulását szemlélteti a 11. ábra.

A keverékekben kialakuló fizikai-kémiai viszonyokat elsősorban a keveredő polimerek anyagi minősége, egymásban való elegyíthetősége, a kialakuló másodlagos kölcsönhatások erőssége határozza meg. A keverési arány szintén alapvető fontosságú, a legtöbb esetben a keverék tulajdonságai nem a keverési szabály szerint, hanem nem-lineárisan változnak az arány függvényében. Az egymásban nem elegyedő, két külön fázist tartalmazó kompaundok esetében kulcsfontosságú a diszperzió minősége is. Meghatározó, hogy bináris elegyeknél melyik a folytonos, illetve a diszpergált fázis, hogy a diszpergált fázis milyen mérettartományú, milyenek a határfelületi kölcsönhatások. A kompaund morfológiája az elkészült termék mechanikai tulajdonságait jelentősen befolyásolja, elsősorban a keverés (oldat vagy ömledékállapotú) és feldolgozás technológiájának függvénye. A jobb elegyíthetőség és kedvezőbb határfelületi tulajdonságok kialakulásának elősegítésére kompatibilizálószerke (pl. glicidil-észterek) adagolására van lehetőség. Kompatibilizálóként főként reaktív (*in situ*) és nem-reaktív (*ex situ*) adalékokat alkalmaznak [53, 62].

A kompaundok sajátosságainak további javítása érdekében természetes és mesterséges eredetű erősítőanyagok hatását is vizsgálták [53]. Számos kutatócsoport szén nanocsövekkel való erősítéssel kísérletezett, míg mások nanométeres szemcseméretű kerámia vagy agyag adalékokkal. Természetes erősítőanyagként például falisztet, jutát, lent vagy bambuszrostot is használtak [53, 63, 64].



11. ábra: PLA kompaundok ütésállóságának és modulusának alakulása [53]

### 2.4.1. PET és PLA együttes mechanikai újrahasznosítása

A PLA kompaundokkal foglalkozó szakirodalom számottevő része foglalkozik a PET-tel való keverékek tulajdonságainak alakulásával. Gere Dániel és Czigány Tibor kutatásukban megemlítik, hogy a két polimer együttes újrahasznosítása indokolt lehet nehézkes megkülönböztethetőségük miatt – hasonló optikai tulajdonságaik és relatívan nagy sűrűségük miatt [65]. A szelektív hulladékáramból való szétválogatás a külső tulajdonságok hasonlósága miatt kihívást jelenthet, hiszen a válogatás túlnyomórészt jelenleg is kézi erővel történik. A műanyagok szétválogatásának egyik módszere a sűrűségkülönbség alapján történő szétválasztás vízben való felúsztatás segítségével. Ebben az esetben is mindkét műanyag a vízben lesüllyedő fázisban található. A Fourier-transzformációs közeli infravörös spektroszkópiával (FT-NIR) működő, korszerű gépi válogatás esetében is bizonyos hiba mellett működik a PLA és PET elválasztása. A szétválogatás hatékonysága 86-99%-os [65]. A tiszta anyagokra történő szétválasztás helyett érdemes megvizsgálni a két polimer keverék formájában való újrafeldolgozásának lehetőségeit. Az együttes újrahasznosítás a gyártásközi hulladékok zárt rendszerben való visszaforgatására is lehetőséget nyújtana [65].



Annak ellenére, hogy a PLA jelenleg a polimerpiac csupán kevesebb, mint 1%-át teszi ki [5, 6], a *2.1.4. fejezetben* ismertetett adatok alapján látható, hogy az arányának dinamikus növekedése várható. A műanyag hulladékokban egyre nagyobb arányban megjelenő bioműanyagok hulladékkezelésének lehetséges útjai a lerakóban való elhelyezésen túl a biológiai, kémiai és termikus kezelések, valamint a mechanikai újrahasznosítás [45, 47, 48].

## **2.4.2. PET/PLA kompaundok tulajdonságai**

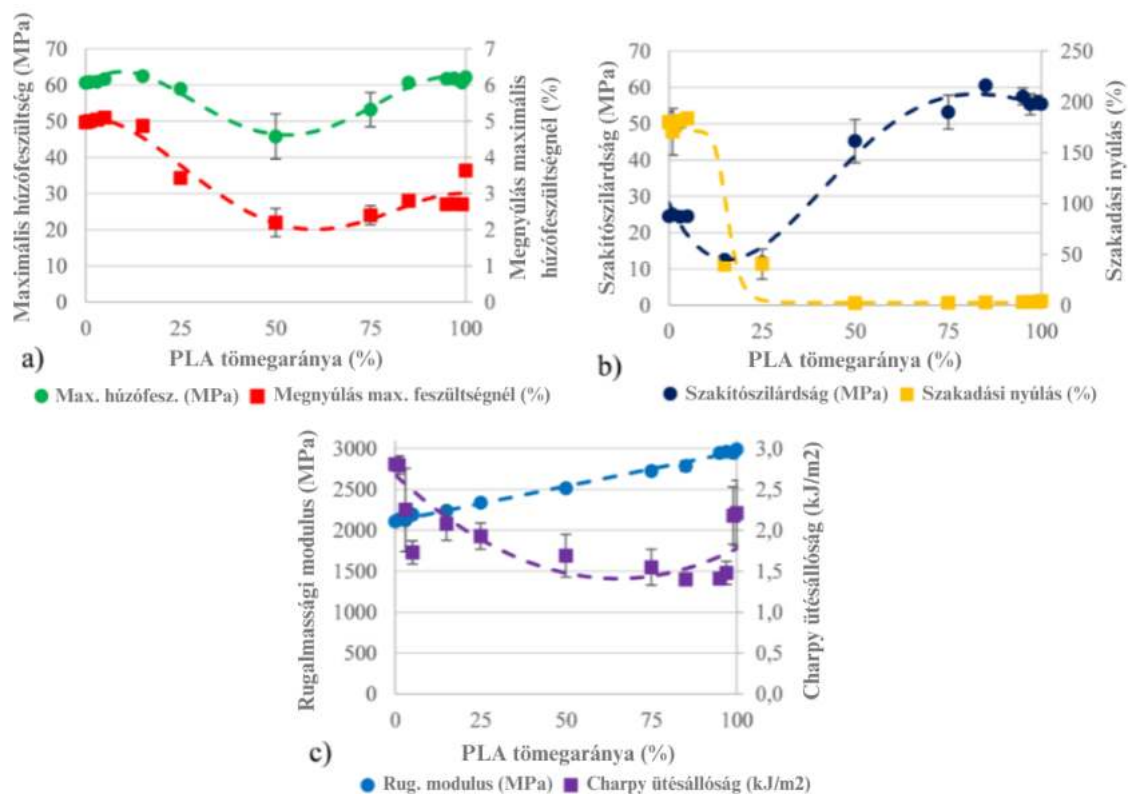
Jelen fejezetben mutatom be a PET és a PLA együttes feldolgozásával foglalkozó kutatások céljait, vizsgálatait és főbb eredményeit. A kutatások túlnyomó többsége a PET és PLA keverékeinek termodinamikai és mechanikai tulajdonságainak vizsgálatáról szól, kisebb része pedig azok degradációjával, morfológiai jellemzőivel foglalkozik [66, 67]. A PLA vízmegkötő tulajdonsága miatt a mintadarabok előállításakor a PLA-t a legtöbb esetben előzetesen szárították.

A két polimer fizikai elegyítésén kívül azok kopolimerizációjával is próbálkoztak. Isıl Acar és társai a PET PLA-val való módosításának degradációra gyakorolt hatását figyelték meg az általuk készített kopolimereken [68]. A kémiai módosítás másik lehetősége a kompatibilizálószer használata [17, 65]. Xiangyu You és kutatócsoportja az epoxid típusú kompatibilizálószer (EBA-GMA, SA-GMA) polimerek elegyíthetőségére és mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgálták. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételeik alapján látszik, hogy az elegyíthetőség jelentősen megnő a kompatibilizálás hatására, ez pedig a mechanikai sajátságokra is pozitív hatást gyakorolt [17]. Egy kutatócsoport a PET/PLA kompaundok kémiai (termikus, termooxidatív és hidrolitikus) degradálhatóságának grafén adalékok hatására történő megváltozását vizsgálta. Konklúziójuk szerint a grafén-oxid hozzáadása előnyösen hat a kémiai lebonthatóságra [69]. Más kutatások célkitűzése a PET/PLA rendszerek anizoterm kristályosodásának vizsgálata volt [70–72]. Megállapították, hogy a két polimer elegendően nagy arányban képes a másik kristályosodásának meggátlására. A gócképző hatás tekintetében megoszlanak az eredmények: bizonyos esetben a PLA-gócképzőként hatott a PET kristályosodásakor [71, 73, 74], egy másik vizsgálat alkalmával erre nem találtak bizonyítékot [72].

A továbbiakban a PET és a PLA egyszerű kétkomponensű elegyét vizsgáló szakirodalmi forrásokat részletezem elsősorban a mechanikai jellemzők szemszögéből. Természetesen a mechanikai sajátságok vizsgálatok a morfológiai és kristályossági viszonyok is lényegesek, hiszen ezek jelentősen befolyásolják a kompaundok külső igénybevételre adott választ.

A. R. McLauchlin és O. R. Ghita fröccsöntött PET/PLA kompaundok mechanikai tulajdonságait vizsgálták a tiszta PET-hez viszonyítva [74]. A 0,5-20 m/m% PLA-t tartalmazó kompaundokat termikus vizsgálatok mellett röntgendiffrakciós, elektronmikroszkópos és mechanikai vizsgálatoknak vetették alá. Eredményeik szerint a PLA növelte a kristályos hányadot. Az ütési és húzási vizsgálatok alapján a mechanikai jellemzők jelentős csökkenését tapasztalták 2 m/m% PLA-tartalom felett, amit a kétfázisú rendszer megjelenésének tulajdonítottak. Egy másik kutatás hasonlóképpen a kompaundok mechanikai vizsgálatainak eredményeit a tiszta PET tulajdonságaival vetette össze [75]. A 20 m/m% és 40 m/m% PLA-t tartalmazó minták esetében hasonló tendenciát tapasztaltak: az ütészilárdság 80 m/m%-kal, a szaktószilárdság 50%-kal, a szakadási nyúlás 60%-kal esett vissza a PET-hez viszonyítva. A húzó rugalmassági modulus körülbelül 2,5-szörösére nőtt [75].

Több tanulmány is a mechanikai újrahasznosítás szempontjából vizsgálta a kompaundálást [65, 76, 77]. Gere Dániel és Czigány Tibor a két polimer kompaundálását a keverési arányok (PET/PLA) széles spektrumán elvégezték a következő tömegszázalékos összetételek szerint: 100/0, 99/1, 97/3, 95/5, 85/15, 75/25, 50/50, 25/75, 15/85, 5/95, 3/97, 1/99, 0/100 [77]. Míg a korábban említett kutatások esetében a keverékekben a PET volt jelen nagyobb arányban, addig a kutatók egyaránt megvizsgálták az alacsony (1-10 m/m%) PET és

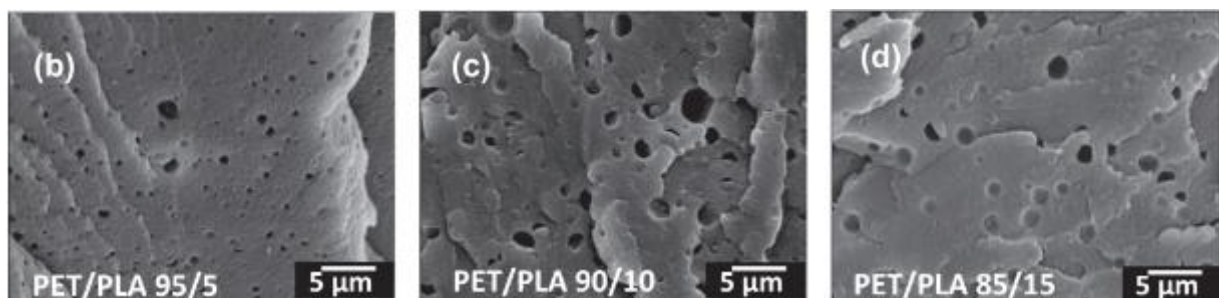


12. ábra: PET/PLA kompaundok mechanikai tulajdonságai [77]

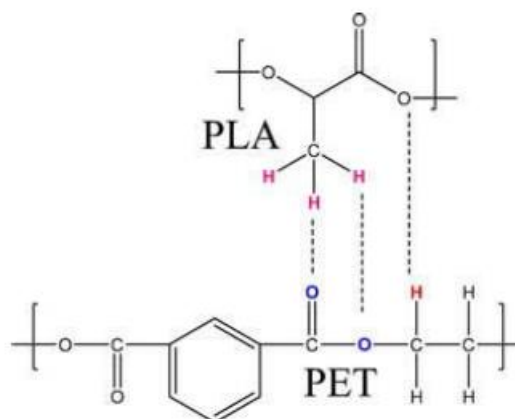
alacsony (1-10 m/m%) PLA tartalmú végleteket is [65, 77]. A mechanikai tulajdonságokban tömegarány függvényében tapasztalható változásokat a 12. ábrán látható diagramokon tüntették fel [77].

A 12. ábra a) diagramján látható, hogy a húzó vizsgálatok esetében a maximális húzófeszültség értékeknek és az ezekhez tartozó megnyúlásoknak is minimuma van a kb. 50/50 arányú keveréknél. A b) diagramon látszik, hogy a PLA-tartalom növekedésével a szakadási nyúlás 170%-ról 0%-ra esik le kb. 15-25%-os PLA-tartalom felett. A ridegség növekedésével párhuzamosan a szakítószilárdság is nőtt a PLA-tartalom növekedésével. Míg a modulus a keverési szabály szerint arányosan változott, addig a Charpy ütészállóságnak a keverési arány függvényében minimuma van (c) diagram).

A nem-lineáris összefüggések elsősorú oka a kétfázisú rendszer morfológiájában keresendő. Miguel A. és társai kutatásuk keretében az egymásban való elegyedés mértékét számszerűen a Small-féle módszerrel is értékelték. A módszer alapelve, hogy a hasonló Small-féle oldhatósági paraméterrel rendelkező polimerek jól elegyednek egymással. A paraméter számítása mindkét anyagra az adott polimer kémiai felépítése (ismétlődő egység moláris tömege, funkciós csoportok típusa) és sűrűsége alapján történik. Számításaik alapján a PET oldhatósági paramétere  $24,3 \text{ MPa}^{1/2}$ , a PLA-hoz tartozó pedig  $19,2 \text{ MPa}^{1/2}$ . A kiszámított adatokból a cikk írói jó elegyedésre következtettek, ennek ellenére gyakorlati tapasztalataik szerint a két polimer már 95/5 arányban sem elegyedik [78]. Három különféle keverési aránnyal (95/5, 90/10, 85/15) elkészített próbatest elektronmikroszkópos képein (13. ábra) megfigyelhető a diszpergált fázis (PLA) változása az arány növekedése mellett [66], az eloszlott cseppek átmérőjének nagysága általában  $0,02\text{-}1,9 \mu\text{m}$  [53, 66]. A kétfázisú diszperz rendszerben a nem elegyedő polimerek közt másodlagos kötőerők kialakulása lehetséges, a 14. ábrán látható módon a molekulák közt hidrogén-hidak kialakulására van lehetőség [67].



13. ábra PET/PLA kompaundok SEM felvételei



14. ábra A PET és PLA között kialakuló hidrogén-hidas szerkezet

Míg az egyik komponens túlnyomó tömegét adja a diszperzióknak (kb. >80%), addig tulajdonságait főként a folytonos fázis, a mátrix határozza meg. Közel 50/50 arányú keverés esetén számíthatunk a diszpergált és folytonos fázis cserélődésére és a diszperz fázis mérettartományának növekedésére [66], amely meggyengült mechanikai tulajdonságokban mutatkozik meg. A ridegedés és ütésállóság csökkenése valószínűleg a fizikai szerkezeten túl a feldolgozási folyamat hatására alakul ki. A PLA megömlési hőmérséklete (160°C) felett termikus degradációra hajlamos, amely lánc-tördelődéses mechanizmussal megy végbe és a mechanikai tulajdonságok (ütésállóság, szakítószilárdság, szakadási nyúlás) jelentős megváltozását idézi elő [17]. Ezzel szemben a PET megömlésztéséhez jóval magasabb, 300 °C körüli hőmérsékletek szükségesek. Így a PET és PLA keverék formájában való együttes feldolgozásakor 260-300 °C-os hőfok szükséges, amely a PLA degradációjához, így a minőségromláshoz vezet [17].

A nem elegyedő polimerek ömledékállapotban kialakuló morfológiájával számos kutatás foglalkozott már. A fázisok eloszlása az anyagi tulajdonságok (határfelületi kölcsönhatások, viszkozitásviszonyok), valamint a feldolgozási körülmények (hőmérséklet, keverési hatékonyság és keverési idő) együttesének eredményeképpen alakul ki [79, 80]. Egy a morfológiát részletesen megvizsgáló kutatás szerint a PET/PLA kétfázisú rendszerének esetében is a kialakuló diszperz viszonyok a két ömledékállapotú fázis viszkozitásának különbségétől, a nyíróerőktől és határfelületi kölcsönhatásoktól függenek [67]. A viszkozitások hasonlósága, valamint a keverés hatékonysága a diszpergált fázis mérettartományának csökkenését okozza. Ezek alapján kijelenthetjük, hogy egy adott termék mechanikai tulajdonságai erőteljesen függenek a keverési hatékonyságtól és az alakadás módjától is.

PET-tel való kompaundálás esetén a tiszta PLA egyik kedvező tulajdonsága, a biológiai lebonthatósága válik kérdésessé. Egy biodegradációs vizsgálat eredményeképp

megállapították, hogy a PET fázis degradációjának sebességét nem módosítja a PLA-tartalom, ám a PLA frakció lebontható marad [78]. A PLA fázisának kis molekulatömegű termékekre való lebontása a mátrix porózus szerkezetét hagyja hátra. A nagy felületű mátrix mind a kémiai, mind a biodegradáció sebességét növeli a nagy érintkezési felület és jobb biológiai hozzáférhetőség miatt [73].

## 3. Kísérleti módszerek

Az alábbiakban a vizsgálatok elvégzéséhez szükséges anyagokat, eszközöket, valamint gyártási és vizsgálati módszereket foglaltam össze.

### 3.1. Felhasznált anyagok

#### Poli(etilén-tereftalát) (PET)

A kompaundálási kísérletekhez a vietnámi BILLION INDUSTRIAL CO. LTD. által gyártott és Magyarországon RESINEX Hungary Kft. által forgalmazott BILLION PET 31W56/W elnevezésű anyagot használtam fel. Az granulátumot előszeretettel használják PET palackok (palack előformák) gyártásához.

Az alapanyag minimum 45%-os kristályossággal rendelkezik, kristályolvadási hőmérséklete  $249 \pm 1$  °C, határviszkozitási száma  $[\eta]=0,8 \pm 0,02$ . A polimer higroszkópos jellege miatt feldolgozás előtt 140 °C-on szárítottam szárítószekrényben.

#### Politejsav (PLA)

Az INGEO™ 3052 D típusú PLA granulátumot hasonlóképpen a RESINEX Hungary Kft. közvetítésével szereztem be, gyártója az egyesült államokbeli NatureWorks LLC. Sűrűsége  $1,24 \text{ g/cm}^3$ , kristályolvadási hőmérséklete 145-160 °C közötti, MFI (melt flow index) értéke 14 g/10 perc (210°C, 2,16 kg). Fröccsöntéssel történő feldolgozásához a gyártó 165-205 °C-terjedő hőmérsékletprofil javasol.

### 3.2. Felhasznált gépek

#### 3.2.1. Szárítószekrény

**Típus:** Taisite FCO-230L szárítószekrény

A meleg levegős szárítószekrény atmoszférikus nyomáson üzemel, a homogén és gyors hőmérsékletfelvételt ventillátoros levegőkeringetés biztosítja. A szárítást fémtálcákon, 140 °C-on végeztem el és a feldolgozás előtt legalább 12 órával megkezdtem.

#### 3.2.2. Extruder

**Típus:** LabTech Scientific LTE26-48/15/01 Kétcsigás extruder

Az extruder moduláris, kétcsigás (ikercsigás) kialakítású, amely az ömledék hatékony keverését teszi lehetővé. A nagy keverési hatékonyságnak köszönhetően kompaundok előállítására is alkalmas. A csigák szállító és keverőelemekkel is rendelkeznek, L/D arányuk 48.

Az kiegészítő berendezések közé tartozik két gravimetrikus adagolóegység, valamint a követőberendezések (vizes hűtőkád és granulátor). A henger hőmérsékletének szabályozását 11 független fűtési zóna biztosítja, melyek hűtésére is lehetőség. Minden második zónát

ömledékbe nyúló hőmérővel látták el, így a hőmérsékletprofil pontosan nyomon követhető. A kapcsolódó szerszám fűtött, de vízhűtéssel nem rendelkezik. A kompaundok gyártásakor a *1. táblázatban* megadott hőmérsékletprofil alkalmaztam 50, 100 és 200 rpm fordulatszám mellett. Az adagolási sebességet a fordulatszám függvényében változtattam.

*1. táblázat: Extrúzió paramétere*

Feldolgozási paraméter	Paraméter értéke
Henger hőmérsékletprofilja	230-255 °C
Fordulatszám	50-200 rpm
Adagolási sebesség	2,5-8 kg/h



*15. ábra: LabTech Scientific LTE26-48/15/01 kétszigás extruder*

### 3.2.3. Fröccsöntőgép

**Típus:** Arburg ALLROUNDER 570 S 2000-800

**Szerszámtemperáló:** Wittmann Tempro primus C90 szerszámtemperáló

A berendezés fröccs egységének csigája 50 mm átmérőjű, a henger 8 fűtőzónából áll. A hidraulikus működésű szerszámzáró egység maximálisan 200 t záróerő felépítésére és megtartására alkalmas. A beszerelt szerszám mechanikai vizsgálathoz alkalmas szabványos 1A (MSZ EN ISO 527) próbatestek fröccsöntéséhez alkalmas. A hidegsatornás szerszám összesen hat fészkes, a terméküregek élbeömléssel rendelkeznek. A szerszám hőmérsékletének stabilizálását egy vizes közegű szerszámtemperáló biztosította. A mintagyártáshoz használt főbb paramétereket a *2. táblázat* tartalmazza.

2. táblázat: Fröccsöntés paramétereit

Feldolgozási paraméter	Értéke
Adagolási térfogat	86 cm <sup>3</sup>
Fröccssebesség	60-80 cm <sup>3</sup> /s
Fröccsnyomás	1000 bar
Utónyomás	800 bar
Utónyomás ideje	15 s
Henger hőmérsékletprofilja	250-270 °C / 250-280 °C
Torlónyomás	30 bar
Szerszámhőmérséklet	25 °C



16. ábra: Arburg ALLROUNDER 570 S 2000-800

### 3.2.4. Daráló

**Típus:** Wittmann-Battenfeld G-Max 9 daráló

Az MFI-értékek méréséhez a próbatestek darálására is szükség volt. Az aprítást egy forgókéses daráló segítségével végeztem el, melynek szitája maximum 5 mm átmérőjű darálékot biztosított.



### 3.3. Mintagyártás és elvégzett kísérletek

Vizsgálataimhoz a kompaundokból fröccsöntött próbatesteket állítottam elő kétlépcsős módszerrel extrúziós keverést követő fröccsöntéssel, valamint egylépcsős fröccsöntéssel. A kétlépcsős előállítás esetében kompaundokat elsőként extruderen kevertem, majd egy ismételt szárítási lépést követően fröccsöntöttem. Az egylépcsős előállítás esetében a kiszárított granulátumokat az előre meghatározott tömegarányban előkevertem, majd a fröccsöntőgépbe ezt a granulátumkeveréket adagolva gyártottam a próbatesteket. Az alapanyagokat vízfeltevő tulajdonságuk miatt legalább 12 órán keresztül szárítószekrényben szárítottam 140 °C-on a feldolgozást megelőzően.

A vizsgálatok elvégzését megelőzően a PET és PLA rossz elegyíthetősége és erősen eltérő feldolgozási hőmérséklete miatt a következő kiindulási hipotéziseket fogalmaztam meg [17, 68]:

- A homogénebb, finomabb eloszlású kétfázisú diszperz rendszer mechanikai tulajdonságai kedvezőbbek, ezért nagy keverési hatékonyságra van szükség a kompaundok feldolgozásánál.
- A PET megömlési hőmérséklete miatti magas feldolgozási hőmérséklet a PLA gyors degradációját idézi elő, ezért a kompaundokat minél kisebb mértékű és kevesebb számú hősokknak kell kitenni a mechanikai tulajdonságok megőrzése érdekében.

#### 3.3.1. Előkísérletek

Az előzetes irodalomkutatás és a megfogalmazott hipotézisek alapján elsőként az alábbi vizsgálatokat végeztem el:

1. Keverési hatékonyság vizsgálata morfológia alapján
2. A fröccsöntés morfológiára gyakorolt hatásának vizsgálata
3. A feldolgozástechnológia kiválasztása
4. PET és PLA bomlási hőmérsékletének meghatározása

Az előkísérletekhez alkalmazott minták jelölését, a feldolgozás módját és az elvégzett vizsgálatokat az 3. táblázat foglalja össze. A mintatípusok jelölésében a *G* minden esetben granulátumot, az *F* pedig fröccsöntött próbatestet jelöl.

3. táblázat: Előkísérletek mintáin elvégzett vizsgálatok összefoglalása

Minta jelölése	Feldolgozási technológia (F: fröccsöntés, E: extrúzió)	Feldolgozási hőmérséklet maximuma (°C)	Vizsgálatok		
			SEM	Szakító	TG
1	PET50/PLA50 F	F	270	•	
	PET50/PLA50 50 G	E	255	•	
	PET50/PLA50 100 G	E	255	•	
	PET50/PLA50 200 G	E	255	•	
2	PET98/PLA2 F	F	270	•	
	PET98/PLA2 50 G	E	255	•	
	PET98/PLA2 50 F	E+F	270	•	
	PET98/PLA2 200 G	E	255	•	
	PET98/PLA2 200 F	E+F	270	•	
3	PET90/PLA10 F	F	270	•	•
	PET90/PLA10 50 F	E+F	270	•	•
	PET90/PLA10 200 F	E+F	270	•	•
4	PET G	-	-		•
	PLA G	-	-		•

### 3.3.2. Mintasorozat készítése

Az előkísérletek tapasztalatai alapján kiválasztott gyártástechnológia az egy lépéses feldolgozás fröccsöntés segítségével. A mintákat és a rajtuk elvégzett méréseket a 4. táblázat tartalmazza, a legyártott fröccsöntött próbatestek pedig 17. ábrán láthatók.

4. táblázat: Mintasorozaton elvégzett vizsgálatok összefoglalása

Minta jelölése	Feldolgozási hőmérséklet maximuma (°C)	Vizsgálatok						
		DSC	Hajlító	Szakító	Törési (Charpy)	HDT	MFI	Keményység
PET100 F	280	•	•	•	•	•	•	•
PET99,5/PLA0,5 F	270	•	•	•	•			•
PET99/PLA1 F	270	•	•	•	•	•	•	•
PET98,5/PLA1,5 F	270	•	•	•	•			•
PET98/PLA2 F	270	•	•	•	•	•	•	•
PET95/PLA5 F	270	•	•	•	•	•	•	•
PET90/PLA10 F	270	•	•	•	•	•	•	•
PLA100 F	195	•	•	•	•	•	•	•



17. ábra: A vizsgált fröccsöntött próbatetek

### 3.4. Vizsgálati módszerek

#### 3.4.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

**Típus:** TA Instruments DSC 250

A termikus tulajdonságok és kristályosodási jellemzők vizsgálatához differenciális pásztázó kalorimétert használtam (DSC: differential scanning calorimetry). A fröccsöntött próbatetek mérésekor az esetlegesen kialakult héj-mag szerkezet miatt a próbatest belsejéből kimunkált minták tömege 3-5 mg volt. A vizsgálatot megelőzően a mintát szárítószekrényben szárítottam legalább 12 óráig. A szárítási hőmérsékletet 40 °C-ra állítottam annak érdekében, hogy a minta kristályszerkezete ne módosuljon a hőkezelés következtében.

A mérések minden anyag esetén két felfűtésből és egy hűtési szakaszból álltak, a hűtési és fűtési fázisok között a berendezés minden esetben 1 perces temperálást végzett az adott hőmérsékleten. A kompaundok vizsgálatához alkalmazott hőmérsékletprofilokat a 5. táblázat tartalmazza.

A második felfűtés olvadási csúcsának területe alapján a kristályossági fok számítható az alábbi összefüggés szerint:

$$\phi_C = \frac{\Delta H_{olv,mért}}{\Delta H_{olv}}$$

ahol  $\phi_C$  (-) a kristályossági fok,  $\Delta H_{olv,mért}$  (J/g) a második felfűtés olvadási csúcsának területéből kapott tapasztalati olvadáshő,  $\Delta H_{olv}$  (J/g) pedig a tökéletesen kristályos polimer olvadáshője irodalmi adat alapján [70, 74, 81, 82].

5. táblázat: DSC mérés hőmérsékletprofilja

Hőmérsékletprofil lépései	Paraméterek
1. Felfűtés	20 °C – 290 °C, 10 °C/perc
1. Izoterm szakasz	290 °C, 1 perc
Lehűtés	290 °C – 20 °C, 10 °C/perc
2. Izoterm szakasz	20 °C, 1 perc
2. Felfűtés	20 °C – 290 °C, 10 °C/perc



18. ábra: TA Instruments DSC 250

### 3.4.2. Folyásmérés (MFI)

**Típus:** INSTRON MF20 folyásmérő

A minták folyásindexét (MFI: melt flow index) folyásmérő segítségével határoztam meg. A folyásmérő dűznijének (kapillárisának) mérete az MSZ ISO 1133 szabvány szerinti, hossza 8 mm, átmérője 2,095 mm. A mérni kívánt anyag hengerbe töltést követően a megadott hőmérsékleten megömlik, majd az ömledéket a hengerbe helyezett, állandó terheléssel ellátott dugattyú a dűznin keresztül préseli. A dugattyú elmozdulásának regisztrálását egy encoder végzi. A minták mérését a 6. táblázatban feltüntetett paraméterekkel, dűznidugó használata mellett végeztem el.

Az elmozdulásból, azaz a düzsin időegység alatt áthaladó ömledék térfogatából számítható az MVR (melt volume rate), az áthaladó anyag tömegéből pedig az MFI. Az MFI és MVR hányadosa megadja az ömledékviszkozitást:

$$\frac{MFI [g/10 \text{ min}]}{MVR [cm^3/10 \text{ min}]} = \rho_{\text{ömledék}} [g/cm^3]$$

ahol  $\rho_{\text{ömledék}}$  ( $g/cm^3$ ) az ömledéksűrűség.

6. táblázat: MFI mérés paraméterei

Mérési paraméter	Paraméter értéke
Hőmérséklet	210 °C
Terhelés	2,16 kg
Előmelegítés	90 s
Mérési út	15 mm
Mérési pontok száma	10 db



19. ábra: INSTRON MF20 folyásmérő

### 3.4.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

**Típus:** JEOL JSM-IT700HR/LA pásztázó elektronmikroszkóp

A minták morfológiájának vizsgálatát pásztázó elektronmikroszkóp segítségével végeztem. A műszer termikus téremissziós (FE: field emission) elektronforrással rendelkezik, a gyorsítófeszültség 0.5 – 30 kV között állítható. A műszer szekunderelektron (SE: secunder electron) és visszaszórt elektron (BSE: backscatter electron) detektorokkal van felszerelve. Az

elektromosan nem vezető polimerminták alacsony vákuum üzemmódban (10-150 Pa) vizsgálhatók, a felvételek elkészítéséhez 500-2000x nagyítást használtam.



20. ábra: JEOL JSM-IT700HR/LA pásztázó elektronmikroszkóp

### 3.4.4. Termogravimetria (DTA-TG)

**Típus:** SETARAM SETSYS 16/18 DTA-TG berendezés

A PET és PLA alapanyagok bomlási tulajdonságait termogravimetriával vizsgáltam. A használt berendezés differenciális termikus analízis elvégzésére is alkalmas (DTA-TG: differential thermal analysis - thermogravimetry). A mérőműszer 10 °C/perc fűtési sebességgel 30 °C-ról 500 °C-ig hevítette a vizsgált polimermintát inert Ar-atmoszférában, eközben pedig regisztrálta a minta tömegének csökkenését az idő függvényében.

### 3.4.5. Statikus mechanikai anyagvizsgálat

**Típus:** INSTRON 8850 és INSTRON 8874 anyagvizsgáló berendezések

A szakítóvizsgálatok során a rugalmassági modulus meghatározásához az MSZ EN ISO 527-1,2 szabványt használtam fel, a hajlítóvizsgálatok pedig MSZ EN ISO 178 szabvány szerint kerültek elvégzésre. Az erő nagyságát a berendezés 1%-os hibahatárú 5 kN-os erőmérőcellával mérte.

Szakítóvizsgálatok esetén a húzó rugalmassági modulus meghatározásához 1 mm/perc húzási sebességet alkalmaztam kb. 0,3% megnyúlásig. Ezt követően leterhelés után a próbatestek szakítását 50 mm/perc sebességgel végeztem a dugattyú 100 mm-es elmozdulásáig vagy a minta szakadásáig, amennyiben előbb bekövetkezett.

A hajlítóvizsgálatok során a próbatesteket hárompontos igénybevételnek tettem ki a szabványban előírt 2 mm/perc sebességgel, 5% lehajlásig. A próbatestek alakváltozását a próbatest közepén, a húzott oldal alá elhelyezett lehajlásmérő (Epsilon 3540-012M-LHT) segítségével követtem. Meghatároztam a hajlító rugalmassági modulust és az 5% lehajláshoz tartozó hajlítófeszültség értékeit.



21. ábra: INSTRON 8850 anyagvizsgáló berendezés

### 3.4.6. Dinamikus mechanikai anyagvizsgálat

**Típus:** CEAST Resil Impactor Junior ütőmű

A próbatestek Charpy-féle bemetszett ütvehajlító szilárdságát ( $\alpha_c$ ) ütési vizsgálattal határoztam meg az MSZ EN ISO 179-2:2020 szabvány szerint 2 J-os kalapáccsal használatával. A 2 mm-es bemetszésű próbatestek mérete 80x10x5 mm, az alátámasztási távolság 62 mm, a kalapács által bejárt szög 150° volt, az ütvehajlító szilárdság értékeket 7 párhuzamos mérés alapján határoztam meg.



22. ábra: CEAST Resil Impactor Junior ütőmű

### 3.4.7. Keménységmérés

**Típus:** INSTRON 9130-035 durométer

A mérőeszköz polimerek keménységmérésének Shore D skálán való meghatározását teszi lehetővé. A vizsgálatokat ASTM D2240 szerint végeztem a fröccsöntött próbatestek felületén.

### 3.4.8. Hőalaktartási vizsgálat

**Típus:** CEAST HV3 6911.000 HDT-Vicat mérőberendezés

A hőalaktartás vizsgálatát 0,45 MPa feszültséggel 120 °C/h fűtési sebesség mellett végeztem. A hőalaktartósági hőmérsékletet (HDT: heat deflection temperature) 3 párhuzamos mérés alapján határoztam meg.



23. ábra: CEAST HV3 6911.000 HDT-Vicat mérőberendezés



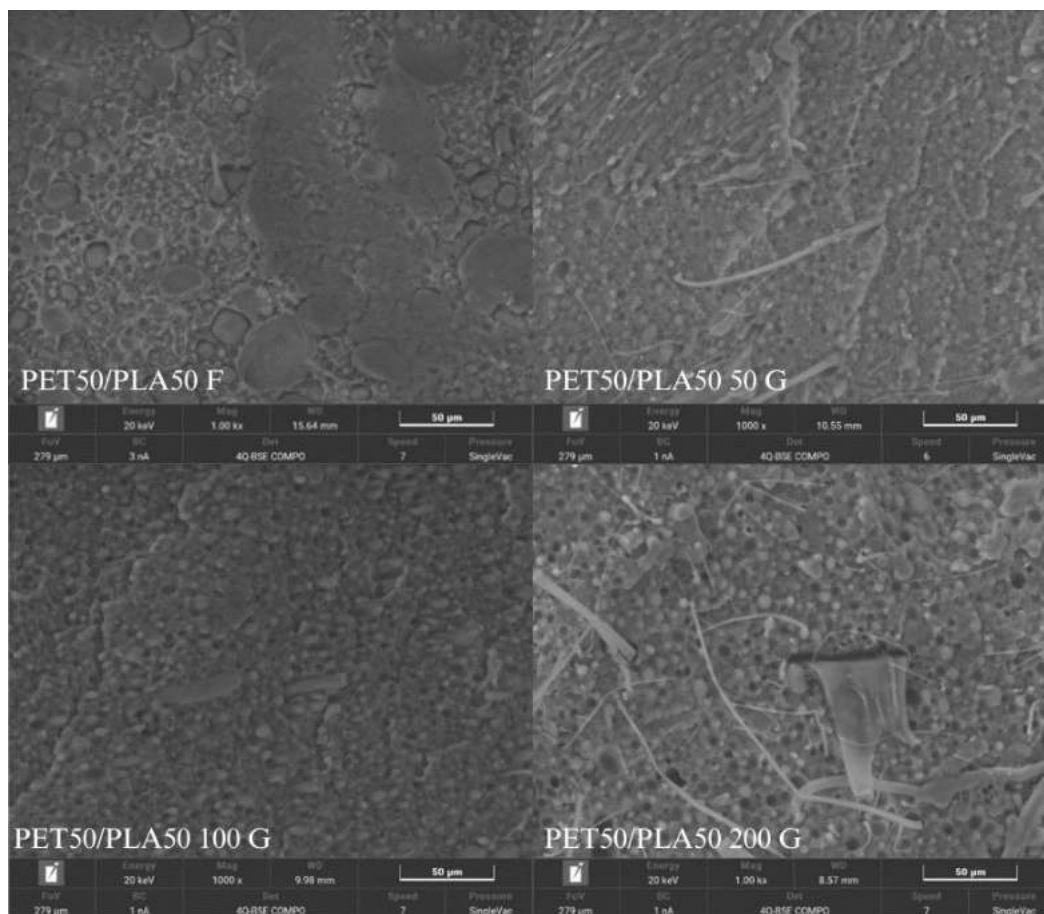
## 4. Eredmények értékelése

Jelen fejezet összefoglalja az előkísérletek és a teljes fröccsöntött mintasorozat vizsgálatának eredményeit és értelmezését.

### 4.1. Előkísérletek

#### 4.1.1. Keverési hatékonyság vizsgálata morfológiája alapján

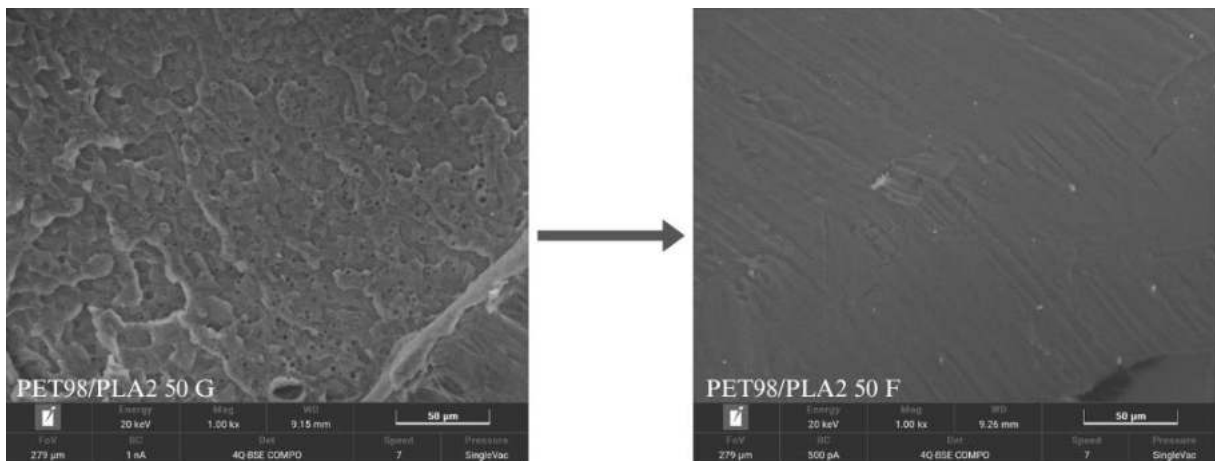
Az 24. ábrán szereplő SEM felvételek alapján látszik, hogy a fröccsöntött és extrudált kompaundok szerkezete jelentősen eltér. Az extrudált, majd granulált minták töretfelületén megfigyelhető a két különálló fázis, amelyek az ömledékállapotban létrejött, majd hűléskor lefagyott „olaj a vízben” jellegű diszperzió (emulzió) szerkezetével rendelkeznek. Az 50, 100 és 200 rpm fordulatszámmal extrudált minták szerkezetében megfigyelhető, hogy az alacsonyabb fordulatszám mellett a diszpergált fázis finomabb eloszlású. A felvételeken jól látszik, hogy magasabb fordulatszám mellett több nagyméretű aggregátum maradt az anyagban, valamint vélhetően a jóval nagyobb elhúzási sebesség miatt a diszpergált fázis egységei megnyúltak, szálasként váltak a mátrixba ágyazva.



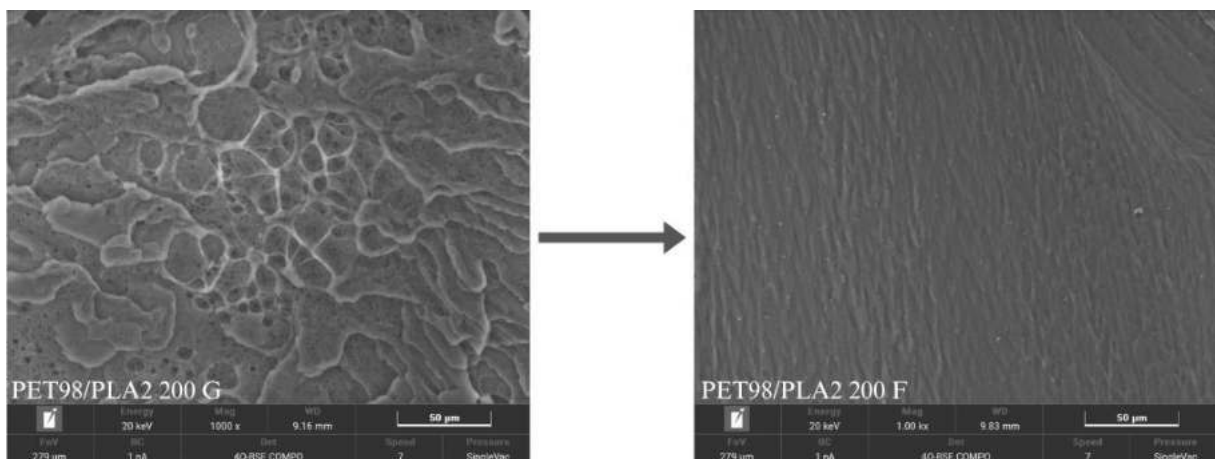
24. ábra: 50 m/m% PLA-tartalmú minták morfológiája

#### 4.1.2. A fröccsöntés morfológiára gyakorolt hatásának vizsgálata

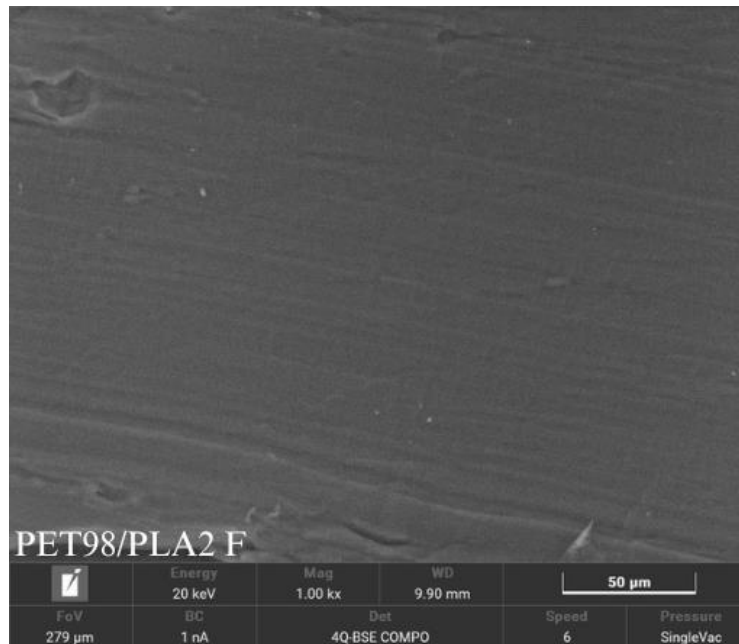
A csupán 2 m/m% PLA-t tartalmazó extrudált minták esetében is tapasztalható volt a két jól elkülönülő polimerfázis (25. ábra és 26. ábra). az 50 m/m% PLA-t tartalmazó, megegyezően előállított extrudált mintákhoz képest a diszpergált fázis egységei megfigyelhetően kisebbek, egymástól nagyobb távolságokra helyezkednek el a keresztmetszetben. A vizsgálat megerősítette, hogy a nagyobb fordulatszámmal (200 rpm) végzett extrúzió kisebb mértékben diszpergálta a két ömledékfázist, ebben az esetben nagyobb aggregátumok láthatók a SEM felvételen. Függetlenül attól, hogy a fröccsöntési lépést megelőzte-e egy előzetes extruderes kompaundálás, a fröccsöntéssel készült minták vágási felületén a két fázis nem volt elkülöníthető (27. ábra).



25. ábra: 2 m/m% PLA-tartalmú 50 rpm-mel extrudált minta morfológiája fröccsöntés előtt és után



26. ábra: 2 m/m% PLA-tartalmú 200 rpm-mel extrudált minta morfológiája fröccsöntés előtt és után



27. ábra: 2 m/m% PLA-tartalmú fröccsöntött minta morfológiája

#### 4.1.3. A feldolgozástechnológia kiválasztása

A korábbi tapasztalatok alapján levonható volt a következtetés, hogy az extrúzió keverési hatékonysága, így a diszpergált fázis finomsága az alacsonyabb csigafordulatszámok mellett kedvezőbb. Kezdeti feltételezésem szerint a mechanikai tulajdonságok a diszperzió finomságának köszönhetően a hatékonyabb keveréssel előállított minták esetében alakulnak kedvezőbben. A feltételezés megerősítésére szakítóvizsgálatokat végeztem, melynek eredményei nem igazolták a morfológia és mechanikai jellemzők feltételezett kapcsolatát.

A 7. táblázatban is összefoglalt tapasztalatok szerint a 200 rpm fordulatszámmal extrudált, majd fröccsöntött anyag folyási feszültsége a legmagasabb, jelentős eltérés nincs a kizárólag fröccsöntött anyag ugyanezen jellemzőjéhez képest. Jelentős különbség mutatkozott az a próbatestek ridegységében: az 50 rpm-mel extrudált anyag csupán 2-3 mm-es nyúlást ért el, míg a 200 rpm-es átlagosan több, mint 50 mm-t, illetve a fröccsöntött próbatest párhuzamos mintái pedig több esetben el sem szakadtak a maximálisan vizsgált 100 mm alatt.

A magyarázat a hőszokkok számából és időtartamából adódó jelentős degradáció lehet. A PET90/PLA10 50 jelű minta esetében az extrúziós lépésben az alacsony fordulatszám miatt a hengerben való tartózkodási idő számottevően nagyobb volt a nagyobb fordulatszámokhoz viszonyítva. A nagyobb tartózkodási idő láncetördelődéses degradációt előidézve a mechanikai tulajdonságok jelentős romlásához vezet [43, 44].

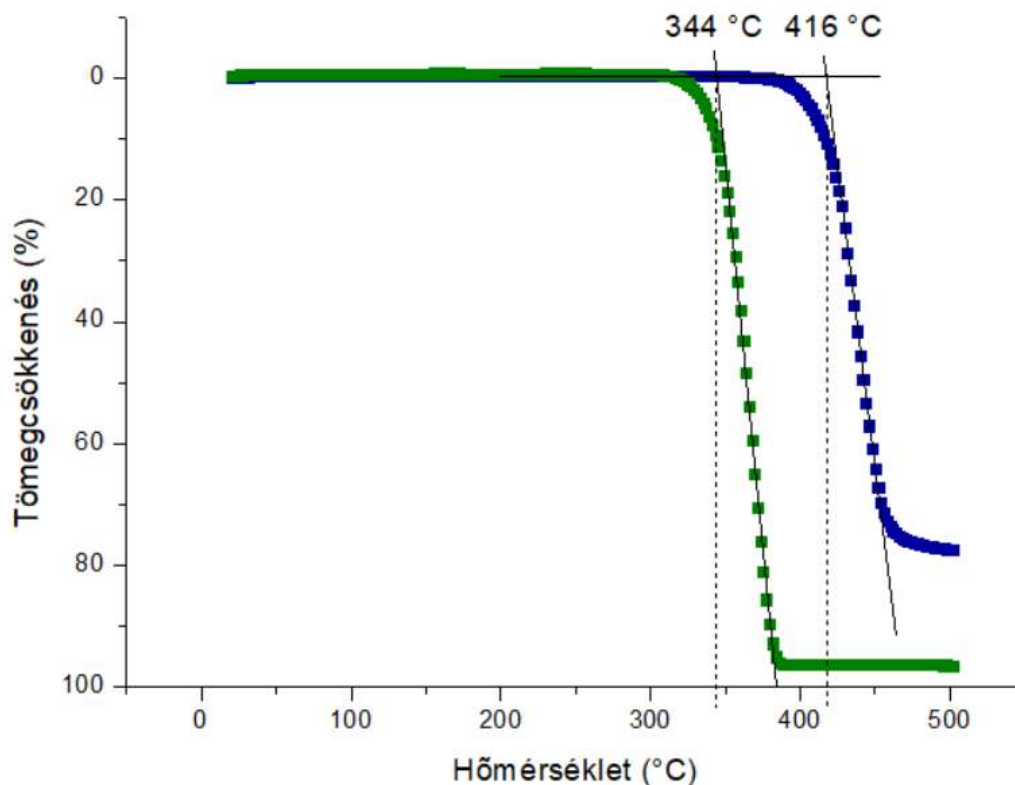
7. táblázat: Előzetes szakítóvizsgálat tapasztalatai

Minta jelölése	Folyási feszültség (MPa)	Deformáció
PET90/PLA10 F	52,1	100 mm-en belül nem szakadt
PET90/PLA10 50	51,4	< 3 mm
PET90/PLA10 200	54,4	Átlagosan 60 mm

A szakítóvizsgálatok alapján megállapítható volt, hogy a plusz feldolgozási lépés a próbatestek ridegedését idézte elő. Az előzetes mechanikai vizsgálat így ellentétes eredményt mutatott, mint a kezdeti feltételezésem, miszerint a homogénebb diszperz eloszlás kedvezőbb mechanikai tulajdonságokat idéz elő. A jobb keverési hatékonyságot ellensúlyozta a vélhetően degradációból adódó minőségromlás, így a kísérletsorozat csak egylépcsős fröccsöntéssel került legyártásra.

#### 4.1.4. PET és PLA bomlási hőmérsékletének meghatározása

A vizsgált összetételeket nagyobb PLA-tartalom irányában is bővítettem, azonban a PLA feldolgozási folyamatok közben tapasztalható bomlása a berendezések pontos beállítását nem tette lehetővé. Mind 50, mind 90 m/m% PLA-tartalom mellett az ömledék viszkozitása drasztikusan csökkent és gáz halmazállapotú bomlástermékek távozását is tapasztaltam. Annak ellenére, hogy szakirodalmi források szerint a PLA bomlása 300 °C alatt még nem indul meg, termogravimetriás mérést végeztem a felhasznált PLA-típus bomlási hőmérsékletének meghatározására. A felhasznált PLA (zöld) és PET (kék) alapanyagok tömegcsökkenését 30 és 500 °C között az 28. ábra szemlélteti.



28. ábra: PET és PLA granulátumok termogramja

A mérés alapján meghatározható, hogy a PLA bomlásának kezdeti hőmérséklete 344 °C, a bomlás egy lépcsőben megy végbe. A tömegcsökkenés első jelei már 303 °C-on tapasztalhatók voltak. PET esetében a bomlás 416 °C-on indul meg, az anyag teljes elbomlása két elkülöníthető lépcsőben tapasztalható, melyek közül a második 500 °C fölött indul meg, így jelen mérésből nem mutatható ki [83]. A termogravimetriás mérés alapján látszik, hogy a felhasznált alapanyagok a feldolgozási hőmérsékleten (270-280 °C) nem bomlanak, azonban a PLA esetében a bomlás kezdeti hőmérsékletének közelsége alátámasztja a feldolgozás közben tapasztalható kismértékű termikus degradáció jeleit.

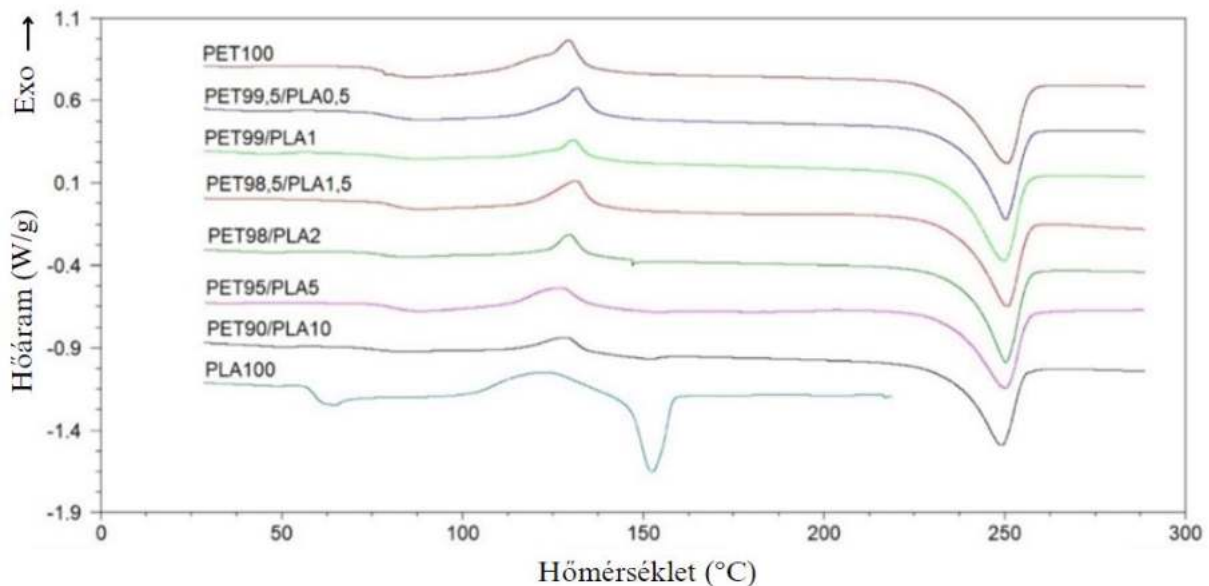
## 4.2. Mintasorozat vizsgálata

### 4.2.1. DSC vizsgálat eredményei

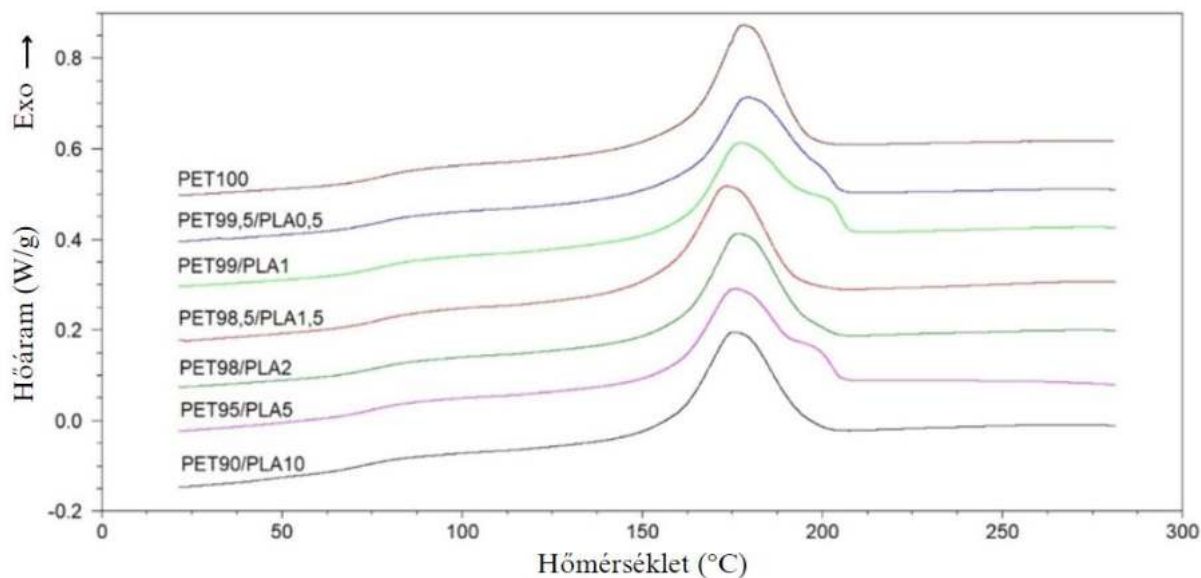
A 4. táblázatban feltüntetett összetételekkel rendelkező PET/PLA kompaundok DSC vizsgálatának eredményei közül az első felfűtésből származó adatok az alakadási technológia során kialakult szerkezetről árulkodnak, ezt a lépést a termikus előélet eltörlésének is nevezhetjük [2, 70]. Az első olvadást követően a lehűtésből, majd a második felfűtésből származó görbék az anyag jellemző termodinamikai tulajdonságait mutatják.

A görbék kiértékelésekor a nevezetes termodinamikai jellemzők (üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ), kristályolvadási csúcs hőmérséklete ( $T_c$ ), olvadási csúcs hőmérséklete ( $T_m$ )) összetétfüggését vizsgáltam meg. A csúcsok alakja függ mind az anyagi jellemzőktől (kristálymódosulatok jelenléte, polidiszperzitás), mind a mérési körülményektől (hűtés és fűtés sebessége). A két fűtési és egy lehűtési szakaszban regisztrált hőáram értékek összehasonlítása a 29.-31. ábrákon látható minden vizsgált összetétel esetére.

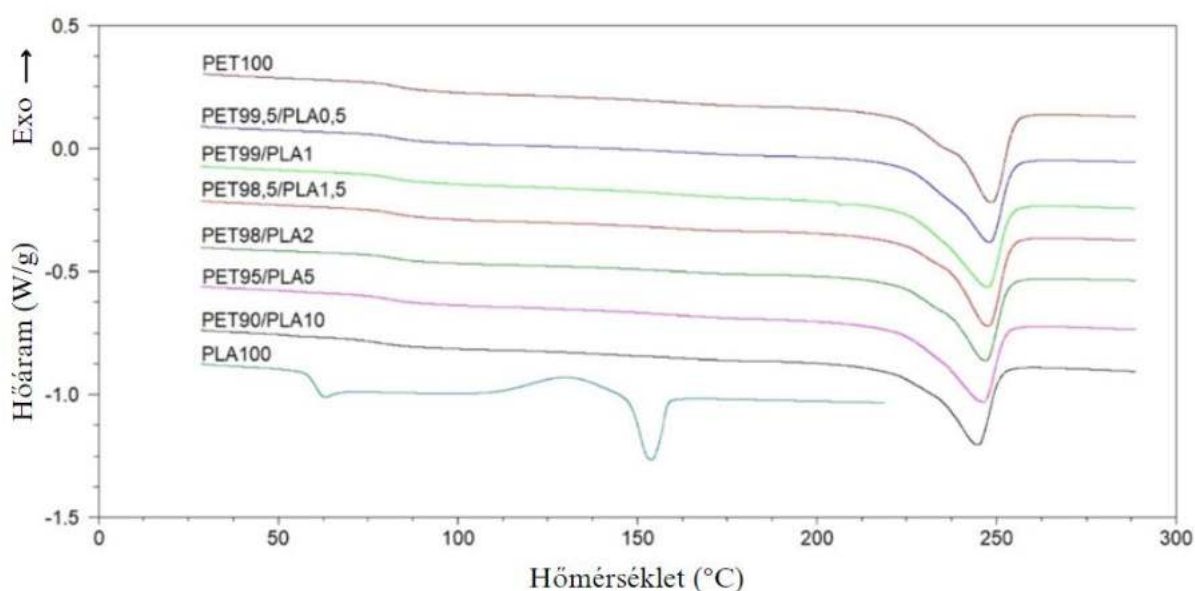
Az első felfűtéskor tapasztalható nevezetes értékek alakulásában kevésbé figyelhető meg a pontos összetétfüggés. A nagyobb szórás hátterében a feldolgozástechnológia közben kialakult kristályszerkezet bizonytalansága és a próbatestből kimetszett darab pontos helyének emberi hibából adódó eltérése állhat annak ellenére, hogy az a kimetszés módja minden próbatestnél megegyező volt.



29. ábra: Első felfűtés DSC görbéi



30. ábra: Lehűtés DSC görbéi



31. ábra: Második felfűtés DSC görbéi

### Üvegesedési átmenet

Az üvegesedési hőmérséklet az anyag hőkapacitásában egy rövid hőmérsékletintervallumon tapasztalható lépcsőként jelenik meg. A hőkapacitási lépcsők inflexió pontjához meghatározható volt az üvegesedési hőmérséklet mindegyik hűtési és fűtési szakaszban.

A tiszta PET üvegesedési hőmérséklete a második felfűtés alapján 80,6 °C, a tiszta PLA-hoz tartozó üvegesedési átmenet pedig 60,7 °C-nál volt tapasztalható. A kompaundok nem elegyedése miatt a kétféle polimer külön-külön üvegesedési átmeneten megy keresztül, melyek

közül csak a PET üvegesedési hőmérséklete volt kimérhető a DSC berendezéssel, így a felfűtések és lehűtések görbéjén csak egy üvegesedéshez tartozó lépcső jelenik meg a PET-re jellemző 80 °C körüli hőmérsékleten. A jellemző hőmérséklet jelentős eltolódása nem tapasztalható az összetétel függvényében.

### **Kristályosodás és kristályolvadás**

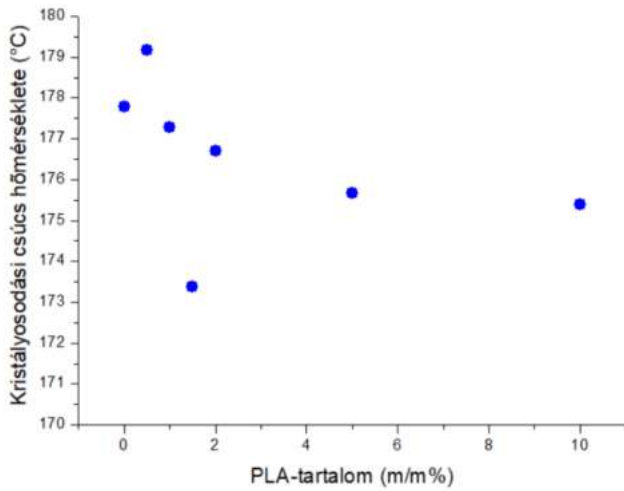
A DSC mérések alapján a felhasznált tiszta PET olvadási csúcsához tartozó hőmérséklet 248,8 °C, a PLA olvadási csúcsához tartozó hőmérséklet pedig 153,8 °C volt. A kompaundok görbéin nem jelentkezett a PLA-ra jellemző olvadási vagy kristályosodási átmenet. A PET kristályszerkezetének sajátossága a nagy merev amorf fázis (rigid amorphous phase: RAF), amely megakadályozza a PLA molekuláinak kristályszerkezetbe rendeződését [70, 72, 74], ezért csak a PET-fázis kristályosodása és kristályolvadása történt meg a mérés alatt.

Az első felfűtések alkalmával több esetben kristályosodási folyamatokat is megfigyelhetünk, amely a DSC-görbén endoterm csúcsként jelenik meg. A fűtés alkalmával tapasztalt kristályosodás a hidegkristályosodás, melynek magyarázata a feldolgozáskor kialakult tökéletlen kristályszerkezet. A fröccsöntéskor szerszámban gyorsan lehűlő ömledék nem tudja elérni a szerkezeti tulajdonságokból adódó maximális kristályosságot, mert a hőmérséklet gyorsan lassítja, majd lefagyasztja a molekulák szegmenseinek mozgását. Lassú melegítés közben egy adott hőmérséklet (hidegkristályosodás kezdeti hőmérséklete) elérésekor a kristályosodás kinetikai és termodinamikai feltételei is adottá válnak, melynek hatására az olvadási hőmérséklet alatt a kristályszerkezet tökéletesedése történik [70]. A hidegkristályosodást követően az olvadás változatlan módon megtörténik az olvadási hőmérséklet körül. A második felfűtések esetében hidegkristályosodás nem volt tapasztalható, ez megerősíti, hogy a hidegkristályosodás a fröccsszerszámban való gyors hűlés következtében mutatkozott.

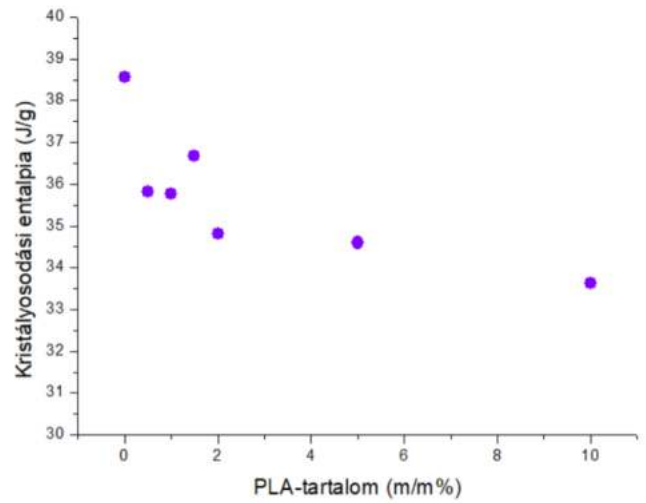
A hűtés közben megfigyelhető kristályosodás kezdeti hőmérsékletének megváltozásában egyértelmű tendencia nem megfigyelhető, a maximális sebességéhez tartozó hőmérséklet viszont a PLA-tartalom növekedésével csökkent (32. *ábra*). A csökkenés utalhat a PLA enyhe göcképző jellegére [74] vagy a molekulatömeg csökkenésére is [72]. Ezzel párhuzamosan a kristályosodási entalpia is egyre kisebb értéknek adódott, amely a teljes kompaundra vonatkoztatott kristályos hányad csökkenésére utal (33. *ábra*).



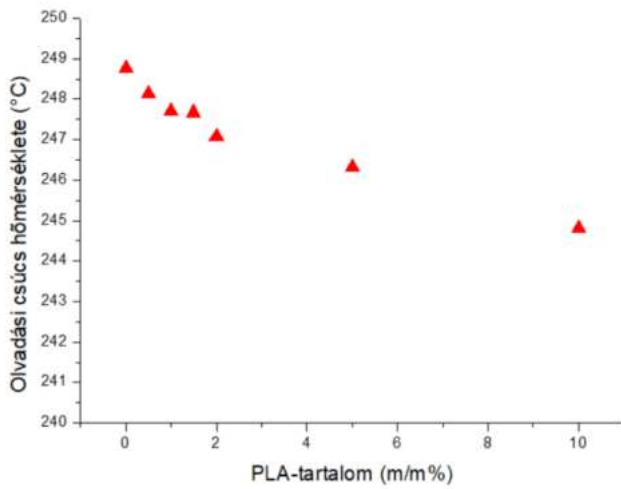
A kristályosodási csúcsnál tapasztalt összefüggés az olvadási átmenetnél is hasonlóképpen megfigyelhető volt: az olvadási hőmérsékletek és olvadási entalpiák csökkentek a PLA-tartalom növekedésével (34. és 35. ábra).



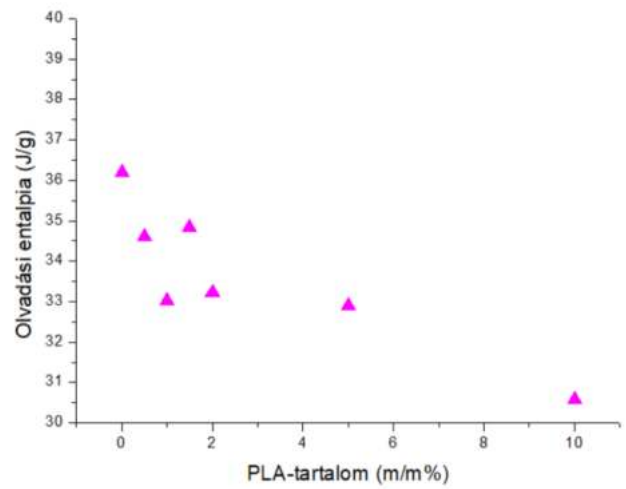
32. ábra: Kristályosodási csúcs hőmérséklete a PLA-tartalom függvényében



33. ábra: Kristályosodási entalpia a PLA-tartalom függvényében



34. ábra: Olvadási csúcs hőmérséklete a PLA-tartalom függvényében (második felfűtés)



35. ábra: Olvadási entalpia a PLA-tartalom függvényében (második felfűtés)

A kristályosodási csúcsok alapján a kristályos hányad kiszámítható [70, 74]. A PET fázis kristályossági fokát az alábbi összefüggés szerint becsültem annak feltételezése mellett, hogy a PLA molekulák kristályszerkezetbe való rendeződése elhanyagolható mértékű:

$$\phi_{C,PET} = \frac{\Delta H_{olv,méert}}{\Delta H_{olv} \cdot m_{PET}}$$

ahol  $\phi_{C,PET}$  (-) a PET részarány kristályossági foka,  $\Delta H_{olv,méert}$  (J/g) a második felfűtés olvadási csúcsának területéből kapott tapasztalati olvadáshő,  $\Delta H_{olv}$  (J/g) a tökéletesen kristályos PET olvadáshője irodalmi adat alapján (140 J/g),  $m_{PET}$  pedig a PET tömegtörtje az adott keverékben [70, 74, 81, 82]. A számítások eredményeit a 8. táblázat tartalmazza.

8. táblázat: A kompaundok PET mátrixának kristályos hányada

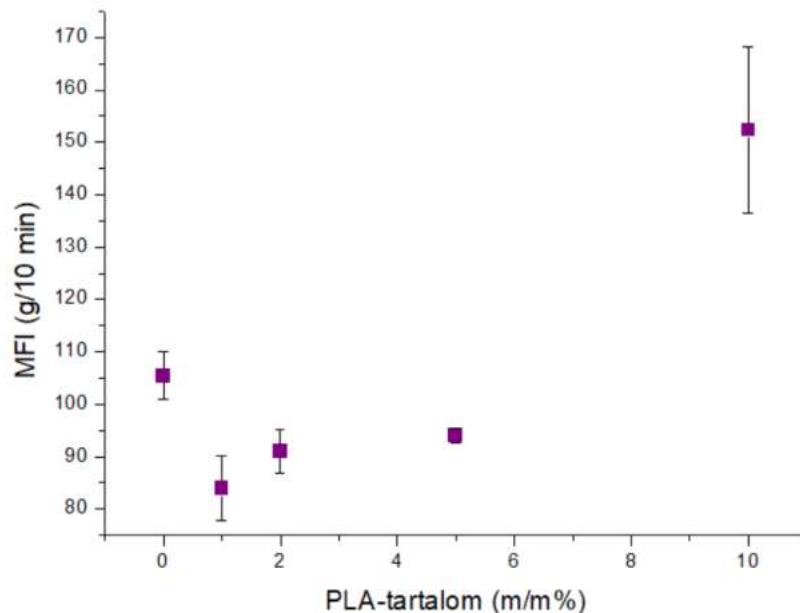
Minta jelölése	$\Delta H_{olv,méert}$ (J/g)	$\Delta H_{olv} \cdot m_{PET}$ (J/g)	$\phi_{C,PET}$ (-)
PET100	36,2	140	0,259
PET99,5/PLA0,5 F	34,62	139,3	0,249
PET99/PLA1 F	33,02	138,6	0,238
PET98,5/PLA1,5 F	34,84	137,9	0,253
PET98/PLA2 F	33,23	137,2	0,242
PET95/PLA5 F	32,89	133	0,247
PET90/PLA10 F	30,58	126	0,243

A PET mátrix kristályossági fokának számítása alapján megállapítható, hogy a PLA hatására nem történt jelentős változás a PET-fázis kristályos hányadában. A teljesen áttetsző PET100 F minta és a 0,5 m/m% PLA-t tartalmazó átlátszatlan próbatest között nincs jelentős kristályosságbeli különbség, a homályosodás a polimerek rossz elegyedéséből adódó fénytörésnek köszönhető.

A PLA-tartalom növekedése a kompaundok kisebb kristályos hányadának kialakulását idézte elő, amit a kristályosodási és olvadási entalpiák csökkenő tendenciája mutat. A csökkenő jelleg oka azonban csupán a PET-tartalom csökkenésével van összefüggésben. A számítási eredmények alapján a különféle összetételek esetében a mátrixra vonatkoztatva kristályosság nem változott számottevően.

#### 4.2.2. MFI mérés eredményei

A polimerkeverékek reológiai tulajdonságainak vizsgálatához mértem az egyszer feldolgozott tiszta PET és PLA MFI értékeit, majd a 0,5-10 m/m% PLA-tartalmú fröccsöntött próbatestek MFI értékeit a próbatestek darálékának felhasználásával.

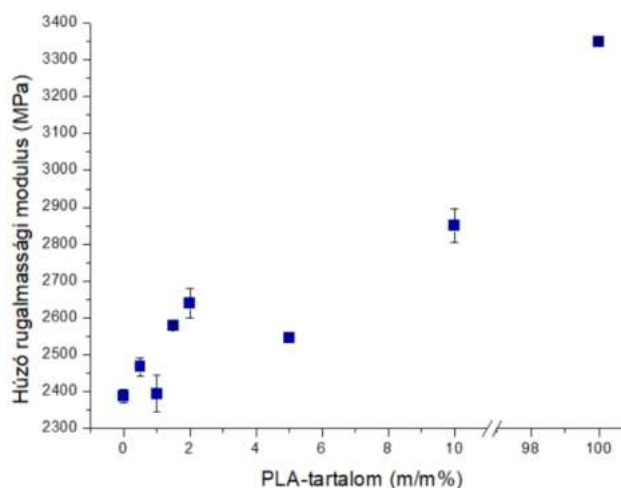


36. ábra: A kompaundok folyásindexének alakulása

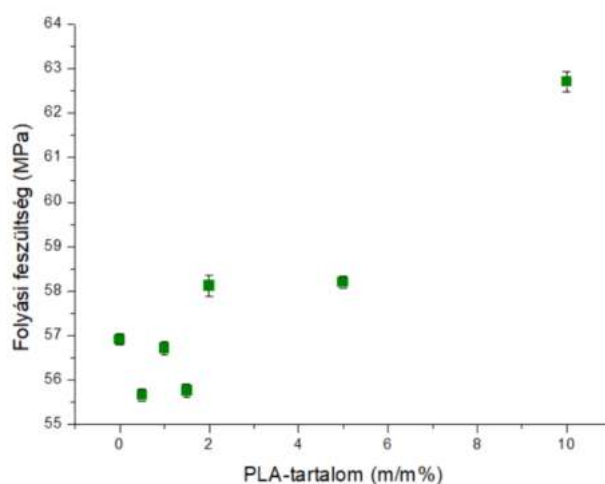
Az 36. ábrán látható eredményekből megfigyelhető, hogy a keverékek viszkozitása 1-5 m/m% PLA-tartalom mellett nagyobb volt a tiszta PET viszkozitásánál. A 10 m/m% PLA-t tartalmazó keverék MFI értéke jelentősen nagyobbak adódott. A diszperzió folyási tulajdonságai eltérőek a homogén anyagétól, amely feldolgozástechnológia szempontjából fontos tulajdonság. A mért eltérések nem indokolják a feldolgozási módszer módosítását a vizsgált tartományban, azonban 10 m/m%-nál nagyobb PLA-tartalom mellett valószínűleg jelentős viszkozitáscsökkenéssel kell számolni, amely még a fröccsöntéssel való feldolgozás esetén is problémát jelent.

#### 4.2.3. Statikus mechanikai vizsgálatok eredményei

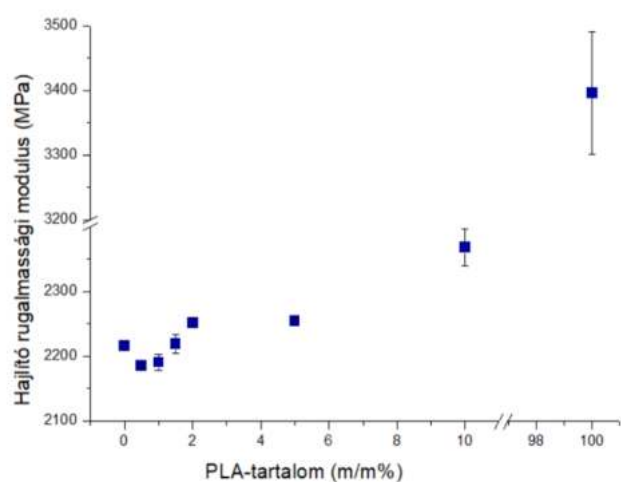
A szakítóvizsgálatok eredményei alapján a rugalmassági modulus és folyási feszültség értékeit hasonlítottam össze a PLA-tartalom függvényében, melyek alakulását a 37. és a 38. ábra foglalja össze. A hárompontos hajlító vizsgálatok során tapasztalt rugalmassági modulusokat és 5%-os lehajláshoz tartozó hajlítófeszültség értékeket vettem össze, melyeket a 39. és a 40. ábra szemléltet.



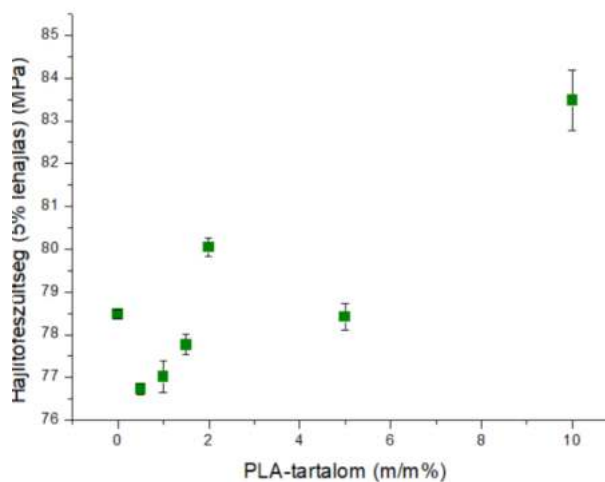
37. ábra: A próbatetek húzó rugalmassági modulusa



38. ábra: A próbatetek folyási feszültsége



39. ábra: A próbatetek hajlító rugalmassági modulusa



40. ábra: 5% lehajláshoz tartozó hajlítófeszültség értékek

A vizsgált kompaundok morfológiája alapján feltételezhető, hogy a próbatetek mechanikai tulajdonságát elsősorban a folytonos PET fázis jellemzői határozzák meg. Ahogy az előkísérletekben is megállapítható volt, a diszpergált PLA-fázis zárványainak mérete és sűrűsége a PLA-tartalom növekedésével nőtt.

A húzóvizsgálatok esetében a modulus és folyási feszültség értékek növekedése figyelhető meg a PLA-tartalom függvényében. A húzó rugalmassági modulus PLA m/m%-onként átlagosan 39,31 MPa-lal növekszik, míg a hajlító rugalmassági modulus százalékonként átlagosan 16,63 MPa-lal növekszik úgy, hogy mindkét esetben az 5 m/m%-os PLA-tartalom tartományán túl a növekedés mértéke növekvő. A hajlítóvizsgálatok esetében a modulus, valamint az 5%-os lehajláshoz tartozó feszültség szintén növekedést mutat nagyobb

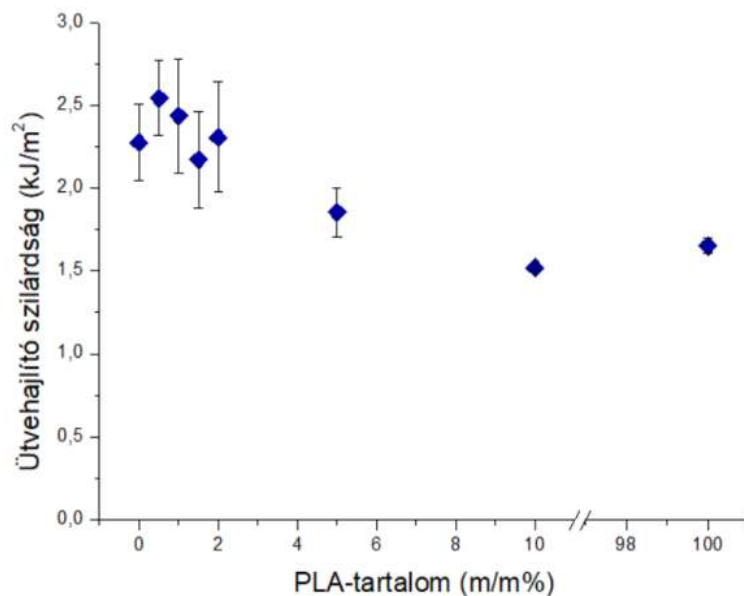
PLA-tartalom mellett. Mind a modulusok növekedése, mind a magasabb jellemző feszültségértékek összefüggésbe hozhatók a merev amorf fázis arányának növekedésével [74].

A húzóvizsgálatok során a próbatestek túlnyomó többségénél 3-4%-os deformációt követően nyakképződés, majd feszültségleépülés volt tapasztalható. Rideg szakadást csak a 10 m/m% PLA-tartalmú mintán figyeltünk meg. A kompaundok kétfázisú jellegéből adódóan a mátrixban cseppekként elhelyezkedő PLA-zárványok hibahelyekként jelentkeznek, amelyek valószínűsíthetően a PLA-tartalom növekedésével tapasztalható ridegedés elsődleges okozói [74, 76].

A tönkremenetelkor tapasztalható deformációk számszerűen nem összehasonlíthatók, mert a próbatestek nagy hányada a teljes vizsgálati hosszban (100 mm) nem szakadt el. A tapasztalatok alapján azonban megállapítható volt, hogy a magasabb PET-tartalmú próbatestek nagyobb megnyúlásra voltak képesek, míg a 10 m/m% PLA-tartalmú próbatestek már átlagosan 10 mm-es deformáció mellett szakadtak.

#### **4.2.4. Dinamikus mechanikai vizsgálat eredményei**

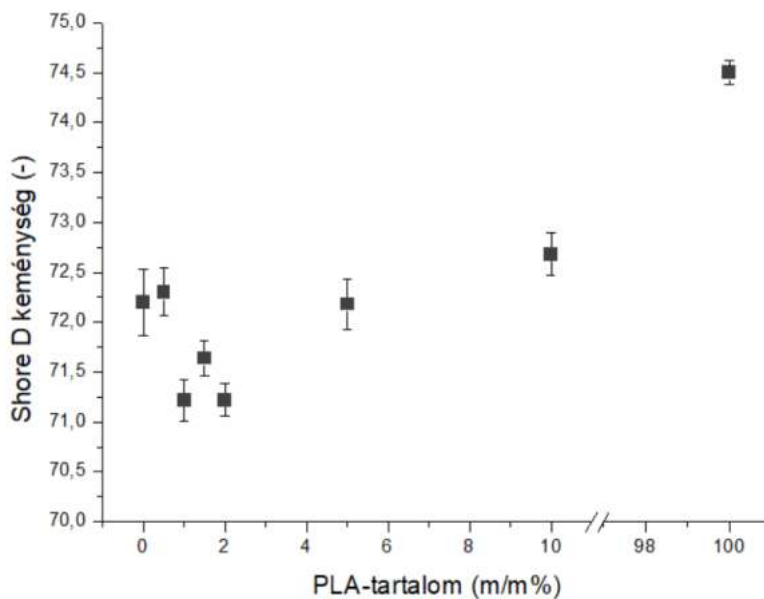
A PET/PLA kompaundok törési tulajdonságai szilárd falú termékek gyártása esetén lényeges. A Charpy ütési vizsgálat eredményei szerint (41. ábra) a tiszta PET ütvehajlító szilárdsága másfélszerese a tiszta PLA esetében mért értéknek. A PET töréséhez szükséges nagyobb ütési energia a molekulaszervezettel magyarázható: a PLA-val ellentétben a PET jelentősen nagyobb térkitöltésű oldalcsoportokkal rendelkezik. A polimerek kétfázisú keverékének törésekor vélhetően a repedés a fázishatárok mentén terjed a legkönnyebben, ahogy ezt az előkísérletek során töretfelületek SEM képének vizsgálatakor is megfigyeltem. Kezdetben feltételeztem, hogy a repedés terjedéséhez így kétfázisú rendszerben kisebb energia szükséges, mint homogén anyag törésekor. A kompaundok mérésekor a PET-hez viszonyítva alacsonyabb ütvehajlító szilárdság értékek helyett 0,5-2 m/m% PLA-tartalom mellett az eredmények hibahatáron belül megegyeznek a PET értékével, ezeknél a mintáknál a mátrix tulajdonságai dominálnak. 5 és 10 m/m% PLA-tartalom mellett már valóban megfigyelhető az ütvehajlító szilárdság visszaesése.



41. ábra: A minták ütvehajlító szilárdsága

#### 4.2.5. Keménységmérés eredményei

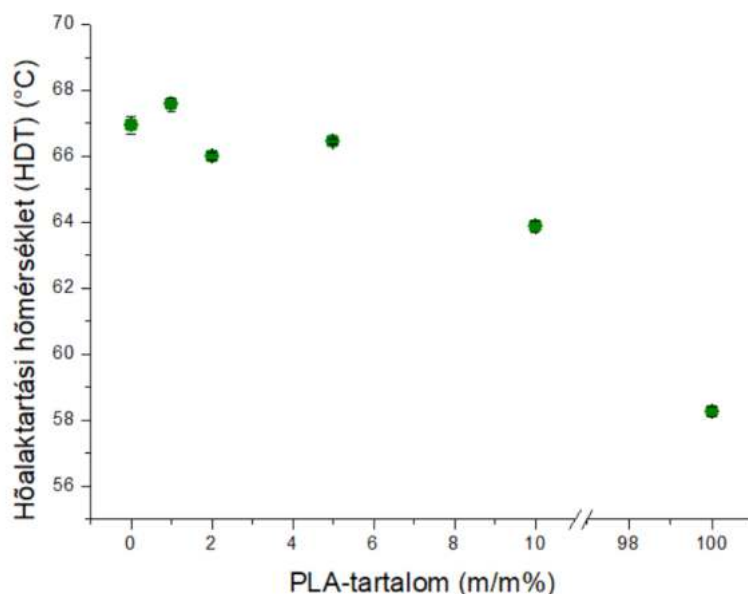
A vizsgált összetételű próbatestek Shore D skálán mért keménységében nem tapasztaltam jelentős eltérést a mechanikai vizsgálatok során tapasztalt plasztikus tulajdonságok eltérésének ellenére. A durométerről leolvasott adatokat az 42. ábra szemlélteti. A tiszta PLA-hoz viszonyítva a kompaundok keménysége enyhén elmarad, azonban ennek a 2-3 egységnyi eltérésnek gyakorlati jelentősége nincsen.



42. ábra: A próbatestek Shore D keménysége

#### 4.2.6. Hőalaktartási vizsgálat eredményei

A hőalaktartási vizsgálat eredményeit a 43. ábra szemlélteti. A HDT érték az anyag alkalmazhatósága miatt kulcsfontosságú jellemző kiváltképp a műszaki alkalmazási területek esetében. A PET/PLA keverékek hőalaktartósága az élelmiszercsomagolások gyártása esetén lehet lényeges kritérium.



43. ábra: A minták HDT értékei

A mérési eredmények alapján látható, hogy az 1-5 m/m% PLA-t tartalmazó keverékek hőalaktartósága nem tért el jelentősen, míg a 10 m/m%-os minták esetében enyhe, a tiszta PET-hez viszonyított átlagosan 3 °C-os csökkenés figyelhető meg. Minden vizsgált minta HDT értéke magasabb volt a tiszta PLA-nál mért 58 °C-nál.

#### 4.3. Az újrahasznosítás erőforrásigénye

Megvizsgáltam egy vállalat szemszögéből az elsődleges és másodlagos forrásból származó alapanyagok alkalmazásakor kialakuló anyag- és energiaáramok eltérését, valamint az esetleges költségbeli különbségeket. A gyakorlati munkám során tapasztalt mérési eredmények alapján megállapítható, hogy 5 m/m% PLA-szennyezettségig az anyagminőség nem változik számottevően a szemmel látható esztétikai megjelenés kivételével. Mivel a PET MFI értéke nem változik számottevően egyszeri újrahasznosítás során, így feltételezhetően az újrahasznosított alapanyag az elsődleges alapanyaggal megegyező módon feldolgozható. Egy feldolgozóüzem nézőpontjából felételezem, hogy a post-consumer (fogyasztóktól származó) hulladékot tisztított és aprított állapotban szerzi be. Az újrahasznosított alapanyag

feldolgozásának energiaszükséglete a megegyező feldolgozótechnológiából kifolyólag nem módosul. Az anyagáramok szinten hasonlóan alakulnak a két esetben, azonban meg kell jegyezni, hogy az elsődleges PET feldolgozásokor keletkező gyártásközi hulladék piaci értéke meghaladja a szennyezett gyártásközi hulladék értékét.

Az alapanyagköltség esetén lényeges eltéréssel kell számolni, ha egy vállalat alapanyagként post-consumer hulladék felhasználását tervezi. A tisztított és aprított újrahasznosított PET ára 10-20%-kal meghaladja az elsődleges forrásból származó PET beszerzési költségét, a Czapp adatai szerint ez a különbség Európában 2023 májusában 11% volt [84]. Mivel a jó minőségű regranulátumok előállítása a nagy erőforrásigény miatt költséges, így a post-consumer reciklált alapanyagok ennek megfelelően általában magasabb árral rendelkeznek. Amennyiben minden további gyártási költség (pl. a gyártási hulladékok kezelésének költsége) is megegyezik, úgy a post-consumer alapanyagból készült termék eladási árának is körülbelül 11%-kal meg kell haladnia az elsődleges forrású PET-ből gyártott termék árát.

Technológiai szempontból hiába megvalósítható az anyag reciklálása, a piacot a re-alapanyagok beszerzési ára a klasszikus szűz alapanyagok felhasználásának irányába orientálja. A profitmaximalizáló vállalatok számára a kőolajalapú termékek árának drasztikus megnövekedéséig pénzügyileg nem érdeke a regranulátumok választása alternatív alapanyagként. Bár az elsődleges forrásból származó alapanyag felhasználása nagyobb mennyiségű negatív környezeti hatással - azaz externáliával - jár, ezek a vállalat költségeiben mégsem jelennek meg. Az externáliák internalizálásának elmélete Arthur C. Pigou nevéhez fűződik, aki már 1920-ban megfogalmazta a szennyező tevékenységet végző vállalatok megadóztatásának fontosságát [85]. A problémának napjainkban is hasonló aktualitása van, hiszen az általam vizsgált példán keresztül is megfigyelhető, hogy külső beavatkozás nélkül a másodnyersanyagok nehezen tudnak teret nyerni a piacon.



## 5. Összefoglalás

A PET-palackok visszagyűjtését és újrahasznosítását Európai Uniósi irányelvek ösztönzik. A direktívák hatására hazánkban 2024-ben életbelépő palack-visszagyűjtési rendszer jelentős mennyiségű post-consumer PET-hulladék keletkezésével fog járni. Bár a visszagyűjtő-automaták rendszere tervszerű működés mellett eltérő anyagú hulladékok bekerülését nem fogja megengedni, valamilyen fokú szennyezettséggel minden bizonnyal számolni kell. A hagyományos, nem betétdíjas műanyagtermékek szelektív gyűjtése és szortírozása többszörösen hibával terhelt folyamat. A műanyagok típus szerinti szétválogatása hosszadalmas és költséges, amennyiben egyáltalán lehetséges.

Munkám keretein belül a PET és a tőle nehezen szétválogatható PLA együttes újrahasznosítási lehetőségeit vizsgáltam. Irodalomkutatásom megerősítette a problémakör aktualitását, korábbi kutatások eredményei alapján megállapítottam, hogy a PET/PLA kompaundok keverési hatékonyságának növelésével, valamint a kristályosság és mechanikai tulajdonságok összefüggésével korábban kevésbé foglalkoztak. A releváns szakirodalom áttekintése után gyakorlati kísérleteimben elsőként a nem elegyedő polimerek ésszerű feldolgozástechnológiáját határoztam meg. Finom diszperzió létrehozása érdekében a fröccsöntéses alakadás előtti extrúziós lépést beiktatva dolgoztam fel PET/PLA kompaundokat. Előkísérleteim SEM felvételei alapján megállapítottam, hogy az extrúzió keverési hatékonysága alacsony fordulatszámoknál kedvezőbb. A SEM felvételeket szakítóvizsgálatokkal kiegészítve levontam a következtetést, hogy a keveredés elégséges az extrúzió kihagyásával is, így minimális energiafelhasználásra törekedve egy fröccsöntési lépés is elegendő a kompaundok előállításához. Kezdeti feltételezéseim igazságvizsgálata alapján megállapítottam, hogy bár az extrúzió a két fázis hatékonyabb keveredését idézi elő, az extrúzió, mint plusz feldolgozási lépés a mechanikai tulajdonságok tekintetében ellensúlyozza a keveredés okozta kedvező diszpergálódást vélhetően a magas hőmérsékletek és erőteljes nyírás hatásai következtében tapasztalható degradáció miatt.

A továbbiakban a 0,5-10 m/m% PLA-tartalmú PET/PLA kompaundokat állítottam elő, melyek termikus, reológiai és mechanikai tulajdonságait hasonlítottam össze. A DSC berendezéssel felvett görbéken csak a PET-re jellemző kitüntetett hőmérsékletek jelentek meg. A PLA-tartalom növekedésével a jellemző hőmérsékletek közül a kristályosodási csúcs és az olvadási csúcs hőmérséklete enyhén alacsonyabb irányba tolódott. A keverékek PLA-fázisának kristályosodását nem tapasztaltam, mely a PET kristályok kiterjedt merev amorf frakciójának

köszönhető. Az olvadáshők alapján a PET részarányra vonatkoztatott kristályos hányad állandónak mutatkozott különféle összetételek mellett.

A kompaundok viszkozitása az összetétel függvényében 5 m/m% PLA-tartalomig szintén nem változott számottevően. A 10 m/m%-os minta viszkozitása nagyobbnak adódott a többi mérési eredményhez viszonyítva, amelyből arra következtethetünk, hogy nagyobb PLA-tartalom mellett minden bizonnyal tovább nőne a folyóképesség. A viszkozitás drasztikus növekedése a feldolgozástechnológia alkalmatlanságát is jelentheti.

A szakító-, és hajlítóvizsgálatok, valamint a törési vizsgálat esetében is megfigyelhető volt, hogy a mechanikai tulajdonságokat elsősorban a folytonos fázis minősége határozza meg. 5 m/m% PLA-tartalomig nincs szignifikáns eltérés a tiszta PET minták megfelelő értékeihez képest. 10 m/m% PLA-tartalom esetében már mérhető változást tapasztaltam a vizsgált tulajdonságokban: a rugalmassági modulus értékek, a folyási feszültség és az 5% lehajláshoz tartozó hajlítófeszültség értékei a PLA-tartalom növekedésével nőttek, az ütvehajlító szilárdság pedig csökkent. A próbatesteknél tapasztalt ridegedés hátterében a rideg tulajdonságokkal rendelkező PLA-részarány, valamint a PET merev amorf fázisának jelenléte áll. A diszpergált fázis arányának növelése a PLA-zárványok méretének és sűrűségének növekedésével jár. A diszpergált fázis meg-megszakítva a mátrix folytonosságát hibahelyként jelentkezik mechanikai igénybevétel esetén, ez a szakadási nyúlás és az ütvehajlító szilárdság alakulásában megfigyelhető.

A vizsgált kompaundok keménysége nem volt összetételfüggő. A próbatestek hőalaktartási vizsgálata alapján is megfigyelhető, hogy a keverékek HDT-értékei 5 m/m% PLA-tartalomig a PET-re jellemző értéktől nem térnek el szignifikánsan, 10 m/m%-os kompaund esetében viszont a hőalaktartóság enyhén romlik.

Eredményeim alapján összességében elmondható, hogy a 0,5-10 m/m%-ban PLA-val szennyezett PET a tiszta PET feldolgozására használt berendezések segítségével szintén feldolgozható. Tapasztalataim alapján a PLA fázis gyors degradációja miatt a feldolgozási hőmérséklet minimalizálása kulcsfontosságú. A termékek termikus, folyási és mechanikai jellemzői alapján megállapítottam, hogy 0,5-5 m/m% PLA hozzáadása nem változtat számottevően a vizsgált tulajdonságokon, azonban 10 m/m% PLA-tartalom mellett már mérhető minőségromlást tapasztaltam. A legalacsonyabb PLA-szennyezettség is jelentős esztétikai változást okozott a termékekben: a teljesen transzparens próbatestek helyett homályos termék volt csak gyártható.

A homályosodás erőteljesen befolyásolja az újrahasznosított anyagból készíthető termékek palettáját. Amellett, hogy a csomagolóiparban kiemelkedően fontos átlátszóság elveszik,

természetesen az élelmiszeripari biztonság kérdése felmerül. Az élelmiszeripari tisztaságú újrahasznosított alapanyag előállítása is lehetséges, de költségei értelemszerűen magasabbak. Annak ellenére, hogy az anyag áttetsző csomagolás gyártására alkalmatlan, átlátszatlan palackok, lemezek, dobozok és számos más termékcsoporthoz alapanyagának így is kiválóan alkalmas lehet.

Vizsgálataim alapján az első újrahasznosítási kör problémamentesen kivitelezhető enyhén szennyezett PET-alapanyagot felhasználva is. A körforgásos gazdaság elvei alapján azonban fontos figyelembe venni, hogy mik a többkörös reciklálás lehetséges útvonalai. Az általam is tárgyalt mechanikai újrahasznosítási útvonal a vizsgált anyagokra degradációs hajlama miatt csak véges számban alkalmazható. Hosszútávon alternatíva lehet az alapanyag kémiai úton történő visszanyerése, mely bár magasabb költségvonatú, pozitívuma, hogy újból képes biztosítani az eredeti anyagminőséget és tisztaságot. Végző esetben a hulladék értékének megtartása biológiai hulladékkezelés általi nyersanyag és energiavisszanyeréssel vagy pedig hőhasznosítással lehetséges.

Munkám célja volt többek között az is, hogy megállapítsam: érdemes lenne-e nehezen elválasztható PET és PLA közös visszagyűjtési rendszerének kialakítása? Szakirodalmi adatok és saját gyakorlati vizsgálataim alapján úgy gondolom, hogy a PET-frakció minél tisztább formában való visszagyűjtése maximalizálhatja a mechanikai újrafeldolgozás köreinek lehetséges számát. A kereskedelmi forgalomba kerülő PLA-termékek számának növekedése szintén kedvezőtlen irányba tolná el egy ilyen hulladékáram összetételét, ezért az együttes hulladékgyűjtési rendszer kialakítása nem indokolt.

A szelektív hulladék tiszta frakciókra történő szétválogatása természetesen nem csak a PET és PLA esetében okoz problémát. Számos műanyagtermék készül kompozitokból, anyagkeverékekből, vagy egyszerűen a termék többretegű vagy különböző anyagokból kerül összeszerelésre. Ezek a hulladéktípusok válogatás során tiszta anyagáramokra nem különíthetők el. Terveim közé tartozik a PET és PLA további gyakori csomagolóipari alapanyagokkal (polietilén, polipropilén) gyártott kétkomponensű kompaundjainak vizsgálata, valamint háromkomponensű keverékek szerkezetének felderítése is a szennyezett hulladékáramok modellezésének érdekében. Véleményem szerint a hatékony műanyag-újrahasznosítási gyakorlat kialakítása, így az iparág fenntarthatóbbá tétele érdekében rendkívül fontos a hulladékáramok összetételének figyelemmel követése, azok előrejelzése és az ezekhez igazodó kezelési módszerek naprakész kialakítása.

## 6. Irodalomjegyzék

- [1] L. Li, J. Zuo, X. Duan, S. Wang, K. Hu, and R. Chang, “Impacts and mitigation measures of plastic waste: A critical review,” *Environmental Impact Assessment Review*, vol. 90. Elsevier Inc., Sep. 01, 2021. doi: 10.1016/j.eiar.2021.106642.
- [2] Pukánszky Béla and Móczó János, *Műanyagok*. Budapest: Typotex Kiadó, 2011. Accessed: Jan. 05, 2024. [Online]. Available: [https://oszkdk.oszk.hu/storage/00/00/59/38/dd/1/Muanyagok\\_animaciok\\_nelkul.pdf](https://oszkdk.oszk.hu/storage/00/00/59/38/dd/1/Muanyagok_animaciok_nelkul.pdf)
- [3] Plastics Europe, “Plastics - the fast Facts 2023,” 2023, Accessed: Jan. 05, 2024. [Online]. Available: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/>
- [4] mohu.hu, “2024. január 1-től új italcsomagolás visszaváltási rendszer lesz Magyarországon.” Accessed: Dec. 20, 2023. [Online]. Available: <https://mohu.hu/media/hirek/2024-január-1-tól-új-italcsomagolás-visszaváltási-rendszer-lesz-magyarországon.html>
- [5] “European Bioplastics - Bioplastics market data.” Accessed: Sep. 27, 2023. [Online]. Available: <https://www.european-bioplastics.org/market/#>
- [6] Plastics Europe, “Plastics - the Facts 2022,” Oct. 2022. Accessed: Jan. 05, 2024. [Online]. Available: [https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS\\_V7-Tue\\_19-10-1.pdf](https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS_V7-Tue_19-10-1.pdf)
- [7] G. Kwon, D. W. Cho, J. Park, A. Bhatnagar, and H. Song, “A review of plastic pollution and their treatment technology: A circular economy platform by thermochemical pathway,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 464. Elsevier B.V., May 15, 2023. doi: 10.1016/j.cej.2023.142771.
- [8] S. Sharma, V. Sharma, and S. Chatterjee, “Contribution of plastic and microplastic to global climate change and their conjoining impacts on the environment - A review,” *Science of The Total Environment*, vol. 875, p. 162627, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.162627.
- [9] Arumugam A., “Polyhydroxyalkanoates (PHA) production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 236–252, 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10571-5.
- [10] P. C. Sabapathy *et al.*, “Recent developments in Polyhydroxyalkanoates (PHAs) production – A review,” *Bioresource Technology*, vol. 306. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2020. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123132.
- [11] N. Mozaffari and A. Kholdebarin, “A review: Investigation of plastics effect on the environment, bioplastic global market share and its future perspectives,” *Technogenic and ecological safety*, vol. 5, no. 2019, pp. 47–54, doi: 10.5281/zenodo.2600664.
- [12] Pál Károlyné, “MŰANYAGFAJTÁK ÉS KOMPOZITOK: Vadonatúj polimerek és polimerek módjára feldolgozható fémötvözetek,” 2016. Accessed: Jan. 05, 2024. [Online]. Available: <https://quattroplast.hu/muanyagipariszemle/2016/06/vadonatuj-polimerek-es-polimerek-modjara-feldolgozható-femotvözetek-03.pdf>

- [13] G. J. M. Gruter, “Using carbon above the ground as feedstock to produce our future polymers,” *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 40. Elsevier B.V., Apr. 01, 2023. doi: 10.1016/j.cogsc.2022.100743.
- [14] European Bioplastics, “What are bioplastics?” Accessed: Dec. 20, 2023. [Online]. Available: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>
- [15] R. Tiwari, N. Azad, D. Dutta, B. R. Yadav, and S. Kumar, “A critical review and future perspective of plastic waste recycling,” *Science of The Total Environment*, vol. 881, p. 163433, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.163433.
- [16] M. MacLeod, H. P. H. Arp, M. B. Tekman, and A. Jahnke, “The global threat from plastic pollution,” *Science*, vol. 373, no. 6550. American Association for the Advancement of Science, pp. 61–65, Jul. 02, 2021. doi: 10.1126/science.abg5433.
- [17] X. You, M. R. Snowdon, M. Misra, and A. K. Mohanty, “Biobased Poly(ethylene terephthalate)/Poly(lactic acid) Blends Tailored with Epoxide Compatibilizers,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 9, pp. 11759–11769, Sep. 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b01353.
- [18] M. V. Sustainalytics, “Blue investing: searching for solutions to ocean plastics Sustainable investing View project Academic View project,” 2018, doi: 10.13140/RG.2.2.24098.27842.
- [19] OECD, *Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060*. Paris: OECD Publishing, 2022. doi: 10.1787/aa1edf33-en.
- [20] A. Jayakumar, S. Radoor, S. Siengchin, G. H. Shin, and J. T. Kim, “Recent progress of bioplastics in their properties, standards, certifications and regulations: A review,” *Science of the Total Environment*, vol. 878. Elsevier B.V., Jun. 20, 2023. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.163156.
- [21] M. Cucina, P. de Nisi, F. Tambone, and F. Adani, “The role of waste management in reducing bioplastics’ leakage into the environment: A review,” *Bioresource Technology*, vol. 337. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2021. doi: 10.1016/j.biortech.2021.125459.
- [22] S. V. de Freitas Netto, M. F. F. Sobral, A. R. B. Ribeiro, and G. R. da L. Soares, “Concepts and forms of greenwashing: a systematic review,” *Environmental Sciences Europe*, vol. 32, no. 1. Springer, Dec. 01, 2020. doi: 10.1186/s12302-020-0300-3.
- [23] United Nations, “Resolution adopted by the United Nations Environment Assembly on 2 March 2022 5/14. End plastic pollution: towards an international legally binding instrument,” Mar. 2022. Accessed: Jan. 05, 2024. [Online]. Available: [https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/39812/OEWG\\_PP\\_1\\_INF\\_1\\_UNEA%20resolution.pdf](https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/39812/OEWG_PP_1_INF_1_UNEA%20resolution.pdf)
- [24] unep.org, “United Nations Environment Programme weboldal.” Accessed: Dec. 20, 2023. [Online]. Available: <https://www.unep.org/news-and-stories/press-release/historic-day-campaign-beat-plastic-pollution-nations-commit-develop>
- [25] Európai Parlament, “Európai Parlament Hírek -Tengeri hulladék: adatok, érdekességek, és új uniós szabályok.” Accessed: Dec. 20, 2023. [Online]. Available:

<https://www.europarl.europa.eu/news/hu/headlines/society/20181005STO15110/tenger-i-hulladek-adatok-erdekessegek-es-uj-unios-szabalyok>

- [26] Európai Parlament és Európai Tanács, “Az Európai Parlament és Tanács (EU) 2019/904-es irányelve.” Jun. 12, 2019. Accessed: Jan. 05, 2024. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019L0904>
- [27] Technológiai és Ipari Minisztérium, “5. Nemzeti Környezetvédelmi Program.” 2022. Accessed: Jan. 05, 2024. [Online]. Available: <https://xn--kryezetvdelem-jkb3r.hu/sites/default/files/media/docs/nkp-5.pdf>
- [28] renewable-carbon.eu, “Global Carbon Demand for Chemicals and Derived Materials.” Accessed: Dec. 20, 2023. [Online]. Available: <https://renewable-carbon.eu/publications/product/global-carbon-demand-for-chemicals-and-derived-materials-png/>
- [29] S. Nandy, E. Fortunato, and R. Martins, “Green economy and waste management: An inevitable plan for materials science,” *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 32, no. 1. Elsevier B.V., pp. 1–9, Feb. 01, 2022. doi: 10.1016/j.pnsc.2022.01.001.
- [30] J. Payne, P. McKeown, and M. D. Jones, “A circular economy approach to plastic waste,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 165. Elsevier Ltd, pp. 170–181, Jul. 01, 2019. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.014.
- [31] R. Nisticò, “Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry,” *Polymer Testing*, vol. 90. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2020. doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106707.
- [32] H. K. Webb, J. Arnott, R. J. Crawford, and E. P. Ivanova, “Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate),” *Polymers (Basel)*, vol. 5, no. 1, pp. 1–18, 2013, doi: 10.3390/polym5010001.
- [33] M. A. S. Spinacé and M. A. De Paoli, “Characterization of Poly(ethylene terephthalate) after Multiple Processing Cycles,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 80, pp. 20–25, 2001.
- [34] J. Pang, M. Zheng, R. Sun, A. Wang, X. Wang, and T. Zhang, “Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET,” *Green Chemistry*, vol. 18, no. 2. Royal Society of Chemistry, pp. 342–359, 2016. doi: 10.1039/c5gc01771h.
- [35] M. Biron, “Outline of the Actual Situation of Plastics Compared to Conventional Materials,” in *Industrial Applications of Renewable Plastics*, Elsevier, 2017, pp. 1–33. doi: 10.1016/b978-0-323-48065-9.00001-7.
- [36] A. Kushwaha, L. Goswami, M. Singhvi, and B. S. Kim, “Biodegradation of poly(ethylene terephthalate): Mechanistic insights, advances, and future innovative strategies,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 457. Elsevier B.V., Feb. 01, 2023. doi: 10.1016/j.cej.2022.141230.
- [37] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, “Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 107, pp. 367–392, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.

- [38] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, “An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research,” *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 22, pp. 8493–8501, Nov. 2010. doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
- [39] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, “An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research,” *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 22, pp. 8493–8501, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
- [40] O. Pierre, “VALORISATION DE LA FIBRE D’ASCLÉPIADE POUR LE RENFORCEMENT DE MATRICES ORGANIQUES,” 2019, doi: 10.13140/RG.2.2.13945.01120.
- [41] A. El-Hadi, R. Schnabel, E. Straube, G. Müller, and S. Henning, “Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends,” 2002. [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/polytestMaterialProperties](http://www.elsevier.com/locate/polytestMaterialProperties)
- [42] I. Bodnár, “Potenciálisan biodegradábilis, politejsav bázisú polimerek szintézise és vizsgálata,” Doktori értekezés, Debreceni Egyetem, Debrecen, 2002.
- [43] C. Sun, S. Wei, H. Tan, Y. Huang, and Y. Zhang, “Progress in upcycling polylactic acid waste as an alternative carbon source: A review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 446. Elsevier B.V., Oct. 15, 2022. doi: 10.1016/j.cej.2022.136881.
- [44] F. R. Beltrán, C. Infante, M. U. de la Orden, and J. Martínez Urreaga, “Mechanical recycling of poly(lactic acid): Evaluation of a chain extender and a peroxide as additives for upgrading the recycled plastic,” *J Clean Prod*, vol. 219, pp. 46–56, May 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.206.
- [45] D. Maga, M. Hiebel, and N. Thonemann, “Life cycle assessment of recycling options for polylactic acid,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 149, pp. 86–96, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.resconrec.2019.05.018.
- [46] O. Kökkılıç, S. Mohammadi-Jam, P. Chu, C. Marion, Y. Yang, and K. E. Waters, “Separation of plastic wastes using froth flotation – An overview,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 308. Elsevier B.V., Oct. 01, 2022. doi: 10.1016/j.cis.2022.102769.
- [47] G. Fredi and A. Dorigato, “Recycling of bioplastic waste: A review,” *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 4, no. 3. KeAi Communications Co., pp. 159–177, Jul. 01, 2021. doi: 10.1016/j.aiepr.2021.06.006.
- [48] S. N., “Plastic waste management: A road map to achieve circular economy and recent innovations in pyrolysis,” *Science of the Total Environment*, vol. 809. Elsevier B.V., Feb. 25, 2022. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151160.
- [49] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, and R. Auras, “Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107. Elsevier B.V., pp. 333–366, Dec. 15, 2016. doi: 10.1016/j.addr.2016.03.010.

- [50] P. McKeown and M. D. Jones, “The Chemical Recycling of PLA: A Review,” *Sustainable Chemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 1–22, May 2020, doi: 10.3390/suschem1010001.
- [51] R. Kumar, K. Sadeghi, J. Jang, and J. Seo, “Mechanical, chemical, and bio-recycling of biodegradable plastics: A review,” *Science of the Total Environment*, vol. 882. Elsevier B.V., Jul. 15, 2023. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.163446.
- [52] E. D. Tsochatzis, J. A. Lopes, and M. Corredig, “Chemical testing of mechanically recycled polyethylene terephthalate for food packaging in the European Union,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 179. Elsevier B.V., Apr. 01, 2022. doi: 10.1016/j.resconrec.2021.106096.
- [53] K. Hamad, M. Kaseem, M. Ayyoob, J. Joo, and F. Deri, “Polylactic acid blends: The future of green, light and tough,” *Progress in Polymer Science*, vol. 85. Elsevier Ltd, pp. 83–127, Oct. 01, 2018. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001.
- [54] N. Tripathi, M. Misra, and A. K. Mohanty, “Durable Polylactic Acid (PLA)-Based Sustainable Engineered Blends and Biocomposites: Recent Developments, Challenges, and Opportunities,” *ACS Engineering Au*, vol. 1, no. 1, pp. 7–38, Oct. 2021, doi: 10.1021/acseengineeringau.1c00011.
- [55] T. Czigány, “Kőolaj- és bioalapú polimer keverékek újrahasznosíthatósága: anyagában történő újrahasznosítás és komposztálás,” Budapest, 2022.
- [56] M. Nofar, D. Sacligil, P. J. Carreau, M. R. Kamal, and M. C. Heuzey, “Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 125. Elsevier B.V., pp. 307–360, Mar. 15, 2019. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002.
- [57] R. Plavec *et al.*, “Recycling possibilities of bioplastics based on PLA/PHB blends,” *Polym Test*, vol. 92, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106880.
- [58] M. A. Elsayy, K. H. Kim, J. W. Park, and A. Deep, “Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79. Elsevier Ltd, pp. 1346–1352, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.143.
- [59] V. Gigante, L. Aliotta, M. B. Coltelli, and A. Lazzeri, “Upcycling of Poly(Lactic Acid) by Reactive Extrusion with Recycled Polycarbonate: Morphological and Mechanical Properties of Blends,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 23, Dec. 2022, doi: 10.3390/polym14235058.
- [60] M. Hoseini, A. Haghtalab, and N. Famili, “Influence of compounding methods on rheology and morphology of linear low density polyethylene/poly lactic acid,” *Applied Rheology*, vol. 26, no. 6, 2016, doi: 10.3933/APPLRHEOL-26-64746.
- [61] N. Yarahmadi, I. Jakubowicz, and J. Enebro, “Polylactic acid and its blends with petroleum-based resins: Effects of reprocessing and recycling on properties,” *J Appl Polym Sci*, vol. 133, no. 36, Sep. 2016, doi: 10.1002/app.43916.



- [62] X. Zhao, H. Hu, X. Wang, X. Yu, W. Zhou, and S. Peng, "Super tough poly(lactic acid) blends: A comprehensive review," *RSC Advances*, vol. 10, no. 22. Royal Society of Chemistry, pp. 13316–13368, Apr. 01, 2020. doi: 10.1039/d0ra01801e.
- [63] K. Copenhaver *et al.*, "Recyclability of additively manufactured bio-based composites," *Compos B Eng*, vol. 255, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.compositesb.2023.110617.
- [64] D. Jubinville, C. Tzoganakis, and T. H. Mekonnen, "Recycled PLA – Wood flour based biocomposites: Effect of wood flour surface modification, PLA recycling, and maleation," *Constr Build Mater*, vol. 352, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129026.
- [65] D. Gere and T. Czigany, "Future trends of plastic bottle recycling: Compatibilization of PET and PLA," *Polym Test*, vol. 81, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106160.
- [66] A. M. Torres-Huerta, D. Palma-Ramírez, M. A. Domínguez-Crespo, D. Del Angel-López, and D. De La Fuente, "Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends," *Eur Polym J*, vol. 61, pp. 285–299, 2014, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.10.016.
- [67] A. M. Torres-Huerta, D. Del Angel-López, M. A. Domínguez-Crespo, D. Palma-Ramírez, M. E. Perales-Castro, and A. Flores-Vela, "Morphological and mechanical properties dependence of PLA amount in PET matrix processed by single-screw extrusion," *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 55, no. 7, pp. 672–683, May 2016, doi: 10.1080/03602559.2015.1132433.
- [68] I. Acar, G. S. Pozan, and S. Özgümüş, "Thermal oxidative degradation kinetics and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) modified with poly(lactic acid)," *J Appl Polym Sci*, vol. 109, no. 5, pp. 2747–2755, Sep. 2008, doi: 10.1002/app.28142.
- [69] S. M. A. Jafari, R. Khajavi, V. Goodarzi, M. R. Kalae, and H. A. Khonakdar, "Development of degradable poly(ethylene terephthalate)-based nanocomposites with the aid of polylactic acid and graphenic materials: Thermal, thermo-oxidative and hydrolytic degradation characteristics," *J Appl Polym Sci*, vol. 137, no. 11, Mar. 2020, doi: 10.1002/app.48466.
- [70] H. Chen, M. Pyda, and P. Cebe, "Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends," *Thermochim Acta*, vol. 492, no. 1–2, pp. 61–66, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.tca.2009.04.023.
- [71] H. A. Topkanlo, Z. Ahmadi, and F. A. Taromi, "An in-depth study on crystallization kinetics of PET/PLA blends," *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, vol. 27, no. 1, pp. 13–22, Jan. 2018, doi: 10.1007/s13726-017-0582-5.
- [72] S. M. A. Jafari, R. Khajavi, V. Goodarzi, M. R. Kalae, and H. A. Khonakdar, "Nonisothermal crystallization kinetic studies on melt processed poly(ethylene terephthalate)/polylactic acid blends containing graphene oxide and exfoliated graphite nanoplatelets," *J Appl Polym Sci*, vol. 136, no. 23, Jun. 2019, doi: 10.1002/app.47569.

- [73] X. L. Xia *et al.*, “Degradation behaviors, thermostability and mechanical properties of poly (ethylene terephthalate)/polylactic acid blends,” *J Cent South Univ*, vol. 21, no. 5, pp. 1725–1732, 2014, doi: 10.1007/s11771-014-2116-z.
- [74] A. R. McLauchlin and O. R. Ghita, “Studies on the thermal and mechanical behavior of PLA-PET blends,” *J Appl Polym Sci*, vol. 133, no. 43, Nov. 2016, doi: 10.1002/app.44147.
- [75] B. G. Girija, R. R. N. Sailaja, and G. Madras, “Thermal degradation and mechanical properties of PET blends,” *Polym Degrad Stab*, vol. 90, no. 1, pp. 147–153, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.003.
- [76] F. P. La Mantia, L. Botta, M. Morreale, and R. Scaffaro, “Effect of small amounts of poly(lactic acid) on the recycling of poly(ethylene terephthalate) bottles,” *Polym Degrad Stab*, vol. 97, no. 1, pp. 21–24, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.017.
- [77] D. Gere and T. Czigany, “Recycling of Mixed Poly(Ethylene-terephthalate) and Poly(Lactic Acid),” *MATEC Web of Conferences*, vol. 253, p. 02005, 2019, doi: 10.1051/mateconf/201925302005.
- [78] M. Aldas *et al.*, “The Impact of Biodegradable Plastics in the Properties of Recycled Polyethylene Terephthalate,” *J Polym Environ*, vol. 29, no. 8, pp. 2686–2700, Aug. 2021, doi: 10.1007/s10924-021-02073-x.
- [79] J. Kyun Lee and C. Dae Han, “Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer,” *Polymer*, pp. 6277–6296, 1999.
- [80] D. R. Paul, “Polymer Blends: Phase Behavior and Property Relationships Background and Historical Perspective,” UTC, 2023. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [81] M. Pyda, E. Piorowska, and G. C. Rutledge, “Handbook of Polymer Crystallization,” 2013. doi: 10.1002/9781118541838.ch9.
- [82] R. L. Blaine, “THERMAL APPLICATIONS NOTE Polymer Heats of Fusion,” TA Instruments - Applications Notes Library. New Castle, USA. Accessed: Jan. 05, 2024. [Online]. Available: <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN048.pdf>
- [83] R. Miandad *et al.*, “Catalytic pyrolysis of plastic waste: Moving toward pyrolysis based biorefineries,” *Front Energy Res*, vol. 7, no. MAR, 2019, doi: 10.3389/fenrg.2019.00027.
- [84] Gareth Lamb, “European PET Market View: Buyers Hit the Side-lines As European PET Prices Tumble.” Accessed: Jan. 04, 2024. [Online]. Available: <https://www.czapp.com/analyst-insights/european-pet-market-view-buyers-hit-the-side-lines-as-european-pet-prices-tumble/>
- [85] Kerekes Sándor, *III. KÖRNYEZETGAZDASÁGTAN: 9. A környezetszennyezés gazdaságtana.* 2007. Accessed: Jan. 04, 2024. [Online]. Available: <https://mek.oszk.hu/01400/01452/html/kornyszenny/index.html>

Az internetes oldalakat utoljára látogattam: 2024. január 5.

## 7. Függelék

### Belső témavezetői nyilatkozat a dolgozat beadhatóságáról

Alulírott **Dr. Tóth András József**, mint belső témavezető nyilatkozom, hogy Frey Sára (Neptun kódja: RFXXXKE) „Politejsav és poli(etilén-tereftalát) kompaundálással való újrahasznosítási lehetőségeinek feltérképezése” című dolgozata a hallgató rendszeres konzultációval segített önállóan készített írásműve és megfelel a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Szakdolgozat és diplomamunka szabályzatban előírt tartalmi és formai követelményeknek, így a dolgozat beadható.

Kelt, Budapest, 2024.01.05.

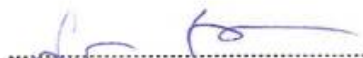


Dr. Tóth András József  
belső témavezető

### Külső témavezetői nyilatkozat a dolgozat beadhatóságáról

Alulírott **Dr. Semperger Orsolya** témavezető nyilatkozom, hogy Frey Sára (Neptun kódja: RFXXXKE) „Politejsav és poli(etilén-tereftalát) kompaundálással való újrahasznosítási lehetőségeinek feltérképezése” című dolgozatában ismertetett munkát a hallgató a szakmai irányításommal végezte, amely szakmai tartalma alapján beadható.

Kelt, Budapest, 2024.01.05.



Dr. Semperger Orsolya  
külső témavezető

## Hallgatói nyilatkozat a dolgozat önálló tevékenységéről

Alulírott Frey Sára hallgató (Neptun kód: RFXXKE) nyilatkozom, hogy a „Politejsav és poli(etilén-tereftalát) kompaundálással való újrahasznosítási lehetőségeinek feltérképezése” című dolgozatom készítése során betartottam a szerzői jogról szóló 1999. évi LXXVI. tv. szabályait, valamint a BME TVSZ és a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kara által előírt, a dolgozat készítésére vonatkozó szabályokat, különösen a hivatkozások és idézések tekintetében.

Tudomásul veszem, hogy szakedolgozat esetén plágiumnak/szerzői jogsértésnek számít:

- szó szerinti idézet közlése idézőjel és hivatkozás megjelölése nélkül;
- tartalmi idézet hivatkozás megjelölése nélkül;
- más szerző publikált gondolatainak saját gondolatként való feltüntetése.

Tudomásul veszem, hogy a dolgozatban közölt módszerek, eredmények a kutatásban, fejlesztésben résztvevő kutatók és intézmények/cégek közös szellemi tulajdonát képezik, ezek hasznosítása, publikálása, csak az összes érintett egyetértésével történhet meg.

Kijelentem továbbá, hogy a dolgozat készítése során a konzulenszt, illetve a témavezetőt nem tévesztettem meg.

Kelt, Budapest, 2024.01.05.

  
.....  
Frey Sára